

УДК 541.64:539.3

Эволюция биаксиально ориентированной структуры в кристаллизующихся полимерах при равноканальной многоугловой экструзии

В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко

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

На примере ряда представителей кристаллизующихся полимеров (полиэтилена высокой плотности, полиамида-6 и полиоксиметилена), подвергнутых равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ), исследованы и обсуждены особенности процессов формирования и релаксации биаксиально ориентированной структуры, связанные с различной ориентацией полимерных цепей, составляющих аморфную и кристаллическую фазы. Показано влияние условий РКМУЭ (интенсивности и величины накопленной деформации, маршрута деформирования) на поведение термического расширения, анизотропию микротвердости и термостабильность свойств экструдатов.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, биаксиальная ориентация, анизотропия, кристаллизующиеся полимеры.

Введение.

Известно, что формирование одноосно ориентированной структуры в частично кристаллических полимерах сопровождается появлением анизотропии физических и механических свойств. Подавляющее большинство применяемых на практике способов твердофазной ориентации (одноосное растяжение, волочение, прокатка, плунжерная и гидростатическая экструзия) приводят к значительному повышению жесткости и прочности вдоль направления вытяжки и слабо изменяют либо уменьшают эти характеристики в перпендикулярном направлении [1, 2]. Существенно различаются значения твердости, измеренной в плоскостях, параллельной и перпендикулярной направлению вытяжки [1–4]. Теплопроводность увеличивается, а термическое расширение уменьшается в продольном и, наоборот, соответственно уменьшается и увеличивается в поперечном направлении [1, 2, 5]. С ростом накопленной деформации эти различия возрастают.

Наличие анизотропии свойств у одноосно ориентированных полимеров ограничивает область их применения. В частности, при эксплуатации изделий из таких полимеров, в условиях сложнапряженного состояния, при действии нагрузок, не совпадающих с направлением ориентации. Кроме того, одноосно ориентированная структура характеризуется низкой температурно-временной стабильностью [2]. Уменьшение анизотропии достигается обычно благодаря биаксиальной ориентации. Такой подход используется

в случае пленок и листовых материалов [1, 6]. Для объемных, в частности, прутковых изделий эта задача не решена. В качестве метода получения прутковых изделий из ориентированных кристаллизующихся полимеров с регулируемой анизотропией может быть рекомендована равноканальная многоугловая экструзия (РКМУЭ) [7]. В работах [8–10] было показано, что используя РКМУЭ, за счет формирования биаксиально ориентированной структуры можно управлять величиной анизотропии свойств и одновременно существенно повышать ряд физико-механических характеристик: плотность, температуру плавления, твердость, модуль упругости, предел прочности и др.

С целью изучения влияния условий РКМУЭ (интенсивности и величины накопленной деформации,

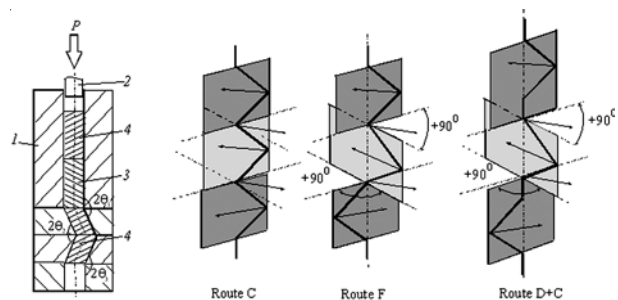


Рис. 1. Схемы процесса и маршрутов РКМУЭ: 1 – матрица; 2 – плунжер; 3 – полимерная заготовка и 4 – фальш-заготовка

маршрута деформирования) на формирование биаксиально ориентированной структуры в кристаллизующихся полимерах в настоящей работе использованы методы дилатометрии и измерения микротвердости. Совместно с данными широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) они позволяют не только определить наличие преимущественной ориентации полимерных цепей и характер ее эволюции, но и на минимальном количестве экспериментальных образцов установить устойчивость полученной структуры к различным термическим воздействиям.

Объекты и методы исследования.

На рис. 1 приведена схема процесса РКМУЭ. Полимерная заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами θ_i . Для сохранения направления движения заготовки входной и выходные каналы выполнены вертикально соосными. Варьирование положений каналов в пространстве позволяет реализовывать разнообразные маршруты деформации, обеспечивающие создание необходимых положений плоскостей и направлений простого сдвига. В качестве маршрутов деформирования в работе выбраны маршрут С (наклонные деформирующие каналы находятся в одной плоскости), маршрут F (наклонные деформирующие каналы попарно находятся в плоскостях, разворачивающихся с шагом $+90^\circ$ по часовой стрелке вокруг продольной оси экструдата), маршрут D+C (наклонные деформирующие каналы попарно находятся в плоскостях, разворачивающихся с шагом $+90^\circ$ по часовой стрелке вокруг продольной оси экструдата и разделенные вертикальными деформирующими каналами). Детальное описание маршрутов РКМУЭ дано в работах [6–8]. В частности, маршруты С и D+C, обеспечивают простой сдвиг в плоскостях, перпендикулярных оси экструзии и в плоскостях, расположенных под углами $\pm 67,5^\circ$ к оси экструзии; маршрут F содержит дополнительные плоскости сдвига, расположенные под углами $\pm 45^\circ$ к оси экструзии и нормали к ней. Вектор сдвига поворачивается на угол 180° (маршрут С), а также в зависимости от зоны деформации на 90° (маршруты F, D+C).

Интенсивность пластической деформации ($\Delta\Gamma_i$) и величину накопленной деформации (ε) определяли по

формулам: $\Delta\Gamma_i = 2 \text{ctg} \theta_i$, $\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}}$, где θ_i – половинный угол пересечения каналов; n – число углов пересечения каналов [7].

В качестве исходных материалов использовали крупнотоннажные полимеры, полученные промышленным способом экструзией из расплава: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – CESTILENE HD1000, QUADRANT (Бельгия); полиамид-6 (ПА-6) – ERTALON 6SA, QUADRANT (Бельгия); полиокси-

метилен (ПОМ) – TECAFORM AH, ENSINGER (Великобритания), которые хорошо изучены и широко применяются в качестве конструкционных материалов. Заготовки для РКМУЭ необходимых размеров (диаметр 15 мм, длина 50 мм) вырезались из цилиндрических прутков диаметром 16 мм, получаемых экструзией из расплава. Скорость РКМУЭ составляла $0,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, температура экструзии (T_e) равна 383 К (ПЭВП), 408 К (ПОМ), 423 К (ПА-6), что отвечало условиям РКМУЭ процесса, обеспечивающим максимальный уровень свойств [6–8].

Микротвердость (H) определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3. Индентором являлась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° . Эта пирамида плавно вдавливалась в образец при нагрузке 0,5 Н. Величину H находили по формуле:

$$H = 0,1854 \frac{F}{d^2}, \text{ где } F \text{ – нагрузка, Н; } d \text{ – диагональ}$$

отпечатка; $d^2/1,854$ – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка. Относительная погрешность в определении H не превышала 5%. Величину анизотропии микротвердости (ΔH) определяли по формуле [11]: $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$, где \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel – сред-

ние значения микротвердости в поперечном и продольном сечениях экструдатов. Измерения H осуществляли на образцах в деформированном и отожженном после РКМУЭ состояниях. Отжиг осуществляли путем нагрева экструдатов до заданной температуры ($T_{\text{отж}}$) с выдержкой в течение 30 мин. (кратковременный отжиг) или 1–120 ч (длительный отжиг) с последующим охлаждением до комнатной температуры при нормальных условиях. Точность поддержания температуры образца в печи составляла 1 К.

Изменение линейных размеров образцов находили

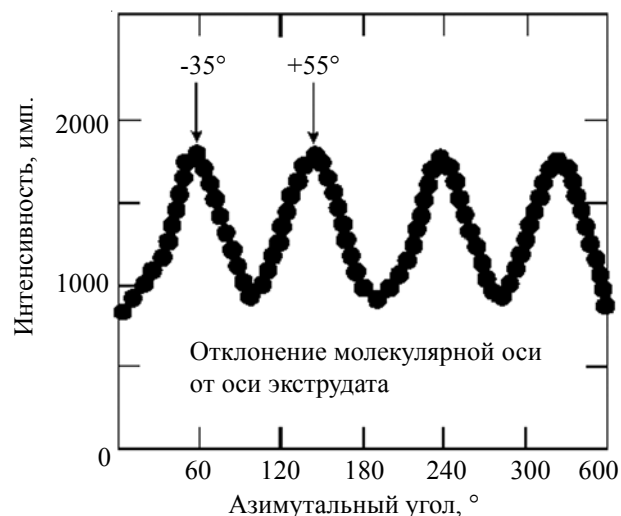


Рис. 2. Функция пространственной ориентации фибрилл ПЭВП. Маршрут F: $\Delta\Gamma_i = 0,83$; $\varepsilon = 9,1$

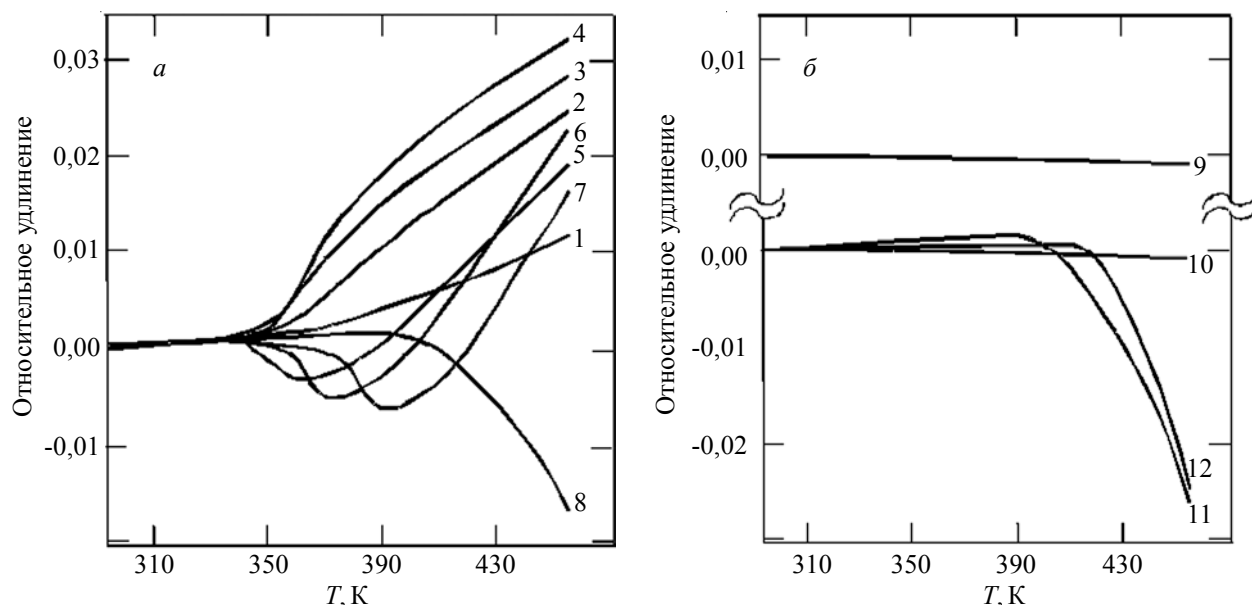


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения образцов исходного ПА-6 (1) и экструдатов: а – маршрут С (2, 5 – $\Delta\Gamma_1=0,35$; $\varepsilon=4,2$; 3, 7 – $\Delta\Gamma_1=0,54$; $\varepsilon=6,7$; 6 – $\Delta\Gamma_1=0,54$; $\varepsilon=4,0$; 4, 8 – $\Delta\Gamma_1=0,83$; $\varepsilon=6,7$), б – маршруты F (10, 11 – $\Delta\Gamma_1=0,83$; $\varepsilon=9,1$; 10 – $\varphi=-35$ и 55° ; 11 – $\varphi=0$ и 90°) и D+C (9, 12 – $\Delta\Gamma_1=0,83$; $\varepsilon=8,5$; 9 – $\varphi=-2$ и 87° ; 12 – $\varphi=45^\circ$)

с помощью дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагрева составляла 1 град/мин. Точность измерения температуры составляла 0,1 К.

С использованием ШУРР определяли функции пространственной ориентации фибрилл. Для этого осуществляли сканирование с шагом 10° путем поворота образца в азимутальном направлении от угла, соответствующего направлению, перпендикулярному оси экструдата (данному положению соответствуют углы 90 и 270°). Детектор был неподвижно установлен на угол рассеяния, соответствующий положению вершины дифракционного максимума.

Результаты исследования и их обсуждение.

Ранее было показано [9, 10], что в случае кристаллизующихся полимеров РКМУЭ обеспечивает переход от неориентированной ламелярной к биаксиально ориентированной фибриллярной структуре. При этом варьирование маршрутов деформирования позволяет изменять пространственное положение и долю ориентированных фибрилл. О последних, в частности, судили по виду функции пространственной ориентации фибрилл, положение и высота пиков которой определяют соответственно направления преимущественной ориентации и долю ориентированных цепей, составляющих кристаллическую фазу (КФ). В работе [10] установлено, что для маршрута D+C углами преимущественной ориентации макромолекул КФ (φ_1 и φ_2) являются углы -2 и $+87^\circ$ относительно продольной оси экструдата. При этом вытянутые полимерные цепи равномерно распределены по каждому из направлений. В случае маршрута С φ_1 и φ_2 составляют -35 и $+55^\circ$ соответственно, однако ориентация молекул под

углом -35° является преобладающей.

Выполненные в настоящей работе рентгеновские исследования на образцах, деформированных по маршруту F, также подтвердили наличие биаксиальной ориентации фибрилл. На рис. 2 как пример приведена функция пространственной ориентации фибрилл экструдированного ПЭВП. Видно, что направления преимущественной ориентации макромолекул КФ соответствуют углам -35 и $+55^\circ$, вдоль которых наблюдается их равномерное распределение. Хотя положение и высота пиков для различных маршрутов не одинаковы, суммарный угол между двумя преимущественными ориентациями во всех случаях составляет 90° , что связано с конфигурацией деформирующей оснастки.

На рис. 3а показано, как влияет интенсивность и величина накопленной деформации на характер температурной зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0(T)$ ПА-6, деформированного по маршруту С. Исходный образец ведет себя обычным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения (рис. 3а, кривая 1). У образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном направлению экструзии полимера, с ростом $\Delta\Gamma_1$ и ε абсолютные значения $\Delta l/l_0$ увеличиваются во всем исследованном интервале температур (рис. 3а, кривые 2–4). Для образцов, вырезанных вдоль направления экструзии, при малых интенсивностях деформации ($\Delta\Gamma_1=0,35$; $0,54$) наблюдается экстремальное изменение $\Delta l/l_0$ (рис. 3а, кривые 5–7). С ростом $\Delta\Gamma_1$ и ε отмечается увеличение абсолютного значения $\Delta l/l_0$ в точке экстремума, а его положение смещается в сторону больших температур. При $\Delta\Gamma_1=0,83$ происходит



Рис. 4. Схемы направлений преимущественной ориентации АФ и КФ: а – биаксиальная ориентация при равных долях КФ; б – биаксиальная ориентация при неравных долях КФ; в – одноосная ориентация

вырождение минимума (рис. 3а, кривая 8). Аналогичные зависимости имеют место и для других исследуемых полимеров.

При варьировании маршрута деформирования характер зависимости $\Delta l/l_0(T)$ также определяется направлением вырезки образцов из экструдатов. Для образцов, вырезанных вдоль направлений преимущественной ориентации макромолекул КФ, кривые $\Delta l/l_0(T)$ практически совпадают, а величина относительного удлинения минимальна (рис. 3б, кривые 1, 2). Отклонение от этих углов в случае маршрутов F и D+C приводит к уменьшению $\Delta l/l_0$ во всем исследованном температурном интервале (рис. 3б, кривые 3, 4). При реализации маршрута С такой характер зависимости $\Delta l/l_0(T)$ наблюдается для образцов, вырезанных под углами 0 и 45° (рис. 3а, кривая 8). Поведение ПЭВП и ПОМ

при использовании тех же маршрутов деформирования и направлений вырезки образцов из экструдатов аналогично наблюдаемому у ПА-6.

В отличие от одноосной ориентации, когда направления вытяжки аморфной фазы (АФ) и КФ совпадают, при биаксиальной ориентации цепи в АФ могут располагаться под различными углами по отношению к направлениям преимущественной ориентации КФ. При равных долях КФ, ориентированной вдоль преимущественных направлений, цепи в АФ выстраиваются под углами 45° по отношению к указанным направлениям (рис. 4а). Уменьшение количества ориентированных цепей КФ в одном из двух направлений обуславливает переориентацию АФ (рис. 4б). В предельном случае (ориентация КФ в одном направлении) реализуется вариант одноосной ориентации обеих фаз

Таблица. Влияние РКМУЭ на термические характеристики и анизотропию микротвердости полимеров

Маршрут деформирования	α	α_1	α_2	ε	ΔH	T_n	ΔT	T'_n
	$\cdot 10^6, K^{-1}$							
ПЭВП								
исходный	220	-	-	0	0,06	-	-	333
С	-	-	-	6,7	0,18	338	45	335
				9,1	0,15	343	40	340
F	-	-8,0	-7,0	6,7	0,10	353	35	343
				9,1	0,08	358	30	347
D+C	-	-7,0	-6,0	6,3	0,09	368	30	349
				8,5	0,04	378	20	356
ПА-6								
исходный	85	-	-	0	0,02	-	-	344
С	-	-	-	6,7	0,16	378	35	362
				9,1	0,16	383	30	364
F	-	-7,0	-6,6	6,7	0,14	398	30	368
				9,1	0,11	403	25	370
D+C	-	-6,5	-6,0	6,3	0,08	413	25	372
				8,5	0,04	418	20	377
ПОМ								
исходный	150	-	-	0	0,01	-	-	313
F	-	-7,0	-6,0	6,7	0,14	378	35	340
				9,1	0,13	388	25	345
D+C	-	-6,0	-5,0	6,3	0,07	398	20	358
				8,5	0,03	403	15	360

(рис. 4б). Если обозначить относительное содержание ориентированных полимерных цепей в аморфно-кристаллических полимерах как ω , тогда, согласно [3], $\omega = \omega_a + \omega_c$, где ω_a и ω_c – относительные доли ориентированных участков макромолекул соответственно, составляющих аморфную и кристаллическую фазы.

Предложенная схема ориентации АФ и КФ и установленные закономерности поведения $\Delta l/l_0(T)$ позволяют получить распределение направлений преимущественной ориентации и долей ориентированных макромолекул ω_c и ω_a . В случае маршрута D+C кристаллическая фаза ориентируется преимущественно под углами -2 и $+87^\circ$ по отношению к оси экструдата, а АФ – $+43$ и -47° . При реализации маршрута F кристаллическая фаза ориентируется под углами -35 и $+55^\circ$, АФ – -80 и $+10^\circ$. Чем ближе продольная ось образца к направлению преимущественной ориентации КФ, тем меньше вклад АФ ($\omega_a \rightarrow 0$) в процесс релаксации ориентированных макромолекул и, наоборот, чем ближе эта ось к направлению преимущественной ориентации АФ, тем меньше вклад КФ ($\omega_c \rightarrow 0$). Важным фактом является то, что при равном количестве ориентированных цепей КФ в каждом из преимущественных направлений угол между последними, равный 90° , обуславливает одинаковую степень вытяжки АФ вдоль преимущественных направлений ориентации, а значит и одинаковое для них поведение зависимостей $\Delta l/l_0(T)$. Преобладание же одного из направлений ориентации полимерных цепей, входящих в КФ, как это происходит в случае маршрута С, должно приводить к вытягиванию цепей АФ в этом направлении и их сжатию в перпендикулярном.

Минимальные значения $\Delta l/l_0$ и их слабое изменение при повышении температуры для образцов, вырезанных вдоль преимущественных направлений ориентации КФ, обусловлены компенсацией термических напряжений, возникающих при расширении полимера, напряжениями усадки вытянутых полимерных цепей кристаллической фазы. При отклонении от направлений преимущественных ориентации цепей КФ начинают превалировать процессы термической усадки вытянутых полимерных цепей АФ, что приводит к изменению вида зависимости $\Delta l/l_0(T)$: значения $\Delta l/l_0$ непрерывно уменьшаются во всем исследованном температурном интервале. Последнее также связано с наличием изменивших свою геометрию деформированных кристаллитов, “стесняющих” релаксацию АФ. Подробный механизм такого процесса описан в работе [12].

В случае маршрута С для образцов, вырезанных перпендикулярно направлению экструзии, увеличение $\Delta l/l_0$ обусловлено доминированием процесса релаксации сжатой АФ. Уменьшение $\Delta l/l_0$ у образцов, вырезанных вдоль направления экструзии, связано с преобладанием процессов сокращения вытянутых цепей АФ. Увеличение $\Delta l/l_0$ и ε приводит к повышению степени

вытянутости/сжатия полимерных цепей, и как результат усилению их вклада в соответствующие процессы релаксации. Экстремальный характер $\Delta l/l_0(T)$ обусловлен тем, что при небольших значениях $\Delta l/l_0$ и ε сворачивание слабо вытянутых молекулярных цепей лишь до определенного момента препятствует удлинению образца, вызванного термическим расширением.

В таблице приведены значения эффективных коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) α_1 и α_2 для образцов, вырезанных вдоль направлений преимущественной ориентации КФ, в случае маршрутов F и D+C. Значения α_1 и α_2 рассчитаны для интервалов температур 293–383 К – ПЭВП; 293–423 К – ПА-6; 293–408 К – ПОМ. Видно, что они близки между собой и во много раз меньше значений КЛТР недеформированных полимеров α_c , а также приближаются к значениям коэффициента термического расширения кристаллических областей, определяемого вдоль с-оси по данным рентгеновских измерений α_c [13–15]. Последнее свидетельствует о формировании кристаллов с высокой степенью непрерывности [13]. Отклонение α_1 и α_2 от величины α_c , согласно модели, предложенной Чоу и др. [16], связано с действием сжимающих упругих сил вытянутых проходных молекул, находящихся между кристаллическими блоками, оставшейся аморфной фазы и сдерживающих кристаллических мостиков.

Варьирование величины накопленной деформации ε и маршрута деформирования оказывает влияние и на анизотропию механических свойств, в частности, ΔH . Поскольку микротвердость полимеров пропорциональна пределу текучести [17], использование метода измерения микротвердости позволило получить информацию об анизотропии и этой характеристике. Из таблицы видно, что наименьшее значение ΔH достигается в случае маршрута D+C, наибольшее – маршрута С. Согласно работе [17], микротвердость неориентированного аморфно-кристаллического полимера можно представить в виде:

$$H = \omega_a^0 H_a^0 + \omega_c^0 H_c^0, \quad (1)$$

где: ω_a^0 , H_a^0 , ω_c^0 , H_c^0 – объемное содержание и микротвердость неориентированных АФ и КФ соответственно. По аналогии с (1) в случае частично ориентированного полимера:

$$H = \omega_a H_a + \omega_c H_c + \omega_a^0 H_a^0 + \omega_c^0 H_c^0, \quad (2)$$

где: ω_a , H_a , ω_c , H_c – объемное содержание и микротвердость ориентированных АФ и КФ соответственно. С ростом накопленной деформации увеличивается доля ориентированного полимера и для полностью ориентированного полимера уравнение (2) принимает вид:

$$H = \omega_a H_a + \omega_c H_c. \quad (3)$$

При этом у высококристаллических полимеров основной вклад в величину H вносит второе слагаемое.

В случае маршрутов F и D+C, для которых объемная доля полимерных цепей КФ, ориентированных

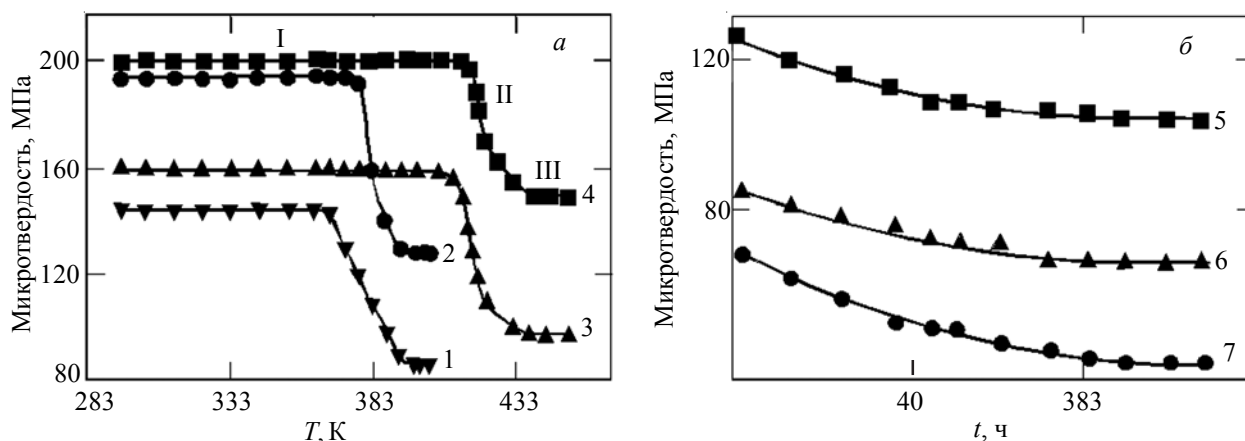


Рис. 5. Зависимости микротвердости экструдатов ПЭВП (1, 2, 5-7) и ПА-6 (3, 4) от температуры отжига (а) и времени отжига (б). 1, 3 – $\varepsilon=6,3$; 2, 4, 5-7 – $\varepsilon=8,5$. $\Delta T_1=0,83$. 1-5 – маршрут D+C, 6 – маршрут F, 7 – маршрут С

вдоль и перпендикулярно оси экструдата, практически одинакова (т.е. $\omega_c^t \approx \omega_c^l$), величина ΔH незначительна. При реализации маршрута С, когда $\omega_c^t \neq \omega_c^l$, значения ΔH максимальны. Большие значения ΔH в случае маршрута F по сравнению с маршрутом D+C, по-видимому, связаны с различиями в степени молекулярной ориентации полимерных цепей КФ (для высококристаллических полимеров) и/или в количестве ориентированной АФ и степени ее молекулярной ориентации вдоль выбранных направлений. Эти же факторы могут быть ответственны за уменьшение ΔH с ростом ε .

Известно, что формирование сетки физических или химических узлов является одним из способов повышения устойчивости деформированных полимеров к внешним термическим воздействиям [18]. Для определения температур, при которых активируются процессы разупрочнения подвергнутых РКМУЭ полимеров, исследовано влияние отжига на микротвердость экструдированных ПЭВП и ПА-6 (рис. 5а). В недеформированном состоянии микротвердость полимеров составляла 30 МПа (ПЭВП) и 80 МПа (ПА-6). На зависимостях $\bar{H}(T_{an})$ можно выделить 3 характерные области: I и III, когда нагрев не сопровождается изменением микротвердости, и II, где наблюдается уменьшение \bar{H} с повышением T_{an} . С ростом ε увеличивается температура начала падения микротвердости T_n и уменьшается интервал температур ΔT , в котором происходит разупрочнение (таблица). При фиксированных ε большие значения T_n и меньшие ΔT достигаются в ряду: маршрут С → маршрут F → маршрут D+C (таблица). Длительная выдержка деформированных образцов при температуре, соответствующей началу III области на зависимости $\bar{H}(T_{an})$, приводит к дальнейшему

снижению микротвердости с последующим выходом ее значений на постоянный уровень (рис. 5б). Он наибольший у материала, деформированного по маршруту D+C, и существенно превышает таковой недеформированного полимера. При деформировании по маршруту С продолжительный отжиг практически нивелирует эту разницу. Следует отметить, что термостабильность и сохраняемый после отжига уровень микротвердости у одноосно ориентированных кристаллизующихся полимеров значительно ниже, чем в случае РКМУЭ [2] из-за существенно меньшей плотности сетки физических узлов.

Результаты измерения микротвердости полимеров, подвергнутых РКМУЭ, коррелируют с данными дилатометрических исследований. С ростом ε увеличивается температура, нагрев до которой не изменяет величину относительного удлинения T_n (таблица). Наибольшие значения T_n также достигаются в случае маршрута D+C.

Заключение.

Проведенные исследования позволили установить, что РКМУЭ формирует в объемных образцах кристаллизующихся полимеров биаксиально ориентированные структуры, у которых направления преимущественной ориентации полимерных цепей, составляющих аморфную и кристаллическую фазы не совпадают между собой. Варьирование параметров и маршрутов деформирования РКМУЭ позволяет управлять степенью ориентации и долей этих цепей, а также их пространственным расположением относительно оси экструдата в результате чего может достигаться низкая анизотропия термического расширения и микротвердости и более высокая термостабильность по сравнению с одноосно ориентированными полимерами.

Литература

1. Ward I.M., Coates P.D., Dumoulin M.M. Solid phase processing of polymers. – Munich: Hanser publishers, 2000. – P. 328-367.

2. Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Твердофазная экструзия полимеров. - Киев: Наук. думка, 2008. – 207 с.

3. Balta-Calleja F.J., Rueda D.R., Porter R.S., Mead W.T. // J. Mater. Sci. – 1980. – **15**. – С. 765.
4. Lopez. J. // Polymer testing – 1993. – **12**. – P. 437.
5. Choy C.L., Chen F.C., Ong E.L. // Polymer – 1979. – **20**. – P. 1191.
6. Tang H.I., Hiltener A., Baer E. // Polym. Eng. Sci. – 1987. – **27**. – P.876.
7. Beloshenko V., Spuskanyuk V. // Intern. J. Mater. Chem. –2012. –**2**. –P. 145.
8. Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. // J. Appl. Polym. Sci. –2012. – **126**. – P. 837.
9. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Dudarenko G.V. // J. Appl. Polym. Sci. –2013. – **127**. – P. 1377.
10. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. // Polym. Eng. Sci. – 2013. – **53**. – DOI 10.1002/polb.23583.
11. Flores A., Ania F., Balta-Calleja F.J. // Polymer – 2009. – **5**. – P. 729.
12. Salamatina O.B., Rudnev S.N., Bartczak Z., Galeski A., Oleinik E.F. // Polym. Sci. –2011. –**53A**. – P. 775.
13. Orchard G.A.J., Davies G.R., Ward I.M. // Polymer – 1984. – **25**. – P. 1203.
14. Mead W.T., Desper C.R., Porter R.S. // J. Polym. Sci. –1979. – **17B**. – P. 859.
15. Gibson A.G., Ward I.M. // J. Mater. Sci. –1979. – **14**. – P. 1838.
16. Choy C.L., Chen F.C., Young K. // J. Polym.Sci. –1981. – **19B**. – P. 335.
17. Cunha A.M., Fakirov S. Structure development during polymer processing. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 145-162.
18. Suljovrujic E. // Eur. Polym. J. –2009. – **50**. – P. 2068.

Поступила в редакцію 25 ноября 2013 г.

Еволюція біаксіально орієнтованої структури в полімерах, що кристалізуються, при рівноканальній багатокутовій екструзії

В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко

Донецький фізико-технічний інститут ім. А.А. Галкіна
72, вул. Р. Люксембург, Донецьк, 83114, Україна

На прикладі ряду представників полімерів, що кристалізуються (поліетилену високої густини, поліаміду-6, поліоксиметилену), підданих рівноканальній багатокутовій екструзії (РКБКЕ), досліджено і обговорено особливості процесів формування та релаксації біаксіально орієнтованої структури, які пов'язані з різною орієнтацією полімерних ланцюгів, що складають аморфну і кристалічну фази. Показано вплив умов РКБКЕ (інтенсивності та величини накопиченої деформації, маршруту деформування) на поведінку термічного розширення, анізотропію мікротвердості і термостабільність властивостей екструдатів.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, біаксіальна орієнтація, анізотропія, полімери, що кристалізуються.

The evolution of biaxially oriented structure in crystallized polymers at equal channel multi-angle extrusion

V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko

Donetsk physical-technical institute named after A.A. Galkin
72, R. Luksemburg str., Donetsk, 83114, Ukraine

By the example of a number of semicrystalline polymers (high-density polyethylene, polyamide-6, polyoxymethylene) subjected to equal-channel multiple-angular extrusion (ECMAE), peculiarities of formation and relaxation of a biaxially oriented structure are tested and discussed, being related to different orientation of polymer chains that compose amorphous and crystalline phases. The effect of ECMAE conditions (intensity and value of accumulated deformation, deformation route) on the thermal expansion, anisotropy of microhardness and thermal stability of the properties of extrudates is reported.

Keywords: severe plastic deformation, biaxial orientation, anisotropy, semicrystalline polymers.