

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

А.В. Возняк¹, Ю.В. Возняк¹, С.В. Прохоренко¹, Л.А. Новокшонова²,
В.Г. Гринев², Е.В. Кувардина², П.С. Диденко², В.Г. Крашенинников²

РАВНОКАНАЛЬНАЯ МНОГОУГЛОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 24 июля 2013 года

На примере композиций: полиэтилен высокой плотности–нанопластины графита xGnP(5), изотактический полипропилен–нанопластины графита xGnP(5) изучены возможности равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) для улучшения физико-механических свойств полимерных композитов. Показано, что РКМУЭ приводит к повышению в 1.3–1.5 раза микротвердости и однородности ее распределения по поперечному сечению экструдатов, снижению на 95–96% коэффициента линейного термического расширения. Величина эффекта зависит от типа полимерной матрицы.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равноканальная многоугольная экструзия, полиолефиновые композиты, нанопластины графита, микротвердость, коэффициент линейного термического расширения

На прикладі композицій: поліетилен високої густини–нанопластины графіту xGnP(5), ізотактичний поліпропілен–нанопластины графіту xGnP(5) вивчено можливості рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ) для покращення фізико-механічних властивостей полімерних композитів. Показано, що РКБКЕ призводить до підвищення в 1.3–1.5 рази микротвердості й однорідності її розподілу по поперечному перерізі екструдатів, зниженню на 95–96% коефіцієнта лінійного термічного розширення. Величина ефекту залежить від типу полімерної матриці.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, рівноканальна багатокутова екструзія, поліолефінові композити, нанопластины графіту, микротвердість, коефіцієнт лінійного термічного розширення

Введение

Равноканальная многоугольная экструзия является одним из методов интенсивной пластической деформации, который нашел широкое применение для структурной модификации кристаллизующихся полимеров с целью улучшения их физико-механических свойств [1,2]. Преимуществом РКМУЭ по сравнению с традиционной равноканальной угловой экструзией является наличие в одном устройстве нескольких зон сдвиговой деформации, что позволяет решать проблему накопления больших пластических деформаций за один цикл процесса и одновременно обеспечивать высокую однородность распределения деформации по сечениям заготовки. Кроме того, варьирование маршрутов деформирования достигается не за счет поворота заготовки вокруг продольной оси в течение нескольких циклов экструзии, а путем поворота деформирующих каналов относительно вертикальной оси, что обеспечивает возможность создания управляемой молекулярной ориентации.

В то же время в случае полимерных композитов возможности интенсивной пластической деформации изучены при реализации одной из схем – равноканальной угловой экструзии. В работах [3–5] показано, что она способствует более однородному распределению и лучшему диспергированию частиц наполнителя в полимерной матрице по сравнению с необработанным материалом. Как следствие, такая обработка позволяет достигать лучшего комплекса физико-механических характеристик.

Цель настоящей статьи – исследование возможности использования РКМУЭ для улучшения физико-механических свойств полимерных композитов, изучение влияния типа полимерной матрицы на упрочняющую способность экструдатов.

Экспериментальная часть

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 выходной каналы выполнены вертикально соосными. Наклонные каналы попарно находятся в плоскостях, положение которых в пространстве можно изменять, поворачивая их относительно вертикальной оси, что позволяет реализовывать разнообразные маршруты (варианты пространственного развития) деформации. В качестве маршрута деформирования использовали маршрут, при котором попарно соединенные наклонные деформирующие каналы лежат в перпендикулярных плоскостях, поворачивающихся вокруг вертикальной оси с шагом 90° , и разделены вертикальными каналами (рис. 1). Выбор такого маршрута деформирования обусловлен тем, что он позволяет формировать в кристаллизующихся полимерах максимально высокие деформационно-прочностные и теплофизические характеристики [1].

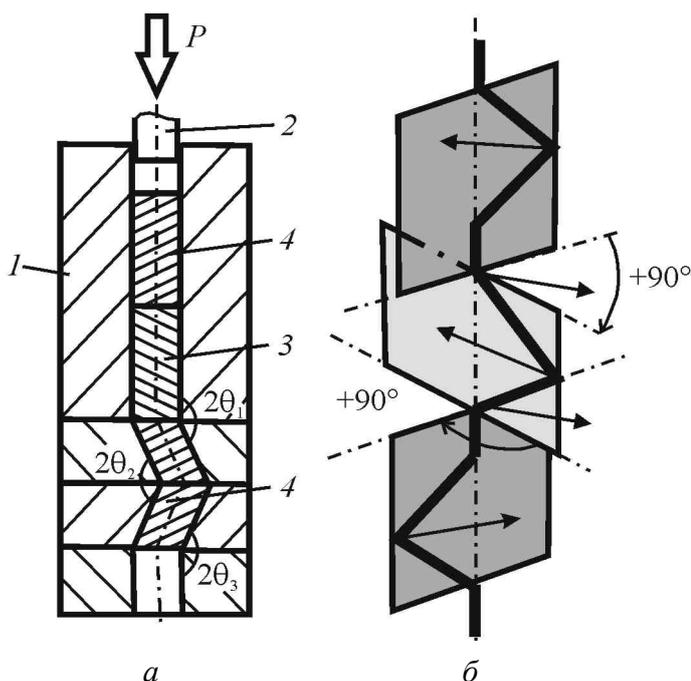


Рис. 1. Схемы процесса (а) и маршрута (б) РКМУЭ: 1 – матрица, 2 – плунжер, 3 – полимерная заготовка, 4 – фальш-заготовка

РКМУЭ осуществляли при интенсивности деформации $\Delta\Gamma = 0.83$, величине накопленной деформации $\varepsilon = 8.5$, скорости экструзии $0.6 \cdot 10^{-3}$ м/с, что соответствовало оптимальным условиям процесса [1,2]. Экструдаты, как и исходные заготовки, имели диаметр 15 мм, длину 50 мм.

Интенсивность деформации $\Delta\Gamma_i$ и величину накопленной деформации ε определяли по формулам [1]:

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

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

где θ_i – половинный угол пересечения каналов, n – число углов пересечения каналов.

Объектами исследования служили полиолефины: полиэтилен высокой плотности (ПЭ) марки Lupolen 5261 ZQ 456 с молекулярной массой $4.8 \cdot 10^5$, изотактический полипропилен (ПП) марки 1532В производства Нижнекамскнефтехим с молекулярной массой $5.2 \cdot 10^5$, а также композиты на их основе: ПЭ–нанопластины графита xGnP(5), ПП–нанопластины графита xGnP(5). Содержание наполнителя составляло 5 mass%. Композиции ПП–xGnP(5) и ПЭ–xGnP(5) получали смешением в расплаве полимера на лабораторном двухроторном смесителе «Брабендер».

Микротвердость H определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3. Индентором являлась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° . Эту пирамиду плавно вдавливали в образец при нагрузке 0.5 N. Величину микротвердости рассчитывали по формуле $H = 0.1854 \frac{F}{d^2}$, где F – на-

грузка, N ; $d^2/1.854$ – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка (d – диагональ отпечатка). Относительная погрешность в определении H не превышала 5%. Однородность распределения H по сечениям экструдатов оценивали по величине дисперсии D_H , рассчитываемой по

формуле $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$, где n – количество измерений, H_i –

результат отдельно взятого измерения величины микротвердости, \bar{H} – среднее значение микротвердости.

Величину анизотропии микротвердости ΔH находили по формуле $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$, где \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel – средние значения микротвердости соответственно в поперечном и продольном сечениях экструдатов [6,7].

Изменение линейных размеров образцов определяли с помощью дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагрева составляла 1 deg/min.

Результаты и их обсуждение

О степени влияния РКМУЭ на микротвердость ненаполненных полимеров и композитов на их основе можно судить по данным табл. 1. Видно, что введение наполнителя приводит к незначительному уменьшению микротвердости в обоих сечениях полимерной заготовки, что, по-видимому, связано со слабым адсорбционным взаимодействием между полимером и наполнителем. При этом значение ΔH не изменяется, а D_H увеличивается. РКМУЭ обеспечивает существенный рост абсолютных значений микротвердости и более однородное ее распределение по поперечному сечению экструдатов. Повышение микротвердости свидетельствует о формировании ориентированной структуры в экструдатах. В случае полимерных композитов достигаются меньшие значения анизотропии микротвердости по сравнению с ее величиной для деформированных ненаполненных полимеров. В то же время абсолютные значения ΔH после РКМУЭ существенно ниже по

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на микротвердость ПЭ, ПП и композитов на их основе

| Материал образца | ε | H^\perp | H^\parallel | ΔH | D_H |
|-------------------------|---------------|-----------|---------------|------------|-------|
| | | МПа | | | |
| ПЭ | 0 | 30 | 32 | 0.06 | 0.70 |
| | 8.5 | 53 | 58 | 0.08 | 0.60 |
| ПЭ + 5% \times GnP(5) | 0 | 28 | 30 | 0.05 | 1.98 |
| | 8.5 | 42 | 45 | 0.07 | 0.68 |
| ПП | 0 | 34 | 36 | 0.05 | 0.76 |
| | 8.5 | 56 | 61 | 0.08 | 0.63 |
| ПП + 5% \times GnP(5) | 0 | 32 | 34 | 0.05 | 2.02 |
| | 8.5 | 42 | 45 | 0.06 | 0.72 |

сравнению с достигаемыми, например, вследствие экструзии через коническую фильеру, что обусловлено формированием при РКМУЭ биаксиально-ориентированной структуры [2]. Наибольший прирост микротвердости достигается в случае использования ПЭ-матрицы по сравнению с ПП-матрицей, что обусловлено лучшей способностью первой к молекулярной ориентации [8].

Результаты дилатометрических испытаний свидетельствуют о формировании биаксиально-ориентированной структуры в экструдированных полимерных композитах. На рис. 2 показано влияние наполнителя и РКМУЭ на характер температурных зависимостей относительного удлинения $\Delta/l_0(T)$ образцов ПП, вырезанных в направлении, параллельном их оси. Такое же поведение $\Delta/l_0(T)$ имеет место и в случае образцов, вырезанных в перпендикулярном направлении. Исходный образец ведет себя обычным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения (рис. 2, кривая 1). Введение нанопластин графита xGnP(5) сохраняет характер зависимостей $\Delta/l_0(T)$, при этом абсолютные значения Δ/l_0 во всем исследованном интервале температур значительно ниже таковых для ненаполненного полимера (рис. 2, кривая 2).

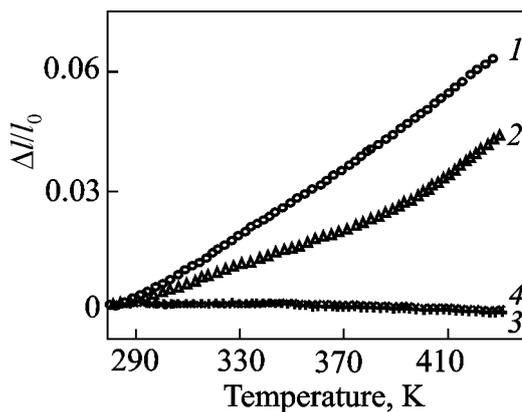


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ПП (1, 3) и ПП + 5% xGnP(5) (2, 4): 1, 2 – $\varepsilon = 0$; 3, 4 – $\varepsilon = 8.5$

Для экструдатов как наполненного, так и ненаполненного ПП значение Δ/l_0 во всем исследованном температурном интервале практически не изменяется (рис. 2, кривые 3, 4). При этом в случае деформированного наполненного ПП повышается температура, нагрев до которой не изменяет величину Δ/l_0 , от 371 до 378 К, и уменьшается значение эффективного коэффициента линейного термического расширения α_{eff} для интервалов температур, при которых не происходит разупрочнение, обусловленное термостимулированной релаксацией ориентированных полимерных цепей (табл. 2). Следует отметить, что для экструдатов ПП как с наполнителем, так и без него и в случае образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно направлению экструзии, величины соответственно $\alpha_{\text{eff}}^{\parallel}$ и $\alpha_{\text{eff}}^{\perp}$ во много раз меньше значений α , полученных для недеформированных полимеров, и приближаются к значениям α , характерным для инварных сплавов ($\alpha = (1-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Таким образом, у ориентированных РКМУЭ-композитов можно наблюдать

биаксиальный инварный эффект, для которого характерны очень низкие и слабо изменяющиеся значения относительного удлинения образцов в продольном и поперечном направлениях при их нагревании в широком интервале температур.

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на термическое расширение ПЭ, ПП и композитов на их основе

| Материал образца | ε | Интервал температур, К | $\alpha^{\perp} \cdot 10^6$ | $\alpha_{\text{eff}}^{\perp} \cdot 10^6$ | $\alpha^{\parallel} \cdot 10^6$ | $\alpha_{\text{eff}}^{\parallel} \cdot 10^6$ |
|------------------|---------------|------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|--|
| | | | К | | | |
| ПЭ | 0 | 293–383 | 200 | – | 190 | – |
| | 8.5 | | – | –7.4 | – | –6.3 |
| ПЭ + 5%хGnP(5) | 0 | | 150 | – | 144 | – |
| | 8.5 | | – | –6.3 | – | –6.1 |
| ПП | 0 | 293–423 | 210 | – | 205 | – |
| | 8.5 | | – | –6.2 | – | –5.9 |
| ПП + 5%хGnP(5) | 0 | | 153 | – | 149 | – |
| | 8.5 | | – | –5.6 | – | –5.5 |

Согласно работе [2] причиной низких и слабо изменяющихся значений $\Delta l/l_0$, а также того, что $\alpha_{\text{eff}}^{\perp} \approx \alpha_{\text{eff}}^{\parallel} \ll \alpha$, может быть формирование в экструдатах при выбранном маршруте деформирования сетки вытянутых полимерных цепей, равномерно распределенных по двум взаимно перпендикулярным направлениям (вдоль оси экструдата и перпендикулярно к ней) и имеющих сравнимую степень молекулярной ориентации. При нагревании таких образцов происходит компенсация напряжений, возникающих при расширении полимера, напряжениями усадки вытянутых полимерных цепей. Введение нанопластин графита хGnP(5), имеющих уникальную platelet морфологию [9], обуславливающую уменьшение коэффициентов α^{\parallel} и α^{\perp} полимерной матрицы, вероятно, способствует формированию в матрице доли полимерных цепей с пониженной сегментальной подвижностью, иммобилизованных на поверхности частиц наполнителя, и уменьшению доли аморфной фазы полимера, участвующей в низкотемпературной релаксации вытянутых полимерных цепей. О последнем может свидетельствовать незначительный рост плотности экструдированных композитов ПП–хGnP(5) от 940 до 944 kg/m³. Как результат, превалирование одного из конкурирующих процессов (термоусадки) начинается при более высоких температурах. Аналогичный результат достигается и в случае ПЭ (табл. 2).

Выводы

Равноканальная многоугловая экструзия является эффективным способом твердофазной структурной модификации полимерных композитов, обуславливая увеличение микротвердости, уменьшение ее дисперсии в поперечном сечении образцов и низкую анизотропию микротвердости. Величина эффек-

тов зависит от типа полимерной матрицы. Наибольший прирост микротвердости достигается в случае использования в качестве полимерной матрицы полиэтилена высокой плотности по сравнению с полипропиленом, что обусловлено лучшей способностью первого к молекулярной ориентации. Выявлена возможность реализации нового функционального свойства – биаксиального инварного эффекта.

Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и РФФИ № 0112U004001 (2012–2013 гг.).

1. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
2. *V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **53**, doi 10.1002/pen.23583 (2013).
3. *J.I. Weon, H.J. Sue*, Polymer **46**, 6325 (2009).
4. *J.I. Weon, Z.Y. Xia, H.J. Sue*, J. Polym. Sci. **43B**, 3555 (2005).
5. *T.S. Creasy, Y.S. Kang*, J. Thermoplast. Comp. Mater. **17**, 205 (2004).
6. *F.J. Balta Calleja*, in: Structure development during polymer processing, A.M. Cunha, S. Fakirov (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).
7. *A. Flores, F. Ania, F.J. Balta Calleja*, Polymer **50**, 729 (2009).
8. *В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин*, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
9. *K. Kalaitzidou, H. Fukushina, L.T. Drzal*, Carbon **45**, 1446 (2007).

A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov, E.V. Kuvardina, P.S. Didenko, V.G. Krashenninikov

EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGULAR EXTRUSION OF POLYOLEFIN COMPOSITES

Abilities of equal-channel multiple-angular extrusion (ECMAE) to enhance physical and mechanical properties of polymeric composites and effect of the type of polymeric matrix on the strengthening ability of extrudates are studied by the example of compositions of polyethylene of high density, isotactic polypropylene and graphite nanoplates xGnP(5). ECMAE was realized at the plastic deformation intensity $\Delta\Gamma = 0.83$, the value of accumulated strain $\varepsilon = 8.5$, the extrusion speed $0.6 \cdot 10^{-3}$ m/s. The deformation route included pairs of oblique deforming channels located in the planes rotated through the angle of 90° clockwise and separated by vertical deforming channels.

It is demonstrated that ECMAE results in microhardness multiplied by factor of 1.3–1.5 and homogeneous distribution of microhardness over the cross-section of the extrudates. The effect depends on the type of the polymeric matrix. The highest increase in microhardness is achieved when polyethylene matrix is used because of better ability of molecular orientation, not polypropylene one. It was registered that ECMAE provides 95–96% reduction of the coefficient of linear thermal expansion of the tested polymeric composites in two perpendicular directions (aligned and perpendicular to the axis of the sample).

Keywords: severe plastic deformation, equal-channel multiple-angular extrusion, polyolefin composites, graphite nanoplates, microhardness, coefficient of linear thermal expansion

Fig. 1. Scheme of ECMAE process (*a*) and route (*b*): 1 – die, 2 – punch, 3 – polymeric billet, 4 – sacrificed billets

Fig. 2. Temperature dependences of the elongation of PP (1, 3) and PP + 5% xGnP(5) (2, 4) samples: 1, 2 – $\varepsilon = 0$; 3, 4 – $\varepsilon = 8.5$