

УДК 541.64.539.3

Белошенко В. А.
Бейгельзимер Я. Е.
Возняк Ю. В.
Савченко Б. М.
Дмитренко В. Ю.

РАВНОКАНАЛЬНАЯ МНОГОУГЛОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАГОТОВОК, ПОЛУЧЕННЫХ FDM-ПРОЦЕССОМ

Полученные нами ранее результаты [1–4] выявили большие возможности равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) для структурной модификации полимерных материалов. Этим методом интенсивной пластической деформации в блочных образцах формируется биаксиальная ориентация полимерных цепей, обуславливающая уникальный комплекс физико-механических свойств. У кристаллизующихся полимеров наблюдаются многократное увеличение жесткости и прочности при сохранении начальной пластичности, «инварный эффект», существенное улучшение трибологических характеристик. У аморфных стеклообразных полимеров происходит повышение деформационно-прочностных показателей вне зависимости от направления приложения нагрузки. В комбинации с другими видами обработки [5] РКМУЭ открывает новые пути в управлении структурной организацией и свойствами полимеров.

В настоящее время активно развиваются технологии получения трехмерных изделий, базирующиеся на послойном наложении расплава полимера (FDM процесс, от fused deposition modeling). Их отличают простота, высокая экономичность, значительная вариативность технологических параметров. В частности, получение цилиндрического прутка может происходить путем постепенного наращивания слоев расплава под заданным углом к его оси, а материалами для него могут служить один или несколько полимеров, в том числе термодинамически несовместимых.

В данной статье исследовано влияние РКМУЭ на физические и механические свойства аморфных и аморфно-кристаллических полимеров в зависимости от ориентации слоев расплава в исходной заготовке.

В качестве исходных материалов использовали сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (ABS; Terluran GP-22), полиэтилентерефталат (PET; ЕКОРЕТ 80ВВ), гликольмодифицированный полиэтилентерефталат (PET-G). ABS и PET-G имели аморфную структуру, PET – аморфно-кристаллическую.

FDM процесс осуществляли с использованием 3D принтера Flashforge Creator pro при толщине полимерных нитей 1,75 мм и диаметре форсунки 0,4 мм. Заготовки цилиндрической формы диаметром 18 мм и длиной до 70 мм печатали в продольном и поперечном направлениях. Угловое смещение слоев друг относительно друга при поперечной печати составляло 90°. Во всех случаях толщина слоев расплава составляла 0,2 мм.

РКМУЭ выполняли по маршруту D+C [1] при интенсивности деформации $\Delta\Gamma = 0,83$, величине накопленной деформации $\varepsilon = 9,1$ и скорости экструзии $V = 0,6$ мм/сек. Температуры экструзии для ABS, PET-G и PET составляли соответственно 95°C, 85°C и 135°C.

Вязкоупругие характеристики исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе DMAQ800 (TA Instruments). Измерение тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$, динамического модуля потерь E'' и динамического модуля упругости E' проводили в режиме деформации одинарного консольного изгиба при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 1 Гц в интервале температур от 30 до 160°C со скоростью нагрева 3 град/мин.

Микротвердость H измеряли с использованием прибора ПМТ-3. Величину анизотропии ΔH , характеризующую различия в средних значениях микротвердости, измеренной в поперечном \bar{H}^\perp и продольном \bar{H}^\parallel сечениях экструдата, находили по формуле [6]:

$$\Delta H = 1 - \left(\frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel} \right)$$

Испытания на ударную вязкость по Изоду проводили на маятнике CEAST 6548/000 (энергия 4 Дж). Использовали образцы размером 4x6x50 мм с надрезом (глубина 2,54 мм, радиус 0,25 мм), полученные механической обработкой исходных и экструдированных заготовок.

Плотность ρ полимерных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. В качестве жидкости использовали изооктан. Взвешивание осуществляли с помощью весов Radwag (Польша) с приставкой для определения плотности.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли с использованием прибора DSC 2920 (TA Instruments) при нагревании от 300 К до 420 К со скоростью 10 К/мин. Образцы массой 7–8 мг вырезали из полимерных материалов и размещали в стандартных алюминиевых кюветах. В процессе измерений ячейку для ДСК продували сухим азотом (20 мл/мин).

На рис. 1, 2 и в табл. 1 приведены результаты исследований, вязкоупругих характеристик образцов аморфного (PET-G), аморфно-кристаллического (PET) полиэтилентерефталата, полученных FDM процессом и подвергнутых в дальнейшем РКМУЭ.

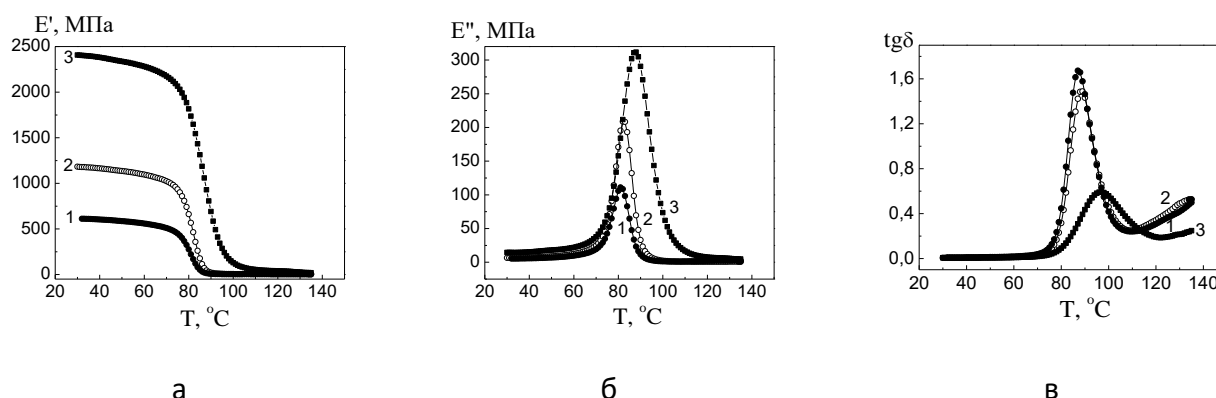


Рис. 1. PET-G, 1 – поперечная укладка слоев, 2 – продольная укладка слоев, 3 – продольная укладка + РКМУЭ

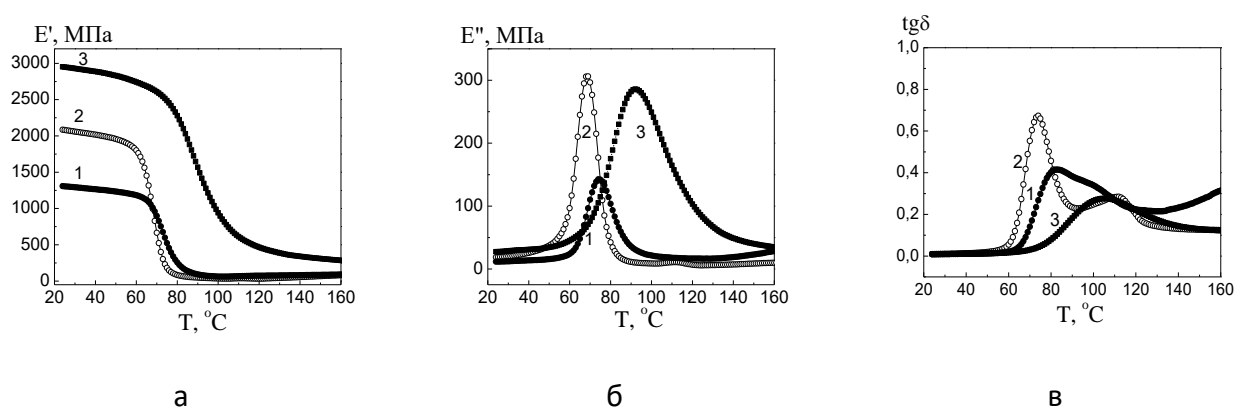


Рис. 2. PET, 1 – поперечная укладка слоев, 2 – продольная укладка слоев, 3 – продольная укладка + РКМУЭ

В случае PET-G на температурных зависимостях E'' и $\text{tg}\delta$ наблюдаются максимумы, обусловленные прохождением процесса стеклования. Их положение в зависимости от ориентации слоев расплава различается незначительно, то есть характер укладки слоев полимера слабо влияет на температурный интервал стеклования. В то же время динамический модуль упругости существенно больше, а модуль потерь (особенно в максимуме) – меньше у образцов с продольным расположением слоев. Величина механических потерь, характеризуемая высотой максимума $\text{tg}\delta$, у полимера с продольной укладкой слоев расплава меньше, чем с поперечной. Аналогичные особенности поведения обнаруживают и образцы ABS. Отмеченные закономерности позволяют утверждать, что образцы с продольной укладкой слоев расплава имеют лучшие динамические механические свойства.

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на вязкоупругие свойства полиэтилентерефталата

Расположение слоев	E' , МПа	E'' , МПа	E''_m , МПа	T_E , °C	$T_{tg\delta}$, °C	$tg\delta$	$tg\delta_m$
PET-G							
Продольное	1182	6,6	209	82	89	0,006	1,49
	2406	14,6	312	88	97	0,006	0,59
Поперечное	612,2	5,4	111	81	87	0,009	1,67
	2158	13,3	300	86	95	0,006	0,72
PET							
Продольное	2085	18,6	306	69	74;112	0,009	0,67;0,28
	2952	27,3	286	92	105	0,009	0,28
Поперечное	1308	11,6	143	74	83	0,009	0,42
	3483	38,2	309	93	107	0,01	0,26

Примечание: в числителе – значение для недеформированных образцов, в знаменателе – после РКМУЭ.

Здесь E' , E'' – соответственно модуль упругости и модуль потерь при комнатной температуре; E''_m – значение E'' в максимуме; T_E , $T_{tg\delta}$ – соответственно температуры вершин максимумов E'' и $tg\delta$; $tg\delta$ – тангенс угла механических потерь при комнатной температуре; $tg\delta_m$ – значение $tg\delta$ в максимуме.

Для PET также наблюдаются большее по величине значение динамического модуля упругости и меньшее – модуля потерь при продольной укладке слоев расплава. В то же время имеются отличия в положении максимумов E'' и $tg\delta$: в случае поперечной укладки они располагаются при более высоких температурах. Наличие двух максимумов $tg\delta$ или одного широкого максимума на зависимостях $tg\delta(T)$ связано с особенностями α -перехода в кристаллизующихся полимерах.

РКМУЭ вносит изменения в вязкоупругие свойства как аморфных, так и аморфно-кристаллического полимеров. Возрастают динамический модуль упругости и модуль потерь, уменьшается высота максимума $tg\delta$. Такое поведение вязкоупругих характеристик свидетельствует о повышении жесткости исследованных материалов под действием РКМУЭ. При этом обращает на себя внимание тот факт, что наибольший прирост величины модулей отмечается у образцов с поперечным расположением слоев расплава.

С данными ДМА коррелируют результаты измерения микротвердости (табл. 2). РКМУЭ повышает значения H , соответствующее продольному и поперечному сечениям образцов, а величина анизотропии микротвердости уменьшается у образцов с продольной укладкой слоев расплава и увеличивается при поперечной укладке.

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на микротвердость и плотность полимеров

Расположение слоев	\bar{H}^\perp , МПа	\bar{H}^\parallel , МПа	ΔH	ρ , г/см ³
PET-G				
Продольное	102/130	106/135	0,04/0,03	1,253/1,299
Поперечное	99/131	109/151	0,09/0,13	1,254/1,294
PET				
Продольное	128/158	141/159	0,09/0,01	1,338/1,359
Поперечное	141/149	149/180	0,05/0,12	1,338/1,359
ABS				
Продольное	124/129	131/133	0,05/0,04	1,003/1,039
Поперечное	121/130	129/151	0,06/0,14	1,003/1,033

Примечание: в числителе – значение для недеформированных образцов, в знаменателе – после РКМУЭ.

Использование в случае РКМУЭ маршрута D+C при величине накопленной деформации $\varepsilon = 9,1$ и интенсивности $\Delta\Gamma = 0,83$, как показано в работе [1], позволяет формировать в полимерах биаксиальную ориентацию макромолекулярных цепей. При данных условиях об-

работки примерно половина ориентированных макромолекул располагаются вдоль оси экструдата, а вторая половина – поперек оси. В результате свойства, измеренные в указанных направлениях, в том числе и микротвердость, практически совпадают. Подобная ситуация, согласно данным табл. 2, реализуется, если исходную заготовку для РКМУЭ получать путем продольной укладки слоев расплава. Для поперечной укладки слоев наблюдается заметное увеличение ΔH после экструзии. Такое поведение ΔH вместе с большим приростом E' и E'' при экструзии заготовок с поперечной укладкой слоев расплава свидетельствует о появлении преимущественной ориентации вдоль оси экструдата.

С целью выявления причины данного явления рассмотрим механику процесса РКМУЭ. Предположим, что в каждом колене устройства для РКМУЭ происходит однородный по образцу простой сдвиг. Это линейное преобразование, поэтому любые плоские включения в образце останутся плоскими после окончания процесса, но, в общем случае, изменится их ориентация относительно оси образца. Покажем, каким образом по заданному начальному расположению плоского включения может быть найдено его конечное положение после РКМУЭ.

Найдем матрицу преобразования простого сдвига в произвольном колене устройства РКМУЭ. Схема течения представлена на рис. 3.

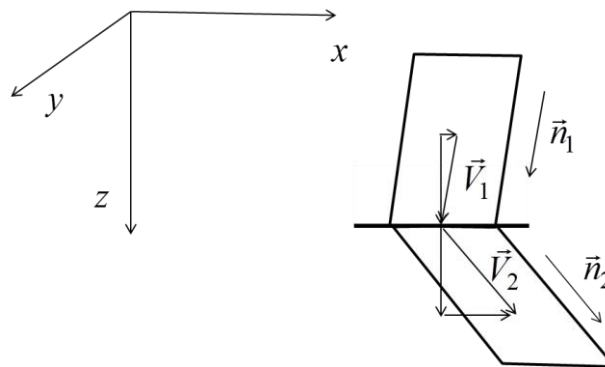


Рис. 3. Схема течения материала в колене устройства для РКМУЭ

Векторы \vec{n}_1 и \vec{n}_2 задают направления каналов колена, \vec{V}_1 и \vec{V}_2 – скорости течения материала в этих каналах. Из условия отсутствия трещин в материале следует: $V_{1z} = V_{2z}$. Таким образом, z-составляющая скорости постоянна вдоль всего потока. Обозначим ее посредством V . Из параллельности векторов \vec{n}_i и \vec{V}_i следует:

$$V_{1x} = V \frac{n_{1x}}{n_{1z}}, \quad V_{1y} = V \frac{n_{1y}}{n_{1z}}, \quad V_{2x} = V \frac{n_{2x}}{n_{2z}}, \quad V_{2y} = V \frac{n_{2y}}{n_{2z}} \quad (1)$$

Компоненты тензора деформации сдвига в колене

$$\gamma_{zx} = \frac{V_{2x} - V_{1x}}{V} = \frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}, \quad (2)$$

$$\gamma_{zy} = \frac{V_{2y} - V_{1y}}{V} = \frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}. \quad (3)$$

Матрица S_{12} преобразования простого сдвига в колене имеет вид:

$$S_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Зададим исходное положение плоского включения двумя неколлинеарными векторами \vec{a} и \vec{b} . Положение плоскости после прохождения колена будет задаваться векторами

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}\right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}\right) & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \quad (5)$$

$$= \left(a_x, a_y, \left(a_x \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) + a_y \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) + a_z \right) \right)$$

$$\vec{b}' = S_{12}\vec{b} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}\right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}\right) & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \quad (6)$$

$$= \left(b_x, b_y, \left(b_x \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) + b_y \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) + b_z \right) \right)$$

Рассмотрим в рамках изложенной модели два частных случая, соответствующих нашему эксперименту: композиты со слоями, расположенными перпендикулярно и вдоль оси образца (рис. 4).

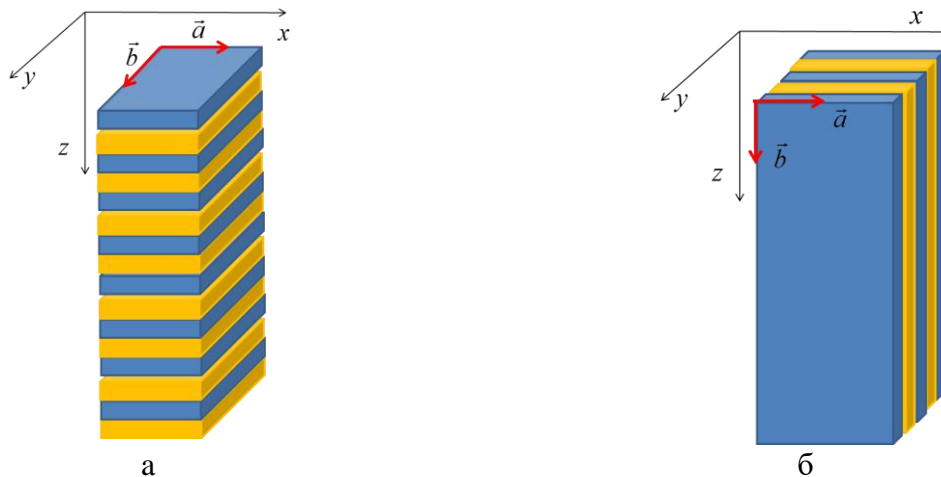


Рис. 4. Слоистые композиты двух типов:
 а – слои перпендикулярны оси образца; б – слои расположены вдоль оси образца

Запишем компоненты векторов \vec{a} и \vec{b} , задающих ориентацию слоев.
 В случае (а)

$$\vec{a}(1,0,0), \vec{b}(0,1,0), \quad (7)$$

в случае (б):

$$\vec{a}(1,0,0), \vec{b}(0,0,1), \quad (8)$$

Применяя к (7) и (8) преобразования (5) и (6), получаем:

в случае (а)

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \left(1, 0, \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) \right), \quad \vec{b}' = S_{12}\vec{b} = \left(0, 1, \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) \right), \quad (9)$$

в случае (б)

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \left(1, 0, \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) \right), \quad \vec{b}' = S_{12}\vec{b} = (0, 0, 1). \quad (10)$$

Так как два канала, составляющие колено устройства, не параллельны друг другу (векторы \vec{n}_1 и \vec{n}_2 не параллельны), то хотя бы одно из двух выражений $\begin{pmatrix} n_{2x} - n_{1x} \\ n_{2z} - n_{1z} \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} n_{2y} - n_{1y} \\ n_{2z} - n_{1z} \end{pmatrix}$ не равно нулю. Отсюда следует, что в случае (а) векторы \vec{a} и (или) \vec{b} приобретают z компоненты при прохождении одного колена устройства. По этой причине слои, перпендикулярные оси образца, постепенно разворачиваются в результате РКМУЭ, ориентируясь вдоль оси образца (рис. 5, а). Аналогичное рассмотрение случая (б), основанное на анализе соотношений (10), показывает, что слои, расположенные вдоль оси образца не изменяют своей ориентации при РКМУЭ (рис. 5, б). Таким образом, переориентация слоев полимера под действием РКМУЭ, которые в исходных образцах были расположены поперек оси, вероятно, и являются причиной увеличения анизотропии микротвердости, а также более интенсивного роста E' и E'' .

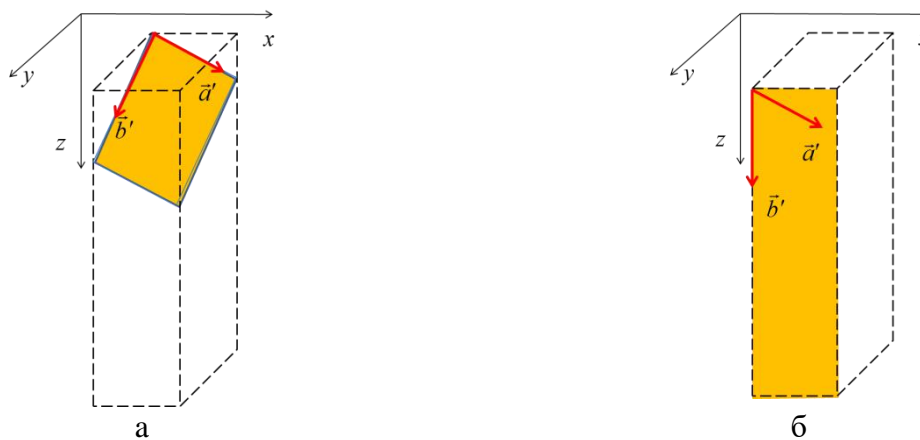


Рис. 5. Ориентация плоскостей слоистого композита после РКМУЭ в случаях рис. 4, а (а) и рис. 4, б (б)

РКМУЭ существенно повышает плотность всех полимеров вне зависимости от их структуры и морфологии (табл. 2). При этом различия в значениях ρ образцов с продольной и поперечной укладкой слоев незначительны. Перестройки в структуре аморфных полимеров, вызванные действием интенсивной пластической деформации, приводят к значительному увеличению ударной вязкости. У PET-G она возрастает в 3 раза – с 6,2 кДж/м² до 18,6 кДж/м². Ударная вязкость образцов ABS изменяется от 15 кДж/м² (исходный материал) до 24 кДж/м² (после РКМУЭ).

Исследование теплофизических свойств аморфных полимеров с использованием метода ДСК показало наличие у них характерной аномалии в виде ступеньки в области температур стеклования T_c . Ее положение практически не зависит от типа укладки слоев расплава, что совпадает с данными ДМА. После твердофазной экструзии наблюдается дополнительная ступенька при повышенных температурах, появление которой может быть связано с формированием ориентированного состояния.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены различия в свойствах образцов полимеров, полученных FDM процессом, в зависимости от направления укладки слоев расплава. Вязкоупругие характеристики в случае продольного расположения слоев расплава в целом лучше, чем при поперечном расположении слоев. Значения T_c и H сравниваемых образцов, слабо зависят от условий их получения, а ΔH незначительна.

2. РКМУЭ обеспечивает улучшение вязкоупругих характеристик полимеров, полученных FDM процессом. Под действием РКМУЭ также повышаются плотность, ударная вяз-

кость, температура стеклования, микротвердость, а анизотропия последней уменьшается (продольное расположение слоев расплава) или возрастает (поперечное расположение слоев расплава). Наблюдаемые эффекты связаны с залечиванием пор и формированием биаксиальной ориентации полимерных цепей с доминированием продольной ориентации в случае поперечной укладки слоев расплава. Предложена физическая модель, описывающая поведение слоистых материалов под действием РКМУЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД Украины, конкурс № Ф71.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beloshenko V.A. Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.* – 2014. – № 3(54). – P. 531–539.
2. Beloshenko V.A. Effects of equal-channel, multiple- angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – №2(127). – P. 1377–1386.
3. Трибологические свойства антифрикционного полимера, модифицированного интенсивной пластической деформацией / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, А.В. Купреев // *Докл. АН.* – 2016. – №4(466). – С. 430–433.
4. «Инварный эффект» экструдированных кристаллизующихся полимеров / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко // *Докл. АН.* – 2013. – №6(449). – С. 666–668.
5. Свойства аморфно-кристаллических полимеров, модифицированных равноканальной многоугольной экструзией и радиационным облучением / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, В.А. Киселев // *Пласт. массы.* – 2013. – №10. – С. 13–18.
6. Flores A. From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study / A. Flores, F. Ania, F. Balta-Calleja // *J.Polymer.* – 2009. – (50). – P. 729–746.

REFERENCES

1. Beloshenko V.A. Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.*, 2014 – № 3(54) – P. 531–539.
2. Beloshenko V.A. Effects of equal-channel, multiple- angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015 – №2(127) – P. 1377–1386.
3. Beloshenko V.A. Tribologicheskie svoystva antifriktsionnogo polimera, modifitsirovannogo intensivnoy plasticheskoy deformatsiey / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, A.V. Kupreev // *Dokl. AN*, 2016 – №4(466) – S. 430–433.
4. Beloshenko V.A. «Invarnyiy effekt» ekstrudirovannykh kristallizuyuschihysya polimerov / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prohorenko // *Dokl. AN*, 2013 – №6(449) – S. 666–668.
5. Beloshenko V.A. Svoystva amorfno-kristallicheskih polimerov, modifitsirovannykh ravnokanalnoy mnogougolovoy ekstruziey i radiatsionnyim oblucheniem / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, V.A. Kiselev // *Plast. massyi*, 2013 – №10 – S. 13–18.
6. Flores A. From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study / A. Flores, F. Ania, F. Balta-Calleja // *J.Polymer*, 2009 – (50) – P. 729–746.

Белошенко В. А. – д-р техн. наук, проф., и.о. директора ДонФТИ
Бейгельзимер Я. Е. – д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. ДонФТИ
Возняк Ю. В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ДонФТИ
Савченко Б. М. – д-р техн. наук, проф. КНУТиД
Дмитренко В. Ю. – канд. техн. наук, ученый секретарь ДонФТИ

ДонФТИ – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Киев.

КНУТиД – Киевский национальный университет технологий и дизайна, г. Киев.

E-mail: biloshenko_va@ mail.ru

Статья поступила в редакцию 16.03.2017 г.