

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк

МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОКАНАЛЬНОЙ МНОГОУГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

На примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиамида-6 (ПА-6) исследованы возможности равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) для осуществления структурной модификации кристаллизующихся полимеров. Показано, что деформация полимерных заготовок указанным методом приводит к характерным изменениям в спектрах широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР), поведении микротвердости, которые вызываются перестройками кристаллической структуры.

Введение

Традиционными схемами деформирования полимерных материалов, приводящими к накоплению больших пластических деформаций, являются кручение дисковых заготовок на наковальнях Бриджмена [1] и равноканальная угловая экструзия (РКУЭ) цилиндрических или призматических заготовок [2]. Результаты многочисленных исследований продемонстрировали значительные потенциальные возможности указанных методов для структурной модификации полимеров. Вместе с тем каждый из них обладает существенными недостатками. Кручению под высоким давлением могут быть подвержены небольшие объемы вещества, что ограничивает его применение. Для достижения необходимого результата РКУЭ требует многократного повторения процесса деформирования, что снижает ее производительность. Кроме того, после такой обработки искажается форма заготовки, она приобретает вид изогнутого стержня, что усложняет проведение многоциклового деформирования.

В последние годы получили распространение новые методы накопления больших пластических деформаций, основанные на простом сдвиге. Один из них – метод РКМУЭ [3], в процессе которой цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного

диаметра, пересекающихся под заданными углами (в отличие от РКМУЭ, где присутствует только одна пара каналов).

РКМУЭ широко используется для формирования наноструктурных состояний металлических материалов [4] и подтвердила свою высокую эффективность. Можно ожидать, что применение этого метода будет так же эффективно и для структурной модификации полимеров, хотя предполагаемый результат не связан с образованием наноструктур. В настоящей работе впервые исследованы возможности РКМУЭ по отношению к аморфно-кристаллическим полимерам.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали устройство для РКМУЭ с четырьмя деформирующими каналами (трехугольная экструзия). Углы пересечения каналов составляли: $\theta_1 = 75^\circ$, $\theta_2 = 60^\circ$, $\theta_3 = 75^\circ$. Экструзию осуществляли на гидравлическом прессе со скоростью перемещения заготовки 1 mm/s. Деформирование производили при комнатной и повышенных температурах. В последнем случае деформирующий блок нагревали с помощью печи. Процесс многоциклового экструзии выполняли многократным прямым перемещением материала относительно деформирующих втулок. Величину эквивалентной деформации рассчитывали по формуле:

$$e = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg}\theta_i}{\sqrt{3}}.$$

Объектами исследования были ПЭНП, ПЭВП и ПА-6. Заготовками для РКМУЭ служили прутки полимеров, полученные экструзией из расплава. Они имели цилиндрическую форму с диаметром 15 mm и длиной 50 mm.

Измерение микротвердости H_μ проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.2 N на полированных торцах образцов после каждого цикла деформирования. Среднее значение H_μ определяли по 20 отпечаткам.

Рентгеноструктурные исследования выполняли методом ШУРР на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. При этом использовали Fe K_α -излучение, фильтрованное Mn. Съемку вели в режиме на отражение (фокусировка по Бреггу–Брентано). Система управления гониометром содержала блок управления рентгеновским дифрактометром, обеспечивающий режим его работы с параметрами, заданными через ЭВМ типа IBM. Изучение микроструктуры и микрофотографирование проводили на оптическом микроскопе в отраженном свете. Выявление структуры осуществляли на полированных поверхностях образцов после их травления.

Полученные результаты и их обсуждение

Известно, что для полимеров величина микротвердости H_μ пропорциональна пределу текучести σ_T материала [4], поэтому об изменении последне-

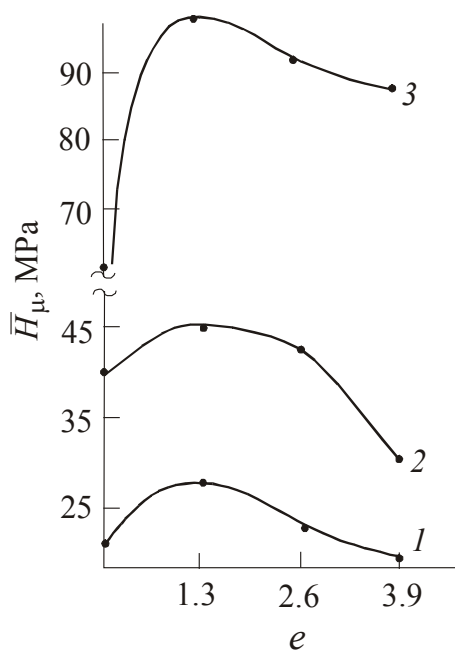


Рис. 1. Зависимости среднего значения микротвердости от величины эквивалентной деформации для ПЭНП (1), ПЭВП (2), ПА-6 (3)

го судили по поведению H_μ . Такой подход позволил не только упростить процедуру механических испытаний, но и получить информацию об однородности деформации по сечению экструдатов. На рис. 1 приведены типичные зависимости усредненных по сечению образца значений микротвердости от величины эквивалентной деформации $\bar{H}_\mu(e)$ для исследованных полимеров, полученных при температурах экструзии $T_3 = 80^\circ\text{C}$ (ПЭНП, ПЭВП) и 200°C (ПА-6). Кривые имеют экстремальный вид с максимумом, вершина которого соответствует первому циклу деформирования. Такое же поведение \bar{H}_μ установлено и для

других T_3 . Распределение H_μ по сечению экструдатов при первом цикле деформации неоднородное, микротвердость монотонно увеличивается по направлению от центра к краю образца (рис. 2). Мно-

гократное циклирование, уменьшая средние значения H_μ , одновременно изменяет и характер ее распределения. С ростом числа циклов происходит инверсия в поведении H_μ : ее значения у края изделия становятся меньшими, чем в центре. При этом величина H_μ в центральной части заготовки при ее многократном деформировании не изменяется. Измерения распределения H_μ на продольном сечении экструдата в направлении от центра к краю образца (перпендикулярно оси цилиндра) показали аналогичный результат.

Данные рентгеноструктурных исследований свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры, вызываемой процессом РКМУЭ. На это указывают изменения в интегральных интенсивностях I дифракционных максимумов. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры ШУРР, полученные

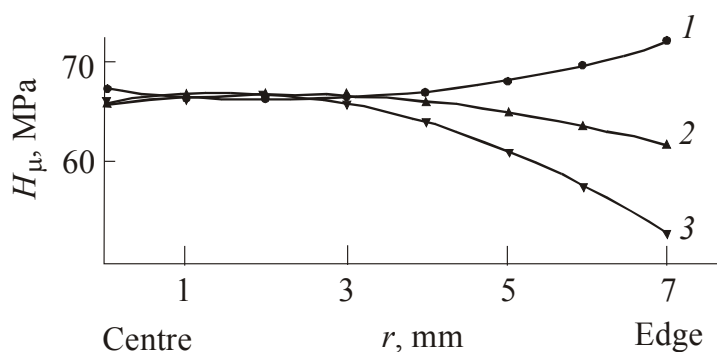


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению образца ПА-6 после первого (1), второго (2), третьего (3) циклов РКМУЭ

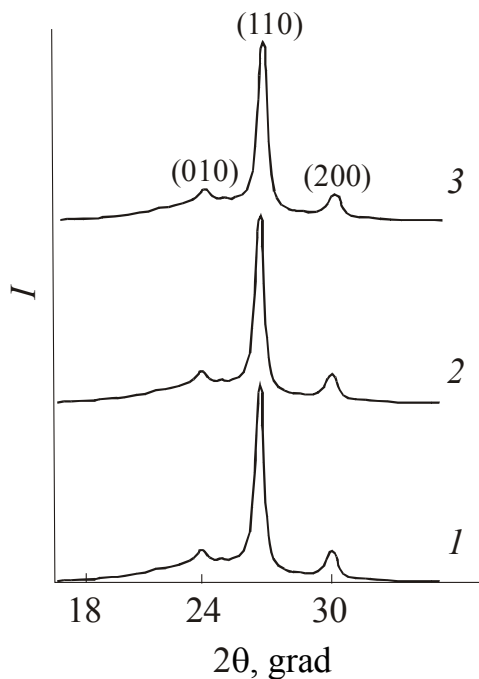


Рис. 3. Дифрактограммы исходного (1) и деформированных образцов ПЭВП после первого (2) и второго (3) циклов РКМУЭ

для ПЭВП. Накопление пластической деформации приводит к уменьшению интенсивностей (110) и (200) максимумов, соответствующих орторомбической решетке, и интенсивности (010), соответствующей моноклинной решетке. По сравнению с исходным образцом I_{110} уменьшается в 1.1 раза при первом и в 1.2 раза при втором цикле деформирования. Для I_{200} это уменьшение составляет 1.4 и 1.5 раз, а интенсивность I_{010} уменьшается соответственно в 1.1 и 1.2 раза.

Данные оптической микроскопии показывают, что РКМУЭ обуславливает формирование ориентированных надмолекулярных образований, по-видимому, представляющих собой пакеты ламелей.

Приведенные результаты позволяют считать, что РКМУЭ является эффективным методом структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров, способным повышать их прочностные характеристики.

Образцы, полученные методом РКМУЭ, в отличие от РКУЭ имеют неискаженную форму. Максимальное упрочнение наблюдается при первом цикле деформирования. Установленная закономерность существенно отличается от того, что наблюдается для металлических материалов. Для них предпочтительным является накопление больших деформаций в результате многократного циклирования [3].

1. В.А. Жорин, М.Р. Киселев, В.И. Ролдугин, А.П. Тихонов, ДАН **378**, 64 (2001).
2. H.-J. Sue, C.K.-Y. Li, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
3. В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, А.В. Спусканюк, ФТВД **13**, № 1, 48 (2003).
4. F.J. Balta Calleja, Structure development during polymer processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).

V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Voznyak

MODIFICATION OF CRYSTALLIZING POLYMERS BY THE EQUAL-CHANNEL MULTIPLE ANGULAR EXTRUSION

Potentialities of the equal-channel multiple angular extrusion (ECMAE) for structural modification of crystallizing polymers have been investigated on the example of low-density

polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE) and polyamide-6 (PA-6). It is shown that deformation of polymeric billets by the mentioned method results in typical changes in spectra of the large-angle X-ray scattering and in the behavior of microhardness as a result of crystal structure rearrangements.

Fig. 1. Dependences of the average value of microhardness on amount of equivalent deformation for LDPE (1), HDPE (2), PA-6 (3)

Fig. 2. Distribution of microhardness in the cross-section of PA-6 sample after the first (1), second (2) and third (3) cycles of ECMAE

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the initial (1) and deformed HDPE samples after the first (2) and second (3) cycles of ECMAE