

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

Ю.В. Возняк

ВЛИЯНИЕ МАРШРУТА ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 6 января 2012 года

На примере политетрафторэтилена (ПТФЭ) рассмотрены возможности различных маршрутов деформирования в случае равноканальной угловой (РКУЭ) и равноканальной многоугловой (РКМУЭ) экструзии для модификации структуры и свойств кристаллизующихся полимеров. Показано, что маршрут А (РКУЭ) обеспечивает высокую, а маршрут С (РКУЭ и РКМУЭ) – низкую анизотропию механических свойств экструдированных полимеров. Маршрут Е (РКМУЭ) по сравнению с маршрутом С позволяет сформировать лучший комплекс физико-механических свойств при меньших значениях накопленной деформации и давления экструзии.

Ключевые слова: равноканальная угловая экструзия, равноканальная многоугловая экструзия, маршрут деформирования, политетрафторэтилен, физико-механические свойства

Введение

Твердофазная структурная модификация полимеров включает множество методов, основанных на пластической деформации, в большинстве случаев направленных на создание высокоориентированного состояния [1]. К их числу относятся одно- или двухосная вытяжка, одноосное сжатие, прокатка, волочение, плоскодеформационное сжатие или прокатка, плунжерная и гидростатическая экструзия и др. [1,2].

Все многообразие методов твердофазной молекулярной ориентации можно разделить на две группы. В первую входят методы, основанные на деформировании полимерной заготовки, сопровождающемся ее формоизменением (вытяжкой). Вторую группу составляют процессы, не связанные с изменением формы и размеров и основанные на интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой в условиях простого сдвига. Наиболее известны из них РКУЭ [2,3] и ее модифицированный вариант – РКМУЭ [4]. Особенностью таких методов ИПД является способность создания различ-

ных маршрутов деформации с целью генерации разнообразных форм молекулярной ориентации. Последнее достигается путем изменения направления ориентации заготовки в течение нескольких циклов экструзии (РКУЭ) или положения деформирующих каналов (РКМУЭ). Процесс РКМУЭ позволяет также реализовывать комбинации различных маршрутов деформирования в течение одного цикла обработки.

В настоящей работе на примере ПТФЭ рассмотрены возможности различных маршрутов деформирования в случае РКУЭ и РКМУЭ для управления свойствами кристаллизующихся полимеров.

Результаты и их обсуждение

В случае РКУЭ кристаллизующихся полимеров исследовано влияние двух маршрутов деформирования: маршрута *A* (когда ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе) и *C* (когда после каждого цикла экструзии заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на 180°). Согласно данным [5–15] деформирование по маршруту *A* обуславливает переход от исходной сферолитной к микро- и макрофибриллярной структурам, ориентированным вдоль направления сдвига. Степень ориентации определяется величиной накопленной деформации (числом проходов через пересекающиеся каналы). Деформирование по маршруту *C* при каждом четном цикле экструзии приводит к разориентации макрофибрилл относительно направления сдвига, которая сопровождается их утолщением и частичным восстановлением сферолитной структуры. Формирование таких структур обеспечивает, в частности, в случае маршрута *A* ярко выраженную анизотропию механических свойств, измеренных в различных направлениях по отношению к оси экструдата, в случае маршрута *C* – более сбалансированные механические свойства, т.е. их различие в продольном и поперечном направлениях экструдатов менее выражено.

Однако следует отметить, что достигнутый в этих работах прирост свойств экструдатов незначителен. Указанное обстоятельство связано с тем, что процесс РКУЭ выполнялся без нагрева заготовки или при температуре, которая далека от оптимальной. Для кристаллизующихся полимеров оптимальная температура экструзии T_e определяется из соотношения $T_e = (0.75 \pm 0.15) T_m$ (T_m – температура плавления полимера) [2]. Экструзия при меньших температурах приводит к превалированию процессов механической деструкции полимерных цепей над процессами ориентационного упрочнения в силу ограниченной молекулярной подвижности. В то же время осуществление многопроходной РКУЭ при повышенных температурах, обеспечивая большую величину накопленной деформации, тем не менее делает процесс малоэффективным из-за релаксации напряжений, происходящей при остывании и последующем нагреве деформированного полимера.

При РКМУЭ (рис. 1,а) вследствие знакопеременного характера деформации реализуется напряженно-деформированное состояние материала, соот-

ветствующее деформации по маршруту C (рис. 1, δ) или комбинации различных маршрутов деформирования в течение одного цикла процесса. В настоящей работе рассмотрен случай, когда плоскости сдвига располагаются под углом $\pm 45^\circ$ к оси экструзии и нормали к ней, а также в плоскостях, перпендикулярных оси экструзии (назван маршрутом E , рис. 1, ϵ).

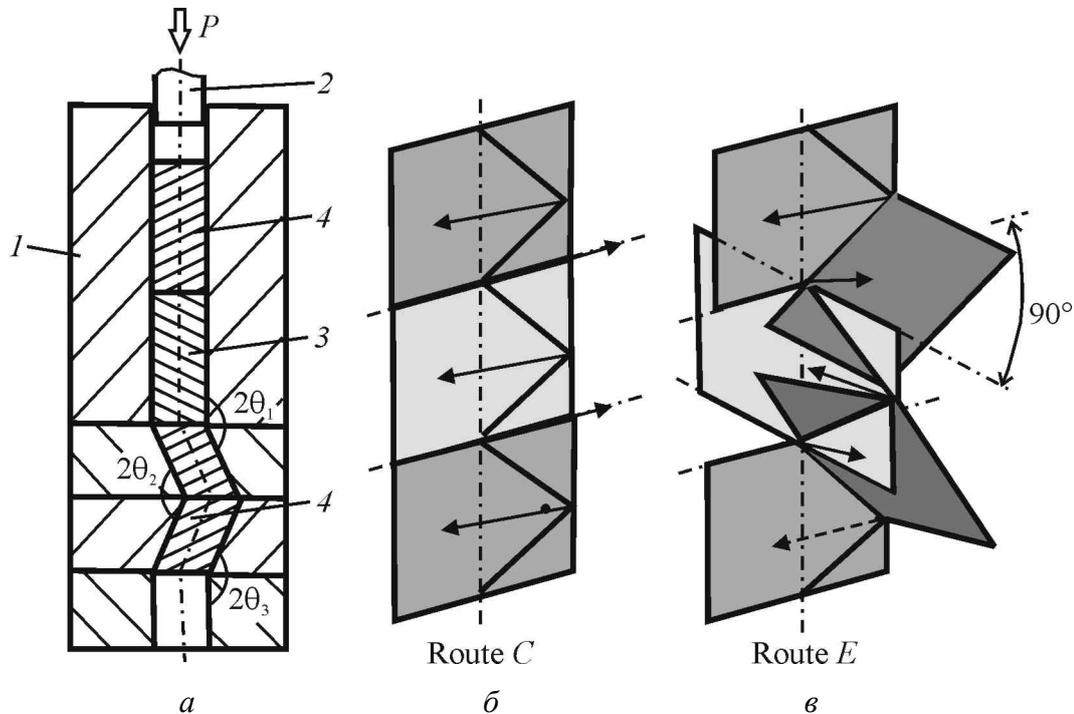


Рис. 1. Процесс РКМУЭ: a – схема процесса (1 – матрица, 2 – пуансон, 3 – полимерная заготовка, 4 – фальш-заготовка); δ – маршрут C (плоскости деформирующих каналов параллельны); ϵ – маршрут E (плоскости деформирующих каналов расположены под разными углами). Стрелками показаны направления сдвига

В табл. 1 приведены средние значения микротвердости в продольном \bar{H}^{\parallel} и поперечном \bar{H}^{\perp} сечениях экструдатов, величина анизотропии микротвердости $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^{\perp}}{\bar{H}^{\parallel}}$, характеризующая разницу в прочностных свойствах в продольном и поперечном сечениях экструдатов, а также дисперсия микро-

твердости в поперечном сечении $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$ (n – количество измерений, H_i – результат отдельно взятого измерения величины микротвердости, \bar{H} – среднее значение микротвердости) для исходных образцов ПТФЭ (P.T.F.E., QUADRANT) и экструдатов, полученных при реализации процесса РКМУЭ, включающего различные маршруты деформирования.

Температура экструзии составляла 498 К, скорость экструзии – 0.6 mm/s, интенсивность деформации $\Delta\Gamma_1 = 0.83$, что соответствовало оптимальным условиям процесса [16].

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на микротвердость ПТФЭ

Маршрут деформирования	ε	P_m	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	ΔH	D_H
			МПа			
Исходное состояние	0	–	40	41	0.02	0.28
Маршрут <i>C</i>	4.4	330	55	65	0.15	0.50
	6.7	342	60	70	0.14	0.50
	9.1	354	61	70	0.13	0.46
	11.4	356	64	74	0.14	0.42
Маршрут <i>E</i>	4.4	325	70	78	0.10	0.40
	6.7	334	77	85	0.09	0.40
	9.1	345	80	87	0.08	0.38
	11.4	354	84	90	0.07	0.35

Согласно [17] рост микротвердости кристаллизующихся полимеров связан с повышением их степени кристалличности и/или формированием ориентационного порядка. Последнее обуславливает также появление анизотропии микротвердости ΔH . В случае РКМУЭ величина ΔH уменьшается с ростом накопленной деформации ε , что обусловлено знакопеременным характером деформации при РКМУЭ, формирующей в экструдате преимущественно микроскопическую молекулярную ориентацию [16]. Использование маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* обеспечивает более высокие абсолютные значения микротвердости и меньшую величину ее анизотропии при одинаковой накопленной деформации. Одновременно достигается более однородное распределение микротвердости по поперечному сечению экструдатов.

Следует отметить также, что больший упрочняющий эффект в случае маршрута *E* достигается при меньших значениях максимального давления экструзии P_m (табл. 1). Отличие в абсолютных значениях P_m в случае различных маршрутов деформирования может быть связано с реализацией эффекта Баушингера [18], состоящего в понижении сопротивления пластической деформации при перемене знака нагружения и обусловленного наличием остаточных напряжений, которые, складываясь с рабочим напряжением при изменении знака нагрузки, вызывают его понижение. При этом эффект значительно ослабляется при многократных циклических нагружениях. Так как в случае маршрута *C* знакопеременная деформация происходит в одной плоскости, то при одинаковой степени деформации ослабление эффекта Баушингера будет больше, чем в случае маршрута *E*, реализующего знакопеременную деформацию в различных плоскостях.

Наряду с повышением микротвердости РКМУЭ обеспечивает значительное увеличение плотности ρ , упругих и прочностных характеристик ПТФЭ: модуля упругости E , предела текучести σ_y , разрушающего напряжения σ_b , измеренных при растяжении образцов, вырезанных вдоль направления экструзии (табл. 2). Пластичность (деформация текучести ε_y и деформация раз-

рушения ε_b) при этом несколько снижается. Наилучшее сочетание упругих, прочностных и пластических характеристик имеет место для маршрута *E*. По сравнению с маршрутом *C* лучший комплекс деформационно-прочностных характеристик достигается при меньших значениях ε . Поведение плотности экструдатов ρ коррелирует с изменением прочностных характеристик. Максимальный ее рост достигается в случае маршрута *E*. У экструдатов отмечаются также повышенные по сравнению с недеформированным полимером значения степени кристалличности χ_c^p , рассчитанные по данным измерения плотности. Наибольшую величину они имеют при реализации маршрута *E* (табл. 2).

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на физико-механические свойства и степень кристалличности ПТФЭ

Маршрут деформирования	ε	ρ , g/cm ³	<i>E</i>	σ_y	σ_b	ε_y	ε_b	χ_c^p
			МПа			%		
Исходное состояние	–	2.168	415	27	28	27.0	380	0.48
Маршрут <i>C</i>	4.4	2.172	560	39	42	25.5	325	0.49
	6.7	2.172	640	45	49	25.0	320	0.49
	9.1	2.172	715	52	56	25.0	320	0.49
	11.4	2.173	830	58	60	25.2	317	0.49
Маршрут <i>E</i>	4.4	2.175	670	50	53	25.8	340	0.50
	6.7	2.176	940	65	68	25.3	340	0.50
	9.1	2.179	1100	76	79	25.4	344	0.51
	11.4	2.180	1180	85	88	25.4	346	0.51

Таким образом, в случае кристаллизующихся полимеров существенное значение для улучшения комплекса свойств имеют не только температура, скорость экструзии, интенсивность деформации и величина накопленной деформации, но и маршрут процесса. Из исследованных маршрутов предпочтительнее маршрут *E*, обеспечивающий наиболее высокий уровень физико-механических характеристик.

Выводы

Эффективность процессов РКУЭ и РКМУЭ кристаллизующихся полимеров в значительной степени определяется выбранным маршрутом деформирования (т.е. направлением простого сдвига). В случае РКМУЭ реализация маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* позволяет достигать более высоких значений плотности, жесткости и прочности ПТФЭ, сохраняя на высоком уровне его пластические характеристики и обеспечивая при этом меньшую анизотропию свойств в продольном и поперечном направлениях. Наблюдаемые эффекты связаны с формированием ориентационного порядка, увеличением степени кристалличности и уменьшением дефектности структуры экструдатов.

Робота виконана при підтримці гранта НАН України для молодих учених № 100.

1. *I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin*, Solid phase processing of polymers, Hanser Gardner, Munich (2000).
2. *В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин*, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
3. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
4. *Y.E. Beygelzimer, V.A. Beloshenko*, in: Encyclopedia of polymer science and technology, J.I. Kroschwitz (ed.), Hoboken, Wiley (2004).
5. *Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker*, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
6. *Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue*, J. Macromol. Sci. **B43**, 385 (2004).
7. *J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward*, Macromolecules **41**, 409 (2008).
8. *T. Wang, S. Tang, J. Chen*, J. Appl. Polym. Sci. **122**, 2146 (2011).
9. *H.-J. Sue, C.K.-Y. Li*, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
10. *H.J. Sue, H. Dilan, C.K.-Y. Li*, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
11. *B. Campbell, G. Edward*, Plast. Rubb. Comp. **28**, 467 (1999).
12. *C.K.-Y. Li, Z.Y. Xia, H.J. Sue*, Polymer **41**, 6285 (2000).
13. *Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang*, J. Polym. Sci. **B39**, 1394 (2001).
14. *J.I. Weon, T.S. Creasy, H.-J. Sue, A.J. Hsieh*, Polym. Eng. Sci. **45**, 314 (2005).
15. *T.S. Creasy, Y.S. Kang*, J. Mater. Process. Technol. **160**, 90 (2005).
16. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
17. *F.J. Baltá-Calleja*, in: Structure development during polymer processing, A.M. Cunha, S. Fakirov (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000), p. 145–162.
18. *B.K. Chun, J.T. Jinn, J.K. Lee*, Int. J. Plasticity **18**, 571 (2002).

Ю.В. Возняк

ВЛИВ МАРШРУТА ДЕФОРМУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ПІСЛЯ РІВНОКАНАЛЬНОЇ КУТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

На прикладі політетрафторетилену (ПТФЕ) розглянуто можливості різних маршрутів деформування у разі рівноканальної кутової (РККЕ) і рівноканальної багатокутової (РКБКЕ) екструзії для модифікації структури й властивостей полімерів, які кристалізуються. Показано, що маршрут *A* (РККЕ) забезпечує високу, а маршрут *C* (РККЕ і РКБКЕ) – низьку анізотропію механічних властивостей екструдованих полімерів. Маршрут *E* (РКБКЕ) порівняно з маршрутом *C* дозволяє формувати кращий комплекс фізико-механічних властивостей за менших значень накопиченої деформації та тиску екструзії.

Ключові слова: рівноканальна кутова екструзія, рівноканальна багатокутова екструзія, політетрафторетилен, маршрут деформування, фізико-механічні властивості

Yu. V. Voznyak

EFFECT OF THE DEFORMATION ROUTE ON THE PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AFTER EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

In the case of polytetrafluoroethylene (PTFE), the abilities of different routes of deformation to modify the structure and properties of semicrystalline polymers in the course of equal-channel angular (ECAE) and equal-channel multiple-angular (ECMAE) extrusion have been studied. It is shown that the route *A* (ECAE) provides high anisotropy of mechanical properties of extruded polymers and the route *C* (ECAE and ECMAE) demonstrates low degree of anisotropy. Route *E* (ECMAE) compared with the route *C* allows creation of better set of physical and mechanical properties at lower values of accumulated strain and extrusion pressure.

Keywords: equal-channel angular extrusion, equal-channel multiple-angular extrusion, deformation route, polytetrafluoroethylene, physical and mechanical properties

Fig. 1. ECMAE process: *a* – the scheme of the process (*1* – die, *2* – punch, *3* – polymeric billet, *4* – sacrificed billets); *b* – *C* route (the planes of deforming channels are parallel); *c* – *E* route (the planes of deforming channels are positioned at varied angles). Shear directions are marked by arrows