

УДК 678.5.067:539.89

Борзенко А. П.  
Бурховецкий В. В.  
Возняк А. В.  
Возняк Ю. В.

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОЙ МНОГОУГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Контролируемые морфология и анизотропия весьма желательны для улучшения физико-механических свойств полимерных материалов. Среди способов их создания перспективными представляются методы, основанные на пластической деформации в твердом состоянии. К их числу относятся одно- или двухосная вытяжка, одноосное сжатие, прокатка, волочение, плоскодеформационное сжатие или прокатка, экструзия через фильеру, комбинация вытяжки с прокаткой или гидростатическим сжатием и др. [1, 2]. В работах [3–5] было показано, что простой сдвиг является практически «идеальной» модой деформации для создания необходимой структуры и текстуры полимерных материалов.

Равноканальная угловая экструзия (РКУЭ) является инновационным процессом экструзии материалов, который не приводит к существенному изменению их геометрической формы. Из-за характера РКУЭ, высокий уровень деформации простого сдвига может быть достигнут в заготовке. Преимуществом процесса РКУЭ (в дополнение к поддержанию постоянных размеров экструдированных образцов в ходе процесса экструзии) является возможность создания различных маршрутов деформации с целью генерации разнообразных форм молекулярной ориентации. Последнее достигается путем систематического изменения направления ориентации заготовки в течение нескольких циклов экструзии. Если экструдат обрабатывается без изменения направления ориентации при каждом проходе, так называемый маршрут *A*, деформация сдвига постепенно увеличивается. Если экструзия осуществляется с поворотом образца на 180° вокруг своей оси нагружения после предыдущих проходов, так называемый маршрут *C*, то глобальная деформация простого сдвига, в идеальном случае, удаляется. Тем не менее, локальная молекулярная ориентация по-прежнему сохраняется. Такие структурные изменения должны оказывать сильное влияние на физические и механические свойства экструдированных полимеров. Однако приведенные в работах [6–12] результаты не всегда подтверждают это. Указанное обстоятельство связано с тем, что процесс РКУЭ выполнялся при комнатной температуре, которая далека от оптимальной. Например, для полиамида по данным [13] таковой является температура экструзии 423 К. В то же время осуществление многопроходной РКУЭ при повышенных температурах, обеспечивая большую величину накопленной деформации, усложняет процесс и делает его малоэффективным из-за релаксации напряжений, происходящей при остывании и последующем нагреве деформированного полимера.

В работах [14–17] исследованы возможности применения нового метода твердофазного формования, основанного на деформации простым сдвигом, – равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) для структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров. Особенностью РКМУЭ является наличие в одном устройстве нескольких зон сдвиговой деформации, что позволяет решать проблему накопления больших пластических деформаций за один цикл процесса. Показано, что РКМУЭ, не изменяя формы исходной заготовки, значительно увеличивает прочность и жесткость указанных материалов, сохраняя на высоком уровне пластичность. При этом, в отличие от традиционной твердофазной экструзии, осуществляемой продавливанием через коническую фильеру, достигается низкая анизотропия прочностных свойств в продольном и поперечном сечениях получаемых изделий.

При РКМУЭ вследствие знакопеременного характера деформации реализуется напряженно-деформированное состояние материала, соответствующее деформации по маршруту *C* (рис. 1, а) или комбинации различных маршрутов деформирования в течение

одного цикла процесса. В настоящей работе в качестве последней рассмотрен случай, когда направление простого сдвига поворачивается на  $180^\circ$  или  $\pm 90^\circ$  в зависимости от зоны деформации, т. е. реализуется маршрут *E* (рис. 1, б).

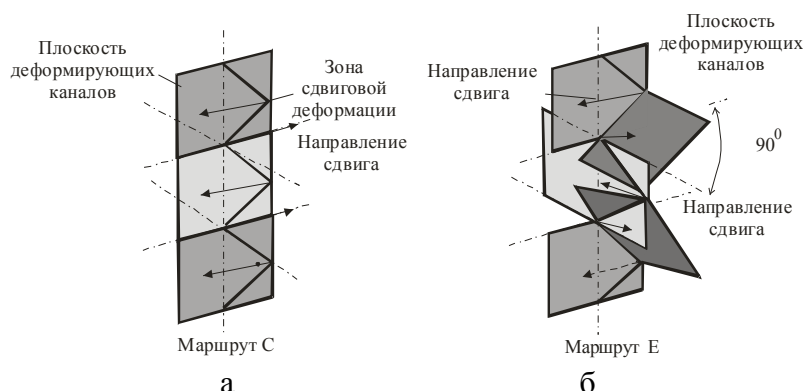


Рис. 1. Маршруты деформирования при РКУМЭ:

а – маршрут *C*; б – маршрут *E*

Целью работы является исследование влияния маршрутов деформирования при РКУМЭ на структуру и свойства кристаллизующихся полимеров. Показаны преимущества маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* в формировании лучшего комплекса физико-механических свойств.

Исследования проводили полиэтилене высокой плотности (ПЭВП, CESTILENE HD1000, QUADRANT) и полиоксиметилене (ПОМ, TECAFORM АН, ENSINGER).

Интенсивность деформации  $\Delta\Gamma_i$  и величину накопленной деформации  $\varepsilon$  определяли по формулам [15]:

$$\Delta\Gamma_i = 2\text{ctg}\theta_i; \quad (1)$$

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg}\theta_i}{\sqrt{3}}, \quad (2)$$

где  $\theta_i$  – половинный угол пересечения каналов;  $n$  – число углов пересечения каналов.

Скорость экструзии составляла  $0,6 \cdot 10^{-3}$  м/с, интенсивность деформации  $\Delta\Gamma_1 = 0,83$ , что соответствовало оптимальным условиям процесса [14, 15]. Температура экструзии – 383 К (ПЭВП), 408 К (ПОМ). Контроль температуры и давления экструзии производили с помощью универсального измерителя-регулятора TRM-151-01, Owen, Ukraine. Точность измерения температуры составляла 0,1 К, давления –  $1 \cdot 10^{-4}$  МПа. Температура деформирующего блока в контейнере поддерживалась с точностью  $\pm 1$  К.

Для достижения однородной деформации по длине экструдата и предохранения его концов от искривлений использовали фальш-заготовки, размещаемые впереди и сзади изучаемого объекта. При получении серии экструдатов в роли верхней фальш-заготовки выступала очередная исходная заготовка.

В табл. 1 приведены средние значения микротвердости в продольном  $\bar{H}^{\parallel}$  и поперечном  $\bar{H}^{\perp}$  сечениях экструдатов, величина анизотропии микротвердости  $\Delta H = 1 - \frac{H^{\perp}}{H^{\parallel}}$ , характеризующая разницу в прочностных свойствах в продольном и поперечном сечениях экструдатов, дисперсия микротвердости  $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$  ( $n$  – количество измерений;

$H_i$  – результат отдельно взятого измерения величины микротвердости;  $\bar{H}$  – среднее значение

микротвердости) в поперечном сечении для исходных образцов и после РКМУЭ, а также значения максимальных давлений экструзии  $P_m$ . Здесь и в следующих таблицах в числителе показаны значения, относящиеся к случаю РКМУЭ, маршрут *C*, в знаменателе – РКМУЭ, маршрут *E*. Видно, что использование последней схемы обеспечивает бóльшие значения  $\bar{H}^\perp$ ,  $\bar{H}^\parallel$  и меньшие значения  $\Delta H$ ,  $D_H$ , а бóльший упрочняющий эффект достигается при меньших значениях  $\varepsilon$  и  $P_m$ .

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на величину максимального давления экструзии и микротвердость полимеров

Материал	$\varepsilon$	$P_m$	$\bar{H}^\perp$	$\bar{H}^\parallel$	$\Delta H$	$D_H$
		МПа				
ПЭВП	0		30	32	0,06	0,43
	9,1	610/580	100/137	120/150	0,17/0,09	1,03/0,98
ПОМ	0		132	133	0,01	0,50
	9,1	1070/890	320/440	368/475	0,13/0,07	1,01/0,97
	11.4	-/1150	-/448	-/477	-/0,06	-/0,95

Применение РКМУЭ способствует повышению плотности  $\rho$ , упругих и прочностных характеристик аморфно-кристаллических полимеров: модуля упругости  $E$ , предела текучести  $\sigma_T$ , разрушающего напряжения  $\sigma_p$ , измеренных при растяжении образцов, вырезанных вдоль направления экструзии (табл. 2). Пластичность (деформация текучести  $\varepsilon_T$  и разрушения  $\varepsilon_p$ ) при этом снижается. Величина достигаемого эффекта в значительной степени определяется величиной накопленной деформации и маршрутом деформирования.

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на физико-механические свойства полимеров

Материал	$\varepsilon$	$\rho, \text{г/см}^3$	$E$	$\sigma_\Pi$	$\sigma_p$	$\varepsilon_\Pi$	$\varepsilon_p$
			МПа			%	
ПЭВП	0	0,962	220	32	33	30,0	520
	9,1	0,970/0,980	690/950	62/90	65/95	24,0/24,6	448/505
ПОМ	0	1,395	2500	54	62	7,0	25
	9,1	1,4107/1,4218	4050/5250	170/238	182/248	5,3/6,3	20,8/23,5
	11.4	-/1,4220	-/5270	-/240	-/248	-/6,4	-/23,5

Увеличение накопленной деформации  $\varepsilon$  приводит к росту  $E$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ . Однако с ростом  $\varepsilon$  прирост указанных величин становится менее значительным. При этом наблюдается интенсивное повышение давления экструзии  $P_m$  (табл. 1), что приводит к дополнительным энергозатратам и преждевременному износу оснастки. Величины пластических характеристик ( $\varepsilon_T$  и  $\varepsilon_p$ ), начиная с определенных значений  $\varepsilon$ , выходят на постоянный уровень. Наилучшее сочетание упругих, прочностных и пластических характеристик наблюдается в случае РКМУЭ, маршрут *E*. По сравнению с РКМУЭ, реализующей маршрут *C*, лучший комплекс деформационно-прочностных характеристик достигается при меньших значениях  $\varepsilon$  и  $P_m$ .

Рост микротвердости и прочностных характеристик ориентированных аморфно-кристаллических полимеров может быть обусловлен увеличением степени кристалличности образцов  $\chi_c$  [18]. Это подтверждается результатами измерения плотности, данными ДСК и рассчитанными по ним значениями  $\chi_c^p$  (табл. 3).  $\chi_c^p = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$ , где  $\rho_a$  и  $\rho_c$

плотность аморфной и кристаллической фазы полимера, соответственно.  $\chi_c^{DSC} = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%}$ , где  $\Delta H_{f100\%}$  – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера.

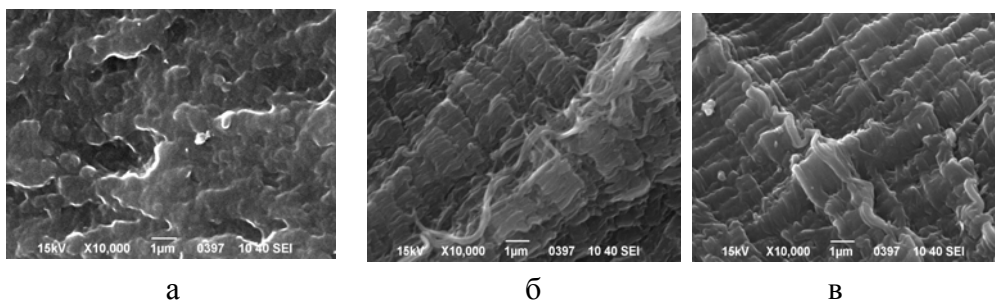
Таблица 3

Влияние РКМУЭ на степень кристалличности и температуру плавления полимеров

Материал	$\varepsilon$	$\chi_c^p$	$\chi_c^{DSC}$	$T_{пл}$ , К
ПЭВП	0	0,74	0,65	403
	9,1	0,80/0,87	0,77/0,84	409/411
ПОМ	0	0,58	0,52	438
	9,1	0,64/0,69	0,60/0,67	440/443

Применение РКМУЭ также обуславливает повышение температуры плавления  $T_{пл}$  аморфно-кристаллических полимеров (табл. 3). Наибольшее увеличение степени кристалличности и температуры плавления наблюдается для образцов, подвергнутых РКМУЭ, маршрут *E*.

Увеличение упругих и прочностных характеристик экструдированных полимеров связано с формированием ориентационного порядка, увеличением степени кристалличности и уменьшением дефектности структуры экструдатов. На рис. 2, как пример, представлены поверхности хрупкого излома исходного ПЭВП и подвергнутого РКМУЭ. Видно, что РКМУЭ обуславливает переход от исходной ламелярной структуры к ориентированной макрофибриллярной структуре. Характер формирующейся ориентированной структуры зависит от выбранного маршрута деформирования. В случае маршрута *C* макрофибриллы выстраиваются преимущественно под углом близким к  $35^\circ$  по отношению к направлению экструзии, в тоже время наблюдается некоторая часть макрофибрилл, ориентированных перпендикулярно направлению основной ориентации (рис. 2, б). В случае маршрута *E* наблюдается формирование биаксиальной ориентации макрофибрилл (рис. 2, в).



а

б

в

Рис. 2. Микрофотографии, показывающие исходную ламелярную (а) и ориентированную фибриллярную структуру ПЭВП после различных маршрутов РКМУЭ:

б – маршрут *C*; в – маршрут *E*

Наблюдаемый характер ориентированной структуры, т. е. образование переплетенных фибрилл, а также их ориентация под некоторым углом к оси экструзии, должен обуславливать низкую анизотропию прочностных свойств, что и подтверждается результатами измерения анизотропии микротвердости  $\Delta H$  (табл. 1), а также незначительное уменьшение пластических характеристик (табл. 2). Наименьшие значения  $\Delta H$  и наибольшие значения  $\varepsilon_{II}$  и  $\varepsilon_p$  наблюдаются в случае маршрута *E*, при котором наблюдается биаксиальная ориентация фибрилл.

## ВЫВОДЫ

РКМУЭ является эффективным методом твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров, обуславливая увеличение плотности, твердости, жесткости и прочности, низкую анизотропию твердости, при сохранении высокого уровня пластичности.

Достижимый результат связан в случае полиэтилена с созданием биаксиально ориентированной макрофибриллярной структуры, увеличением содержания кристаллической фазы и степени совершенства кристаллитов; в случае полиоксиметилена – залечиванием дефектов, присутствующих в исходном полимере, увеличением содержания кристаллической фазы и степени совершенства кристаллитов, созданием ориентированной структуры.

Использование маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* позволяет формировать лучший комплекс физико-механических свойств при меньших значениях накопленной деформации и давления экструзии.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward I. M. *Solid state extrusion and die drawing* / Eds. I. M. Ward, P. D. Coates, M. M. Dumoulin / I. M. Ward, A. K. Taraiya, P. D. Coates // *Solid phase processing of polymers*. – Munich: Hanser Publishers, 2000. – P. 328–367.
2. Segal V. M. *Equal angular extrusion: from macromechanics to structure formation* / V. M. Segal // *Ibid.* – 1999. – 271A, № 1-2. – P. 322–333.
3. Campbell B. *Equal channel angular extrusion of polyalkenes* / B. Campbell, G. Edward // *Plastic Rubber Compositions*. – 1999. – 28, № 10. – P. 467–475.
4. Xia Z. *Mechanical behavior of bulk poly(ethylene terephthalate) subjected to simple shear* / Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue // *Journal of macromolecular science*. – 2004. – 43 B, № 2. – P. 385–403.
5. Phillips A. *Simple shear deformation of polypropylene via the equal channel angular extrusion process* / A. Phillips, P. Zhu, G. Edward // *Macromolecules*. – 2006. – 39, № 17. – P. 5796–5803.
6. *Analysis of polypropylene deformation in a 135° equal channel angular extrusion die: experiments and three-dimensional finite element simulation* / B. Aour, F. Zairi, M. Nait-Abdelazizi [and etc.] // *Journal of materials science and engineering*. – 2010. – P. 71–78.
7. Sue H.-J. *Control of orientation of lamellar structure in linear low density polyethylene via a novel equal channel angular extrusion process* / H.-J. Sue, C. K.-Y. Li // *Journal of materials science letters*. – 1998. – 17, № 10. – P. 853–856.
8. Sue H.-J. *Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate due to the equal channel angular extrusion process. I: Finite element methods modeling* / H.-J. Sue, H. Dilan, C. K.-Y. Li // *Polymer engineering and science*. – 1999. – 39, № 12. – P. 2505–2515.
9. Li C.K.-Y. *Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate II. Mechanical property characterization* / C. K.-Y. Li, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue // *Polymer*. – 2000. – 41, № 16. – P. 6285–6293.
10. Xia Z. *Impact fracture behavior of molecularly orientated polycarbonate sheets* / Z. Xia, H.-J. Sue, A. J. Hsieh // *Journal of applied polymer science*. – 2001. – 79, № 11. – P. 2060–2066.
11. Perig A. V. *Equal channel angular extrusion of soft solids* / A. V. Perig, A. M. Laptev, N. N. Golodenko [and etc.] // *Journal of materials science and engineering*. – 2010. – 527, № 16–17. – P. 3769–3776.
12. Kitogawa M. *ECAP process in polypropylene* / M. Kitogawa, T. Kozaki // *Journal of society materials science*. – Japan, 2006. – № 55. – P. 37–41.
13. Белошенко В. А. *Твердофазная экструзия полиамида, осуществляемая при простом сдвиге* / В. А. Белошенко, А. В. Возняк, Ю. В. Возняк // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – № 51. – С. 1473–1480. – (Серия «Б»).
14. Beloshenko V. A. *Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers* / V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak [and etc.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2010. – 50, № 5. – P. 1000–1006.
15. Белошенко В. А. *Новые методы твердофазной модификации полимеров, основанные на деформации простым сдвигом* / В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин, А. В. Возняк [и др.] // *Доклады академии наук*. – 2009. – 409, № 3. – С. 351–353.
16. Білошенко В. О. *Властивості аморфно-кристалічних полімерів після рівно канальної багатокуткової екструзії* / В. О. Білошенко, А. В. Возняк, Ю. В. Возняк // *Хімічна промисловість України*. – 2010. – № 1. – С. 42–44.
17. *Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы* / Г. С. Баронин, М. Л. Кербер, Е. В. Минкин, Ю. М. Радько. – Москва : Машиностроение-1, 2002. – 320 с.

Борзенко А. П. – вед. инж. ДонФТИ НАНУ;

Бурховецкий В. В. – науч. сотрудник ДонФТИ НАНУ;

Возняк А. В. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник ДонФТИ НАНУ;

Возняк Ю. В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник ДонФТИ НАНУ.

ДонФТИ НАНУ – Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина  
Национальной академии наук Украины, г. Донецк.

E-mail: woznyak@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.03.2012 г.