

ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ О.О. ГАЛКІНА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Возняк Юрій Васильович

УДК 539.2: 544.2: 544.022

ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРНА САМООРГАНІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ
РІЗНОЇ АРХІТЕКТУРИ, ІНДУКОВАНА ІНТЕНСИВНОЮ
ПЛАСТИЧНОЮ ДЕФОРМАЦІЄЮ

01.04.19 – фізика полімерів
фізико-математичні науки

подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Ю.В. Возняк

Науковий консультант: Білошенко Віктор Олександрович,
доктор технічних наук, професор,
Заслужений винахідник України

Київ - 2019

АНОТАЦІЯ

Возняк Ю.В. Структурна самоорганізація полімерних матеріалів різної архітектури, індукована інтенсивною пластичною деформацією. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 “Фізика полімерів”. Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей формування та еволюції структур на різних рівнях їхньої організації (нано-, мікро та макромасштаб) в полімерах різної будови (аморфних і аморфно-кристалічних) та композитах різної архітектури в результаті дії інтенсивної пластичної деформації (ПД), що реалізується в умовах деформації простого зсуву і високого тиску, виявлення характеру залежності властивостей цих матеріалів від структурного стану, схем, маршрутів та параметрів ПД.

Показано, що у аморфно-кристалічних полімерів під час ПД методом рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ) відбувається багаторівнева самоорганізація структури, яка на нанорівні характеризується утворенням крупніших та більш досконалих кристалітів, а також кристалітів з підвищеним ступенем неперервності, на мікро- та макрорівні - формуванням біаксіальної фібрилярної структури з підвищеною до 1.5 разів часткою кристалічної фази; у аморфних полімерів на нанорівні відбувається покращення молекулярного та/або сегментального пакування та посилення міжмолекулярної взаємодії, на мікрорівні - формування біаксіальної сітки більш енергетичних G-конформерів; у разі нанокомпозитів на основі полімерів, що кристалізуються, на нанорівні відбувається більш однорідне та краще диспергування частинок наповнювача в полімерній матриці, збільшення їх характеристичного співвідношення, утворення більш досконалих орієнтованих полімерних кристалітів, на мікрорівні - орієнтація перехідних шарів, кристалів наповнювача і полімерної

матриці, заліковування мікропор в полімерній матриці та на міжфазній границі та формування перколяційної 3D-сітки нанонаповнювача; на макрорівні - збільшення ступеня кристалічності.

Виявлено, що структурні перетворення в аморфно-кристалічних полімерах, які відбуваються в умовах РКБКЕ, забезпечують унікальне поєднання багатократно підвищених значень твердості, міцності (при низькій анізотропії останніх) та зносостійкості при збереженні пластичності на рівні вихідних зразків. В порівнянні з останніми, ростуть густина і температура плавлення. Коефіцієнт лінійного термічного розширення як в поперечному, так і в подовжньому перерізах, наближується до значень такого інварних сплавів. Величина досягнутих ефектів залежить від хімічного складу полімеру, його морфології, молекулярної маси.

У ПД-модифікованих аморфних полімерів досягається одночасне та незалежне від напрямку навантаження підвищення пружних, міцнісних, ударних та пластичних характеристик.

У випадку нанокомпозитів - більш високі фізичні і механічні показники, покращену електропровідність (у разі електропровідних наповнювачів) у порівнянні з вихідними зразками.

Запропоновано механізми структурних перетворень в ПД-модифікованих полімерах, які обумовлюють збереження високих значень пластичності, низької анізотропії механічних властивостей, підвищену термостабільність.

Показано можливість збільшення ефективності ПД при її комбінуванні з радіаційним опроміненням завдяки утворенню сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації, які обумовлюють підвищення термостабільності, пружних та міцнісних характеристик та збереження низьких значень коефіцієнта лінійного термічного розширення у разі полімерів, що зміцнюються під дією радіації (ПЕВГ, ПА6) та менш значний їх спад у полімерів, що знеміцнюються під дією радіації (ПТФЕ).

Запропоновано нові підходи до створення гібридних полімерних композитів на основі волокнистих наповнювачів та армуючих волокон, які утворюються з полімерної матриці *in situ* в процесі ПД, та градієнтних полімерних матеріалів. Показано, що для останніх ізолінії механічних властивостей можуть являти собою концентричні кола або лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу. Встановлено, що варіювання параметрів ПД дозволяє управляти величиною досягаємих ефектів.

Ключові слова: аморфні, аморфно-кристалічні полімери; полімерні композити; процеси самоорганізації; інтенсивна пластична деформація; орієнтовані, градієнтні та гібридні полімерні структури; фізико-механічні та функціональні властивості.

ABSTRACT

Vozniak I. Structural self-organization of polymer materials of different architecture, induced by severe plastic deformation. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for doctor of science degree on speciality 01.04.19 “Polymer physics” Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the establishment of regularities of formation and evolution of structures at different levels of their organization (nano-, micro- and macroscale) in polymers of different structure (amorphous and semicrystalline) and composites of different architecture as a result of severe plastic deformation (SPD), realized by simple shear and high pressure.

It is shown that for semicrystalline polymers under SPD, which is realized by equal-channel multilangular extrusion (ECMAE), there is a multilevel self-organization of a structure, which at the nanoscale is characterized by the formation

of larger and more perfect crystallites, as well as crystallites with increased degree of continuity, on micro and macro level - the formation of a biaxial fibrillar structure with an increased to 1,5 times the amount of the crystalline phase; in amorphous polymers at the nanoscale there is an improvement in molecular and/or segmental packaging and enhanced intermolecular interaction; at the microlevel, the formation of a biaxial network of more energetic G-conformers; in the case of nanocomposites, a more homogeneous and better dispersion of the filler particles in the polymer matrix, an increase in their aspect ratio, the formation of more perfect oriented polymeric crystallites occur at the nanoscale, at the microlevel - the orientation of the interphase layers, the filler crystals matrix, the healing of micropores in the polymer matrix and on the interphase boundary and the formation of a percolation nanofiller 3D network; at the macro level - an increase in the degree of crystallinity.

It was found that structural transformations in semicrystalline polymers via ECMAE, provide biaxial invar effect and unique combination of increased hardness, strength (at low anisotropy of the latter) and wear resistance with preserved plasticity at the level of initial samples. The magnitude of the achieved effects depends on the chemical composition of the polymer, its morphology, molecular weight.

In SPD-modified amorphous polymers, the increased strength and toughness are achieved irrespective of the loading direction. In the case of nanocomposites - higher physical and mechanical performance, improved electrical conductivity (in the case of conductive fillers) compared with the original samples.

The possibility of increasing the efficiency of SPD by combination with irradiation treatment was shown. The achieved effects were associated with the processes of radiation cross-linking, destruction and chemical crystallization.

New approaches to the formation of hybrid polymeric composites based on ready-made organic or inorganic fibers and in situ generated polymeric fibers as well as gradient polymeric materials are offered. It was established that the variation of the parameters of the SPD allows controlling the magnitude of achievable effects.

Key words: amorphous, semicrystalline polymers; polymer composites; self-organization processes; severe plastic deformation; oriented, gradient and hybrid polymer structures; physical-mechanical and functional properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Белошенко В.А. Структурная модификация полимерных материалов методами твердофазной экструзии / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк // Saarbrucken: LAPLAMBERTAcademicPubl. 2014. 222 с.
2. Beloshenko V. Solid-state extrusion / V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, Yu. Voznyak // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition, with a foreword by Dr. K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon University. 2015. P. 1–16.
3. Beloshenko V.A. Equal-channel angular extrusion of polymers / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, I.Yu. Reshidova, M. Naït-Abdelaziz, F. Zairi // Journal of Polymer Research. 2013. V.20, N12. 322.
4. Beloshenko V. Severe plastic deformation of polymers / V. Beloshenko, Yu. Voznyak, Y. Beygelzimer, Y. Estrin, R. Kulagin // Materials Transactions. 2019. V.60, N7. P. 1192–1202.
5. Beloshenko V.A. Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Polymer Engineering and Science. 2010. V.50, N5. P. 1000–1006.
6. Beloshenko V.A. Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V.126, N3. P. 837–844.

7. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, G.V. Dudarenko // Journal of Applied Polymer Science. 2013. V.127, N2. P. 1317–1386.
8. Beloshenko V.A. Microhardness of oriented semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak // Materials Science. 2013. V.49, N1. P. 110–116.
9. Beloshenko V.A. Invar effect in extruded crystallizable polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko // Doklady Physical Chemistry. 2013. V.449, N2. P. 88–90.
10. Прокофьева О.В. Особенности пластического течения металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации методом плоской винтовой экструзии / О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, N1. С. 116–123.
11. Белошенко В.А. Свойства аморфно-кристаллических полимеров, модифицированных равноканальной многоугловой экструзией и радиационным облучением / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, В.А. Киселев // Пластические массы. 2013. Т.10. С. 13–18.
12. 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, Yu.V. Voznyak // Polymer Engineering and Science. 2014. V.54, N3. P. 531–539.
13. Beloshenko V.A. A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, V.M. Mikhal'chuk // Polymer Science - Series A. 2014. V.56, N3. P. 269–274.
14. Beloshenko V.A. Specific features of plastic flow of biaxially oriented flexible-chain semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Doklady Physical Chemistry. 2014. V.457, N2. P. 117–119.
15. Белошенко В.А. Эволюция биаксиально ориентированной структуры в кристаллизуемых полимерах при равноканальной многоугловой экструзии

/ В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко // Полімерний журнал.2014. Т.36, N2. С. 154–160.

16. 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, Yu.V. Voznyak // Journal of Applied Polymer Science. 2015. V.132, N27. 42180.

17. Beloshenko V.A. Processing of polypropylene-organic montmorillonite nanocomposite by equal channel multiangular extrusion / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov, V.G. Krashennnikov // International Journal of Polymer Science. 2016. V.2016. 8564245.

18. Beloshenko V.A. Tribological properties of an antifriction polymer modified by severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, A.V. Kupreev // Doklady Chemistry. 2016. V.466, N2. P. 25–28.

19. Beloshenko V.A. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu. Voznyak, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov // Composites Science and Technology. 2017. V.139. P. 47–56.

20. Beloshenko V.A. New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites / V.A. Beloshenko, Yu. Voznyak, A.V. Voznyak, B. Savchenko // Composites Part B. 2017. V.112. P. 22–30.

21. Voznyak Yu.V. The Effect of radiation treatment on mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers processed by severe plastic deformation / Yu.V. Voznyak // Macromolecular Research. 2017. V.25, N1. P. 38–44.

22. Beloshenko V.A. Reinforcing effect caused by equal channel multiple angular extrusion of polymers manufactured by the FDM process: Experimental investigation and mathematical modeling / V.A. Beloshenko, Y.E. Beygelzimer, Yu. Voznyak, B.M. Savchenko, V.Y. Dmitrenko // Journal of Applied Polymer Science. 2018. V.135, N4. 45727.

23. Beloshenko V.A. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene – multiwalled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, I. Vozniak, A.V. Voznyak, B. Savchenko // Polymer Engineering and Science.2019. V.59.P. 714–723.
24. Патент на корисну модель №47520 Україна, МПК (2006) В29С 43/02 47/00 Спосіб виготовлення пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів з градієнтом властивостей за перетином / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Синков О.С.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 07.08.2009; опубл. – 10.02.2010. Бюл. №3.
25. Патент на корисну модель №73964 Україна, МПК (2012) В29С 43/02 47/00 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Прилепо Д.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u201204453; заявл. 09.04.2012; опубл. –10.10.2012. Бюл.№19.
26. Патент України на винахід №105947, МПК (2014) В29С 43/02 47/00 47/54 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № a201210189; Заявл.27.08.2012; Опубл. –10.07.2014. Бюл. № 13.
27. Патент РФ на винахід RU (11) 2527782(13) С1 Процесс изготовления упрочненных прутковых изделий из аморфно-кристаллических полимеров. / Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 11.01.2013; опубл. - 10.09.2014. Бюл. № 25.
28. Белошенко В.А. Модификация структуры и свойств антифрикционных термопластов равноканальной многоугловой экструзией / В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк // Материалы Международной научно-технической

конференции “Полимерные композиты и трибология”. – 2013. – Гомель, Беларусь. – С.54.

29. Белошенко В.А. Новые методы твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк // Материалы 4-ой Международной конференции HighMatTech.– 2013. –Киев, Украина. – С. 279.

30. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers / V.A. Beloshenko, A.V.Voznyak, Yu.V. Voznyak// At a book European Workshop Polymer Science at nanoscale. – 2013. – Iasi, Romania. – P.83–88.

31. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers / V.A. Beloshenko, V.N.Varyukhin, Yu.V. Voznyak // At a book 2014 International Conference on Material Science and Material Engineering “MSME2014”. – 2014. – Chicago, Illinois, USA. – P. 158–162.

32. Beloshenko V.A. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites / V.A. Beloshenko, A.V.Voznyak, Yu.V. Voznyak // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)”. – Lviv, 2016.– P. 269.

33. Белошенко В.А. Структура и свойства полимеров и полимерных композитов, модифицированных интенсивной пластической деформацией / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, В.Ю. Дмитренко, Б.М. Савченко // Матеріали V Наукової конференції “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” НАНСИС. – 2016. – Київ. – С.48.

34. Beloshenko V.A. Synthesis of hybrid polymer composites by combination of fused deposition modeling and severe plastic deformation / V.A.Beloshenko, Y.E. Beygelzimer, Yu.V.Voznyak, T.E.Konstantinova, B.M. Savchenko // At a

book Fifth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. –
2017. – Lisbon, Portugal. – P.34.

ЗМІСТ

Список позначень	16
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. Модифікація структури і властивостей полімерних матеріалів пластичною деформацією під тиском	29
1.1. Еволюція структури і властивості полімерних матеріалів, деформованих плунжерною і гідростатичною екструзією	29
1.1.1. Аморфно-кристалічні полімери	30
1.1.2. Аморфні полімери	52
1.1.3. Полімерні суміші і композити	56
1.2. Зміна структури і властивостей полімерних матеріалів під дією інтенсивної пластичної деформації	61
1.2.1 Крутіння під тиском	63
1.2.2. Рівноканальна кутова екструзія	65
1.2.2.1. Аморфно-кристалічні полімери	69
1.2.2.2. Аморфні полімери	77
1.2.2.3. Полімерні композити	81
1.2.2.4. Рівноканальна кутова екструзія порошкової заготовки	87
1.2.2.5. Моделювання процесу	92
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	99
2.1. Методи отримання і характеристики вихідних матеріалів	99
2.2. Методи обробки матеріалів, засновані на інтенсивній	103

пластичній деформації	
2.2.1. Рівноканальна багатокутова екструзія. Схеми, маршрути, умови процесу	105
2.2.2. Гвинтова екструзія	112
2.2.3. Плоска гвинтова екструзія	114
2.2.4. Використання комбінованих методів впливу на матеріал	116
2.2.4.1. FDM процес	116
2.2.4.2. Радіаційне опромінення	117
2.3. Методи досліджень	117
2.3.1. Механічні випробування на розтягування та ударні випробування	117
2.3.2. Тест на мікротвердість	118
2.3.3. Диференційна скануюча калориметрія	118
2.3.4. Скануюча електронна мікроскопія	119
2.3.5. Трансмісійна електронна мікроскопія	120
2.3.6. Вимірювання електропровідності	120
2.3.7. Двовимірний ширококутовий рентгеноструктурний аналіз	121
2.3.8. Раманівська спектроскопія	122
2.3.9. ІК спектроскопія	122
2.3.10. Дилатометрія	122
2.3.11. Трибологічні випробування	122
2.3.12. Вимірювання змісту вологи	124
2.3.13. Вимірювання густини	124

РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ТА ЕВОЛЮЦІЯ ОРІЄНТОВАНИХ СТРУКТУР ПРИ РКБКЕ	127
3.1. Аморфно-кристалічні полімери	127
3.2. Аморфні полімери	148
3.3. Полімерні композити	152
3.4. Особливості пластичної течії біаксіально орієнтованих полімерів	175
Висновки до розділу	181
РОЗДІЛ 4. УПРАВЛІННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, МОДИФІКОВАНИХ РКБКЕ	185
4.1. Аморфно-кристалічні полімери	185
4.1.1. Фізико-механічні властивості	185
4.1.2. Теплофізичні властивості	195
4.1.3. Зовнішнє тертя і зношування	198
4.2. Аморфні полімери	204
4.2.1. Фізико-механічні властивості	204
4.2.2. Теплофізичні властивості	213
4.3. Полімерні композити	215
4.3.1. Фізико-механічні властивості	215
4.3.2. Теплофізичні властивості	229
4.3.3. Електричні властивості	240
Висновки до розділу	248

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ В ПОЛІМЕРАХ ПРИ КОМБІНАЦІЇ ПІД З ІНШИМИ МЕТОДАМИ ОБРОБКИ	251
5.1. Комбінований вплив РКБКЕ і радіаційного опромінення	251
5.2. Комбінований вплив РКБКЕ і метода пошарового наплавлення	267
Висновки до розділу	287
РОЗДІЛ 6. ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ГРАДІЄНТОМ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗА ЇХ ПОПЕРЕЧНИМ ПЕРЕРІЗОМ	289
Висновки до розділу	298
РОЗДІЛ 7. ВПЛИВ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА І ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВА СТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ПІД	299
Висновки до розділу	305
ВИСНОВКИ	306
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	310
Додаток (список власних праць)	345

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

a - ударна в'язкість

E - модуль Юнга

E' - модуль накопичення

E_u - модуль пружності при вигині

e - відносна ступінь деформації

f_c - ступінь кристалічної орієнтації

G - модуль пружності при зсуві

H - мікротвердість

K - ступінь кристалічності

K_{IC} - коефіцієнт інтенсивності напружень

P - тиск

P_m - максимальний тиск

R - екструзійне співвідношення

R_u - справжнє екструзійне співвідношення

T - температура

T_δ - температура деформування

T_{nl} - температура плавлення

T_c - температура склування

T_e - температура екструзії

V_e - швидкість екструзії

$\Delta\Gamma$ - інтенсивність пластичної деформації

ΔH - анізотропія мікротвердості

ΔH_{nl} - ентальпія плавлення

γ - густина матеріалу

ε - еквівалентна деформація

ε_i - деформація руйнування при згині

ε_p - деформація руйнування при розтягуванні

ε_{ct} - деформація руйнування при стискуванні

ε_m - деформація плинності

σ_u - границя міцності при вигині

σ_p - границя міцності при розтягуванні

σ_{cm} - границя міцності при стисненні

σ_n - границя плинності

σ_y - напруження усадки

λ_e - ступінь екструзійної витяжки

ВМПЕ - високомодульний поліетилен

ГЕ - гвинтова екструзія

ГА - гідроксиапатит

ПД - інтенсивна пластична деформація

КВЛ - кристаліти з витягнутими ланцюгами

КЛТР - коефіцієнт лінійного термічного розширення

КСЦ - кристаліти зі складеними ланцюгами

ЛПЕ - лінійний поліетилен

МКЕ - метод кінцевих елементів

ММ - молекулярна маса

ММТ – монтморилоніт

МКРР - малокутове рентгенівське розсіювання

НВМПЕ - надвисокомолекулярний поліетилен

НК – нанокompозит

ПА – поліамід

ПВФ – полівінілфторид

ПВХ – полівінілхлорид

ПГЕ - плоска гвинтова екструзія

ПК – полікарбонат

ПММА – поліметилметакрилат

ПОМ – поліоксиметилен

ПП – поліпропілен

ПС – полістирол

ПТФЕ – політетрафторетилен

ПЕ – поліетилен

ПЕВП - поліетилен високої густини

ПЕНГ - поліетилен низької густини

ПЕТФ – поліетилентерефталат

РКБКЕ - рівноканальна багатокутова екструзія

РККЕ – рівноканальна кутова екструзія

СЕМ - скануюча електронна мікроскопія

УПС – ударостійкий полістирол

ШКРР - ширококутове рентгенівське розсіювання

ЕП - епоксидний полімер

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. В даний час значний науковий інтерес проявляється до вивчення процесів самоорганізації багаторівневих полімерних структур, які складаються з великої кількості взаємодіючих елементів. Знаючи закономірності еволюції структури на різних масштабних рівнях (нано-, мікро- і макромасштаб), можна будувати системи на кожному з них так, щоб самоорганізація пішла необхідним шляхом, зокрема з утворенням орієнтованих, градієнтних або гібридних структур. Вони формуються для покращення властивостей, створення нового комплексу фізичних і функціональних характеристик або досягнення синергетичного ефекту.

Одним із способів активації процесів самоорганізації в об'ємних полімерних матеріалах є інтенсивна пластична деформація (ІПД), що заснована на одночасній дії високого тиску і деформації простого зсуву. За один цикл такого процесу реалізується величина істинної деформації, яка суттєво перевищує одержувану традиційними методами. ІПД широко застосовується для формування наноструктурних станів в металах, де призводить до фрагментації зеренної структури і формування висококутових границь.

В разі полімерних матеріалів процеси ІПД забезпечують структурні перебудови, які викликають конформаційні переходи в ланцюгах макромолекул, істотно змінюють морфологію оброблюваного продукту, ініціюють фазові переходи, хімічні реакції, сприяють синтезу сполук з речовин, які в звичайних умовах не взаємодіють одна з одною.

У зв'язку з цим набули актуальності питання щодо встановлення загальної картини багаторівневих структурних переходів в об'ємних полімерних матеріалах різної будови (аморфних та аморфно-кристалічних), закономірностей і механізмів формування та еволюції нано- та гібридних структур у полімерних композиційних матеріалах в результаті дії ІПД; виявлення взаємозв'язку властивостей матеріалів з їх структурним станом.

Вирішення цих завдань дозволить впритул підійти до розв'язання головної мети ініціювання процесів самоорганізації в полімерних матеріалах в умовах ПД - створення багатофункціональних матеріалів, що мають одночасно високі, часто складно поєднані механічні, фізичні і різноманітні функціональні характеристики.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі технологічних досліджень процесів гідропресування Донецького фізико-технічного інститута ім. О.О. Галкіна НАН України в рамках бюджетних тем "Фізика нових станів конденсованих систем, сформованих в умовах високих тисків", № державної реєстрації 0102U003201 (2002-2006 рр.); "Фізика формування об'ємних наноматеріалів шляхом структурної перебудови твердих тіл при високих тисках", № державної реєстрації 0106U006931 (2006-2009 рр.); "Нові методи твердофазної екструзії полімерів, засновані на простому зсуві", № державної реєстрації 0107U006332 (2007-2008 рр.); "Особливості формування наноструктур і властивості металевих та полімерних матеріалів, отриманих деформацією зсувом при високих тисках", № державної реєстрації 0111U007338 (2011-2012 рр.); "Твердофазна структурна модифікація полімерів і полімерних композитів з використанням інтенсивних пластичних деформацій", № державної реєстрації 0112U004001 (2012-2013 рр.); "Багаторівнева самоорганізація субмікро- і наноструктур твердого тіла під тиском", № державної реєстрації 0109U006004 (2009-2014 рр.); "Багаторівнева самоорганізація гібридних та наноструктур в полімерних матеріалах, індукована деформацією зсуву і високим тиском", № державної реєстрації 0116U002176 (2016-2018 рр.).

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування та еволюції структур на різних рівнях їхньої організації (нано-, мікро та макромасштаб) в полімерах різної будови (аморфних і аморфно-кристалічних) та композитах різної архітектури в

результаті дії ПД, що реалізується в умовах деформації простого зсуву і високого тиску, виявлення характеру залежності властивостей цих матеріалів від структурного стану.

Для досягнення мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

1. Встановити вплив схем та параметрів ПД (інтенсивності деформації, величини накопиченої пластичної деформації, температури та швидкості деформації, способу акумуляції пластичної деформації) на ефективність процесів структурної перебудови на різних рівнях структурної організації полімерних матеріалів та однорідність таких перетворень в їх об'ємі.

2. Встановити закономірності впливу будови, молекулярної маси та морфології вихідних полімерів, наявності, типу та морфології нано- та мікронаповнювачів на перебіг структурних та фазових перетворень, що відбуваються в полімерних матеріалах під впливом ПД.

3. На прикладі аморфних та аморфно-кристалічних полімерів виявити вплив маршруту ПД, що реалізується методом рівноканальної багатокутової екструзії, а саме, положення вектору зсуву та площин деформації на зміну фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів. Визначити зміни ступеня однорідності і фрагментації елементів надмолекулярної структури, характеру орієнтаційного порядку і розподілу орієнтованих фібрил за переважними напрямками орієнтації, об'ємної частки і ступеня досконалості кристалітів при варіюванні маршруту деформації.

4. Визначити комплекс фізичних і функціональних властивостей аморфно-кристалічних, аморфних полімерів та композитів, сформованих в умовах ПД, а саме, при рівноканальній багатокутовій екструзії, та встановити закономірності їх зміни під впливом температурно-часового фактора.

5. Виявити можливість формування спеціальних структур, таких як градієнтні або гібридні, під дією ПД.

6. Визначити шляхи підвищення ефективності процесів ППД за рахунок їх комбінації з іншими способами обробки, зокрема, радіаційним опроміненням.

7. Встановити кореляції між різними механічними характеристиками полімерів для ППД-модифікованих матеріалів.

Об'єкт дослідження. Ефекти та фізичні явища, що обумовлюють структурну модифікацію полімерних матеріалів в умовах ППД.

Предмет дослідження. Закономірності формування та еволюції структур на різних масштабних рівнях (нано-, мікро- та макромасштаб) в полімерних матеріалах в результаті дії ППД.

Методи дослідження. Теплофізичні та в'язкопружні властивості досліджували методами диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та динамічного механічного аналізу (ДМА), відповідно. Коефіцієнт лінійного термічного розширення знаходили методом дилатометрії. Інфрачервону спектроскопію та рентгеноструктурний аналіз застосовували для досліджень фазових та структурних змін. Ступінь аморфізації вуглецевих нанотрубок при ППД визначали за допомогою раманівської спектроскопії. Характер молекулярно-масового розподілу та зміну середньовагової молекулярної маси оцінювали методом гель-хроматографії. Структурні дослідження проводили методами оптичної мікроскопії, сканувальної (SEM) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Здійснювали також механічні та трибологічні випробування, дюрометрію, вимірювання електричного опору, густини і водопоглинення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Вперше систематизовано та показано вплив різних схем і параметрів ППД на структуру та властивості об'ємних полімерних матеріалів різної будови та архітектури та виявлено можливість активації під дією деформації простим зсувом і високого тиску процесів самоорганізації в багаторівневих полімерних структурах.

2. Із застосуванням ПД методом РКБКЕ сформовано біаксиально орієнтовану структуру в об'ємних аморфних та аморфно-кристалічних полімерах і полімерних композитах на їх основі, яка визначає можливість одночасного та незалежного від напрямку навантаження підвищення їх пружних, міцнісних та пластичних характеристик.

3. Запропоновано механізми структурних перетворень в ПД-модифікованих полімерах, які зумовлюють збереження високих значень пластичності, низької анізотропії механічних властивостей, підвищену термостабільність.

4. Показана можливість формування в умовах ПД кристалітів з підвищеним ступенем неперервності, які обумовлюють наявність в аморфно-кристалічних полімерах та полімерних композитах на їх основі низьких значень коефіцієнта лінійного термічного розширення вздовж напрямків орієнтації, порівняних з такими інварних сплавів.

5. Виявлено вклад механізмів розриву і ерозії в процес розпаду агломератів наповнювача в умовах ПД та формування провідної 3D-сітки у електропровідних дисперснонаповнених полімерних нанокompозитів. Показано, що високий тиск та знакозмінна деформація при ПД сприяють дисперсії агломератів нанонаповнювача, яка приводить до одночасного покращення механічних і електричних властивостей.

6. Продемонстровано можливість створення гібридних полімерних композитів на основі волокнистих наповнювачів та армуючих волокон, які утворюються з полімерної матриці *in situ* в процесі ПД.

7. Показана можливість в умовах ПД гомогенізації та посилення міжфазної взаємодії компонентів у випадку шаруватих композитів із термодинамічно несумісних полімерів.

8. На прикладі РКБКЕ виявлено, що комбінування ПД з радіаційною обробкою, зокрема, опроміненням електронним пучком, додатково посилює

сформовану при ПД біаксиально орієнтовану структуру завдяки утворенню сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації.

9. Показано, що ПД методами гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії реалізує яскраво виражений градієнт фізико-механічних властивостей за поперечним перерізом полімерного матеріалу. При цьому характер розташування ізоліній залежить від обраної схеми ПД. У випадку гвинтової екструзії вони являють собою концентричні кола, плоскої гвинтової екструзії – лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу. Варіювання параметрів ПД дозволяє управляти величиною досягнутого ефекту.

Практичне значення отриманих результатів. Розвинуто нові методи ПД, такі як рівноканальна багатокутова екструзія, гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія, які дозволяють створювати різні сценарії розвитку процесів самоорганізації та утворювати градієнтні, гібридні або наноструктури в об'ємних полімерних матеріалах з метою покращення їх комплексу фізичних і функціональних властивостей.

Головною рисою цих методів є здатність накопичувати в оброблюваних матеріалах значну пластичну деформацію, зберігаючи форму і розміри заготовки в незмінному вигляді, а також можливість реалізації різних маршрутів деформації з метою генерації різноманітних форм молекулярної орієнтації.

Кожен з них завдяки своїм особливостям може знайти відповідну галузь застосування, а саме:

- Рівноканальна багатокутова екструзія - метод отримання полімерних матеріалів, які характеризуються поєднанням високої міцності і пластичності; низькою анізотропією механічних і фізичних властивостей; підвищеними густиною і температурою плавлення; зниженими коефіцієнтом тертя, лінійною інтенсивністю зношення і водопоглиненням; коефіцієнтом лінійного

термічного розширення - на рівні інварних сплавів. Такі властивості деформованих рівноканальною багатокутовою екструзією полімерів можуть бути використані при створенні контактних пар у вузлах тертя, елементів різноманітних інженерних конструкцій; розширити номенклатуру виробів із спеціальними функціональними характеристиками.

- Гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія – ефективні методи управління градієнтом фізико-механічних властивостей за поперечним перерізом полімерної заготовки варіюванням температури, швидкості і величини накопиченої пластичної деформації.

Прикладом практичного застосування градієнтних полімерних матеріалів можуть бути імпланти, центральна частина яких має механічні властивості, близькі до властивостей хрящів, а зовнішня частина - до властивостей кісток; в промисловості - у вигляді монолітних валів, шестерень для безшумних механізмів, в яких центральна частина має властивості м'якої, а периферія, на якій надрізаються зубці, - твердої пластмаси; безпілотній авіації, де важлива питома вага виробу.

Комбіновані методи впливу на матеріал із застосуванням ПД розширюють можливості управління комплексом фізико-механічних властивостей полімерів. Їх реалізація сприяє формуванню у цих матеріалів підвищеного рівня деформаційно-міцнісних характеристик, який недосяжний при одностадійному процесі.

ПД також має великі потенційні можливості для створення гібридних волокнистих композитів, коли частина армуючих волокон утворюється *in situ* в процесі деформації та створює сітку фізичних зачеплень з *ready-made* органічними або неорганічними волокнами. Такі гібридні полімерні матеріали можуть мати різний комплекс фізико-механічних і функціональних властивостей в залежності від параметрів ПД, співвідношення частки *ready-made* та *in situ* сформованих волокон, кількості і вмісту компонентів.

Особистий внесок здобувача. При виконанні робіт, результати яких опубліковано у співавторстві, автор дисертації брав безпосередню участь на всіх етапах: в проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, узагальненні та інтерпретації одержаних результатів, формулюванні та доведенні наукових положень. Автору належать наукова ідея роботи, постановка мети та завдань досліджень, вибір методик та об'єктів дослідження.

Спільно з д.т.н., проф. В.О. Білошенко здійснювались планування основних етапів роботи та обговорення результатів. У виконанні експериментальних досліджень брали участь к.х.н. Г.В. Дударенко (гель-хроматографія) – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, наук.сп. Глазунова В.О. (ТЕМ) - Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О Галкіна НАН України, к.т.н. Купрєєв О.В. (трибологічні випробування) - Інститут механіки металополімерних систем ім. В.О. Білого НАН Білорусі, моделюванні – д.т.н. Бейгельзімер Я.Ю. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О Галкіна НАН України.

У роботах [5-8, 9-27] особистий внесок здобувача полягав у плануванні і проведенні експериментів по дослідженню механічних [5-7, 10, 12, 14-17, 19-27], теплофізичних [5-7, 10-13, 16-17, 19-27] та електричних [23] властивостей полімерів та полімерних композитів, фізичному моделюванні [22], обробці експериментальних даних, обговоренні результатів та підготовки статей і патентів. У роботах [5-7, 12, 16-20, 22, 23] здобувачем проведені також дослідження з використанням СЕМ та раманівської спектроскопії. Дисертант брав активну участь у написанні монографії [1] та оглядових робіт [2-4].

Апробація роботи. Результати досліджень за темою дисертації були представлені на Joint 20th AIRAPT-43rd EHPRG conference of science and technology of high pressure, Germany, Karlsruhe, 2005; International conference "Modern materials science: achievements and problems", MMS-2005, Kyiv, 2005; XV і XVI International conferences "Mechanics of composite materials" (Latvia,

Riga, 2008, 2010); VI Українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук, Київ, 2008; Всеукраїнській конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології", Київ, 2008; 14 International scientific conference on polymeric materials, Halle, Germany, 2010; 48-th EHPRG conference, Uppsala, Sweden, 2010; XII Українській конференції з високомолекулярних сполук Київ, 2010; 51 International conference "Actual strength problems", Kharkiv, 2011; 3-rd and 4-th International conference HighMatTech, Kyiv, 2011, 2013; XVII International conference "Mechanics of composite materials", Riga, Latvia, 2012; International conferences "High pressure - 2008, 2010, 2012: Fundamental and applied aspects", Sudak, Ukraine, 2012; European workshop "Polymer science at nanoscale", Iasi, Romania, 2013; International scientific-technical conference "Polymer composites and tribology", Gomel, Belarus, 2013; International conference on material science and material engineering (MSME 2014), Chicago, USA, 2014; V Науковій конференції "Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології", Київ, 2016; V Міжнародній науковій конференції "Наноструктурні матеріали", Мінськ, Білорусь, 2016; Fifth International conference on multifunctional, Hybrid and nanomaterials, Lisbon, Portugal, 2017; VI міжнародній науково-практичній конференції "Структурна релаксація у твердих тілах", Вінниця, 2018; VI міжнародній науково-практичній конференції "Нанотехнології та наноматеріали", Київ, 2018.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 34 наукових працях, з них: 1 монографії, 21 науковій статті, 1 патенті України на винахід, 7 тезах доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, основних висновків, списку використаної літератури та додатку. Робота містить 50 таблиць, 89 рисунків і 306 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів. Повний об'єм дисертації 349 сторінок.

РОЗДІЛ 1

МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПЛАСТИЧНОЮ ДЕФОРМАЦІЄЮ ПІД ТИСКОМ

Методи твердофазної екструзії можна розділити на дві групи. Перша з них включає ті, що здійснюються продавлюванням полімерної заготовки через конічну або щілинну матрицю. Друга група заснована на деформації матеріалу за схемою простого зсуву під тиском.

Екструзія з формозміною вихідної заготовки використовується для формування і структурної модифікації полімерних матеріалів різної природи шляхом досягнення у них високоорієнтованого стану. Обробка за схемою простого зсуву, зберігає вихідну форму заготовки, проте, робить істотний вплив на структуру полімерів, що дозволяє змінювати комплекс їх фізико-механічних характеристик.

1.1. Еволюція структури і властивості полімерних матеріалів, деформованих плунжерною і гідростатичною екструзією

Одним з перспективних методів формування орієнтаційного порядку в полімерних матеріалах є твердофазна екструзія. Вона полягає в продавлюванні матеріалу через відповідну матрицю, конфігурація каналу якої визначає форму і напружено-деформований стан кінцевого продукту. До переваг твердофазної екструзії насамперед слід віднести можливість переробки полімерних матеріалів, що мають різну хімічну будову і морфологію (аморфних і аморфно-кристалічних гомо- і сополімерів, полімерних сумішей, наповнених композитів, полімерних гелів); можливість зміни в широких межах параметрів технологічного процесу (температури, тиску, ступеня і швидкості витяжки, величини тертя в осередку деформації); можливість автоматизації. Одночасний вплив висо-

кого тиску і напруження зсуву забезпечує сприятливі умови для формозміни, а наявність пластифікуючого ефекту, обумовленого гідростатичним тиском, дозволяє деформувати матеріали з низьким рівнем пластичності. Формування орієнтованого структурного стану і перебудова структури в кристалічній і аморфній областях зумовлюють високу анізотропію властивостей, зокрема, деформаційно-міцностних характеристик, термічного розширення, теплопровідності, газопроникливості.

1.1.1. Аморфно-кристалічні полімери

Є ряд моделей, що описують структурний стан орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів і дозволяють пояснити більшість спостережуваних експериментальних результатів по твердофазній екструзії. Огляд зазначених моделей дан в роботах [1-3]. На рис. 1.1 схематично представлені структури, що відповідають деяким найбільш відомим моделям. У них основні ланцюги макромолекул показані лініями, при цьому розглядаються тільки кристалічні компоненти.

Згідно з уявленнями Петерліна, вже при малих ступенях витяжки ланцюги в кристалічній решітці виявляються орієнтованими в напрямку деформації. Надалі ступінь орієнтації збільшується незначно. В аморфній області організація ланцюгів істотно менш досконала, але ступінь орієнтації зростає безперервно в процесі всієї витяжки. Ключовим елементом в цій моделі є мікрофібрили, що визначають властивості орієнтованого полімеру. Останній складається з кристалічних блоків з мікрофібрил і некристалічних областей, з'єднаних витягнутими тіє молекулами (рис. 1.1, *a*). У мікрофібрилах також спостерігається аксіальне чергування кристалічних і аморфних шарів. Аксіальний модуль пружності пропорційний числу макромолекул, які несуть навантаження та проходять через аморфні області і з'єднують сусідні кристалічні блоки з мікрофібрил [4].

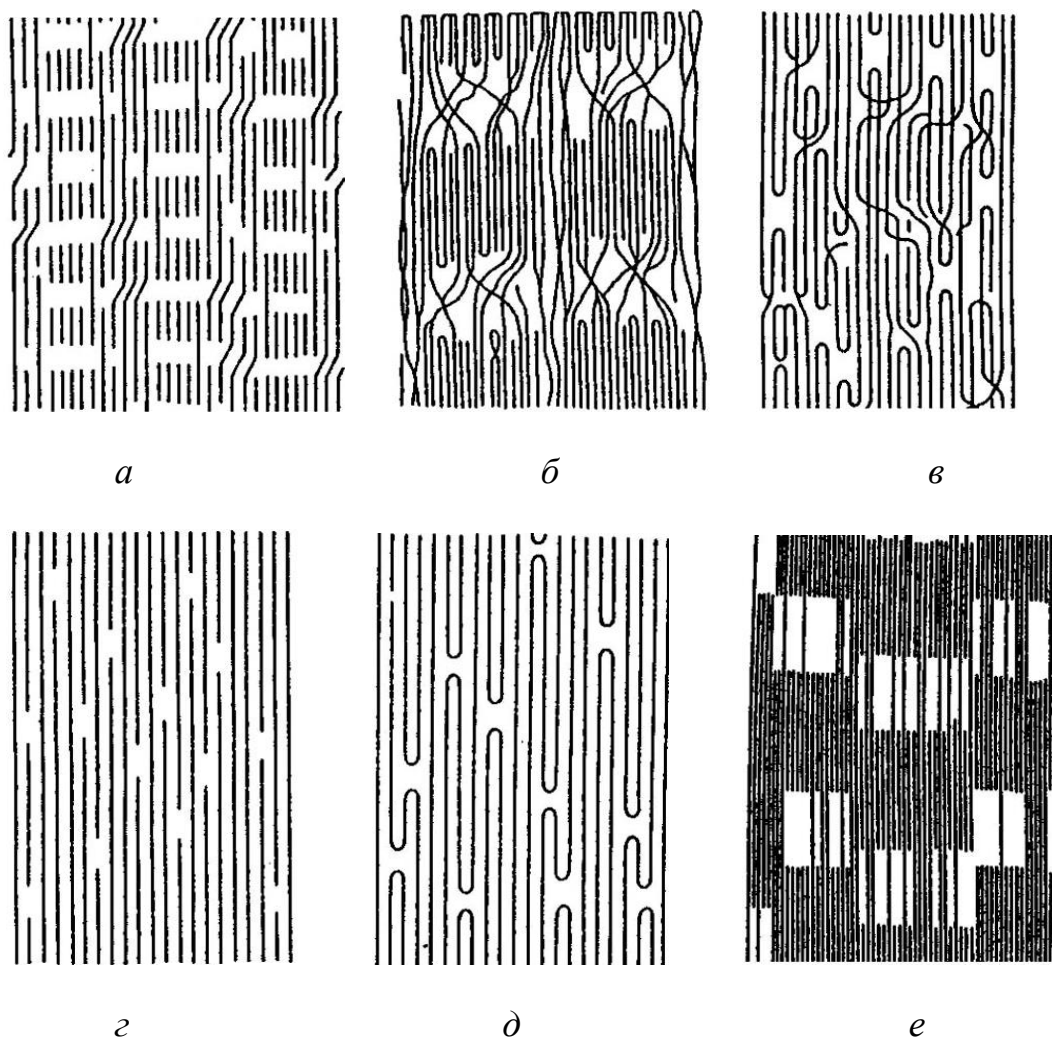


РИС. 1.1. Схеми структур орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів, які запропоновані Peterlin (а), Prevorsek (б), Fisher (в), Standinger (г), Clark (д), Ward (е).

У моделі “швейцарського сиру” (рис. 1.1, б) передбачається, що мікрофібрили вбудовані в більш міцну матрицю витягнутих ланцюгів та являють собою найбільш слабку частину структури. Властивості полімеру контролюються матрицею, що складається з сильно витягнутих ланцюжків. У матеріалі присутня також упорядкована некристалічна міжмікрофібрилярна фаза.

Мікроструктура, схематично зображена на рис. 1.1, в, складається з гомогенної кристалічної матриці, що містить високу концентрацію нерегулярно роз-

поділених дефектів. Це викликає появу періодичних флуктуацій густини вздовж осі витяжки.

Стаудінгером спільно з Портером запропонована модель безперервного кристала з досконалими одновісно орієнтованими молекулярними ланцюгами (рис. 1.1, *з*), в якій безперервна кристалічна решітка містить нерегулярно розподілені поодинокі складки ланцюгів. Відповідно до цієї моделі модуль пружності визначається не наявністю витягнутих тіє молекул, а енергією зв'язку між молекулярними ланцюгами, що утворюють безперервний кристал.

Як і модель безперервних кристалічних волокон, що містять дефекти складених ланцюгів, запропонована Кларком (рис.1.1, *д*), вона дозволяє, зокрема, пояснити можливість досягнення модулем пружності високоорієнтованих ПЕ кристалічних матів своїх теоретичних значень.

Уорд із співавторами розширили модель Петерліна, включивши в неї поняття “кристалічних містків”. Така структура складається з пачок фібрил, з'єднаних міжкристалічними містками, або з безперервного кристала, що містить знеміцненні області (рис. 1.1, *е*) [5, 6].

Як правило, для пояснення більшості фізико-механічних властивостей орієнтованих полімерів залучаються перераховані структурні моделі або їх модифікації.

Поліетилен. Перші успіхи в отриманні високоорієнтованих жорстких зразків були досягнуті дослідниками на поліетилені високої густини (ПЕВГ) з використанням капілярного реометра “Інстрон” [7]. Зокрема, авторами [8] реалізовано стан полімеру з величиною модуля пружності $E = 70$ ГПа. Таке значення модуля пружності відповідало температурі екструзії $T_e = 405$ К і величині екструзійного співвідношення $R = 40$, які виявилися оптимальними при вирішенні поставленого завдання.

Збільшення T_e , хоча і дозволяло підвищити граничне значення екструзійно-

го співвідношення, не сприяло подальшому підвищенню E через відбування при цьому релаксаційних процесів. У свою чергу, зниження T_e , обумовлюючи більш інтенсивне зростання E , позбавило змоги здійснити екструзію з необхідною величиною R через розвиток процесів руйнування. Границя міцності при розтягуванні σ_p екструдатів ПЕВГ змінюється в залежності від R і T_e симбатно з E , тобто має при однакових R тим більші значення, ніж нижче T_e .

Комплекс досліджень, виконаних в роботі [8], виявив також ряд закономірностей зміни фізичних властивостей при варіюванні T_e і R , а саме: температура плавлення T_m екструдатів збільшується з ростом R і T_e ; коефіцієнт лінійного термічного розширення (КЛТР), виміряний вздовж осі екструдата, навпаки, при цьому знижується; густина матеріалу ($T_e = 407$ К) зростає зі ступенем витяжки.

Рис. 1.2 ілюструє ступінь кристалічної орієнтації, як функцію екструзійного співвідношення [8]. При $T_e = 407$ К, починаючи з $R = 5$, вона практично не залежить від цього параметра і становить $f_c = 0,994 \pm 0,0002$. Оптимальною умовою для максимальної орієнтації некристалічної фази є $T_e = 353-373$ К, тобто температура, близька до температури α -релаксації.

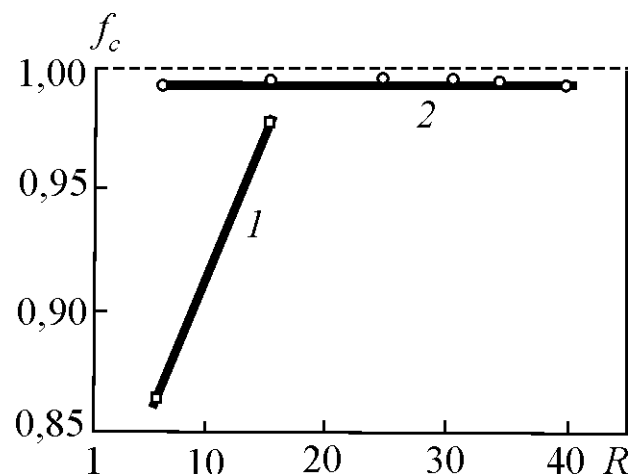


РИС. 1.2. Залежності функції кристалічної орієнтації від екструзійного співвідношення при $T_e = 353$ (1) і 407 К (2)

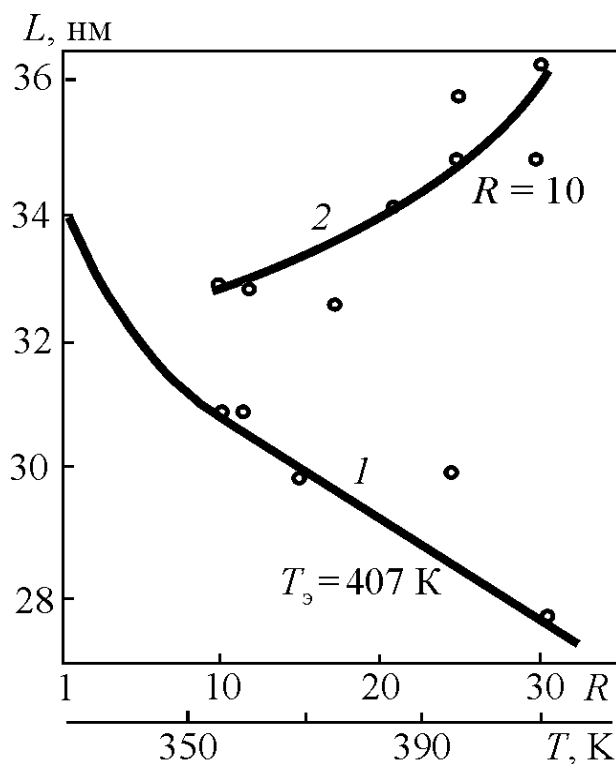


РИС. 1.3. Залежності величини великого періоду від екструзійного співвідношення (1) і температури екструзії (2)

Величина великого періоду L знижується з ростом R і зменшенням T_e (рис. 1.3). Зміст кристалічної фази підвищується при збільшенні R і T_e . Картини ШКРР і МКРР зразків, екструдованих при 393 К, показують наявність фібрилярної структури з орієнтацією осей молекул в кристалітах вздовж осі екструзії.

Для зразків з $R = 4,8$ і $7,5$, крім інтенсивних меридіональних рефлексів, вдається спостерігати слабкі чотирьохточкові рефлекси, які свідчать про наявність деформованих кристалітів в фібрилах. З ростом екструзійного співвідношення зменшуються розміри кристалітів поперек осі фібрил, одночасно збільшуються загальна масова ступінь кристалічності зразків, розмір кристалітів вздовж осі фібрил, ступінь орієнтації кристалітів (починаючи з $R = 16$, вона досягає максимально

можливих значень), густина зразків.

Об'ємна і масова фібрилярні ступені кристалічності не залежать від величини екструзійного співвідношення в обраному інтервалі R . Відношення загального масового до масового фібрилярного ступеня кристалічності збільшується з ростом R і при $R = 25$ досягає одиниці.

У свою чергу, масова частка внутрішньофібрилярних аморфних прошарків при цьому зростає, а частка міжфібрилярних аморфних прошарків зменшується і у екструдатів з $R \geq 14,7$ ($T_e = 393$ К) вони практично відсутні.

Встановлені факти дозволили припустити наступний механізм структурних змін в ПЕВГ. При малих значеннях R полімер має типову фібрилярну структуру зі злегка деформованими кристалітами K , внутрішньофібрилярними A_ϕ і міжфібрилярними A_m аморфними прошарками (рис. 1.4, а).

Збільшення ступеня витяжки призводить до стоншення кристалітів у поперечному перерізі (зменшення D_{200} і D_{020}), їх зміщення один відносно одного в напрямку осі екструзії (удаване збільшення D_{002} і L), кристалізації і зменшення частки міжфібрилярних аморфних прошарків за рахунок зсувних напружень, часткового втягування їх всередину фібрил (рис. 1.4, б).

З подальшим зростанням R міжфібрилярні аморфні прошарки зникають, виникає структура з поперечних до осі екструзії шарів, причому в аморфних шарах утворюється деяка частка щільних міжкристалічних тяжів (рис. 1.4, в).

На користь останнього припущення свідчать такі експериментальні факти. Різке зменшення відносної інтенсивності великого періоду для зразків з $R = 16$ і 25 вказує на збільшення середньої густини внутрішньофібрилярних аморфних прошарків.

На думку авторів [9], воно ж може бути пов'язане з виділенням надвеликих (понад 100 нм) періодів, що не реєструються апаратурою і обумовлених зростом частки дуже протяжних уздовж осі екструзії кристалічних утворень. З цим

узгоджується результат розрахунку ступеня кристалічності зразків за їх макроскопічною густиною, яка на 8-20% перевищує рентгенівську ступінь кристалічності.

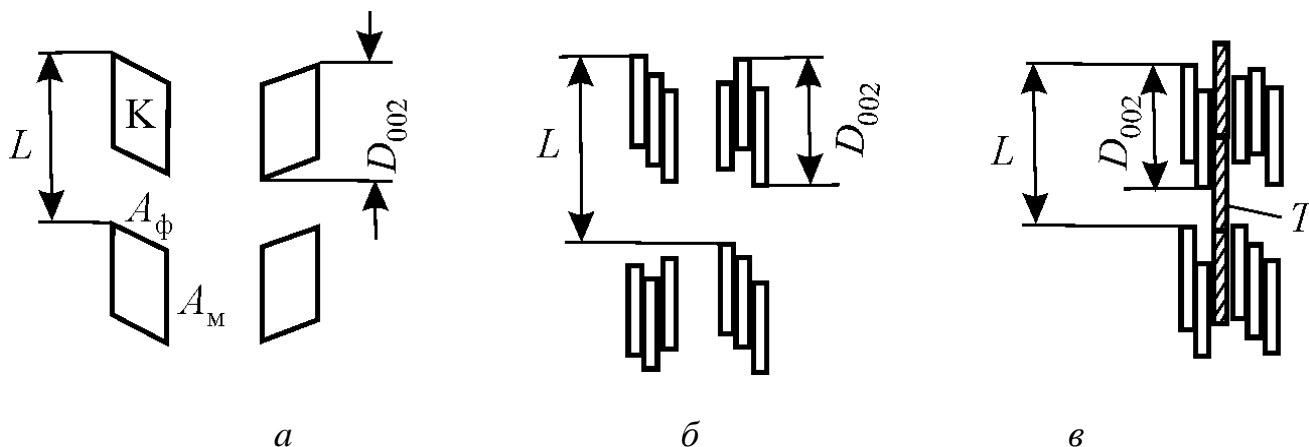


РИС. 1.4. Схема еволюції фібрилярної структури ПЕВГ при збільшенні екструзійного співвідношення. $R_a > R_{\sigma} > R_v$.

Одночасно з описаною структурною перебудовою в екструдованому ПЕВГ відбувається заліковування дефектів, присутніх у вихідній заготовці (пор, раковин, тріщин), про що свідчать відсутність дифузійного розсіювання в центрі рентгенограм і виняткова прозорість екструдатів [10, 11]. Ліквідація граничних областей, що викликають розсіювання світла, пов'язана з дією гідростатичного тиску.

Збільшення модуля пружності від 2 до 16 ГПа, що спостерігається в інтервалі досліджених деформацій [9, 12], відповідає схемам, представленим на рис. 1.4. Спочатку воно визначається зростанням ступеня орієнтації структурних елементів і ступеня кристалічності зразків в цілому, а при досягненні досить великих значень R - рівномірним розподілом механічного навантаження на всі

фібрили випробовуваних зразків і все зростаючою роллю збільшуючого числа міжкристалічних тяжів.

Поряд з величиною екструзійного співвідношення істотний вплив на властивості ПЕВГ мають такі технологічні параметри, як температура екструзії і кут формуючої матриці α [10, 12]. Збільшення α від 10 до 60° викликає монотонне зниження модуля пружності E в 1,2 рази, причому в області великих кутів цей вплив слабшає [10]. Такий результат є певною мірою передбачуваним, так як при невеликих значеннях α спостерігається більш рівномірний розподіл деформацій по перерізу екструдатів [11].

Формування при твердофазній екструзії орієнтованої структури призводить до яскраво вираженої анізотропії властивостей, виміряних в різних напрямках по відношенню до осі екструдата. Характерними прикладами цього ефекту є поведінка теплопровідності і термічного розширення ЛПЕ [13].

У недеформованому полімері значення K^{\parallel} і K^{\perp} збігаються. З ростом величини екструзійного співвідношення R_u (співвідношення площ перетину заготовки і екструдата) спостерігається інтенсивне збільшення теплопровідності в напрямку, паралельному (K^{\parallel}) до напрямку екструзії і незначне зниження теплопровідності в напрямку, перпендикулярному (K^{\perp}) до напрямку екструзії, головним чином в області малих витяжок. В результаті, при великих значеннях істинного екструзійного співвідношення K^{\parallel} перевищує K^{\perp} більш, ніж на порядок.

Оскільки теплопровідність визначається швидкістю фононів, яка, в свою чергу, збільшується з ростом модуля Юнга і середньої довжини пробігу, звідси зрозумілі причини збільшення K^{\parallel} і слабкої зміни K^{\perp} з підвищенням R_u .

Аналогічна закономірність встановлена і для коефіцієнта лінійного термічного розширення [14], а саме, значна зміна величини α^{\parallel} у порівнянні зі слабою зміною значення α^{\perp} з ростом R_u . Разом з тим, на відміну від K^{\parallel} , коефіцієнт термічного розширення, виміряний вздовж осі екструдата, зменшується в основ-

ному в інтервалі $R_u \leq 5$. При $R_u = 10-20$ він є практично незмінний і має від'ємне значення.

Наявність негативної величини α'' у екструдатів ЛПЕ з великими значеннями R_u пов'язується з дією двох структурних компонент [15]. Перша з них відповідає за жорсткість полімеру і включає різні елементи кристалічної будови. Друга являє собою великомасштабну розтягнуту молекулярну сітку, яка створює значні внутрішні напруження.

При низьких температурах компоненти є врівноваженими. Зі збільшенням температури перша компонента втрачає жорсткість і починає переважати дія стискаючої сили, яка зумовлена другою компонентою.

Особливий інтерес представляють дані досліджень, присвячених вивченню впливу молекулярних параметрів, а саме, впливу молекулярної маси (ММ) на поведінку ПЕ при твердофазній екструзії і його властивості.

Встановлено [13, 16], що при поздовжній деформації у екструдатів ЛПЕ з надвисокою ММ значення E при зміні R_u від 1 до 5 практично не підвищується, в той час, як у низькомолекулярного ЛПЕ воно зростає в кілька разів. При цьому максимально досяжні величини R_u і E також визначаються ММ полімеру.

Відомо, що у ЛПЕ існує особлива термодинамічно стійка високобарична фаза, в якій макромолекули прагнуть прийняти випрямлені конформації. При охолодженні з такого стану полімер трансформується в матеріал, що складається з так званих кристалітів з випрямленими ланцюгами (КВЛ) [7]. Гідроекструзія цього полімеру дозволяє сформувати комплекс властивостей, відмінний від створюваного при орієнтації ПЕ, який був отриманий кристалізацією розплаву при атмосферному тиску. Структура з КВЛ, в порівнянні зі звичайною, сприяє досягненню одних і тих же значень осьового модуля пружності при набагато менших величинах R .

В роботі [17] встановлено, що властивості екструдатів в значній мірі зале-

жать від температурно-баричних умов обробки полімерних заготовок. Наприклад, екструдовані зразки ПЕ, отриманого кристалізацією під тиском, демонструють більш низькі значення модуля пружності E_u , виміряного методом трьохточкового вигину, у порівнянні зі зразками, у яких екструзії передувала відпал під тиском. При цьому температура відпалу (507 К) відповідала високобаричній гексагональній фазі. Показано також, що існує оптимальний час відпалу під тиском для створення у екструдатів максимальних значень модуля пружності.

Електронікроскопічні дослідження структури зразків ПЕ [18] свідчать про те, що характер змін, викликаних відпалом під високим тиском, визначається ММ полімеру і умовами відпалу. Процес відпалу сприяє отриманню матеріалу з високим ступенем кристалічності і великою товщиною ламелей. Якщо при цьому вдається зберегти цілісність молекулярної сітки і необхідну щільність макромолекулярних зачеплень, досягається висока ефективність подальшого екструзійного процесу. Це означає, що висока ступінь орієнтації реалізується при порівняно низьких витяжках ($R \approx 10$ в той час, як для полімеру, закристалізованого при атмосферному тиску, $R \approx 30$).

Згідно з даними робіт [18, 19] в разі ПЕ з великою ММ необхідна ступінь потовщення ламелей без зниження цілісності молекулярної сітки може бути отримана відпалом в гексагональній фазі.

Для низької ММ кращі кінцеві результати (максимальні значення модуля в екструдованому полімері) виходять шляхом відпалу в перехідній області між орторомбічною і гексагональною фазами. Іншими словами, для досягнення оптимального результату потрібен баланс між збільшенням розміру кристалітів і цілісністю молекулярної сітки. В якості критичного параметра може бути взято відношення розміру ламелі L до середньої довжини молекулярного ланцюга M_N . Згідно [2], оптимальна величина цього параметра становить приблизно 0,5.

Для поліетилену низької густини (ПЕНГ) спостерігаються зміни структури і

властивостей, в цілому аналогічні встановленим для ПЕВГ [20, 21]. У порівнянні з ПЕВГ орієнтований гідроекструзією ПЕНГ має меншу ступінь кристалічності і більш дрібнокристалічну структуру.

У випадку гідроекструзії ПЕНГ з ростом R від 3,51 до 5,64 збільшується в 1,8-1,9 рази границя плинності σ_n і в 1,2 рази зменшується величина ε_p [22]. Одночасно простежується тенденція у збільшенні γ з підвищенням R і температури процесу. Ця обставина, як і збільшення прозорості матеріалу, пояснюється заліковуванням дефектів при деформації в умовах високих гідростатичних тисків.

Поліпропілен. Є порівняно невелика кількість робіт, в яких досліджувалися особливості процесу твердофазної екструзії поліпропілену (ПП), структура і властивості екструдатів, зокрема [23, 24–31]. З ростом ступеня деформації e в разі плунжерної екструзії ПП підвищуються значення модулів пружності E при стисненні і розтягуванні, границі міцності σ_p , ударної в'язкості a .

При $e = 0,64$ опір удару зразків з надрізом зростає настільки, що їх не вдається зруйнувати. Умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$ ПП, екструдованого з невеликим ступенем деформації, нижче, ніж у вихідного полімеру. Однак, з підвищенням e його значення, як і інших механічних властивостей, зростає.

Слід зазначити, що максимальне значення E , досягнуте для гідроекструдованого ПП, становить 17 ГПа [25], тобто воно істотно нижче, ніж у ПЕВГ.

Полі (4-метил-пентен-1). Полі (4-метил-пентен-1) (ПМП), на противагу іншим аморфно-кристалічним полімерам, має кристалічну фазу, густина якої нижче, ніж аморфна ($\gamma_c = 0,830$ г/см³, $\gamma_a = 0,838$ г/см³) [32]. Він легко піддається твердофазній витяжці, дозволяючи досягати високого ступеня молекулярної орієнтації [33]. При цьому максимальні значення модуля пружності і руйнівного напруження склали відповідно 3,6 ГПа і 270 МПа. У порівнянні з вихідним ізотропним ПМП E збільшився в 3,6, а σ_p - в 13 разів.

З ростом λ_e відзначено збільшення площі піка плавлення на кривих ДСК, що

свідчить про підвищення ступеня кристалічності полімеру. З даних рентгеноструктурного аналізу і інфрачервоної спектроскопії випливає, що орієнтація і кристалічної, і аморфної фаз інтенсивно збільшується при $\lambda_e < 10$. В області високих значень λ_e відбувається її насичення.

Поліоксиметилен. Поведінка поліоксиметилена (ПОМ) після твердофазної екструзії виявляє закономірності, подібні встановленим для поліолефінів: з ростом R збільшуються ступінь кристалічності, границя міцності і модуль пружності при розтягуванні [26, 34]. Останній може досягати більше 20 ГПа [13, 35].

Екструдований ПОМ в порівнянні з багатьма іншими полімерами проявляє велику стійкість до повзучості, що пояснюється відсутністю у нього помітних релаксаційних процесів, аж до досягнення температур склування T_c [13]. Як і в випадку ПЕ, для ПОМ більш високі значення екструзійного співвідношення досягаються при меншій молекулярній масі полімеру [13].

Поліетилентерефталат. Поліетилентерефталат (ПЕТФ), в залежності від способу отримання, може мати як аморфну, так і аморфно-кристалічну структуру. У неорієнтованому стані частково-кристалічний ПЕТФ не застосовується, так як цей матеріал крихкий і непрозорий. У той же час ізотропний частково-кристалічний ПЕТФ важко деформувати, оскільки руйнування відбувається вже на ранній стадії процесу. Щоб уникнути цього, використовується твердофазна соекструзія [36].

Авторами роботи [36] показано, що на відміну від традиційного характеру залежності $K(R)$, коли з ростом екструзійного співвідношення відбувається підвищення ступеня кристалічності, для зразків ПЕТФ, що мають в вихідному стані $K = 50\%$, встановлено різке зниження величини K . При $K = 33\%$ відзначалася немонотонна зміна цього параметра. Лише при $T_e \geq 383$ К залежність $K(R)$ набувала вигляду, аналогічного зазвичай спостерігаємому. Незважаючи на зазначену поведінку K , залежності модуля Юнга, границі плинності і руйнівного на-

пруження від ступеня витяжки виглядають звичайним чином: зі збільшенням R перераховані характеристики також збільшуються.

Ці обставини дозволяють вважати, що зміна ступеня кристалічності при твердофазній екструзії ПЕТФ не є основним фактором, що визначає його механічні властивості. Безсумнівно, що підвищення деформаційно-міцностних характеристик пов'язано перш за все з молекулярною орієнтацією.

T_{nl} екструдованого ПЕТФ збільшується з підвищенням R і слабо залежить від T_e . Наявність найбільш вузького піку плавлення на кривій ДСК при $R = 4,4$ авторами пов'язується зі збільшенням досконалості кристалітів при значному ступені витяжки.

Поліаміди. Твердофазна екструзія поліамідів (ПА) вивчалася в ряді робіт, наприклад [37-44]. В цілому для цих полімерів спостерігаються ті ж закономірності, що й для поліолефінів.

Труднощі, пов'язані з твердофазною переробкою ПА-6 і ПА-11, успішно можуть бути подолані за умови їх попередньої пластифікації безводним аміаком [37]. Така процедура дозволила здійснити твердофазну екструзію плівок ПА-6 і ПА-11 в інтервалі температур 238 - 368 К з величиною $\lambda_e = 12$. Для порівняння, в разі неластифікованих полімерів при $T_e = 368-373$ К вдалося реалізувати лише $\lambda_e < 3$.

Екструдати пластифікованого матеріалу прозорі, величина загального подвійного променезаломлення складає $8,25 \cdot 10^{-2}$ і $5,8 \cdot 10^{-2}$ для ПА-6 і ПА-11, відповідно. При $\lambda_e = 12$ по відношенню до недеформованого ПА вміст кристалічної фази збільшується від 23,5 до 53% (ПА-6) і від 25,7 до 40% (ПА-11), T_{nl} - від 492 до 496 К (ПА 6) і від 456 до 458,2 К (ПА-11). Модулі пружності екструдованих з $\lambda_e = 12$ полімерів становлять 13 і 4 ГПа.

Величина великого періоду, розрахована за даними МКРР, зростає зі збільшенням T_e (при фіксованій λ_e) і не залежить від типу кристалічної фази. При T_e

= 453 К і $\lambda_e = 4,9$ осі кристалічних волокон в ПА-6, що має α -форму, орієнтовані як паралельно, так і перпендикулярно до напрямку екструзії. У той же час для γ -форми спостерігається переважна орієнтація волокон вздовж напрямку витяжки.

Політетрафторетилен. Модуль пружності і границя міцності при розтягуванні екструдатів політетрафторетилену (ПТФЕ) в напрямку витяжки, в порівнянні з вихідними зразками, підвищуються в 1,2-3,5 рази [45–48]. При розтягуванні в поперечному напрямку і жорсткість, і руйнівне напруження також зростають. Величина приросту E і σ_p тим більше, чим вище значення R . При багаторазовому знакозмінному вигині екструдати не руйнуються, у них практично відсутня хладотекучість [45].

Полівінілфторид і його сополімери. Полівінілфторид (ПВХ) має чотири кристалічні форми (α , β , γ , δ), що переходять одна в одну при певних зовнішніх впливах. Найбільш часто зустрічаються α - і β -форми. β -кристали демонструють найбільшу спонтанну поляризацію і мають високий рівень п'єзоелектричних властивостей, що обумовлює значний практичний інтерес до цієї модифікації ПВХ.

Твердофазна екструзія в варіанті соекструзії створює високоорієнтовані плівки з β -кристалами [49, 50]. Наявність високоорієнтованої фібрилярної структури і великий вміст кристалічної складової обумовлюють формування у екструдованих плівок ПВХ чудових фероелектричних і п'єзоелектричних властивостей: вузької прямокутної петлі гистерезиса на залежності електричної індукції від напруженості електричного поля, високих значень коефіцієнта електромеханічного зв'язку і залишкової поляризації.

Прямокутність петлі гистерезиса стає виразніше з ростом λ_e , а перемикання диполів відбувається в більш вузькому інтервалі пруженості електричного поля. Залишкова поляризація P_r збільшується з підвищенням λ_e і при $\lambda_e = 9$ дося-

гає величини $P_r = 100$ мкл/м², близькою до теоретичного значенням монокристалічного β -ПВХ (126 мкл/м²).

Певний позитивний ефект від застосування твердофазної екструзії встановлений і для сополімерів ПВХ [51, 52]. Екструдати вінілфторид/вінілтрифторида, одержувані видавлюванням в інтервалі $T_k < T_e < T_{пл}$ (T_k - температура Кюрі), є прозорими і мають більш високий ступінь кристалічності і температуру плавлення, проте меншу температуру Кюрі в порівнянні з пресованими матеріалами.

Біодеградувальні полімери. Відкриття і подальша розробка полімерів, що природньо розкладаються, надали великі можливості в отриманні нових екологічно безпечних продуктів, починаючи від волокон і плівок і закінчуючи масивними пресованими виробами. Наприклад, полілактид є придатним для виготовлення внутрішньокісткових фіксаторів, тому до рівня його механічних властивостей пред'являються підвищені вимоги.

Модуль пружності і руйнівне напруження екструдованого частково-кристалічного полі(L-лактид)а при випробуваннях на чотирьохточковий вигин показують більш високі значення в порівнянні з неорієнтованим полімером. Міцність при зсуві збільшується в п'ять разів. Ступінь кристалічності змінюється від 45 до 72%, температура плавлення підвищується з 452 до 458 К. Наведені дані відповідають $T_e = 438$ К.

Твердофазна екструзія полі(L-лактид)а веде до утворення високоорієнтованої фібрилярної структури. Ступінь фібрилізації зростає з ростом величини екструзійного співвідношення. Поверхня руйнування екструдатів ($T_e = 418$ К, $R = 5,2$) має щіткоподібний вид з великою кількістю фібрил, зруйнованих в різних площинах, в той час як поверхня руйнування екструдованого з розплаву полімеру відповідає пластичному характеру руйнування, що спостерігається для сферолітів зі складчастими ланцюжками [53].

Двостадійна витяжка

Двостадійна витяжка - ефективний спосіб отримання надвисокомодульних плівок і волокон. Максимальні значення E і σ_p , які досягаються в результаті такої обробки, порівнянні або перевищують такі полімерів, що конструюються з жорстких ланцюжків і демонструють жидкокристалічну поведінку, наприклад, кевлара або вектрана [54].

Порівняння можливостей твердофазної орієнтаційної витяжки, здійснюваної соекструзією, розтягуванням і комбінацією цих методів, виконане на прикладі НВМПЕ, показало, що останній з цих способів кращий, якщо кінцевою метою є отримання надвисокомодульних виробів [55].

Незалежно від ступеня екструзійної витяжки та температури деформації розтягуванням (≤ 403 К) метод двухстадійної твердофазної орієнтаційної витяжки забезпечує найбільші значення E . Близька до граничної величина модуля пружності досягається вже при сумарному ступеню витяжки $\lambda = 150$ і становить близько 200 ГПа. З подальшим збільшенням λ аж до 250 величина модуля пружності наближається до постійного значення, а саме, 210 - 220 МПа.

Одночасно з ростом модуля по мірі збільшення λ відзначається і підвищення границі міцності. При двухстадійній витяжці з $\lambda = 250$ він досягає 4 ГПа, виявляючи аналогічну з E тенденцію до виходу на плато залежності $\sigma_p(\lambda)$ [55].

Отже, соекструзія, навіть здійснювана з досить низьким значенням ступеня витяжки, формує такий структурний стан, який згодом (при реалізації другої стадії процесу) надає НВМПЕ максимальну жорсткість і міцність.

НВМПЕ - один з найбільш досліджених полімерів як об'єкт для формування надвисокоорієнтованого стану. Перевага, що віддається цьому матеріалу, пов'язана з його високою молекулярною масою, що забезпечує присутність мінімальної кількості кінців макромолекулярних ланцюжків у витягнутому продукті. Істотний вплив ММ на механічні властивості орієнтованого полімеру демон-

струють результати, наведені в роботах [33, 54]. У разі НВМПЕ збільшення ММ від $2 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^6$ сприяє зростанню граничного значення E з 80 ГПа до 220 ГПа, а σ_p з 1 ГПа до 5,5 ГПа при інших однакових умовах супервтяжки.

Ефективність втяжки НВМПЕ в значній мірі залежить не тільки від його молекулярної маси, а й від особливостей вихідного порошку. Наприклад, для реакторного порошку з ММ $\approx 2 \cdot 10^6$ гранична втяжка склала $\lambda \approx 77$, а максимальне значення $E = 10^7$ ГПа [56]. Ця величина набагато вища, ніж модуль пружності екструдованої плівки (10 ГПа), але поступається тій, що досягається при використанні монокристалічних матів з ММ $\approx 2 \cdot 10^6$.

Зазначена відмінність, на думку авторів, викликана відмінностями в структурі порошків і силі зчеплення між частинками реакторного порошку і монокристалічними агрегатами НВМПЕ. Ультрависокі значення модуля у витягнутих плівок з монокристалічних матів обумовлені формуванням у них при великих λ практично досконалої орієнтації макромолекул.

Табл. 1.1 дозволяє оцінити ступінь досконалості структури зразків НВМПЕ, підданих двухстадійній втяжці ($\lambda = 250$) з використанням заготовок з монокристалічних матів. Видно, що значення густини γ , ступеня кристалічності K , теплоти плавлення $\Delta H_{пл}$, функції орієнтації ланцюгів в кристалітах f_c дуже близькі до характеристик досконалого кристалу.

Слід зазначити, що здатність до втяжки, результуюча структура і властивості витягнутих плівок, отриманих з монокристалічних матів, в свою чергу, залежать від технології отримання останніх. Мати, сформовані з менш концентрованих розчинів (0,05 мас.%), показують кращу здатність до подальшої втяжки, ніж при використанні більш концентрованих розчинів (0,2 мас.%) [1]. Цей факт, мабуть, обумовлений зменшенням в останньому випадку когерентності в упаковці ламелей.

Структурні параметри НВМПЕ

Параметр	Після двохстадійної витяжки	Досконалий кристал
γ , г/см ³	0,986 – 0,990	1,00
K , %	93 – 97	100
ΔH_{nl}	64 – 67	69
f_c	~1	1

Дані по двохстадійній витяжці НВМПЕ, наведені в роботах [54 - 56], відповідають випадку, коли деформація розтягуванням здійснювалася при $T < T_{пл}$. Авторами [57] вивчено процес, при якому на другій стадії підтримувалася $T > T_{пл}$. При цьому частина спочатку орторомбічної кристалічної фази трансформується в гексагональну кристалічну, а також в аморфну фазу.

Ступінь орієнтації молекулярних ланцюжків, щодо направлення витяжки в гексагональній фазі нижче, ніж в орторомбічній, а співіснування трьох фаз при підвищених температурах обумовлює негомогенний розподіл напружень всередині розтягуємого зразка.

Відсутність в [57] результатів механічних випробувань не дозволяє оцінити ефективність дослідженого процесу в порівнянні з традиційним, з витяжкою на другій стадії при $T < T_{nl}$. Проте, встановлені закономірності еволюції структури НВМПЕ не дають підстав очікувати від нього досягнення більш високих значень E і σ_p . На користь цього висновку свідчить і той факт, що гранична ступінь витяжки при $T > T_{nl}$ нижче, ніж при $T < T_{nl}$.

Максимальні значення модуля пружності і границі міцності кристалічних матів ПП, вирощених з розчину і підданих двухстадійній витяжці з розтягуванням при $T < T_{пл}$, набагато нижче, ніж у НВМПЕ, і складають відповідно близько 35 ГПа і 2,2 ГПа [1, 54]. Вплив ММ на ці параметри не такий істотний, як у випадку НВМПЕ, однак, спостерігається та ж закономірність: зі зростанням ММ полімеру найвищі значення E і σ_p збільшуються. Ступінь кристалічності витягнутого ПП не перевищує 85%, що нижче в порівнянні з K НВМПЕ (табл. 1.1).

Застосування такої ж технології двухстадійної витяжки до вирощених з розчину кристалів полівінілового спирту (ПВС) дозволило авторам [2, 58] отримати $E = 50$ ГПа і $\sigma_p = 1,3$ ГПа при $\lambda = 20$. Максимальна ступінь витяжки ПВС, як і ПП, не настільки чутлива до величини ММ.

Відомі три варіанти двухстадійної витяжки порошкової заготовки з ПТФЕ, що включають процес соекструзії. Кожен з них передбачає використання на першій стадії компактування порошку при $T < T_{пл}$ і подальшої соекструзії такої плівки в аналогічних умовах. Відмінності стосуються другої стадії даної технології. Вона здійснювалася шляхом одновісної витяжки проекструдованої плівки при $T < T_{пл}$ [59], витяжкою плівки при $T > T_{пл}$ [60, 61] і, нарешті, повторної соекструзії, але вже при $T > T_{пл}$ [62].

Реакторний порошок ПТФЕ, скомпактований при температурі нижче температури плавлення, може бути легко соекструдований з витяжками аж до $\lambda_e = 20$ при температурі, близькій до $T_{пл}$ [59]. У свою чергу, екструдати ПТФЕ показують найвищу здатність до витяжки (друга стадія) при $T = 318 - 373$ К, тобто набагато нижче $T_{пл}$. Така поведінка відрізняє ПТФЕ від інших аморфно-кристалічних полімерів і пов'язана з існуванням зворотних фазових переходів поблизу кімнатної температури (292 і 303 К).

В роботі [59] в якості стартових зразків взяті екструдати ПТФЕ, що мають $MM = 5 \cdot 10^6$, отримані при 598 К з $\lambda_e = 6, 12$ і 20. Реалізація великих значень λ_e

(40 – 60), в принципі, може стати реальністю, проте, через сильне зчеплення між порошковою плівкою і розщепленою полімерною заготовкою їх поділ після соекструзії стає дуже важким завданням.

Показано, що ефективність витяжки на другій стадії дещо збільшується зі зростанням температури деформації T_D , тому в експериментах [59] $T_D = 373$ К. Структурні дослідження дозволили встановити, що функція орієнтації кристалічної фази f_c зростає зі збільшенням λ на другій стадії, причому її максимальні значення відповідають максимальному ступеню екструзійної витяжки ($\lambda_e = 20$). Соекструзія викликає зростання кристалітів в обох напрямках, а подальша витяжка, збільшуючи їх розмір уздовж осі, одночасно зменшує поперечний переріз.

Ступінь кристалічності, розрахована за густиною зразків, у вихідного порошку найбільша (93%) і знижується при пресуванні ($K = 87\%$), що може бути обумовлено частковим плавленням дрібних і недосконалих кристалітів [59]. Соекструзія і подальша витяжка одноосьовим розтягуванням також зменшують K , хоча і незначно.

Властивості кінцевого продукту, виміряні при розтягуванні, нечутливі до T_D в інтервалі її оптимальних значень (318 - 373 К). Чітко простежується зростання E і σ_p по мірі підвищення λ_e і λ , а також те, що зі збільшенням λ_e від 6 до 20 має місце більш інтенсивне збільшення жорсткості і міцності.

Відносне подовження при руйнуванні монотонно зменшується від $\varepsilon_p \approx 175\%$ при $\lambda_e = 6$ до 40% при $\lambda_e = 20$ і далі до 5 – 10% при $\lambda \geq 40$ [59]. При цьому матеріал, соекстурований з максимальним ступенем витяжки, виявляє найбільшу пластичність після реалізації другої стадії процесу.

Електронно-мікроскопічні дослідження зразків ПТФЕ показали, що при $\lambda_e = 6$ екструдати мають фібрилярну структуру, переважно орієнтовану вздовж напрямку витяжки. Подальша витяжка викликає помітне розщеплення цих воло-

кон і появу подовжених пор, розташованих уздовж вісі волокон. Їх щільність найменша при максимальній λ_e . Вважається [59], що ця обставина пов'язана з кращою адгезією між частинками ПТФЕ, створюваної деформацією під високим тиском при соекструзії з великим значенням λ_e .

Спроба витяжки екструдатів ПТФЕ при $T > T_{пл}$ [59] виявилася невдалою, так як вони руйнувалися через плавлення і одночасну дію сил усадки. Щоб уникнути цього, автори [60] використовували так звану пін-витяжку, при якій нагріванню піддається не вся плівка, а тільки її невелика ділянка за рахунок контакту з нагрітою поверхнею металевого циліндра. В процесі розтягування послідовно нагрівається нова частина екструдата, в той час як решта знаходиться при $T < T_{пл}$. Цим забезпечується можливість досягнення значних λ .

Друга стадія здійснювалася при $T = 613 - 623$ К, що на 5 - 15 К перевищувала статичну $T_{пл}$. Соекструзія виконувалася при 598 К з $\lambda_e = 6$. На відміну від процесу, що реалізується за $T < T_{пл}$, E змінюється немонотонним чином, виявляючи найбільшу інтенсивність росту в інтервалі $\lambda = 40 - 60$.

Разом з тим, при малих ступенях витяжки, соекструзія більш ефективно впливає на його величину, ніж пін-витяжка. Останнє, ймовірно, пов'язано з релаксацією орієнтованих молекулярних ланцюжків при нагріванні екструдатів вище статичної $T_{пл}$. Уповільнення зростання модуля при $\lambda > 80$ може бути обумовлено ковзанням орієнтованих ланцюжків. Найбільша величина E перевищує таку, досягнуту витяжкою екструдатів при $T < T_{пл}$.

Границя міцності плівок після пін-витяжки також вище, ніж σ_p у зразків, що розтягуються при $T < T_{пл}$, і досягає максимуму, який дорівнює $1,2 \pm 0,2$ МПа при $\lambda = 140$ [60]. Такі супервитягнуті плівки демонструють екстремально високу впорядкованість молекулярних ланцюгів, на що вказує ступінь молекулярно-кристалічної орієнтації, яка характеризується функцією $f_c = 0,997$, близької за своїм значенням до одиниці, тобто до досконалої орієнтації.

Порівнюючи холодну витяжку ($T < T_{пл}$) і пін-витяжку, слід зазначити, що в першому випадку процес відбувається шляхом рівномірної деформації в полі розтягуючих напружень. Для нього ефективність тим вище, чим більше значення λ_e , оскільки ключовими моментами при передачі розтягуючого зусилля всередині екструдата є міжфазна адгезія і зв'язок між орієнтованими волокнами.

Навпаки, при пін-витяжці деформація здійснюється за рахунок шейкоутворення, тому кінцеві властивості зразків визначаються головним чином величиною λ на другій стадії, а не λ_e . Через розм'якшення екструдата міжфазна адгезія і зв'язок між орієнтованими волокнами не мають істотного значення.

Третій варіант двухстадійної витяжки порошкової заготовки ПТФЕ [62] включає операції компактування, соекструзії при $T < T_{пл}$ і повторної соекструзії при $T_e = 613 \text{ K} > T_{пл}$. В роботі [62] досліджені і інші температурні режими соекструзії на другій стадії процесу, а саме, $T_e = 398, 473, 523, 598 \text{ K}$, що нижче температури плавлення ПТФЕ. Так як кращий результат отримано для $T_e = 613 \text{ K}$, він і становить найбільший інтерес.

Встановлено, що ступінь орієнтації молекулярних ланцюжків визначає сумарний ступінь екструзійної витяжки Λ . Її найбільша величина - 360. При $\Lambda = 360$ функція орієнтації ланцюгів в кристалах $= 0,998$ і перевищує ті значення, що досягнуті при використанні холодної витяжки та пін-витяжки. Ступінь кристалічності в разі $\Lambda = 360$ можна порівняти з K вихідного порошку (93%). Модуль пружності при $\Lambda = 360$ становить $115 \pm 5 \text{ ГПа}$, а межа міцності - $0,48 \pm 0,3 \text{ ГПа}$.

Максимальна міцність ПТФЕ, отримана в роботі [62], трохи вища за ту, що досягнута після твердофазної соекструзії з подальшою холодною витяжкою [59], але значно поступається σ_p після пін-витяжки [60].

Проте, величина модуля пружності - найбільша серед трьох порівнюваних

варіантів двухстадійної витяжки. Ці факти говорять про наступне. Висока досконалість структури з точки зору орієнтації молекулярних ланцюгів і ступеня кристалічності є критичною для формування високомодульних полімерів. Причина щодо низької міцності - недолік міжкристалітної зв'язності уздовж осі волокон, яка впливає з характерної структури вихідного порошку ПТФЕ, що не має складчастих ланцюжків і макромолекулярних зачеплень.

Другою причиною низької міцності, на думку авторів [62], може бути наявність двох фазових перетворень при 292 і 303 К, що активують рух молекулярних ланцюгів і послаблюють міжмолекулярну взаємодію.

1.1.2. Аморфні полімери

Експерименти, виконані на аморфних полімерах: поліметилметакрилаті (ПММА), полістиролі (ПС), полікарбонаті (ПК), полівінілхлориді (ПВХ), АБС-пластику [45, 46, 48, 63-69], свідчать про значні зміни в структурі і властивості цих матеріалів, що зумовлюються твердофазною екструзією. Однак, характер зазначених змін нерідко відрізняється від тих, що спостерігаються у аморфно-кристалічних полімерів.

Вважається [1], що формування орієнтаційного порядку у аморфних полімерів при твердофазній деформації здійснюється за рахунок сітки макромолекулярних зачеплень, які забезпечують молекулярну витяжку і супутню їй орієнтацію.

Поліметилметакрилат. Випробування на розтяг показали [68], що для ПММА з ростом ступеня деформації e при гідроекструзії ($T_e = 298$ К) спостерігається значне збільшення пластичності. Якщо вихідні заготовки полімеру руйнувалися вже при декількох відсотків деформації розтягування, то в разі $e = 0,6$ величина ε_p складала 45% (рис.1.5).

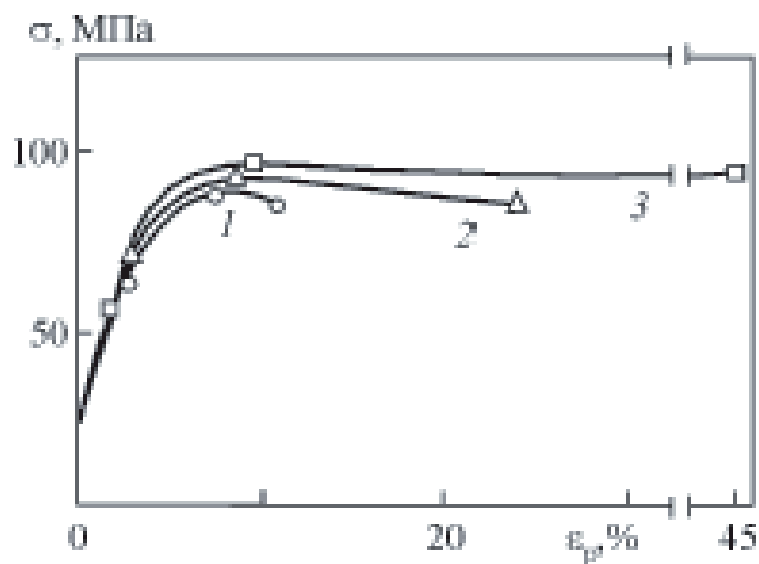


РИС. 1.5. Діаграми розтягу екструдатів ПММА при e : 1 – 0,2, 2-0,4, 3- 0,6.

Збільшення пластичності, обумовлене гідроекструзією, пов'язується в роботах [67,68] з механічною деструкцією бічних ланцюжків. Як обґрунтування названої причини, наводяться значення молекулярної маси полімеру до і після деформації. В останньому випадку вона значно менше.

Твердість по Віккерсу з ростом e показує тенденцію до збільшення, залежність густини від ступеня деформації проходить через максимум поблизу $e = 0,3$ [67,68]. Термоусадка екструдатів при нагріванні до $T < T_e$ незначна. Її величина слабо залежить від температури екструзії. При нагріванні до температур, що перевищують T_e , відбувається повне відновлення початкових розмірів зразків.

Полікарбонат. Для ПК встановлено підвищення модуля пружності, виміряного методом трьохточкового вигину, у порівнянні з недеформованим полімером [68]. При цьому залежність $E_u(R)$ проходить через максимум, висота якого зменшується зі збільшенням T_e (рис. 1.6). В експериментах по кручинню [68] помітної зміни модуля зсуву з ростом R не виявлено, границя плинності незна-

чно зменшувалась.

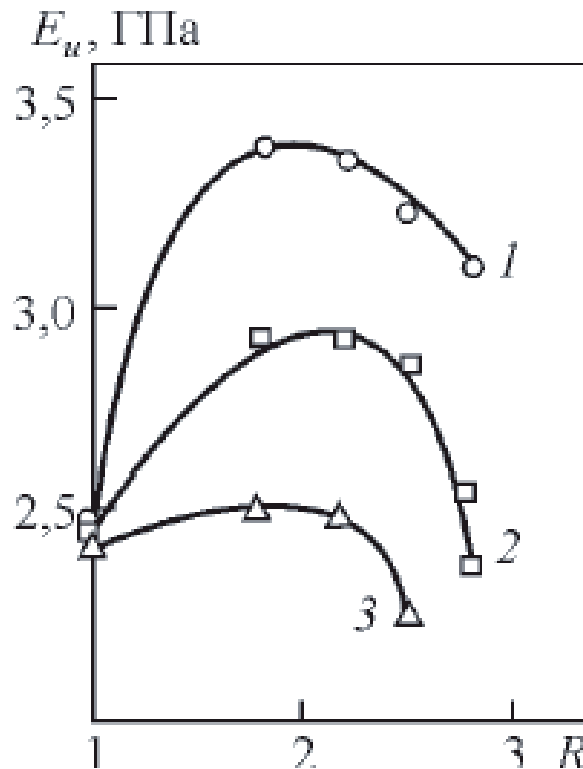


РИС.1.6. Залежності модуля пружності від екструзійного співвідношення для ПК при T_e , К: 1 - 273, 2 - 373, 3 – 413.

Полістирол. Гідроекструзія ПС при $T_e = 363$ К і $R = 2,5-3$ збільшує модуль пружності при розтягуванні приблизно в 1,2 рази. Одночасно майже в 3 рази підвищуються відносно подовження при руйнуванні і ударна в'язкість.

Соекструзія дозволяє реалізувати істотно більші ступені витяжки. Дані, наведені в роботі [64] по атактичному ПС, свідчать про те, що при $T_e = 399$ К зі зростанням R загальне подвійне променезаломлення монотонно збільшується, досягаючи при максимальному значенні екструзійного співвідношення величини $2,24 \cdot 10^{-2}$.

Електронна мікроскопія чітко показує фібрилярну структуру екструдатів з

волокнами, розташованими вздовж напрямку екструзії. Згідно з даними гель-проникаючої хроматографії деформація ПС при соекструзії не супроводжується його помітною деградацією.

Ароматичні полікетони. В роботі [70] досліджено вплив гідроекструзії на густину, механічні та релаксаційні властивості аморфних ароматичних полікетонів ПАЕКН і ПАЕКФ, синтезованих реакцією нуклеофільного заміщення ароматичного галоїда.

Встановлено, що зі збільшенням R підвищуються значення модуля пружності. Границя міцності $\sigma_{ст}$ і H складним чином залежать від R і T_e . Дані по щільності ПАЕКФ свідчать про ущільнення полімеру при деформації. Ця обставина пов'язана насамперед зі зменшенням обсягу пір, які, за даними оптичної мікроскопії, у великій кількості присутні в литому ПАЕКФ.

Сітчасті полімери. Ефект пластифікації, обумовлений дією високого тиску, що дозволяє здійснювати орієнтаційну витяжку без руйнування таких крихких аморфних полімерів, як сітчасті. У роботах [71-75] вивчені закономірності поведінки типових представників цього класу матеріалів - епоксидних полімерів (ЕП) після гідроекструзії в склоподібному стані ($T_e = 293$ К) і термообробки.

Зі збільшенням ступеня попередньої деформації модуль пружності зразків при випробуваннях на розтяг інтенсивно збільшується, при стисненні - зменшується. Причому, для окремих зразків, деформованих на 0,45, значення E при розтягуванні перевершують контрольні більш ніж у 2 рази.

Величина γ змінюється немонотонно, досягаючи максимуму при $e \sim 0,25$. При цьому границя плинності і руйнівне напруження при розтягуванні змінюються симбатно. У разі випробувань на стиск σ_n досягає мінімальних, а $\sigma_{ст}$ - максимальних значень при $e = 0,25$. Відносна деформація до руйнування при обох видах випробувань з підвищенням e до 0,25 зростає, потім зменшується.

Кристалізація аморфних полімерів. Відомо, що деякі з аморфних поліме-

рів можуть кристалізуватися в процесі орієнтаційної витяжки, наприклад, полікетон ПАЕКН при $T_e = 488$ К і $R = 2,5$ [70]. Це викликає істотне покращення ряду механічних властивостей. В даному випадку збільшуються E , σ_{cm} , H , причому в порівнянні з ПАЕКН, який має аморфну структуру і екструдованим з тією ж величиною R , у аморфно-кристалічному полімері σ_{cm} і H вище в 1,7 і 1,4 рази, відповідно.

Кількість кристалічної фази, індукованої твердофазною соекструзією аморфного ПЕТФ, залежить від R і T_e [76]. Збільшення R сприяє цьому процесу. Вважається, що індукована кристалічна фаза являє собою недосконалі кристали з витягнутими молекулярними ланцюгами. Модуль Юнга закристалізованого орієнтованого ПЕТФ вище, ніж в аморфному ізотропному.

В роботі [53] досліджені три модифікації полілактида, що відрізняються різним ступенем впорядкованості молекулярних ланцюгів: полі(L-лактид), який має частково-кристалічну структуру, а також аморфні полі(L/D-лактид) і полі(L/DL-лактид). Твердофазна екструзія формує орієнтований стан у всіх різновидах цього біодеградувального полімеру. При цьому, в разі полі(L/DL-лактид)а, під дією деформації спостерігається індукування кристалічної фази.

1.1.3. Полімерні суміші і композити

Головною перевагою твердофазної екструзії при створенні орієнтаційного порядку в полімерних композитах є те, що вона забезпечує в достатній мірі збереження зв'язку між компонентами матеріалу, не викликаючи його руйнування. Це досягається за рахунок сприятливої схеми напруженого стану при деформації, що дозволяє звести до мінімуму негативний вплив розтягуючих напружень на міжфазних границях.

Сумішеві композити. В роботі [77] вивчена можливість отримання орієнтованих зразків системи ПЕНГ-ПП, як матеріалу для термоусадних виробів.

Незважаючи на добру здатність до деформації кожної з компонент суміші, досягнення значних витяжок у даного композиту, без спеціальної обробки вихідних зразків, представляє великі проблеми. Це пов'язано зі слабкою міжфазною взаємодією компонент, обумовленою їх термодинамічною несумісністю. Щоб усунути вказану перешкоду, вдаються до різних прийомів, наприклад, введення компатибілізаторів, радіаційного або фотохімічного зшивання.

У разі гідроекструзії [77] не потрібне попереднє зшивання макромолекул для реалізації процесу твердофазної витяжки, а граничні значення R можна порівняти з максимальними деформаціями фотохімічно зшитих плівкових зразків при їх одновісній орієнтації [78].

Дослідження термоусадних характеристик екструдатів дозволило встановити, що в сумішах усадка починається при більш високих температурах, ніж в ПЕНГ, хоча концентраційна залежність температури початку усадки виражена слабо. Максимальні напруження усадки зростають зі збільшенням R і вмісту ПП в суміші. Таким чином, застосування твердофазної екструзії спрощує технологію отримання блочних термоусадних виробів з регульованими усадковими характеристиками за рахунок виключення операції попереднього зшивання суміші.

Вельми значний ефект в поліпшенні властивостей сумішевих композитів при твердофазній екструзії встановлений авторами [79] для систем на основі ПВХ. В якості другої компоненти були обрані термоеластоласти ІСТ-30, олігомерний пластифікатор ПАС-22, АБС-пластик і ПММА в кількості 5 мас.ч.

Ударна в'язкість після зазначеної твердофазної обробки збільшується до 30 разів у порівнянні з вихідним матеріалом (система ПВХ–ПАС-22). Найбільші зміни у величині цієї характеристики спостерігаються при $T_e = 293$ К. Підвищення температури екструзії до 333 К, близько до T_c , знижує величину ефекту. Примітно, що значення a зразків, вирізаних в напрямку, перпендикулярному осі орієнтації, практично не відрізняються від таких неорієнтованих зразків.

Міцнісні показники ПВХ і матеріалів на його основі також підвищуються при екструзії [80], хоча і не так значно, як a . Максимальний приріст σ_p і руйнівного напруження при зрізі відзначається при $T_e = 293$ К.

Гідроекструзія ударостійкого полістиролу (УПС) при кімнатній температурі виявила, що для УПС з ростом e відзначається істотне збільшення пластичності. При цьому відбувається збільшення модуля пружності і границі міцності майже в півтора рази. Одночасно різко підвищується ударна в'язкість, особливо в разі екструзії при підвищених температурах, причому настільки, що на зразках без надрізу її оцінити взагалі не вдається, оскільки зразки не руйнуються.

Унікальне поєднання механічних властивостей, придбане УПС в результаті твердофазної екструзії, пояснюється зміною механізму деформування.

УПС має двофазну структуру, що представляє собою полістирольну матрицю, в якій дисперсно розподілена каучукова фаза з акомодованим ПС. По мірі збільшення екструзійної витяжки відбувається деформація ізометричних еластомерних частинок і їх перетворення в еліпсоїди. Орієнтація каучукових частинок і молекулярна орієнтація матриці відповідають напрямку екструзії. З ростом R збільшується ступінь орієнтації матриці f і корелюють з нею приріст модуля пружності і σ_p .

При деформації матеріалу з неорієнтованою матрицею відбувається множинне крейзоутворення на границі з каучуковою фазою в напрямку, перпендикулярному прикладеному навантаженню, тобто найбільш небезпечному. Це обумовлює швидке проростання магістральної тріщини в тому ж напрямку.

Для УПС з орієнтованою матрицею переважне крейзоутворення здійснюється уздовж осі витяжки, як найбільш енергетично вигідному напрямку. Якщо розтягувальні навантаження прикладаються паралельно осі екструзії, утворювальні дефекти не ініціюють проростання тріщини в небезпечному напрямку, що забезпечує високі деформаційні характеристики. В цьому випадку зарор-

дження магістральної тріщини, що призводить до руйнування, відбувається при значно більш високих рівнях напружень. Запропонований механізм придатний і для пояснення зростання ударної в'язкості у екструдованого УПС.

Цікаві результати отримані авторами роботи [81] при твердофазній соекструзії аморфних плівок сумішей поліетилентерефталат - поліетіленнафталат (ПЕТФ - ПЕНФ). При $R = 5$, що відповідало максимально досягнутому екструзійному співвідношенню, границя міцності при розтягуванні орієнтованих зразків поступово збільшувалась зі зростанням концентрації ПЕНФ. У свою чергу, модуль пружності зменшувався, виявляючи мінімум при 40 - 60 мас.% цієї складової в суміші, а потім підвищувався при подальшому зростанні вмісту ПЕНФ. Таким чином, варіюючи співвідношення компонент у зазначеній суміші, можна за рахунок твердофазної витяжки реалізувати стан з низьким значенням E і високою величиною σ_p .

Наповнені композити. Перспективним є застосування твердофазної екструзії для модифікації структури і властивостей ПЕ, наповненого частинками гідроксиапатиту (ГА), що мають середній розмір близько 4 мкм.

Вибір ГА в якості наповнювача обумовлений тим, що при певному його вмісті досягається оптимальне поєднання механічних і біологічних характеристик матеріалу, що дозволяє використовувати композит для заміни деяких кісток, які відчувають малі навантаження, наприклад, очного дна або середнього вуха [82].

Гідроекструдовані композити відрізняються істотно більшою жорсткістю і міцністю на вигин в порівнянні з неорієнтованим матеріалом. Одночасно вони демонструють і високу пластичність [82].

Звертає на себе увагу той факт, що пластичність вихідного матеріалу різко знижується з ростом вмісту ГА. Твердофазна екструзія забезпечує високий рівень пластичності ε_i і при високому ступеню наповнення, причому він навіть

перевищує такий трубчастих кісток (0,5 - 3%).

Випробування на розтяг гідроекструдованого композиту ПЕ-ГА [83] також продемонстрували наявність більш високих значень модуля пружності, границі міцності і величини деформації до руйнування в порівнянні з вихідним матеріалом. Так, при $R = 8$ $\varepsilon_i = 9,4\%$ в той час, як у недеформованого композиту вона становить 2,6%. Подібні імплантати здатні імітувати основні механічні властивості кістки за рахунок піддатливості матриці (ПЕ), жорсткості і міцності керамічного наповнювача (ГА).

З метою досягнення ще більш високих деформаційно-міцностних характеристик у композиту ПЕ - ГА автори роботи [84], як полімерну матрицю використовували подрібнені волокна високомодульного поліетилену (ВМПЕ), які змішувалися з диспергованими гранулами ГА і компактувались в заготовки необхідної форми при $T = 409 - 411$ К.

Показано, що властивості неекструдованих композитів ВМПЕ - ГА збігаються з такими композитів ПЕВГ - ГА. Однак, після гідроекструзії система ВМПЕ - ГА перевершує по жорсткості і міцності гідроекструдовані композити ПЕВГ - ГА, хоча поступається їм в пластичності. Тому зазначений матеріал є більш прийнятним для несучих скелетних протезів, ніж композит ПЕВГ - ГА.

При використанні волокнистих наповнювачів твердофазна екструзія дозволяє здійснювати не тільки формування орієнтаційного порядку в полімерній матриці, але і досягати високого рівня орієнтації наповнювача, як це було показано для ПОМ з короткими скловолокнами [85]. В результаті поліпшуються пружні та міцнісні властивості, змінюється характер повзучості [85-87].

Дослідження особливостей руйнування при розтягуванні зразків з надрізом такого композиту показало наступне [88]. При перпендикулярному до напрямку екструзії навантаженні руйнування стабільне, тріщина поширюється паралельно надрізу, уздовж осі екструдата.

Склонаповнений гідроекструдований матеріал, навантажений паралельно напрямку екструзії, виявляє нестабільний тип руйнування, при якому тріщина росте перпендикулярно надрізу, уздовж осі екструдата. Для порівняння: в ненаповненому ПОМ кінцевий шлях поширення тріщини також йде вздовж напрямку екструзії, тріщина після свого виникнення проходить через весь зразок, руйнування в обох випадках нестабільне.

У разі $R = 8$ значення критичних коефіцієнтів інтенсивності напружень K_{IC} становлять для перпендикулярного напрямку навантаження $1,79 \pm 0,08 \text{ МН} \times \text{м}^{3/2}$ (ненаповнений ПОМ) і $5,33 \pm 0,52 \text{ МН} \times \text{м}^{3/2}$ (наповнений ПОМ), для паралельного - $5,40 \pm 0,08 \text{ МН} \times \text{м}^{3/2}$ (ненаповнений ПОМ) і $6,16 \pm 0,40 \text{ МН} \times \text{м}^{3/2}$ (наповнений ПОМ).

Значне збільшення в'язкості матеріалу при перпендикулярному напрямку навантаження приписується волокнам, які є перемичками між поверхнями руйнування, що утворюються після проходження головного фронту тріщини.

Наповнений полімер має більш шорстку поверхню руйнування, ніж ПОМ. Хоча волокна в цілому добре зорієнтовані уздовж осі екструдата, ряд волокон розташовується перпендикулярно до неї, а отже, і до фронту тріщини. З'єднання цими волокнами виявляється настільки міцним, що навіть після закінчення експерименту, коли магістральна тріщина пройшла через весь зразок, для поділу його частин потрібно докласти додаткове зусилля.

При навантаженні вздовж осі екструдатів скловолокна виявляються розташованими перпендикулярно вершині тріщини. Вони прагнуть її затупити, що в кінцевому підсумку позитивно відбивається на тріщиностійкості, а саме, на величині K_{IC} .

На прикладі ПП, зміцненого короткими скловолокнами (10 мас.%) авторами [89] простежено зміну довжини і орієнтації останніх в залежності від величини R_u . Твердофазна екструзія здійснювалася методом плунжерної екструзії при $T_e = 433 \text{ К}$. З ростом R_u спостерігалось підвищення модуля Юнга, що пов'язувало-

ся з орієнтацією полімерної матриці і волокнистого наповнювача.

В роботі [90] досліджені властивості нанокомпозитів на основі аморфно-кристалічних полімерів. В якості модифікуючого наповнювача використовувався “Тауніт” - вуглецевий матеріал, що представляє собою ниткоподібні утворення полікристалічного графіту з поперечним розміром 40-100 нм. Плунжерна екструзія нанокомпозитів на основі ПЕВГ при $T_e = 359$ К і $R = 2$ до 2,5 разів підвищує міцність в умовах зрізу в порівнянні з вихідним матеріалом при концентрації графіту 1 мас.%. Модифікування ПА-6 “Таунітом” дозволило авторам [91] отримати значення твердості по Шору на 10 - 15% вищі таких вихідного полімеру (при вмісті наповнювача до 1 мас.% і $R = 1,52$). Границя міцності при розтягуванні і зрізі також зростала у порівнянні з ПА-6 і недеформованим композитом на 20-30%.

Дослідження водопоглинання екструдатів АБС-пластика, наповненого “Таунітом”, показало, що введення вуглецевого наноматеріалу знижує його величину [92]. Ефект тим помітніше, чим вище концентрація наповнювача. З ростом екструзійного співвідношення водопоглинання зменшується.

1.2. Зміна структури і властивостей полімерних матеріалів під дією інтенсивної пластичної деформації

Методи ПД, що застосовуються для структурної модифікації полімерних матеріалів, включають крутіння під тиском (КВТ), рівноканальну кутову екструзію (РККЕ), рівноканальну багатокутову екструзію (РКБКЕ), рівноканальну Т- подібну екструзію, гвинтову (ГЕ) і плоску гвинтову екструзію (ПГЕ).

На відміну від традиційних методів обробки полімерів тиском, наприклад таких, як екструзія через філь’єру, прокатка, волочіння, вони дозволяють акумулювати значну пластичну деформацію при збереженні форми і розмірів вихідної заготовки. Характер змін, що викликаються на різних рівнях їх структур-

ної організації, визначається як схемою, так і умовами реалізації процесу (тиском, температурою, швидкістю деформування).

1.2.1. Крутіння під тиском

Активний інтерес до еволюції структури і властивостей полімерів під дією КВТ почав проявлятися в 1970-1980-і роки, коли були отримані фундаментальні результати [93-111]. Значний вплив зсуву на полімер в умовах високого тиску призводить до порівняно швидкого руйнування всіх структурних підрівнів вихідного матеріалу, яке супроводжується аморфізацією, формуванням орієнтаційного порядку, перебудовою кристалічної решітки, а в ряді випадків і істотною зміною конформації ланцюга. Найбільший ефект досягається при кутах повороту наковален до 100° в крайовій зоні зразка [94,101]. Глибина структурних перебудов залежить від типу полімеру [94,96,99,100].

Істотне зниження молекулярної маси гомополімерів внаслідок механохімічної деструкції погіршує їх фізико-механічні характеристики [93,101]. У разі ж полімерних сумішей КВТ може покращувати властивості за рахунок інтенсивного дроблення гетерогенних фаз, їх більш рівномірного розподілу, а також утворення нових кристалічних структур (сокристалітів) [96].

Особливості протікання механохімічної деструкції визначаються типом полімеру і параметрами процесу КВТ. Для поліпропілену інтенсивне руйнування починається при тисках вище 0,5 ГПа, для поліетилену - вище 1 ГПа [101]. У разі суміші поліпропілен - етилен-пропіленовий каучук, деформованої при кутах повороту наковалень менш 400° , спостерігається збільшення міцності і подовження при розриві. Однак, при подальшому збільшенні кута повороту відбувається падіння цих показників [100,101].

КВТ твердих мономерів стимулює утворення високомолекулярних сполук [98]. Ступінь полімеризації збільшується зі зростанням тиску, температури

обробки і кута повороту наковалень (величини деформації). Для полімерів, синтезованих в умовах КВТ, характерно формування бімодального молекулярно-масового розподілу, що пов'язано з рухом дислокацій в різних кристалографічних напрямках або з двома типами дислокацій - крайовими і гвинтовими [98]. Утворений в цих умовах полімер не однаковий за своєю будовою і властивостями з полімерами, одержаними в ізотропному середовищі, наприклад при твердофазній і рідкофазній полімеризації.

Деформація зсувом під високим тиском впливає на провідність допійованих полімерів [102]. Це пов'язано зі зміною зонної структури матриці і допіруючого агента. При впливі КВТ на зв'язані системи ширина їх забороненої зони зменшується. В результаті картина енергетичних зон на границі між частинками допіруючого агента і полімеру відрізняється від одержуваної при атмосферному тиску. В умовах КВТ може відбуватися інжекція електронів з частинок допіруючого агента, що знаходяться в високопровідному (металевому) стані, в полімерну матрицю, підвищуючи провідність системи.

КВТ може призводити до гомогенізації сумішей термодинамічно несумісних полімерів, як це показано для сумішей ПП-ПЕ, ПП-етилен-пропіленовий каучук [97,100,101]. Така обробка сприяє взаємному розчиненню аморфних областей компонентів, що утворюють суміш, чого не вдається досягти при звичайному змішуванні в розплаві.

Пластична деформація в умовах КВТ супроводжується поступовим збільшенням взаємодії фаз і зменшенням розміру дисперсної фази, що обумовлює поліпшення їх фізико-механічних властивостей. Введення в полімерну суміш неорганічних наповнювачів, таких як аеросил, сажа, азбест прискорює гомогенізацію, підвищує ступінь однорідності і дозволяє отримувати суміші з одним значенням температури склування при більш низькому тиску, ніж в разі ненаповнених систем [100]. Однак, слід зазначити, що схильні до КВТ суміші нестійкі, і при відпалі знову відбуваються фазовий поділ і гетерогенізація.

Незважаючи на ефективність КВТ, як методу структурної модифікації полімерів, його практичні можливості обмежені незначними обсягами отриманого матеріалу (5 - 10 мг для площі наковалень 1 см²).

У той же час КВТ, що дозволяє в дуже широких межах варіювати величину тиску і деформації зсуву, є потужним інструментом для моделювання процесів, що виникають при обробці полімерних матеріалів методами РККЕ і РКБКЕ.

1.2.2. Рівноканальна кутова екструзія

РККЕ в ряді випадків може бути альтернативою для інших методів твердофазної структурної модифікації полімерів: плунжерної і гідростатичної екструзії, волочіння, прокатки, холодної витяжки. Розглянутий процес найбільш ефективний при виготовленні прутків великого поперечного перерізу, що володіють контрольованою молекулярною орієнтацією.

Нею можна керувати шляхом багаторазового екструдювання одного і того ж зразка зі зміною його положення щодо деформуючого інструменту при кожному наступному проході. При цьому установку для РККЕ легко вбудувати в безперервний технологічний цикл, який передбачає на першому етапі використання інжекційного пристрою для отримання вихідної заготовки.

Схеми, маршрути, умови процесу. При реалізації РККЕ заготовка продавлюється через два канали з однаковими поперечними перетинами, які перетинаються зазвичай під кутом 90° (рис. 1.7, а).

Коли зовнішній кут у $\psi = 0^\circ$, а внутрішній кут φ довільний (рис. 1.7, б), приріст ступеня деформації $\Delta\varepsilon_i$ при зсуві в результаті одного проходження через канали може бути розрахований з використанням виразу [112]:

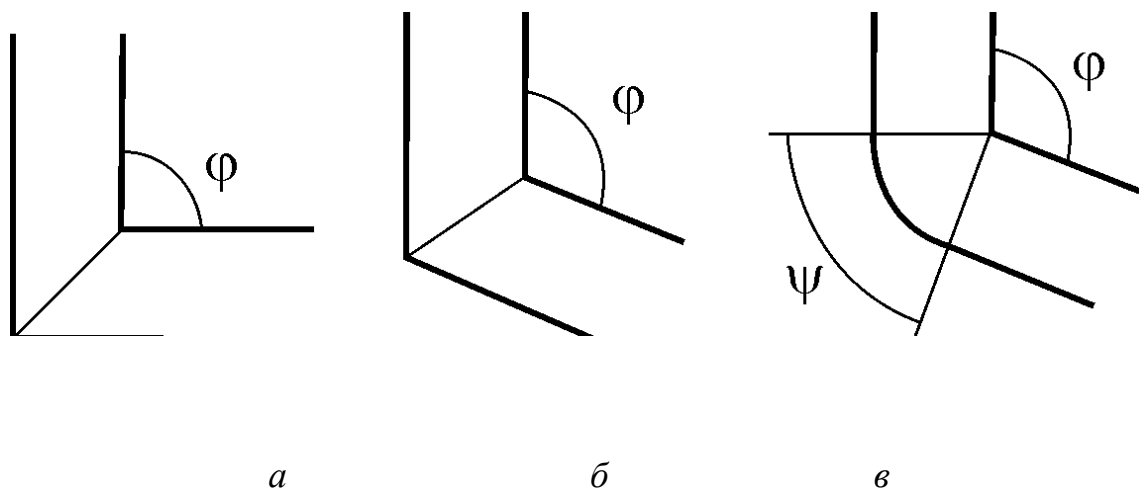


РИС. 1.7. Схеми процесу РККЕ: *a* – $\psi=0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$; *б* – $\psi = 0^\circ$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$; *в* – $\psi \neq 0$, $90^\circ < \varphi < 180^\circ$

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\varphi/2). \quad (1.1)$$

Загальна ступінь деформації в разі N циклів становить

$$\varepsilon_N = N\Delta\varepsilon_i. \quad (1.2)$$

Якщо $\psi \neq 0^\circ$ (рис. 1.7,в),

$$\varepsilon_N = N \left[\frac{2 \operatorname{ctg}(\varphi/2 + \psi/2) + \psi \operatorname{cosec}(\varphi/2 + \psi/2)}{\sqrt{3}} \right]. \quad (1.3)$$

У монографії [112] наводяться різні маршрути видавлювання заготовок: маршрут А (рис. 1.8, а), коли орієнтація заготовки залишається незмінною при кожному проході; маршрут В (рис. 1.8, б), коли після кожного циклу заготовка

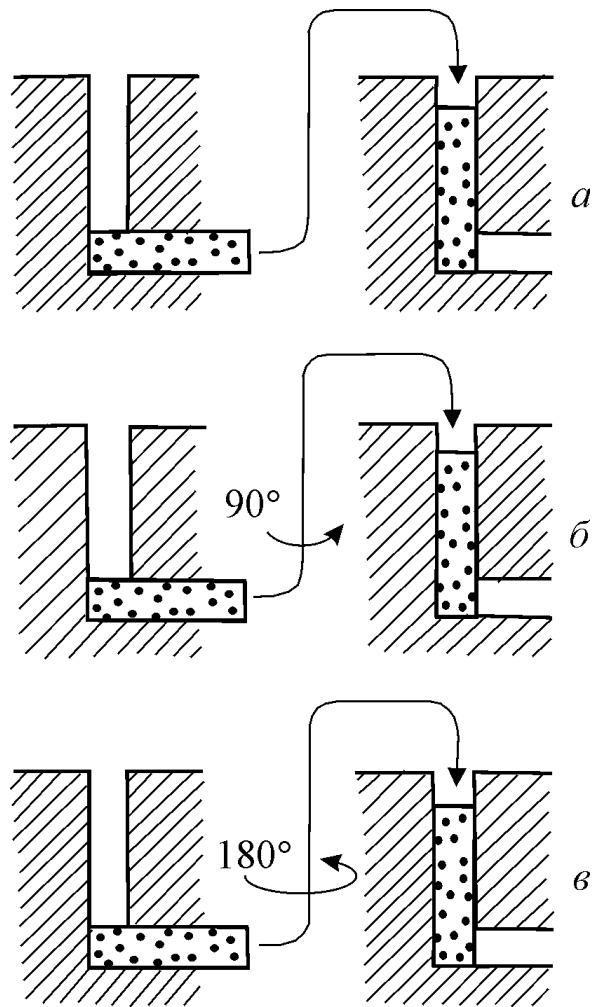


РИС. 1.8. Варіант РККЕ: *a* – маршрут А, *б* – маршрут В, *в* – маршрут С.

повертається навколо своєї поздовжньої осі на 90° ; маршрут С (рис. 1.8, в), коли після кожного циклу заготовка повертається навколо своєї поздовжньої осі на кут 180° . Ці маршрути відрізняються напрямками зсуву при повторних проходах і призводять до зміни форми сферичної комірки в тілі заготовки в ході РККЕ.

У процесі першого проходу в місці перетину каналів осередок набуває форми еліпсоїда. Подальше деформування по маршруту А призводить до подовження його осі. При цьому напрямок зсуву повертається на кут φ навколо осі, перпендикулярної подовжньому перетину каналів.

Повторний цикл при маршруті В змінює напрямок зсуву, площина зсуву повертається на кут 120° (при $\varphi = 90^\circ$).

У разі маршруту С повторний цикл призводить до зсуву в тій же площині, що і при маршруті А, але в протилежному напрямку, а осередок знову набуває сферичну форму.

Зміною кута перетину каналів, числа проходів заготовки через канали, маршруту видавлювання можна керувати напрямком і ступенем орієнтації макромолекул в полімері і досягати необхідної структурної організації в кінцевому виробі.

Важливе значення для процесу РККЕ мають такі параметри, як T_e і V_e . Зокрема, РККЕ при низьких температурах і високих швидкостях екструзії зумовлює появу небажаного stick-slip-ефекту [113].

Правильний вибір T_e забезпечує умови для досягнення максимального ефекту від орієнтації молекулярних ланцюгів. За даними [114] для аморфно-кристалічних полімерів рекомендований інтервал T_e при РККЕ становить $(0,8 - 0,95) T_{nl}$ і близький до того, який встановлений для твердофазної екструзії через конічну філь'єру [80, 115].

Можна очікувати, що в разі РККЕ склоподібних полімерів раціональні значення T_e також відповідають рекомендованим при традиційному процесі твердофазної екструзії величинам $T_e = (0,75 - 0,15) T_c$ [80, 115].

Вивчення впливу температури на силові параметри процесу РККЕ показало [116], що необхідні для екстудування максимальні напруження різко зменшуються зі збільшенням T_e . Значне падіння тиску витискування спостерігається після піку P , за яким слідує плато напружень течії.

Чим вище T_e , тим менше виникає залишкових напружень в екструдаті. Як наслідок - зменшення його викривлення. Так, для ПК підвищення T_e від 293 до 393 К зменшує ступінь викривлення з 13,6 до 1,7% [116].

Однак, якщо $T_e > T_c$ для склоподібних або $T_e > T_{пл}$ для аморфно-кристалічних полімерів, індукована зсувом молекулярна орієнтація буде релаксувати, знижуючи ефективність РККЕ. Цьому сприяє і зменшення довжини каналу матриці після перегину.

Підвищення V_e збільшує тиск видавлювання, знижує рівень механічних властивостей і однорідність їх розподілу по перетину екструдатів [116]. Емпірично встановлений раціональний інтервал V_e для РККЕ аморфно-кристалічних полімерів відповідає 0,4 - 1 ммс⁻¹ [114], що, як і в випадку з T_e , добре узгоджується з даними, отриманими для екструзії з формозміною [117].

Наведені факти і виявлені закономірності відносяться до РККЕ монолітної заготовки. Як і в разі екструзії з формозміною, РККЕ може піддаватися і порошкова полімерна заготовка.

Консолідація під дією пластичної деформації зсувом забезпечує більшу ефективність процесу в порівнянні з традиційними способами переробки полімерів з високою в'язкістю розплаву, наприклад, гарячим ізостатичним пресуванням.

Дослідження впливу РККЕ на властивості полімерів розпочато порівняно недавно і активно розвиваються [113, 116, 118-147]. Основною метою більшості робіт було з'ясування можливості створення в полімерних матеріалах значної орієнтації макромолекул, що супроводжується підвищенням механічних властивостей.

1.2.2.1. Аморфно-кристалічні полімери

Поліетилен. Уже перші дослідження, виконані на лінійному ПЕНГ з використанням маршруту А при $\varphi = 90^\circ$ і кімнатній температурі, продемонстрували [118], що РККЕ є ефективним процесом твердофазної переробки, що забезпечує формування у цього матеріалу орієнтованої структури. Після двох проходів ві-

дбувається руйнування сферолітів, що мають місце в вихідному матеріалі, а після чотирьох - їх трансформація в пакети кристалічних ламелей, розташованих практично вздовж напрямку екструзії. Аналогічний ефект спостерігався авторами [148] при деформації зсувом ПЕВГ.

Аналіз результатів рентгенівських досліджень показав [118], що деформація РККЕ викликає у ПЕНГ появу дифракційного максимуму (010), відповідного моноклінній решітці. При цьому інтенсивність рефлексів (110) і (200), що характеризують орторомбічну фазу, зменшується. Подібні зміни в кристалічній фазі, що підтверджують формування анізотропної структури, виявлені і для ПЕВГ [149,150].

Порівняння даних рентгеноструктурних досліджень дозволило зробити висновок, що ступінь орієнтації, яка досягається за один прохід через 90-кутову матрицю, істотно вище, ніж для матриці з $\varphi = 135^\circ$.

Однак, збільшуючи число проходів в останньому випадку, можна домогтися того ж ступеня орієнтації, що і при $\varphi = 90^\circ$ [119]. Що стосується вибору маршруту при багатоцикловій РККЕ, то тут перевага віддана маршруту С, при якому має місце найбільш гомогенна деформація.

На рис. 1.9 приведена залежність накопиченої деформації зсуву від числа проходів при використанні схеми РККЕ з $\varphi = 135^\circ$, маршрут С [119] видно, що інтенсивність накопичення ε_N знижується з ростом числа проходів. Одночасно спостерігається і зниження тиску, що прикладається плунжером до заготовки. Ці зміни в поведінці ПЕВГ зв'язуються з еволюцією структури матеріалу в процесі РККЕ, що приводить до зміни його деформаційно-міцностних характеристик.

Авторами [119] відзначається наявність у екструдованого ПЕВГ бімодальної орієнтації, при якій вісь с збігається з напрямком течії, а також з напрямком, розташованим під кутами 60° і 30° до напрямку навантаження.

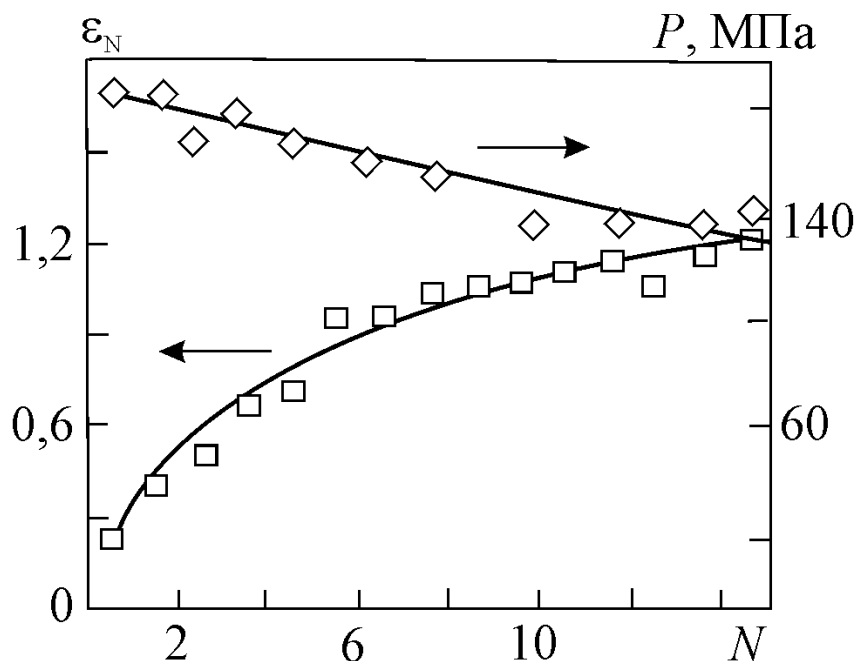


РИС. 1.9. Залежності величини накопиченої деформації та тиску від числа циклів РККЕ для ПЕВГ.

Поліпропілен. Бімодальна орієнтація кристалічної фази присутня також у ПП [128, 130, 138], деформованого за маршрутами А і С. Показано, що з ростом накопиченої деформації в разі маршруту А відбувається об'єднання двох бажаних орієнтацій кристалічних ламелей в одну, якій на рентгенограмі відповідає новий більш вузький дифракційний пік [138]. У разі маршруту С бімодальність зберігається.

Слід відмітити, що значення кутів, які відповідають напрямкам переважних орієнтацій кристалічних ламелей, не завжди збігаються, навіть у разі одних і тих же полімерів. На думку авторів роботи [138], це може бути пов'язано з різницею у вихідних надмолекулярних структурах, різними швидкостями обертання кристалографічних площин вздовж напрямку зсуву. До цього, мабуть, також можуть призводити різні температурно-швидкісні режими реалізації РККЕ.

Детально процес переходу від сферолітної до мікрофібрилярної структури, що викликається РККЕ, розглянуто авторами [128]. Дослідження, виконане на макро- і мікрорівні, дозволило запропонувати механізм утворення двох бажаних орієнтацій *c*-вісей, заснований на обліку вихідного розташування ламелей всередині сферолітів по відношенню до напрямку зсуву. Він зводиться до того, що ламелі, площини яких спочатку орієнтовані паралельно або перпендикулярно напрямку течії, після деформації, в кінцевому рахунку, утворюють два мікрОВОЛОКОННІ домени з різною орієнтацією. Можливою причиною того, чому вони не залишаються спрямованими уздовж основних осей розтягування і стиснення, є розташування тіє молекул, паралельно або перпендикулярно напрямку течії.

Формування в зразках ПП орієнтованої структури під дією РККЕ призводить до характерних відмінностей в поведінці екструдатів в порівнянні з вихідним полімером [138]. При нагріванні вище T_e довжина зразків, вирізаних з екструдатів, отриманих за маршрутом А, поперек напрямку течії, монотонно зростає. Її зміна відбувається більш інтенсивно, ніж у вихідного ПП, особливо при збільшенні накопиченої деформації. Зразки, вирізані вздовж напрямку течії при РККЕ, скорочують свою довжину при нагріванні вище T_e . Величина ефекту, що досягається, визначається накопиченою деформацією. Маршрут С характеризується немонотонною поведінкою довжини екструдатів при нагріванні.

Зміна розмірів деформованих за маршрутом А зразків пов'язана з релаксацією аморфної складової, при якій домінує або термічна усадка (вздовж напрямку течії) або термічне розширення (поперек напрямку течії). Екстремальний характер залежності величини подовження від температури нагріву, що спостерігається для маршруту С, обумовлений конкуренцією процесів термічної усадки і термічного розширення з переважанням одного з них у відповідному температурному інтервалі.

Експерименти, виконані на ПП авторами [130], демонструють значну струк-

турну неоднорідність матеріалу, підданого РККЕ. На нижній і верхній поверхнях зразка, підданого РККЕ за маршрутом А, деформована структура релаксує. Зокрема, в області, розташованій на відстані 50 - 400 мкм від поверхні, значною пластичної деформації не спостерігається. Це явище пов'язане зі зменшенням зсувних деформацій, обумовлено зростанням температури при терті полімеру об матрицю.

У центральній частині сфероліти витягуються під кутом 45° до поздовжньої осі екструдата, набуваючи еліпсоїдальної форми. При цьому пластична деформація збільшується від верхньої поверхні до нижньої, а відповідний максимум молекулярної орієнтації (визначається як відношення інтенсивностей поглинання при 998 см^{-1} у паралельному і перпендикулярному напрямках) змінюється від 1 до 2,2. Автори, на жаль, не вивчали однорідність розподілу пластичної деформації в разі маршруту С. Проте, виходячи з результатів робіт [121, 122, 124], в цьому випадку можна очікувати наявності більш гомогенної структури.

За даними динамічного механічного аналізу модуль накопичення екструдованого за різними маршрутами ПП перевищує такий недеформованого полімеру [138]. З ростом температури ця різниця зменшується і, в кінцевому підсумку, нівелюється. Для ПП, обробленого за маршрутом А, відзначається значне збільшення ударної в'язкості. Після двох проходів її значення підвищується в 10 разів, що пов'язано з формуванням мікрофібрилярної структури [138]. Отриманий результат пояснюється тим, що витягнуті макромолекули, розташовані перпендикулярно або під деяким кутом до напрямку удару, а також утворюються внаслідок розпрямлення кристалітів зі складеними ланцюгами в прохідні ланцюги, які підсилюють міжламелярну адгезію та вимагають значно більшої енергії для поширення тріщини в порівнянні з вихідною структурою.

Вивчення впливу РККЕ на оптичні властивості ПП вивчалось в роботі [138]. Встановлено, що коефіцієнт пропускання світла після РККЕ збільшується в порівнянні з вихідним зразком і зростає з підвищенням ступеня деформації. Поді-

бне явище зазначалося після прокатки ПП [151]. Воно пояснюється тим, що падаюче світло розсіюється на центрах розсіювання (сфероліти, кристаліти, границі між кристалічною і аморфною фазами), що характеризуються різними коефіцієнтами заломлення. Руйнування сферолітів при РККЕ збільшує коефіцієнт пропускання за рахунок зменшення розмірів кристалітів і їх орієнтації.

Поліетилентерефталат. Структурні дослідження аморфно-кристалічного ПЕТФ показали [121, 122, 124, 131, 132], що, як і у поліолефінів, в даному матеріалі після РККЕ відбувається перебудова сферолітів в еліпсоїди.

Маршрут А призводить до появи двох переважних орієнтацій кристалічних ламелей [122]. Одна з груп цих ламелей L_1 орієнтована під кутом 45° проти годинникової стрілки від напрямку течії, друга - L_2 практично паралельна вказаному напрямку. Релаксація витягнутої при екструзії аморфної фази, розташованої між L_1 -ламелями, призводить до скорочення зразка, вирізаного уздовж осі екструдата. L_2 -ламелі не вносять помітного внеску в цей процес. У свою чергу, орієнтація L_2 -ламелей, будучи домінуючою у зразка, вирізаного поперек осі екструдата, не сприяє значному стисненню аморфної фази. Звідси - поведінка температурних залежностей відносного подовження $\Delta l/l_0(T)$ (рис. 1.10), відмінна від спостережуваної для ПП.

Дані динамічного механічного аналізу, отримані при згинальній моді коливань, також демонструють характерні відмінності в поведінці контрольних зразків ПЕТФ і підданих РККЕ. Зразки для випробувань вирізали паралельно ($A(0)$) і перпендикулярно ($A(90)$) напрямку течії при РККЕ. Найбільший модуль накопичення E' у всьому температурному інтервалі спостерігається у $A(0)$. У $A(90)$ його значення в області $T < T_c$ найнижче. З ростом температури E' змінюється симбатно з модулем накопичення $A(0)$.

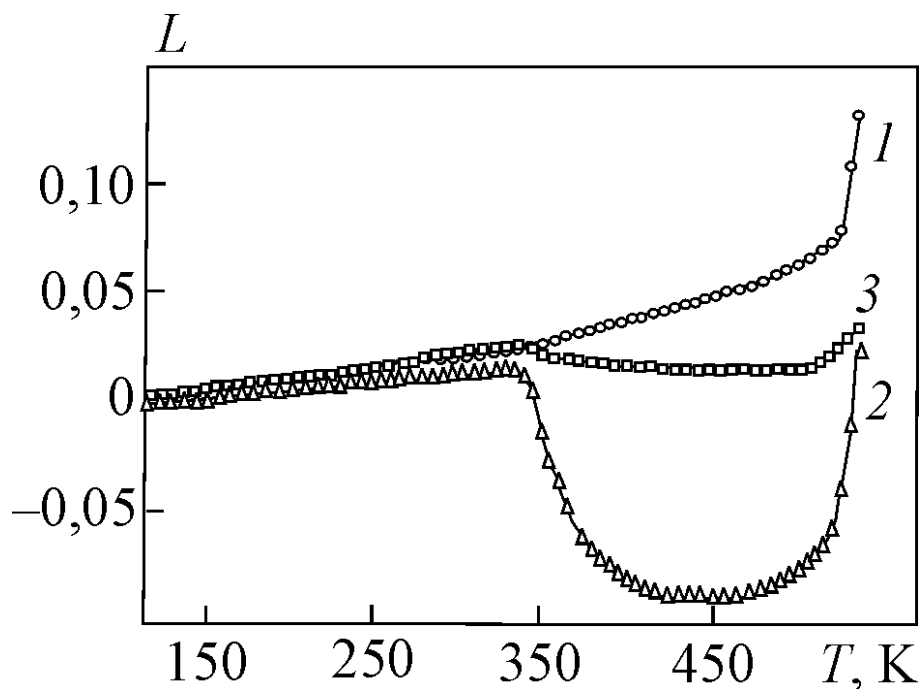


РИС. 1.10. Температурні залежності нормованої довжини зразків вихідного ПЕТФ (1), А (0) (2), А (90) (3).

У вихідному матеріалі має місце різке зменшення модуля при $T > T_c$, в результаті чого цей параметр набуває більш низьких значень в порівнянні з екструдованим ПЕТФ. Як і в разі термічного розширення, встановлені відмінності в залежності $E(T)$ пояснюються наявністю структурної анізотропії ПЕТФ, індукованої РККЕ [122].

Піки β - і особливо α -релаксації вище в орієнтованих зразках, причому максимальна висота - у А (90). Зростання β -максимуму автори [122] пов'язують зі зменшенням частки кристалічної фази після РККЕ. Збільшення інтенсивності α -релаксації також пояснюється зміною вмісту кристалічної (збільшенням аморфної) складової, так як $tg\delta \sim (1 - K) tg\delta_a$, де $tg\delta_a$ - внесок в загасання коливань від аморфної фази [152]. Величина ступеня кристалічності K , отримана в роботі [122] за даними вимірювання густини, підтверджує цю точку зору. Зсув поло-

ження α -піку до великих температур в разі екструдованого полімеру - наслідок ефекту молекулярної орієнтації. Як правило, молекулярна орієнтація зменшує вільний об'єм в аморфній фазі [153], тому потрібно більше енергії для активації α -релаксації, тобто розглянутий пік повинен зміщуватися в бік високих температур.

Динамічний механічний аналіз, виконаний при крутильних коливаннях [122], в цілому підтверджує закономірності, виявлені при використанні згинальної моди коливань. Таким чином, з сукупності наведених результатів випливає, що ступінь кристалічності і орієнтація макромолекул є головними факторами, які керують динамічно механічною поведінкою аморфно-кристалічного ПЕТФ, деформованого РККЕ.

У переважній більшості опублікованих робіт РККЕ полімерів реалізована при кімнатній або близькою до неї температурах. Холодна деформація, хоча і формує орієнтований стан, проте супроводжується конкуруючим процесом механодеструкції. Він проявляється в зменшенні ступеня кристалічності [122, 128, 138] і густини матеріалу [131, 138] та посилюється зі зростанням величини накопиченої деформації. В результаті рівень властивостей, що досягається після РККЕ, як правило, незначно перевершує такий вихідних заготовок. Наприклад, один прохід за маршрутом А збільшує у ПЕТФ модуль пружності при розтягуванні E від 2,89 ГПа до 3,65 ГПа, якщо зразок вирізаний вздовж екструдата [124]. У перпендикулярному напрямку E знижується до 2,59 ГПа. Коефіцієнт інтенсивності напруг K_{IC} , навпаки, зменшується від 6,2 МПа·м^{1/2} до 6,1 МПа·м^{1/2} в поздовжньому напрямку і зростає до 6,5 МПа·м^{1/2} в перпендикулярному напрямку.

Властивості екструдованих полімерів визначаються не тільки ступенем їх орієнтації, а й маршрутом деформування. Два проходу за маршрутом С формують у ПЕТФ комплекс механічних характеристик істотно менше залежний, ніж при маршруті А, від напрямку прикладання навантаження при випробуваннях

на розтяг і тріщиностійкість [124]. Значення модуля пружності становлять 3,13 і 3,06 ГПа, границі плинності - 64 і 63 МПа відповідно при розтягуванні вздовж і поперек осі екструдата.

Перераховані закономірності в прояві механічних властивостей пояснюються авторами [124] існуванням кристалічних α - і β -ламелей, детальне обговорення еволюції яких виконано в роботі [121]. Маршрут А1 створює пластинчасті освіти, а С2 - більш однорідну структуру в екструдаті, з макрофібрилами, що мають велику товщину і менш орієнтованими, ніж в разі А1. Звідси - менша залежність механічних властивостей від напрямку вирізки зразків.

Біодеградувальні полімери. Здійснення процесу РККЕ при підвищених температурах, близьких до оптимальних, створює умови, при яких досягається максимальна деформація зсуву [133]. Остання забезпечує найбільшу величину молекулярної орієнтації. При цьому слід очікувати істотного поліпшення комплексу фізико-механічних характеристик. Прикладом можуть бути результати, отримані для біодеградувального полі(DL-лактид)а [134]. РККЕ при $T_e = 338$ і 348 К підвищує T_{nl} , збільшує модуль пружності при вигині E_u , змінює характер руйнування з крихкого на пластичний. Якщо у недеформованих зразків $E_u = 83$ МПа, то після двох проходів за маршрутом А ($\varphi = 90^\circ$) $E_u = 156$ і 179 МПа відповідно для $T_e = 338$ і 348 К. Збільшення накопиченої деформації підвищує інтенсивність дифракційного максимуму в спектрі ШКРР, що належить до кристалічної складової.

1.2.2.2. Аморфні полімери

Процес РККЕ формує молекулярну орієнтацію в аморфних полімерах без втрати їх прозорості [116, 123, 126]. В роботі [126] виконані комплексні дослідження механічних властивостей ПММА після РККЕ, здійснюваної з нагріванням матеріалу до 393 К: випробування на розтягнення, трьохточковий згин,

тріщиностійкість, балістичний удар. Їх результати зіставлені з даними оптичної та електронної скануючої мікроскопії. Як і в разі [124], обрані маршрути А1 (маршрут А, один прохід) і С2 (маршрут С, два проходи), а зразки для випробувань вирізалися з екструдатів уздовж напрямків FD - напрямку течії полімеру і TD - напрямку, перпендикулярного напрямку навантаження.

Встановлено, що відпал контрольних зразків при $T_c < T < T_{nl}$ не змінює їх форму або розміри. Для екструдатів, отриманих за маршрутом А1, спостерігаються значні зміни форми, що призводять до трансформації прямокутного перетину в паралелограм. Цей факт підтверджує наявність молекулярної орієнтації в екструдованому полімері, релаксація якої і викликає спотворення форми.

У табл. 1.2 зібрані кількісні характеристики випробуваних авторами [126] зразків, що відповідають вибраним маршрутам процесу і напрямкам вирізки. Їх аналіз показує, що найкращий комплекс властивостей при випробуваннях на розтяг виявляють А1 FD. У порівнянні з вихідним матеріалом у них спостерігаються зростання жорсткості, міцності і одночасно високі значення пластичності (ϵ_p). Слід, однак, відзначити суттєвий розкид в величинах ϵ_p .

Молекулярна орієнтація проявляється в характері руйнування зразків. У контрольних зразків, А1 TD і С2 TD поверхня руйнування перпендикулярна напрямку розтягування, в той час як у А1 FD і С2 FD вона розташована під нахилом до зазначеного напрямку.

Складний напружений стан зразків ПММА при вигині обумовлює відмінності в їх поведінці в порівнянні з випробуваннями на розтягування. Значення модуля пружності E_u і границі міцності при вигині σ_u у екструдатів нижче, ніж у контрольних зразків. При цьому, як і при розтягуванні, відмінності у властивостях, пов'язані з напрямком вирізки, в разі маршруту С2 менш виражені, ніж у А1. Цей результат аналогічний встановленому для полімерів з частково-кристалічною будовою і досягається за рахунок створення більш однорідної структури.

Значний вплив РККЕ надає на тріщиностійкість (табл. 1.2).

ТАБЛИЦЯ 1.2.

Вплив РККЕ на механічні властивості ПММА

Зразок	E , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %
Контрольний	$3,41 \pm 0,10$	$81,4 \pm 0,9$	$5,04 \pm 0,22$
A1 FD	$3,58 \pm 0,07$	$84,3 \pm 2,4$	$7,14 \pm 2,73$
A1 TD	$3,39 \pm 0,25$	$70,4 \pm 3,0$	$3,48 \pm 0,41$
C2 FD	$3,61 \pm 0,18$	$73,7 \pm 4,6$	$3,66 \pm 0,89$
C2 TD	$3,33 \pm 0,24$	$67,4 \pm 8,6$	$3,44 \pm 0,98$
Зразок	E_u , ГПа	σ_u , МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Контрольний	$3,40 \pm 0,1$	$112,15 \pm 8,12$	$1,20 \pm 0,07$
A1 FD	$3,16 \pm 0,2$	$68,23 \pm 9,26$	$3,35 \pm 0,09$
A1 TD	$3,00 \pm 0,1$	$104,07 \pm 5,81$	$1,3 \pm 0,12$
C2 FD	$3,28 \pm 0,2$	$92,38 \pm 11,85$	$2,46 \pm 0,37$
C2 TD	$3,00 \pm 0,2$	$94,18 \pm 8,95$	$1,51 \pm 0,16$

Для всіх варіантів екструзії і виготовлення зразків з екструдатів K_{IC} у них вище в порівнянні з контрольними.

А у A1 FD цей параметр зростає майже в 2,8 рази. У випадку A1 FD і C2 FD тріщина поширюється перпендикулярно напрямку екструзії, причому спочатку - похило, вздовж найменш міцного напрямку, оскільки руйнування орієтова-

них молекулярних ланцюжків енергетично менш вигідно. Внаслідок цього утворюється шорстка поверхня руйнування зразків. Звідси можна зробити висновок про те, що РККЕ підсилює тріщиностійкість аморфних полімерів, якщо тріщина поширюється перпендикулярно напрямку орієнтації макромолекул.

Випробування на балістичний удар, виконані з використанням металевого тіла масою 1,1 г, що летить зі швидкістю 215 м/с, показали, що руйнування контрольної пластини супроводжується появою тріщин, зіркоподібно розташованих по відношенню до місця удару. У разі пластин, отриманих екструзією по маршруту A1, головні тріщини, що виникли поблизу місця удару, рухаються під кутом 38° до напрямку FD. Цей напрямок поширення тріщин відповідає слабким площинам зсуву, які формуються при РККЕ [123]. Поряд з головною тріщиною виникають мікротріщини, паралельні напрямку течії матеріалу при екструзії. Характер руйнування пластин C2 більш ізотропний, ніж A2. Це корелює з даними щодо тріщиностійкості (табл. 1.2).

Результати механічних випробувань екстродованого при 373 К ПК [120, 123] не в усьому узгоджуються з тими, що отримані для ПММА. E_u екструдатів вище, ніж відпаленого полімеру. При цьому його значення у зразків, видавлених за маршрутом A1 і вирізаних вздовж напрямку течії, більше, ніж у поперечних. K_{IC} після РККЕ також зростає. Для A1 його значення - найбільші для поздовжніх зразків (FD), а в разі C2 - для поперечних (TD) [120].

Після балістичного удару, як і в випадку з ПММА, головна тріщина поширюється в екструдаті A1 в напрямку, який розташовується під деяким кутом до напрямку течії матеріалу і відповідає слабким площинам зсуву, утвореним поверхнями розділу між орієнтованими молекулами. Спостерігаються і мікротріщини, паралельні напрямку течії. Характерна відстань між слабкими площинами зсуву є функцією швидкості екструзії, числа проходів при РККЕ і внутрішнього діаметра каналу. Зразок C2 демонструє пластичний відгук на балістичний удар, коли навколо місця удару утворюються тільки мікротріщини.

У порівнянні з випробуваннями на балістичний удар випробування на ударну міцність падаючим загостреним вантажем дозволяють забезпечити кількісний вимір енергії, необхідної для ініціації (E_i) і поширення тріщини (E_p). Такі дослідження, виконані в роботі [123] на зразках ПК, показали, що величина E_i залишається практично незмінною після РККЕ за маршрутами А1 і С2. У той же час E_p у екструдатів вище, особливо в разі А1, тобто завдяки РККЕ досягається більш високий опір руйнуванню при ударі. В якійсь мірі цей результат узгоджується з даними динамічної механічної спектроскопії [120], які свідчать про зниження початкової температури α -релаксації після РККЕ.

Таким чином, якщо узагальнити наявну інформацію про вплив РККЕ на властивості аморфних полімерів, можна зробити однозначний висновок про те, що вказаний спосіб твердофазної екструзії підвищує квазістатичну тріщиностійкість і ударну міцність цих матеріалів, зберігаючи їх прозорість. Що стосується інших характеристик, то тут ситуація складніша і вимагає, вочевидь, проведення додаткових досліджень на більшій кількості матеріалів.

1.2.2.3. Полімерні композити

РККЕ може впливати на характеристики волокнистих композитів, надаючи волокнам наповнювача певну орієнтацію. Дослідження [125], виконані на поліацетатному склопластику, що містить 13 мас.% волокон довжиною близько 110 мкм і діаметром $14,5 \pm 3,5$ мкм, показали наступне. Екструзія за маршрутами А1 і А2 (маршрут А, два проходи) при кімнатній температурі не змінює масової частки наповнювача в зразках порівняно з вихідним станом. Той же ефект спостерігається і в разі А1 при $T_e = 346$ К. У той же час орієнтація волокон в контрольних зразках і після РККЕ відрізняється. У табл. 1.3 наведені дані, що демонструють розподіл кутів орієнтації волокон у вихідному матеріалі і деформованому РККЕ з використанням різних маршрутів.

Вплив РККЕ на орієнтацію волокон в склопластику

Зразок	T_e , К	Середній кут орієнтації, град
Контрольний	–	$32,6 \pm 25,4$
A1	293	$20,8 \pm 17,3$
A2	293	$23,6 \pm 18,0$
A1	346	$23,5 \pm 36,5$

Вони дозволяють зробити ряд висновків, а саме: РККЕ сприяє зменшенню кута переважної орієнтації волокон в порівнянні з контрольними зразками; величина кута переважної орієнтації волокон слабо залежить від числа циклів РККЕ; жорсткість полімерної матриці істотно не впливає на величину кута переважної орієнтації волокон; зменшення жорсткості полімерної матриці сприяє розширенню інтервалу кутів орієнтації волокон. Останні два висновки впливають з порівняння результатів, отриманих для $T_e = 293$ і 346 К.

У роботах [127, 129] вивчено вплив РККЕ на структуру і механічні властивості нанокompозитів (НК) на основі ПА-6. Відомо [151–159], що нанокompозитні системи з добре диспергованими частками неорганічних наповнювачів зазвичай мають більш високі фізичні і механічні показники, ніж ненаповнені полімерні аналоги. Найбільш частою нанокompозитною системою є полімер з шарами силікату. Вона цікава тим, що дозволяє досягати значного зміцнюючого ефекту при дуже низькому вмісті глини. Саме такі матеріали, що піддавалися РККЕ, служили об'єктами досліджень [127, 129].

РККЕ проводилася при 333 К зі швидкістю 0,25 мм/хв за маршрутами А1 і С2. Після деформації зразки відпалювали 2 години при 423 К для мінімізації внутрішніх напружень, пов'язаних з обробкою. Структури нанокompозита ПА-6/глина, отримані методом оптичної мікроскопії в поляризованому світлі [129] показують, що в результаті деформації РККЕ по маршруту А1 сфероліти перетворюються в макроволокна, однак відпал деформованих зразків прибирає залишкову орієнтацію полімерної матриці, пов'язану з простим зсувом. Розмір сферолітів у відпаленого ПА-6 набагато більший, ніж в НК.

На ламелярному рівні структурної організації НК, згідно з даними МКРР [129], відбувається орієнтування ламелей і їх щільна упаковка по площині максимального зсуву після того, як міжламелярний аморфний матеріал стискається під дією РККЕ. Орієнтація кристалічних ламелей управляється орієнтацією силікатних пластинок, що виникає в ході екструзії.

За даними ШКРР [129] чистий ПА-6 кристалізується переважно в α -фазу. У нанокompозита домінує γ -фаза. Відпалені після РККЕ за маршрутами А1 і С2 зразки НК демонструють відносно потужні піки α - і γ -фаз.

Структурні параметри для різних масштабних рівнів ПА-6 і НК на його основі наведені в табл. 1.4. Тут α - характеристичне відношення диспергованих пластинок глини, $\alpha = l/h$, де l і h - відповідно середня довжина і товщина пластинки; S - кут між поверхнею пластинки і напрямком течії композиту; ξ - кореляційна відстань між пластинками; L - довжина великого періоду; ω - орієнтація ламелей по відношенню до напрямку течії матеріалу; K - ступінь кристалічності. Для ПА-6 і вихідного НК взяті значення, відповідні відпаленого стану.

Цікаво відзначити, що А1 процес тільки знижує характеристичне відношення, слабо змінюючи положення пластинок глини. У той же час використання С2 маршруту при реалізації РККЕ змінює не тільки величину α , а й орієнтацію пластинок по відношенню до напрямку течії композиту (табл. 1.4).

Параметри структури ПА-6 та нанокompозита на його основі

	ПА-6	НК	НК-A1		НК-C2	
			До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу
α	–	132 ± 33	89 ± 24	87 ± 26	80 ± 25	78 ± 21
S , град	–	12	7	10	25	24
ξ , нм	–	51 ± 20	45 ± 15	49 ± 17	48 ± 19	48 ± 15
L , Å	89	80	57	68, 81	73	71, 82
ω , град	–	41	42	45, 89	47	39, –10, 86
K , %	39	29	28	29	28	29

Зменшення характеристичного співвідношення під дією РККЕ призводить до помітного зниження модуля пружності і границі плинності при розтягуванні [127]. При цьому спостерігається деяке підвищення пластичності. Орієнтація глини також впливає на E і σ_m . Відпалений НК, який піддавався деформації по маршруту C2, мав більш хаотично розподілені пластинки глини, ніж НК, відпалений після A1 маршруту, і виявляв найбільш низькі значення цих параметрів серед НК.

Зниження характеристичного співвідношення сприяє підвищенню тріщиностійкості. Значення K_{IC} деформованих екструзією і відпалених зразків НК стають рівними такого ненаповненого ПА-6. Разом з тим, автори [127] відзначають, що навіть при орієнтації пластинок глини перпендикулярно напрямку по-

ширення тріщини, величина K_{IC} не стає вищою, ніж у ненаповненого полімеру. Це передбачає наявність істотно більшого радіусу кривизни вершини тріщини в порівнянні з розмірами пластинок наповнювача.

Динамічні механічні випробування (крутильні коливання) відпалених НК і ПА-6 показують відмінності в величинах модуля накопичення G' [127]. У композиту він вище, причому різниця в значеннях G' зростає при збільшенні температури. РККЕ знижує величину динамічного модуля НК, проте, вона залишається вищою, ніж у ПА-6. Ступінь зменшення G' під дією РККЕ вище в разі маршруту С2.

На відміну від ПА-6, в разі слабополярного ПП через його слабку взаємодію з частинками монтморилоніта (ММТ) у вихідних композитів не вдається досягти ефективного розшарування і диспергування наповнювача за об'ємом полімерної матриці. Як результат, зміцнення композитів ПП/ММТ не відбувається. В роботі [143] на прикладі композиту ПП - 2 мас.% ММТ показано, що при РККЕ (маршрут А1) деформація зсуву змінює форму агломератів частинок наповнювача від сферичної до гілкоподібної з характеристичним співвідношенням $A = 5 - 10$. Після другого проходу (маршрут А2) агломерати часток ММТ трансформуються в тонкі голчасті утворення. Таким чином, відбувається добре диспергування частинок наповнювача.

Згідно з даними трансмісійної електронної мікроскопії в вихідному композиті ПП/ММТ товщина шару частинок наповнювача в середньому становить 5 мкм. Після маршруту А1 - 0,5 мкм, А2 – 50 - 100 нм, тобто після другого циклу екструзії формується НК. Обробка РККЕ сприяє також збільшенню відстані між шарами ММТ. Останнє визначали з рівняння Брегга, знаючи кут, який відповідає дифракційному піку (001), що пов'язаний з наявністю в композиті ММТ [159]. Аналіз даних ШКРР показав, що в вихідному композиті відстань між шарами ММТ становить 3,08 - 3,21 нм. РККЕ (маршрут А1) збільшує його до 4,05 нм. Після другого проходу (маршрут А2) дифракційного піку (001) на рентге-

нограмах не виявляється. Це свідчить про те, що проміжок між шарами занадто великий для його визначення обраним методом. Оскільки $2\Theta \geq 1,02$ град, максимальна відстань, яку можна визначити за допомогою ШКРР, - 8,65 нм. Таким чином, відстань між шарами перевищує 8,65 нм, що в два рази більше, ніж у вихідного композиту. Отже, частки наповнювача повністю розшаровані і дисперговані в ПП матриці в наночастиці, утворюючи НК.

Авторами роботи [143] запропоновано механізм розшарування ММТ при РККЕ. Кристали ММТ мають шарувату силікатну структуру (SiO_4 і AlO_6 в співвідношенні 2:1) і являють собою агломерати товщиною 5 - 10 мкм, що складаються з частинок товщиною 0,5 - 3 мкм. Кожна частинка, в свою чергу, включає сотні кристалічних шарів, які можуть бути розділені за певних умов. Коли йде змішання розплаву ПП з ММТ, зсувні сили занадто малі для того, щоб подолати міжшарові сили тяжіння. При РККЕ композит піддається дії значно більших зсувних деформацій. В результаті сфероліти ПП і агломерати ММТ деформуються або руйнуються. Деформування агломератів, як уже зазначалося, обумовлює перехід від сферичної форми до гілкоподібної і далі до голкоподібної форми, розшарування вихідних частинок в силікатні наночастиці, які добре дисперговані в ПП матриці.

Застосування РККЕ також ефективно для структурної модифікації сумішевих композитів, в тому числі і зі слабкою міжфазною взаємодією компонент, обумовленою їх термодинамічною несумісністю. Зокрема, це показано в роботі [147] на прикладі системи ПП-ПЕВГ з різним вмістом компонент.

Відомо, що додавання ПЕВГ в ПП призводить спочатку до збільшення ударної в'язкості суміші в порівнянні з чистим ПП, а потім до її зменшення при подальшому підвищенні частки ПЕВГ. Це відбувається через те, що введення ПЕВГ сприяє формуванню досконаліших сферолітів ПП, що обумовлюють поліпшення ударної в'язкості ПП/ПЕВГ. У той же час надлишок ПЕВГ може забезпечувати фазовий поділ з ПП, приводячи до зменшення ударної в'язкості

суміші. Для обраних в роботі полімерних матриць найкращий результат досягається для суміші ПП/ПЕВГ з 10% ПЕВГ. РККЕ процес обумовлює диспергування ПЕВГ в ПП. Змінюється також форма частинок ПЕВГ від сферичної до смугастої, що значно збільшує контактну площу між ПЕВГ і ПП. Як результат, підвищується міцність зчеплення між ПЕВГ і ПП. При цьому орієнтація ПЕВГ в ПП зумовлює появу анізотропії ударної в'язкості: для зразків, вирізаних вздовж напрямку орієнтації, вона вища, ніж у зразків, вирізаних вздовж напрямку екструзії. Така поведінка пояснюється авторами тим, що орієнтовані під певним кутом до напрямку поширення тріщини макромолекули перешкоджають її розвитку, викликаючи відхилення від напрямку ударного навантаження і розсіювання діючих напружень. Найбільший опір поширенню тріщини відбувається в разі, коли напрямок її поширення перпендикулярний напрямку орієнтації макромолекул.

Наведені нечисленні дані по впливу РККЕ на властивості полімерних композитів поки не дозволяють судити про ефективність цього методу з точки зору поліпшення їх фізико-механічних характеристик. Безсумнівно лише те, що зазначений спосіб твердофазної модифікації обумовлює істотні структурні зміни, пов'язані як з полімерною матрицею, так і наповнювачем. У певних випадках еволюція структури, що викликається РККЕ, мабуть, може забезпечити отримання необхідного комплексу властивостей.

1.2.2.4. Рівноканальна кутова екструзія порошкової заготовки

Відомо, що РККЕ із застосуванням протитиску - ефективний метод консолідації металевих частинок [160]. Інтенсивна зсувна деформація руйнує оксидний шар на поверхні металу і створює хороший контакт між частинками, що полегшує їх зв'язування. Як результат, утворюються об'ємні матеріали з високими механічними властивостями. Метод також забезпечує можливість збереження нерівноважних структур частинок внаслідок малих проміжків часу і низької те-

мператури РККЕ-обробки в порівнянні з такими, використовуваними при традиційних способах, наприклад спіканні [161].

В роботі [135] досліджено вплив T_e на ефективність консолідації порошку ПА-12 при РККЕ. В якості робочих температур обрані дві T_e : нижче і вище T_c - 293 К і 353 К, відповідно. Для порівняння з такого ж порошку ПА-12 виготовлені зразки методом лиття під тиском. Встановлено, що консолідація полімерного порошку в об'ємний, з високою щільністю матеріалу можлива тільки при температурі нижче T_c . Максимальна густина досягається після 4 проходів РККЕ. Високі температури зумовлюють погіршення фізичних властивостей полімеру.

Передбачається [135], що при $T < T_c$ частки повинні проявляти деяку крихкість, а інтенсивний зсув - обумовлювати їх руйнування і ковзання однієї по одній. Це має сприяти зменшенню розміру часток і утворенню поверхонь з відкритими (розірваними) гідрофільними і гідрофобними зв'язками, що підсилюють взаємодію між ланцюгами в сусідніх частинках. Збільшення протитиску не вносить помітних змін в густину. Висока температура обумовлює лише деформацію частинок і не забезпечує їх руйнування і ковзання при РККЕ, які сприяють формуванню великого числа вільних поверхонь і створенню зв'язків між частинками, в результаті чого спостерігається їх слабка консолідація.

Твердість у порівнянні з вихідним зразком збільшується в 1,5 і 1,9 рази при використанні протитиску в 30 і 150 МПа, відповідно. Модуль пружності, навпаки, спочатку збільшується в 1,4 рази, а потім дещо зменшується при підвищенні протитиску від 30 до 150 МПа. Спостережувані ефекти пов'язуються з формуванням фібрилярної структури і витяжкою аморфної фази при РККЕ. Останній фактор, мабуть, повинен створювати менший внесок, оскільки використовується $T_e < T_c$.

До іншого висновку приходять автори робіт [136, 137, 139], які вважають оптимальними T_e , близькі до T_c в разі аморфних полімерів, або T_{nl} для аморфно-

кристалічних полімерів. Консолідація порошку відбувається шляхом компактування і деформування частинок таким чином, що останні з'єднуються одна з одною.

У патенті [136] показано, що консолідація порошоків аморфно-кристалічних полімерів (НВМПЕ, ПЕНГ, ПЕВГ, ПП та ін.) з використанням РККЕ забезпечує отримання монолітної полімерної заготовки з високою щільністю ланцюгових зачеплень і кристалітами малих розмірів. Термічна, хімічна та радіаційна обробки після РККЕ сприяють підвищенню ступеня консолідації за рахунок створення додаткових зв'язок (зшивання). Відзначається більша ефективність процесу РККЕ в формуванні автозшивок в екструдаті в порівнянні з такими методами консолідації, як формування стисненням, гаряче ізостатичне пресування і плунжерна екструзія. В результаті РККЕ-консолідації виходить матеріал з підвищеними міцністю і пластичністю, але зі зменшеними ступенем кристалічності і температурою плавлення в порівнянні з вихідним полімером.

Дослідження, виконані на пшеничному крохмалі, пшеничній клейковині і целюлозі, також свідчать про перспективність використання методу РККЕ-консолідації для структурної модифікації поновлюваних натуральних полімерів. В роботі [137] показано, що така обробка дозволяє створювати об'ємні матеріали на основі натуральних полімерів з високою густиною і механічними властивостями, порівняними з такими синтетичних полімерів. Зокрема, при випробуваннях на трьохточковий згин границя міцності крохмалю перевищує 35 МПа, модуль пружності - 923 МПа, клейковини - 28 і 1044 МПа, відповідно.

Результати СЕМ виявили, що попередня обробка високим тиском призводить до щільної упаковки частинок при збереженні гранулярної структури. Збільшення температури і накопиченої деформації забезпечує желатинізацію крохмалю з морфологією, близькою до отриманої для желатинізованого крохмалю з істотним вмістом пластифікатора. Дані ШКРР демонструють руйнування кристалічної структури крохмалю і формування безперервної аморфної фази. Ра-

зом з тим, спостерігається збільшення півширини піків, тобто має місце зменшення розмірів кристалітів. Ці ефекти посилюються з ростом температури, швидкості екструзії, величини накопиченої деформації.

Підвищення T_e забезпечує більш ефективну желатинізацію або пластифікацію натуральних полімерів, посилюючи міжмолекулярну взаємодію між різними компонентами системи, і навіть сприяє процесу термічного поперечного зшивання. Однак, при високих температурах і інтенсивному зсуві, може мати місце також і термічна деструкція. При певних умовах зазначені процеси можуть співіснувати, а властивості одержуваного продукту визначаються тим, який із процесів домінує.

Встановлено, що екструзія порошкової заготовки при 373 - 393 К забезпечує максимальну ефективність процесів желатинізації крохмалю або пластифікації клейковини, формування найбільшої кількості міжланцюгових зачеплень і, як результат, максимальну міцність одержуваних продуктів. РККЕ при 293 - 323 К не дає позитивного ефекту, приводячи до руйнування об'ємних зразків, а збільшення температури вище 403 К сприяє появі внутрішніх тріщин і мікропор, що обумовлює падіння міцності екструдатів, хоча модуль пружності при вигині продовжує збільшуватися.

Слід зазначити, що традиційні підходи до створення термопластів на основі натуральних полімерів непридатні, оскільки їх T_c і T_{nl} перевищують температуру термічного розкладання. Для зниження температур обробки, необхідних для створення поперечних зшивок, можна використовувати пластифікатори. Однак пластифікація призводить до істотного зниження міцності матеріалу і обумовлює ряд проблем в його застосуванні, пов'язаних з усадкою, викривленням, згоранням і т.п.

Результати, отримані на целюлозі, підданої РККЕ [139], підтвердили закономірності, встановлені для пшеничного крохмалю і клейковини. Один прохід РККЕ при 423 К сприяв руйнуванню кристалічної фази і утворенню безперерв-

ної аморфної фази з густиною 1,42 - 1,45 г/см³, що відповідало густині кристалічної целюлози з 4 мас.% вологи. При цьому дані СЕМ досліджень свідчать про перехід вихідної гранулярної структури до безперервної морфології. Показано, що попереднє розмелювання частинок целюлози є ефективним методом зниження ступеня кристалічності вихідної целюлози. В цьому випадку подальша РККЕ призводить до більш однорідної морфології. Вона досягається за рахунок посилення мобільності деяких сегментів ланцюгів целюлози (особливо на поверхні частинок) внаслідок дроблення, ефективного міжланцюгового проникнення, а також скорочення розміру мікротріщин.

Дослідження впливу швидкості РККЕ в інтервалі 0,5 - 25 мм/хв при 403 і 423 К дозволило встановити, що висока швидкість екструзії (25 мм/хв) краща для утворення безперервної морфології без суттєвої термічної деструкції.

Як і в разі пшеничного крохмалю і клейковини, динамічний механічний аналіз екструдатів целюлози показав більш виражений у порівнянні з вихідним полімером перехід в склоподібний стан, який зсувається в бік високих температур, і розмитий β -перехід, що зміщується до низьких температур. Ці результати корелюють з даними ядерного магнітного резонансу, що свідчать про значне обмеження молекулярного руху, пов'язаному зі зростаючою кількістю поперечних зв'язків.

Таким чином, РККЕ із застосуванням протитиску - ефективний метод консолідації полімерних частинок. Деформація зсуву сприяє формуванню великого числа вільних поверхонь і створення зв'язків між частинками, в результаті чого відбувається їх консолідація. Як результат - утворюються об'ємні матеріали з високими густиною і механічними властивостями. Такий підхід найбільш ефективний для полімерів, що мають високу в'язкість розплаву, при якій використання високопродуктивних способів переробки утруднено. У разі натуральних полімерів створюється можливість виробництва об'ємних виробів з механічними властивостями, близькими до таких синтетичних полімерів, що дозволяє за-

мінити продукти нафтохімії поновлюваними натуральними. При цьому зменшується забруднення навколишнього середовища завдяки біодеградувальній природі цих матеріалів.

1.2.2.5. Моделювання процесу

Для оптимізації умов процесу РККЕ, необхідно знати, як пластична деформація розподіляється за обсягом екструдованого матеріалу. Авторами [162-165] розроблені моделі для аналізу накопичення пластичної деформації при РККЕ, а використаний в розрахунках [116, 166-173] метод скінченних елементів (МСЕ) дозволяє вивчити вплив основних параметрів РККЕ на однорідність розподілу деформації.

Відповідно до рівняння (1.3) ступінь пластичної деформації при РККЕ визначається величинами внутрішнього φ і зовнішнього ψ кутів перетину каналів. Дане рівняння отримано в припущенні, що деформація розподіляється в зразку рівномірно. Однак результати, наведені в роботах [168, 169, 171, 172], свідчать про те, що це не так. Існує область стійкого перебігу, де пластична деформація практично однорідна вздовж поздовжнього напрямку, за винятком кінців екструдата [172]. У той же час в області стійкого перебігу спостерігається градієнт деформації вздовж поперечного напрямку, а локальна пластична деформація зменшується від верхньої поверхні до нижньої. Останнє пов'язано з тим фактом, що зовнішня область зразка деформується в основному за механізмом вигину, а не зсуву [167, 169]. Абсолютні значення ε максимальні при $\varphi = 90^\circ$, але гомогенність її розподілу краще при великих φ . З ростом величин φ і ψ еквівалентна пластична деформація зменшується.

Кількісно ступінь однорідності розподілу деформації оцінюється коефіцієнтом варіації V [171]:

$$V = \frac{1}{\varepsilon_{ave}^p} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i^p - \varepsilon_{ave}^p)^2}, \quad (1.4)$$

де ε_{ave}^p - середня еквівалентна пластична деформація, ε_i^p - еквівалентна пластична деформація в даній точці інтеграції, N - кількість точок інтеграції по ширині зразка. Передбачається [165, 171], що чим вище величина V , тим менше однорідний розподіл деформації. V зменшується з ростом ψ при будь-якому значенні φ . Використання округленого внутрішнього кута забезпечує більш однорідний розподіл деформації в порівнянні з гострим внутрішнім кутом. Наприклад, для матриці з $\varphi = 90^\circ$, $\psi = 64^\circ$ і гострим внутрішнім кутом в разі ПЕВГ $V = 55,86\%$, а для такої ж конфігурації оснащення з округленим внутрішнім кутом $V = 29,07\%$ [171].

З використанням МСЕ в роботах [165, 168, 171] розглянуто вплив циклування і маршруту деформування на характер розподілу ε на прикладі маршрутів А та С. Встановлено, що при виборі матриці з $\varphi = 90^\circ$ виходить істотно кращий результат у порівнянні з $\varphi = 120^\circ$, 135° . Зокрема, значення еквівалентної пластичної деформації, що досягається за один прохід при $\varphi = 90^\circ$, перевищує таке після 6 проходів при $\varphi = 135^\circ$. Цей висновок суперечить розрахункам за рівнянням (1.3), згідно з якими: $\Delta\varepsilon_i \approx 1,1$ для $\varphi = 90^\circ$ і $0,4$ для $\varphi = 135^\circ$. Звідси випливає, що для досягнення сумарної пластичної деформації, яка реалізується за один прохід при $\varphi = 90^\circ$, необхідно 3 проходи через матрицю з $\varphi = 135^\circ$. Відмінність в оцінках може бути пов'язана з тим, що рівняння (1.3) передбачає ідеальну пластичність матеріалу і не враховує його пружність, деформаційне зміцнення і в'язкість. Результати [171] узгоджуються з даними експериментальних досліджень [114], коли найкращий комплекс пружних і міцностних характеристик екструдованих РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів спостерігався в разі

більших значень інтенсивності деформації (яка визначається кутом перетину каналів) при однакових величинах накопиченої деформації.

В роботі [171] показано, що збільшення числа циклів деформування призводить до зменшення різниці між коефіцієнтами варіації при мінімальному і максимальному значеннях ψ (5° і 64°) в разі матриці з $\varphi = 90^\circ$, в той час як для $\varphi = 120^\circ$ і 135° має місце зворотна закономірність. Таку поведінку V при $\varphi = 90^\circ$ автори [171] пов'язують з ефектом насичення. Для інших кутів передбачається більша кількість проходів для досягнення рівня насичення.

Згідно з даними [171] вибір маршруту обробки визначається величиною кута φ . Так, при $\varphi = 90^\circ$ маршрут С забезпечує більш однорідний розподіл еквівалентної пластичної деформації, ніж маршрут А. Можна очікувати, що мікроструктура і властивості зразків після реалізації маршруту С також будуть більш однорідні. У той же час для матриць з великими кутами кращим виявляється маршрут А.

Наведені результати отримані за умови відсутності тертя між поверхнею зразка і стінками матриці. У роботах [170,171] тертя між матрицею і зразком моделювалося з використанням закону Кулона і передбачалося рівномірним по всій поверхні матриці. Встановлено, що з ростом коефіцієнта тертя величина еквівалентної пластичної деформації збільшується. Ця закономірність проявилася при дослідженні впливу умов РКБКЕ на величину мікротвердості аморфно-кристалічних полімерів: зі збільшенням коефіцієнта тертя підвищувалася мікротвердість екструдатів [174].

Хоча вплив тертя на розподіл еквівалентної пластичної деформації в полімерах незначний в порівнянні з металевими матеріалами і зменшується з ростом φ , це не відноситься до зусилля пресування. Наприклад, в разі ПЕВГ для оснащення з $\varphi = 90^\circ$ і $\varphi = 135^\circ$, коли коефіцієнт тертя $f = 0$, максимальне зусилля пресування F становило 4577 Н і 916 Н, відповідно. У разі $f = 0,3$ $F = 6942$ Н і

1269 Н [171].

Результати моделювання дозволили зробити висновок про те, що зниженню F сприяє використання округленого внутрішнього кута [171]. Якщо для матриці з $\varphi = 90^\circ$, $\psi = 64^\circ$ і гострим внутрішнім кутом F для ПЕВГ склало 3954 Н, то для такої ж конфігурації оснащення з округленим внутрішнім кутом - 2549 Н [171]. Таким чином, для рівномірного розподілу деформації і зменшення максимального зусилля, необхідного для екструзії, рекомендуються великі зовнішні кути і округлені внутрішні кути.

За даними [170, 172] F зменшується з ростом кількості циклів екструзії, поки не досягає області стійкої пластичної течії. Досягнення мікроструктурою стійкого стану залежить від типу полімеру, маршруту і кількості циклів екструзії. Значення F в області стійкої пластичної течії зменшується в ряді маршрутів С - В - А в разі ПП, для ПЕВГ така закономірність менш виражена.

Про позитивний вплив протитиску повідомлялося багатьма авторами, як для металевих сплавів [175-178], так і для полімерів [113, 119]. Виявлено, що протитиск може підвищувати рівень пластичної деформації в заготовці і запобігати проблемам, пов'язаним з виникненням поверхневих тріщин, індукованих дією розтягуючих напружень. Застосування протитиску сприяє зменшенню розміру мертвої зони і, отже, підвищенню однорідності пластичної деформації в зразку. Іншим цікавим фактом є те, що форма кінцевих ділянок екструдатів в разі використання протитиску краще, ніж отриманих без нього [113, 170].

Вплив деформаційно-міцностних характеристик полімерів на однорідність розподілу пластичної деформації і ступінь викривлення екструдатів досліджувався в роботі [170] на прикладі деформації плинності. Показано, що однорідність розподілу пластичної деформації зменшується, а ступінь викривлення зразка збільшується зі зростанням величини деформації плинності вихідного полімеру. При цьому величина F знижується.

Згідно [170], чим вище швидкість екструзії, тим нижче значення пластичної

деформації. Відзначається, що V_e має незначний вплив на однорідність розподілу еквівалентної пластичної деформації, хоча найкращий результат досягається при менших V_e . Зростання швидкості екструзії також збільшує зусилля, необхідне для екструдювання зразка. При цьому швидкість екструзії впливає тільки на величину піку навантаження і не робить істотного впливу на величину навантаження в області стаціонарної пластичної течії. Отже, бажано проводити процес РККЕ з меншою швидкістю для отримання хорошої однорідності розподілу пластичної деформації і зменшення нагрівання зразка через інтенсивне тертя.

Результати моделювання корелюють з даними по впливу V_e при РКБКЕ на величину мікротвердості і однорідність її розподілу в разі аморфно-кристалічних полімерів [114]. У той же час, результати теоретичного аналізу впливу T_e на величину і однорідність розподілу ε [168, 170] суперечать наявним експериментальним даним. Моделювання призводить до висновку, що найкращою температурою для обробки РККЕ є кімнатна температура, за винятком крихкого матеріалу, або якщо навантаження, необхідне для екструзії, технічно обмежено. Однак, в роботі [133] встановлено екстремальний характер залежності величини деформації зсуву від T_e , а авторами [114, 179] показано, що оптимальна T_e при РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів становить $(0,8-0,95) T_{nl}$.

З літературного огляду випливає, що пластична деформація в умовах високого тиску є ефективним інструментом активації процесів самоорганізації в багаторівневих полімерних структурах, що складаються з великої кількості взаємодіючих елементів. Показано, як зміна структури на макрорівні викликає зміну структури на мікро- та нанорівнях в аморфних полімерах, аморфно-кристалічних полімерах, сумішах та композитах різної архітектури. Варіюючи структурний стан вихідних полімерів, схеми, маршрути та параметри процесу пластичної деформації, можна формувати в кінцевих полімерних матеріалах орієнтовані або гібридні структури.

Найбільш перспективними методами реалізації пластичної деформації в умовах високого тиску з метою ініціації процесів контрольованої самоорганізації в полімерних матеріалах є методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Основною відмінною рисою методів ІПД є можливість накопичувати в оброблюваних матеріалах значну пластичну деформацію, яка суттєво перевищує одержувану традиційними методами, та зберігати заготовку в незмінному вигляді.

Аналіз напружено-деформованого стану матеріалу в разі таких схем ІПД, як рівноканальна багатокутова екструзія (РКБКЕ), гвинтова і плоска гвинтова екструзії дозволяє очікувати, що їх реалізація може сприяти встановленню загальної картини багаторівневих структурних переходів в об'ємних полімерних матеріалах різної будови, закономірностей і механізмів формування та еволюції нано-, градієнтних та гібридних структур у аморфно-кристалічних, аморфних полімерах та полімерних композиційних матеріалах в результаті дії ІПД; виявлення взаємозв'язку властивостей матеріалів з їх структурним станом.

Виходячи з цього, в даній роботі вирішувалися наступні наукові завдання:

Визначити ефективність процесів структурної перебудови на різних рівнях структурної організації полімерних матеріалів та однорідність таких перетворень в їх об'ємі при варіюванні схем та параметрів ІПД (інтенсивності деформації, величини накопиченої пластичної деформації, температури та швидкості деформації, способу акумуляції пластичної деформації). Виявити вплив параметрів ІПД на зміну фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів.

Встановити закономірності протікання структурних та фазових перетворень, що відбуваються в полімерних матеріалах під впливом ІПД, при зміні будови, молекулярної маси та морфології вихідних полімерів, наявності, типу та морфології нано- та мікронаповнювачів.

Виявити можливість формування спеціальних структур, таких як градієнтні або гібридні, під дією ІПД.

Визначити шляхи підвищення ефективності процесів ПД за рахунок їх комбінації з іншими способами обробки, зокрема, радіаційним опроміненням.

Визначити комплекс фізико-механічних і функціональних властивостей аморфно-кристалічних, аморфних полімерів та композитів, сформованих в умовах ПД.

Встановити кореляції між різними механічними характеристиками полімерів для ПД-модифікованих матеріалів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методи отримання і характеристики вихідних матеріалів

Як об'єкти дослідження використовували аморфно-кристалічні полімери: поліамід-6 (ERTANOL® 6SA, QUADRANT), поліетилен низької густини (PENP, PLASTPOLYMER), поліетилен високої густини (CESTILENE HD1000, QUADRANT), політетрафторетилен (PTFE, QUADRANT), поліоксиметилен (TECAFORM AH, ENSINGER) та аморфні полімери: полікарбонат (PC 1000, QUADRANT) і поліметилметакрилат (Dupont®), які були отримані промисловим способом. У табл. 2.1. наведені деякі фізико-механічні властивості вихідних полімерів.

ТАБЛИЦЯ 2.1

Фізико-механічні властивості вихідних полімерів

Полімер	ρ , г/см ³	T_{nl}/T_c , К	\bar{N}	E	σ_T	σ_P	ε_T	ε_P
ПА-6	1,135	490	80	900	67	69	14,6	148
ПЕВГ	0,962	403	30	220	32	33	27,0	490
ПЕНГ	0,930	378	11	140	10	11	34,0	270
ПТФЕ	2,168		40	415	27	28	27,0	380
ПОМ	1,3952	438	132	2500	54	62	7,0	25
ПК	1,198	390	120	2100	68	70	6,2	98
ПММА	1,192	402	180	2800	58	59	2,7	4

Лінійний поліетилен низької густини (ЛПЕНГ) EL-lene M3804RWP (SCG Chemicals Co., Ltd) був вибраний для створення нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками та базальтовими волокнами.

ЛПЕНГ показував точку плавлення 400 К та індекс потоку розплаву 5 г/10 хв (463 К/2,16 кг, ASTM D1238).

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) Arkema Graphistrength® C100 (CNTs) мали діаметр від 10 до 15 нм та довжину від 1 до 10 мкм. Базальтове волокно (БВ) (RB-16-T5, ТОВ "Технобазальт", Україна) діаметром 16 мм обробляли на апараті гільотинового типу. Довжина різання становила $1 \pm 0,15$ мм. Поверхня оригінального базальтового волокна була оброблена виробником розчином олігомера полідиметилсилоксану в етанолі в якості поверхневого змочувального та змащувального агента.

Ізотактичний поліпропілен (ПП) (Московський нафтопереробний завод, Росія) з індексом потоку розплаву 0,6 г/10 хв (2,16 кг, 230 С, ASTM D1238), $M_w = 6,3 \cdot 10^5$ г/моль, $M_w/M_n = 3,5$ і поліетилен високої густини (ПЕВГ) (Lupolen 5261 ZQ 456) з індексом потоку розплаву 2,0 г/10 хв (21,6 кг, 230 С, ASTM D1238), $M_w = 4,8 \cdot 10^5$ г/моль використовували, як матриці полімерів для створення нанокомпозитів з вуглецевими нанопластинами (ВНП) xGnPs та наноглиною. xGnPs Grade C постачала компанія XG Sciences (США, MI, EastLansing).

xGnP були підготовлені мікрохвильовим розширенням оксиду графіту. Два типи xGnP з різним внутрішнім діаметром (d), довжиною (L) та пропорційними співвідношеннями (L/d , табл. 2.2) були вибрані в якості нанорозмірних наповнювачів. Дані наповнювача, представлені в таблиці 2.2, були отримані методами АФМ та ТЕМ.

В якості наноглини використовували органомодифікований монтморилоніт (ОММТ) (Cloisite 20A), вироблений Southern Clay Products, з розміром частинок в межах 6 - 8 мкм.

Основні характеристики xGnP

Тип xGnP	d , нм	l , нм	l/d	ρ , г/см ³
xGnP(5)	10	1	100	1,8
xGnP(10)	10	2	200	1,8

Поліетилентерефталат (ПЕТ-Г; Eastar Copolyester 6763), поліетилентерефтал (ПЕТ; ЕКОРЕТ 80ВВ), акрилонітрилбутадієнстироловий сополімер (АБС) (ABS; Terluran GP-22) використовували для створення за допомогою 3Д-принтера шаруватих композитів АБС/ПЕТ, АБС/ПЕТ-Г. Індекс потоку розплаву АБС: 18 г/10 хв (220 С/10 кг, ASTM D1238); ПЕТ-Г: 8 г/10 хв (265 С /2,16 кг, ASTM D1238); ПЕТ: 16 г/10 хв (265 С/2,16 кг, ASTM D1238). АБС та ПЕТ-Г мали аморфну структуру, ПЕТ був аморфно-кристалічний.

Композити ПЕ-ВНП, ПП-ВНП. Композити одержували шляхом змішування розплаву в двох-сегментній камері змішування (Інститут хімічної фізики, Москва, Росія) при 433 К (ПЕВГ-матриця) і 463 К (ПП-матриця) і з швидкістю обертання ротора 90 обертів на хвилину. Спочатку ПП або ПЕ розплавляли та додавали стабілізатори термоокислювального розкладу (0,3 ваг.% топанолу та 0,5 ваг.% ділаурілтїодіпропіонату) протягом 3 хв. Потім xGnP додавали повільно протягом 3 хв. Вміст наночастинок складав 10 і 20 мас. %.

ПЕВГ та ПП композиції нагрівали до 433 К у закритій формі діаметром 15 мм (матриця ПЕВГ) і до 463 К (ПП-матриця). Температуру зберігали стабільною протягом 10 хв, а потім застосовували тиск 10 МПа протягом 10 хв.

Охолоджували повітрям до 323 К під тиском 10 МПа у формі. Швидкість охолодження становила $\sim 1,1 \dots 1,3 \text{ }^\circ\text{C/хв}$.

Композити ЛПЕНГ-ВНТ. Полімер у порошкоподібному вигляді був змішаний з 5 або 10% мас. ВНТ у високошвидкісному змішувачі типу Хеншель у стабільному турбулентному режимі при поступовому збільшенні вмісту наповнювача та швидкості обертання ротора від 300 об/хв (живлення) до 1500 обертів за хвилину (змішування). Час змішування був встановлений на 15 хвилин, який був розділений на три рівні періоди, а решта 10 хвилин - для охолодження матеріалу. Цей режим дозволив запобігати плавленню матеріалу та агломерацію через розсіювання тепла під час змішування.

Після етапу змішування порошку суміш палетували на лабораторному одношнековому екструдері ($D = 27 \text{ мм}$, $L/D = 30$). Палетизований склад оброблявся на тому ж екструдері, де замість капілярного штампа встановлено стержневий штамп. Отримані стержні були оброблені у потрібні форми (діаметр 15 мм, довжина 50 мм) шляхом фрезерування.

Композити ЛПЕНГ-БВ. Полімерний порошок, що містить псевдорозріджуючий агент (аеросил А300), змішували з 10 мас.% нарізаних базальтових волокон. Суміш обробляли у високошвидкісному змішувачі Хеншель у стабільному турбулентному режимі при поступовому збільшенні вмісту наповнювача та швидкості обертання ротора в діапазоні від 300 об/хв (подача) до 1000 - 1200 об/хв (змішування), щоб мінімізувати агломерацію частинок наповнювача. Завдяки псевдорозріджуючому агенту порошок суміш характеризувалася високою щільністю течії. Таким чином, без стадії гранулювання можлива була пряма обробка лабораторним екструдером.

Обробка композиційної суміші проводилась на лабораторному одношнековому екструдері ($D = 25 \text{ мм}$, $L/D = 25$), оснащеному стержневою філь'єрою, при швидкості шнека 25 об/хв. Температурний профіль уздовж зони нагріву становив 413, 463 та 478 К від зони подачі до філь'єри, відповідно.

Формовочний інструмент у формі циліндра, полірований всередині, і плунжер встановлений до матриці нагрівалися до 363 К. Формування здійснювалось шляхом швидкого заповнення циліндра з екструдера. Плунжер зміщувався під тиском з наступним охолодженням поверхні інструменту для формування. Час охолодження становив 5 - 6 хв. Отримані циліндричні зразки були діаметром 15 мм і довжиною 50 мм. Вихідний ЛПЕНГ також оброблявся за тих же умов для отримання еталонного матеріалу.

Композити ПП-ОММТ. Композити одержували шляхом змішування розплаву в камері змішування з двома роликками при 453 К і з обертанням ротора 90 об/хв. Спочатку ПП був розплавлений із стабілізаторами термоокислювального розкладу (0,3% мас. тапанолю і 0,5 мас.% дилаурілтіодипропіонату) протягом 3 хв. Потім ОММТ додавали повільно протягом 3 хв, а суміш компадували протягом 10 хв. Насипна концентрація складала 5 об.%, що дозволило отримати вихідні композити, що характеризувалися доброю дисперсією частинок ОММТ в полімерній матриці та оптимальною комбінацією деформаційно-міцностних характеристик матеріалу.

2.2. Методи обробки матеріалів, засновані на інтенсивній пластичній деформації

Відомо, що еволюція структури оброблюваного матеріалу визначається не тільки величиною накопиченої деформації, але і механікою (або модою) деформації. Для порівняння різних деформованих станів використовують коефіцієнт моди деформації, який визначається наступним виразом:

$$C = 2(1 + \eta_{\alpha}/\eta_{\beta})^{-1}, \quad (2.1)$$

де η_α і η_β - швидкості деформації на границях мінімального представницького об'єму (рис. 2.1).

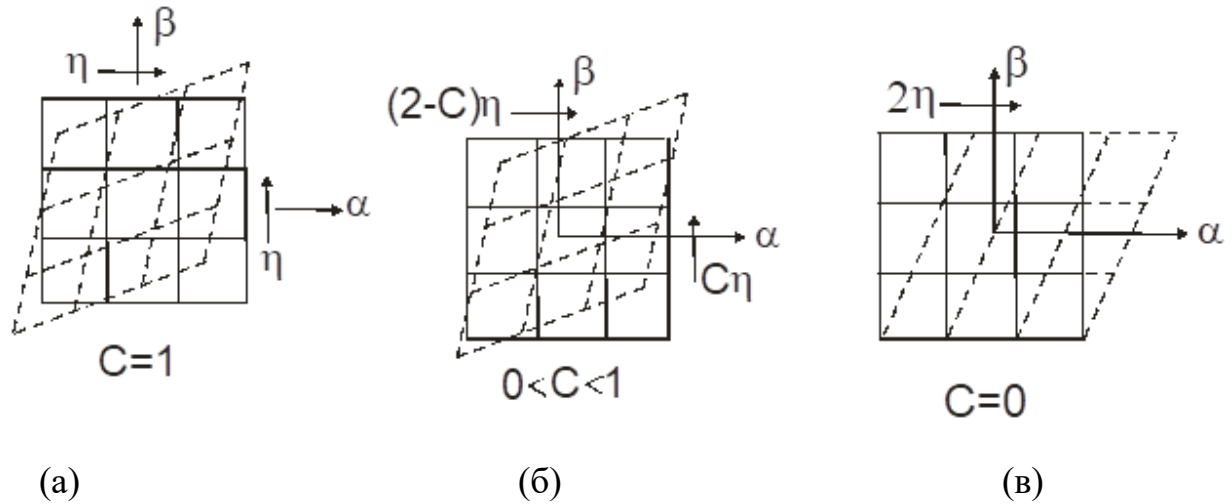


РИС. 2.1. Моді деформації матеріалу в напрямках лінії ковзання: (а) - чистий зсув, (б) - проміжний стан, (в) – простий зсув.

Коефіцієнт C змінюється в інтервалі від 0 до 1 і описує всі можливі стани в напрямках головних швидкостей зсуву. Граничні випадки відповідають чистому ($C = 1$, рис. 2.3 а) і простому ($C = 0$, рис. 2.3 в) зсуву.

У разі металевих матеріалів встановлено, що простий зсув відповідає ідеальній моді деформації для багатьох ефектів пластичного структуроутворення (текстуро- і фазоутворення, геометричного контролю елементів структури, заліковування об'ємних дефектів, дифузії і т.п.) [180-182].

З відомих методів для здійснення цієї моди деформації в роботі обрані рівноканальна багатокутова екструзія, гвинтова та плоска гвинтова екструзія, які забезпечують добре наближення до простого зсуву.

2.2.1. Рівноканальна багатокутова екструзія. Схеми, маршрути, умови процесу.

На рис. 2.2 показана схема рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ). Полімерна заготовка протискається через пристрій, що складається з кількох пар каналів одного діаметра, що перетинаються з різними кутами Θ_i . Для збереження напрямку руху заготовки вхідний і вихідний канали виконані вертикально співісними. Для досягнення однорідної деформації по довжині екструдата і запобігання його кінців від викривлень використовували фальш-заготовки, що розміщуються попереду і позаду досліджуваного об'єкта. При отриманні серії екструдатів в ролі верхньої фальш-заготовки виступала чергова вихідна заготовка.

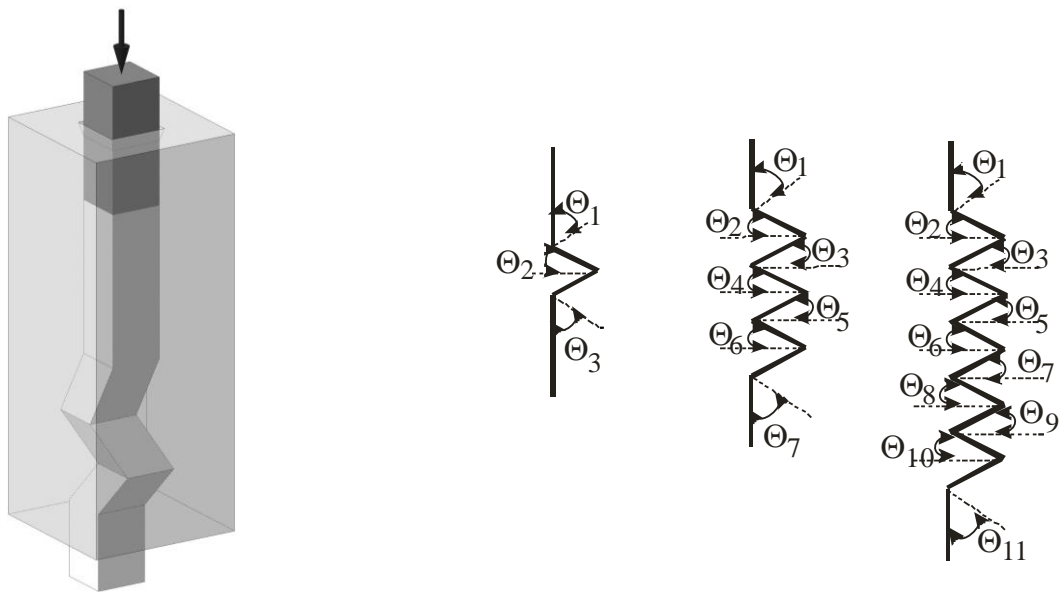


РИС.2.2. Схема процесу РКБКЕ.

РКБКЕ проводили при інтенсивності деформування $\Delta\Gamma = 0,54 - 0,83$, величинах накопиченої деформації $\varepsilon = 2,1 - 8,5$, температурі екструзії 333 К (ЛПЕНГ), 385 К (ПЕВГ), 425 К (ПА-6), 525К (ПТФЕ), 438 К (ПОМ), 393 К

(ПК), 385 К (ПММА) і при швидкості екструзії 0,6 мм/с. Екструзійний тиск змінювався в залежності від типу полімерного матеріала та величини накопиченої деформації в межах 500 - 800 МПа. Вибір температури і швидкості екструзії відповідало встановленим в роботах [183-185] оптимальним температурно-швидкісним умовам процесу РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів. Інтервали температур і швидкостей РКБКЕ близькі до таких в разі екструзії з формозміною [117].

Втулки з похилими каналами утворювали попарно так зване коліно, положення якого в просторі можна було міняти, повертаючи втулки щодо вертикальної осі. Регулювання положення площини зсуву в просторі забезпечувало різноманітні варіанти просторового розвитку деформації і формування текстур.

У порівнянні з РККЕ пристрій для РКБКЕ дозволяє здійснювати процес з різною величиною накопиченої деформації ε за один цикл видавлювання, задаючи необхідний ступінь молекулярної орієнтації; виробляти багатоциклову екструзію без вилучення заготовки з деформуючого блоку прямим і зворотним переміщенням матеріалу щодо деформуючих втулок; змінювати параметри напруженого стану матеріалу в верхніх зонах деформацій шляхом варіювання кількості і висоти втулок і кутів перетину їх каналів, а також за рахунок деформації фальш-заготовок в нижчих зонах.

Контроль за положенням площини зсуву в просторі гарантує різні варіанти просторового розвитку деформацій. В якості маршрутів деформування використовували маршрут С (похилі деформуючі канали перебувають в одній площині), маршрут Е (похилі деформуючі канали попарно знаходяться в площинах, що по черзі розгортаються на кут $\pm 90^0$ щодо поздовжньої осі екструдата), маршрут В + С (похилі деформуючі канали попарно знаходяться в площинах, що по черзі розгортаються на кут $\pm 90^0$ щодо поздовжньої осі екструдата і розділені вертикальними деформуючими каналами), маршрут F (похилі деформуючі канали попарно знаходяться в площинах, що розгортаються з кроком $+90^0$

навколо поздовжньої осі екструдата), маршрут D + C (похилі деформуючі канали попарно знаходяться в площинах, що розгортаються з кроком $+90^{\circ}$ навколо поздовжньої осі екструдата і розділені вертикальними деформуючими каналами) (рис. 2.3). Ця конфігурація дозволяє реалізувати простий зсув у площинах, перпендикулярних осі екструзії, і в площинах, розташованих на осі екструзії під кутом $\pm 67,5^{\circ}$. У той же час вектор зсуву обертається під кутом 180° або 90° у різних зонах деформації.

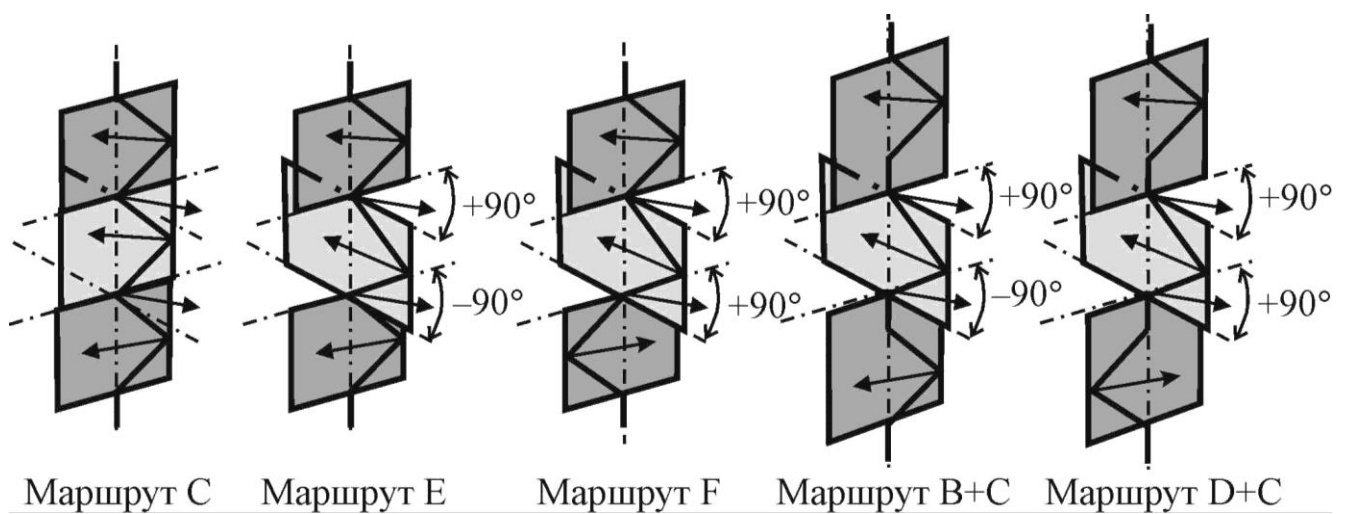


РИС. 2.3. Схеми маршрутів деформування при РКБКЕ.

Слід зазначити, що на відміну від РККЕ, різноманітні маршрути деформації здійснюються поворотом деформуючих каналів щодо вертикальної осі. При цьому заготовка в процесі екструзії залишається всередині деформуючих каналів, що дозволяє уникнути небажаних релаксаційних процесів, пов'язаних з охолодженням і подальшим нагріванням деформованих зразків до T_e . Вирішуються також проблеми з накопиченням пластичної деформації, які мають місце при РККЕ внаслідок викривлення полімерної заготовки вже після першого проходу. Крім того, зсувна деформація при РККЕ має місце тільки в

площині FD-LD, а в площині TD вона дорівнює нулю. РКБКЕ дозволяє змінювати положення площини зсуву за рахунок комбінування різних маршрутів деформування, а також реалізації маршрутів, які неможливі в разі РККЕ.

Величина еквівалентної деформації ε при одному циклі РКБКЕ розраховується за формулою [186]:

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\operatorname{ctg} \Theta_i}{\sqrt{3}}, \quad (2.2)$$

де Θ_i - половинний кут перетину каналів, n - число кутів перетину каналів. При багаторазовому циклуванні накопичена деформація становить

$$\varepsilon_N = N\varepsilon, \quad (2.3)$$

де N – число циклів деформування.

Конфігурація деформуючого блоку для РКБКЕ призводить до великих в порівнянні з РККЕ тискам екструзії. Як і в разі РККЕ, матеріал починає видавлюватися, коли тиск досягає деякого максимального значення P_m , після чого заготовка рухається при більш низькому тиску. Спостережуваний спад величини тиску екструзії може бути пов'язаний з явищами деформаційного розм'якшення та/або саморозігріву екструдатів [116]. P_m збільшується з ростом ε (рис. 2.4) і зменшується з підвищенням T_e (рис. 2.5).

Вплив маршруту деформування на абсолютні значення P_m вивчався на

прикладі двох маршрутів - С і Е. Встановлено, що при однакових значеннях ε абсолютні значення P_m в разі маршруту С перевищують такі маршруту Е. Така відмінність зв'язується з реалізацією ефекту Баушінгера [187, 188], що полягає в зниженні опору пластичної деформації при зміні знака навантаження і обумовленого наявністю залишкових напружень, які, складаючись з робочою напругою при зміні знака навантаження, викликають його зниження.

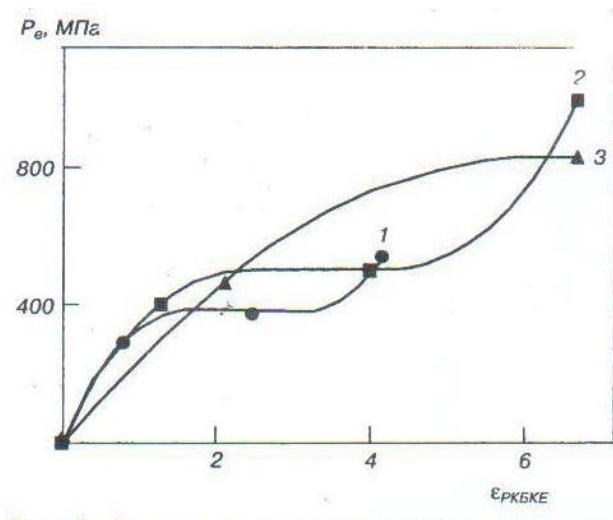


Рис. 2.4. Залежності тиску екструзії ПА-6 від інтенсивності та величини накопиченої деформації. 1 - $\Delta\Gamma_1 = 0,35$, 2 - $\Delta\Gamma_1 = 0,54$, 3 - $\Delta\Gamma_1 = 0,83$.

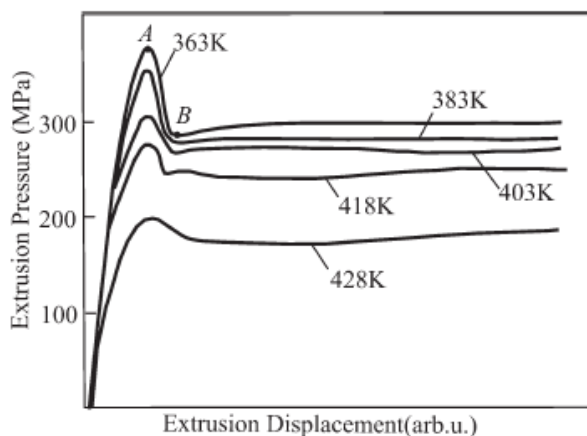


Рис. 2.5. Вплив T_e на залежність тиск екструзії - екструзійне переміщення для ПОМ. Маршрут Е, $\varepsilon = 4,4$.

Ефект значно послаблюється при багаторазових циклічних навантажен-

нях. Так як в разі маршруту С знакозмінна деформація відбувається в одній площині, то при однаковому ступені деформації ослаблення ефекту Баушінгера буде більше, ніж в разі маршруту Е, що реалізує знакозмінну деформацію у взаємоперпендикулярних площинах. Ці результати узгоджуються з встановленими для РККЕ [119] і показують, що необхідне зусилля пресування менше в разі маршруту С у порівнянні з маршрутом А.

Характер впливу ММ на залежність P_m від величини накопиченої деформації узгоджується з встановленим для традиційних методів твердофазної екструзії [22]: РКБКЕ полімерів з меншою ММ потребує докладання меншого тиску при однакових значеннях ε як це видно на прикладі ПЕ в табл.2.3.

ТАБЛИЦЯ 2.3

Вплив маршруту деформації, молекулярної маси та величини накопиченої пластичної деформації на максимальний тиск видавлювання ПЕ

Маршрут деформації	ε	P_m , МПа
С	4,4	410/470/530
	6,7	500/554
	9,1	580/590/680
Е	4,4	390/410/500
	6,7	470/485
	9,1	565/580

Примітка Значення тиску екструзії подані відповідно молекулярній масі ПЕ($M_w \times 10^6$): 0,5/1,0/2,0.

Збільшення розмірів вихідних заготовок обумовлює зниження P_m і більш однорідний розподіл мікротвердості по перетинах екструдатів. Зокрема, показано, що в разі ПА-6 збільшення довжини заготовки з 50 до 200 мм, обумовлює падіння P_m з 473 до 365 МПа. Такий вплив масштабного фактора пов'язується зі зменшенням впливу так званих "мертвих" або "застійних" зон, що знаходяться в кутах перетину каналів.

Процес екструзії здійснювали у відсутності мастила і з використанням, як такої, кремнійорганічного вазеліну марки КВ-3/10Е (ГОСТ 15975-70). Зокрема було встановлено, що введення мастила призводить до значного зниження P_m . При цьому відмічалось невелике зменшення середньої величини мікротвердості та дисперсії мікротвердості у поперечному перетині. Це відбувалося, головним чином, за рахунок зменшення мікротвердості в периферійній зоні екструдатів, що обумовлене зниженням коефіцієнта тертя і, як результат, зменшення коефіцієнта нерівномірності деформації. Наприклад, реалізація РКБКЕ при $\Delta\Gamma_1 = 0,83$ та $\varepsilon = 11,4$ у випадку ПА6 виявилась можлива лише із застосуванням мастила, оскільки різко збільшувався тиск екструзії, що могло би призвести до руйнування технологічної оснастки. В цьому випадку з метою отримання екструдатів ПА6 з максимальними міцностними характеристиками доцільніше проводити РКБКЕ при $\Delta\Gamma_1 = 0,83$ та $\varepsilon = 9,1$. Натомість, наприклад, у разі ПЕВГ для всіх $\Delta\Gamma_1$ та ε , що використовувалися в дослідженнях, тиск істотно нижчий і складає 300 - 600 МПа, що обумовлено відмінністю в коефіцієнтах тертя досліджувальних полімерів, який у ПЕВГ в 2 - 3 рази менше ніж у ПА 6.

Виявлено, що циклування (збільшення числа циклів екструзії) з метою накопичення пластичної деформації є малоефективним внаслідок протікання релаксаційних процесів між циклами екструзії. Наприклад на рис. 2.6 продемонстровано розподіл мікротвердості H за поперечним перетином зразків ПА 6, отриманих РКБКЕ, в залежності від числа циклів деформування. Багатоци-

клова деформація здійснювалась за 2 схемами: з охолодженням екструдатів після кожного проходу і подальшим їх нагріванням перед черговим циклом деформації, а також без охолодження. У першому випадку (криві 3-5: $\Delta\Gamma_1 = 0,54$) збільшення N призводить до інверсії в поведінці H . Значення останньої на кінці екструдатів є меншими, ніж у центрі. З ростом N відбувається і зменшення величини H у центральній частині зразків. Якщо повторну деформацію виконати без охолодження (криві 1,2: $\Delta\Gamma_1 = 0,83$), зміни в характері розподілу H не такі суттєві. Зокрема, для ПА-6 за $\Delta\Gamma_1 = 0,83$ і $\varepsilon = 13,48$ відмічається невелике зниження H (рис. 2.6). Для ПЕВГ за тих самих інтенсивності і накопиченій деформації відбувається незначне підвищення абсолютних значень H . Разом з тим спостерігається зменшення дисперсії H з накопиченням ε .

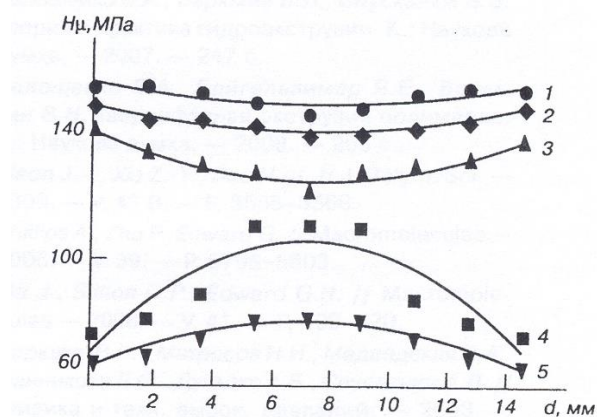


РИС.2.6. Розподіл мікротвердості за поперечним перетином зразків ПА 6 в залежності від числа циклів РКБКЕ: без охолодження (1,2) і з охолодженням (3-5). $N = 1$ (1,3), 2 (2,4) 3 (5).

2.2.2. Гвинтова екструзія

Метод ГЕ, запропонований авторами [188], в даний час здобув популярність і досить широке поширення при обробці металевих матеріалів [189-195]. В основі

ГЕ лежить традиційна схема процесу твердофазної екструзії [115], але замість звичайної конусної матриці встановлюється матриця з каналом, що містить дві призматичні ділянки, розділені ділянкою гвинтової форми. Схема ГЕ, що включає 4 основні деформаційні зони зсуву, наведена на рис. 2.7.

В ході обробки матеріал відчуває інтенсивну деформацію при збереженні ідентичності початкового і кінцевого перерізів зразка. Остання обставина дозволяє здійснювати його багаторазову екструзію з метою накопичення великої деформації, що призводить до зміни структури і властивостей матеріалу. ГЕ може виконуватися при високому рівні гідростатичного тиску в осередку деформації, що досягається шляхом створення протитиску на виході зразка з матриці.

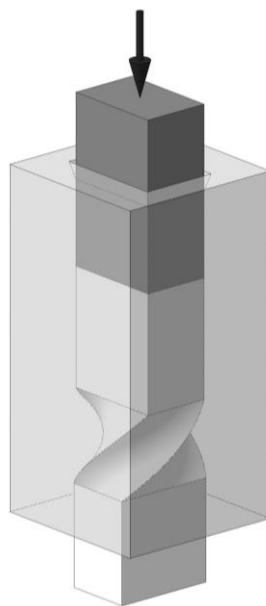


РИС. 2.7. Схема процесу ГЕ.

Деформація матеріалу при ГЕ істотно залежить від геометрії перетину каналу матриці (в основному від співвідношення найбільшого a та найменшого b розмірів перетину), кута ската β гвинтової лінії (найбільш віддаленої від осі екструзії)

і висоти гвинтової ділянки матриці. Варіювання зазначених чинників призводить до зміни інтенсивності деформації в різних зонах.

Гвинтові матриці можуть бути двох типів: правою закрутки (ПЗ) і лівої закрутки (ЛЗ). При переході від ПЗ до ЛЗ зрушення в кожній з чотирьох зон деформації змінюють свій знак на протилежний. Це призводить до двох основних маршрутів ГЕ: ПЗ + ПЗ (або ЛЗ + ЛЗ) - маршрут I; ПЗ + ЛЗ (або ЛЗ + ПЗ) - маршрут II.

Наявність двох нових, відмінних від РККЕ, площин керованого зсуву відкриває додаткові можливості щодо формування структури і властивостей матеріалів. Деформація в них відбувається за схемою простого зсуву в площині, перпендикулярній до осі ГЕ, подібно крученню в ковадлах Бриджмена. Зсув в цих зонах має протилежний зміст, так як зона 1 призводить до скручування призматичної заготовки, а зона 2, навпаки, до розкручування і відновлення первинної форми. Кожна із зазначених зон забезпечує еквівалентну деформацію від $\varepsilon \approx 0$ на осі екструзії до $\varepsilon \approx 0,5 - 0,7$ на периферії. Наприклад, інтенсифікуючи зсув в зонах, розташованих на початку і кінці гвинтової ділянки матриці, у матеріалі можна створити структуру з яскраво вираженими анізотропними властивостями [196].

Як і у випадку РКБКЕ, ГЕ здійснювалась при температурі екструзії T_e , рівній $(0,85 - 0,95) T_{nl}$ для аморфно-кристалічних полімерів і $(0,75 - 0,82) T_c$ для аморфних полімерів та величині накопиченої деформації $\varepsilon = 1,73 - 5,19$, яка досягалася шляхом збільшення числа циклів екструзії без проміжного охолодження екструдатів.

2.2.3. Плоска гвинтова екструзія

Нові можливості, пов'язані з особливостями деформованого стану заготовки, відкриває ПГЕ [197]. Головна відмінність ПГЕ від ГЕ полягає в тому, що у

схемі ПГЕ дві протилежні стінки матриці плоскі. Це дозволяє управляти умовами контактної тертя в осередку деформації (зменшувати частку поверхні з пасивним тертям) і тим самим впливати на характер пластичної течії полімеру.

На рис. 2.8 представлені схема процесу ПГЕ і послідовні перетини каналів матриць при використанні заготовок з прямокутним перетином. Чисельне моделювання показало різний характер розподілу деформації Мізеса за перетином таких заготовок в процесі ПГЕ і ГЕ. У першому випадку спостерігається тенденція до витягування ізоліній деформації уздовж короткої сторони перетину заготовки зі зменшенням величини ε у напрямку до центру. У другому - до замкнених кривих, оточуючим центр перетину.

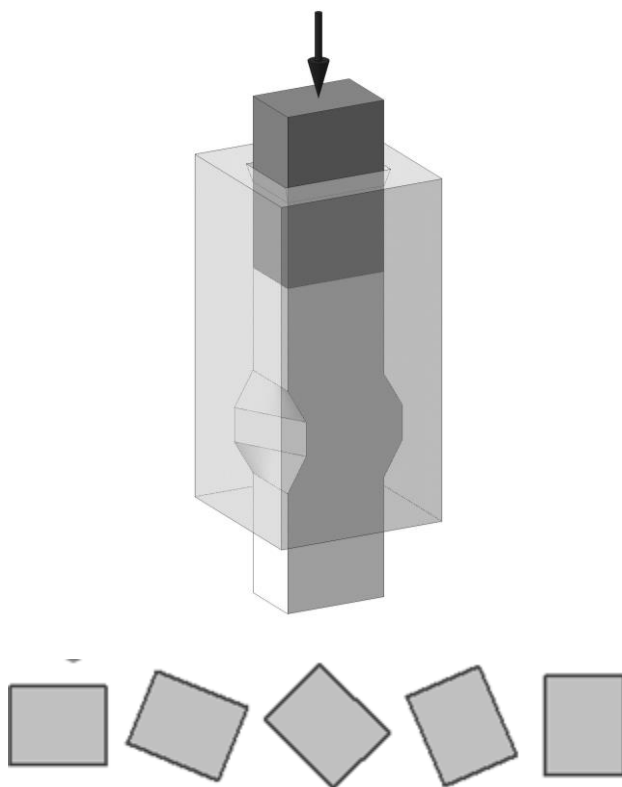


РИС. 2.8. Схема процесу ПГЕ та послідовні перетини каналів матриці при ПГЕ.

Варіювали швидкість екструзії V_e , величину протитиску $P^{ном}$, величину накопиченої деформації $\varepsilon = N \cdot tg\alpha$, де N - кількість циклів екструзії, α - макси-

мальний кут зсуву. В якості максимального кута зсуву обраний кут 30 градусів, який згідно з даними роботи [198], забезпечує ефективну перебудову структури матеріалу при прийнятних значеннях тиску екструзії. Як елемент, що передає тиск P на оброблювану заготовку, використовували пруток з того ж полімерного матеріалу, що і заготовка. Регульований протитиск здійснювався гідроциліндром-виштовхувачем з зусиллям до 500 кН. Регулювання протитиску забезпечувалося змінними перепускними клапанами, що налаштовані на різні рівні зусилля.

Конструкція схеми ПГЕ на відміну від ГЕ дозволяє проводити екструзію довгомірних заготовок. Останнє може досягатися, наприклад, за рахунок використання шлеперів, що захоплюють та проштовхують заготовку через матрицю ПГЕ [199].

2.2.4. Використання комбінованих методів впливу на матеріал

РКБКЕ використовувалась в комбінації з FDM процесом та радіаційною обробкою. В обох випадках РКБКЕ здійснювалась за маршрутом D + C та з інтенсивністю деформації $\Delta\Gamma_1 = 0,83$ і величиною накопиченої деформації $\varepsilon = 8,5$. Вибір маршрута D + C обумолений тим, що він дозволяє отримувати екструдати з максимальними механічними характеристиками вздовж та перпендикулярно продольній вісі зразка.

2.2.4.1. FDM процес. FDM процес виконувався за допомогою 3D-принтера Pro FlashForge Creator. Полімерні волокна мали товщину 1,75 мм, діаметр шару - 0,4 мм. Заготовки в формі циліндра були діаметром 18 мм та довжиною до 70 мм. Заготовки друкувалися у подовжньому та поперечному напрямках. Друк двошарових композитів потребував додаткового технологічного шару, щоб забезпечити відливання друкованої зони, коли змінювався матеріал.

Температури екструдера були наступні: 240 °С (АБС, ПЕТ-Г), 270 °С (ПЕТ), 240/270 °С (АБС/ПЕТ) і 240/240 °С (АБС/ПЕТ-Г). Температура підставки складала: 110 °С (АБС), 60 °С (решта матеріалів). У всіх випадках товщина шару розплаву становила 0,2 мм. Співвідношення компонентів АБС, ПЕТ та ПЕТ-Г становило 50/50. Шар кожної складової композиту складався з чотирьох шарів розплаву.

2.2.4.2. Радіаційне опромінення

Опромінення проводилося в Національному науковому центрі Харківський фізико-технологічний інститут з використанням лінійного прискорювача мандрівних хвиль Алмаз 2. Опромінення швидкими електронами виконувалось у повітрі (енергія електронів становила 4,5 МеВ, струм в імпульсі - 0,3 А, тривалість імпульсу - 2 мкс) при 293 К. Було використано дози опромінення 10, 20, 40, 60 та 80 кГр.

2.3 Методи досліджень

2.3.1. Механічні випробування на розтягування та ударні випробування.

Міцнісні іспити проводилися відповідно до ISO 527-2 стандарту. Зразки з розрахунковою довжиною 25 мм і шириною 5 мм (ISO 527-2, тип 1ba) вирізували з вихідного і екструдованого полімеру та композитів до і після екструзії. Випробування проводилися при кімнатній температурі ($T_d = 22$ °С) з використанням універсальної випробувальної машини Instron, модель 5582. Для виміру деформації використовувався екстензометр. Швидкість траверси була постійною і складала 1,25 мм/хв, тобто швидкість деформації була 5%/хв. Випробування ударної міцності за Ізодом були проведені на маятнику Ceast 6548/000 (енергія: 4 Дж). Використовувані зразки були товщиною 3,3 мм, а їх

виїмки (глибина = 2,54 мм і радіус = 0,25 мм). Використовували щонайменше вісім зразків для кожної зареєстрованої величини як при розтягуванні, так і при ударних випробуваннях.

2.3.2. Тест на мікротвердість.

Мікротвердість вимірювали за допомогою мікротвердоміру з квадратним алмазним індентором типу Віккерса. Детальний опис методу вимірювання було описано у роботі [200]. Індентер вдавлювали у зразок при навантаженні 0,5 Н. Значення мікротвердості H одержували з залишкової проекційної зони відступу за виразом $H = kP/d^2$ (МПа), де P - контактне навантаження, в Н; d - довжина відбитку діагоналі в метрах, а k - геометричний коефіцієнт, що дорівнює 1,854.

Величину анізотропії мікротвердості ΔH знаходили за формулою: $\Delta H = 1 - \frac{H^\perp}{H^\parallel}$, де \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel - середні значення мікротвердості в поперечному і поздовжньому перетинах екструдатів, відповідно [200,201]

Однорідність розподілу H за перетинами екструдатів оцінювали за величиною дисперсії D_H , яка визначалась за формулою: $D_f = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$, де n - кількість вимірювань; H_i - результат окремо взятого вимірювання величини мікротвердості; \bar{x} - середнє значення мікротвердості. Оскільки мікротвердість полімерів пропорційна границі плинності [200], використання методу вимірювання мікротвердості дозволило отримати інформацію про ступінь зміцнення і однорідність деформації за перетином екструдатів.

Вимірювання мікротвердості здійснювали на зразках в деформованому і відпаленому станах. Відпал екструдатів здійснювали шляхом їх нагрівання до заданої температури з витримкою при цій температурі протягом 30 хвилин.

2.3.3. Диференційна скануюча калориметрія (ДСК).

Термічну поведінку зразків визначали за допомогою диференціального скануючого калориметра DSC 2920 (TA Instruments). Швидкість нагріву

складала 10 °C/хв. Зразки масою 7 - 8 мг вирізували з вихідного і екструдованого полімеру, а також композитів. При визначенні істинних значень температур плавлення швидкість нагрівання складала 1, 2, 4, 8, 16 °C/хв.

Товщину кристалічних ламелей l_c обчислювали, використовуючи рівняння

Томсона-Гіббса: $l_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f (T_m^0 - T_m)}$, де σ_e - вільна поверхнева енергія торцевої

грані кристалітів, Δh_f - теплота плавлення, T_m^0 - рівноважна температура плавлення.

В якості σ_e використовували відповідні значення для кристалів полімерів, отриманих з розплаву [202-204]. Як буде показано в розділі 3, РКБКЕ обумовлює перехід частини кристалів зі складеними ланцюгами в кристали з частково витягнутими ланцюгами. Останні характеризуються меншою величиною σ_e (оскільки мають менші надлишкові напруження, обумовлені обмеженою кількістю прохідних ланцюгів різних конформацій і знижену питому поверхню кристала) [205, 206]. Таким чином, використання фіксованих значень σ_e при розрахунку l_{ic} призводить до деякого заниження значень l_{ic} в разі деформованих полімерів. Аналогічний підхід використовувався в роботах [207-209] при оцінці змін l_c , обумовлених деформацією полімерів

2.3.4. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ).

Зразки для СЕМ досліджень покривали шаром вуглецю шляхом іонного розпилення (JEOLJFC - 1200), а потім досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM – 5500 LV. Всі мікроскопічні спостереження проводилися в режимі високого вакууму та при прискореній напрузі 10 кВ. Криогенні переломи та селективне травлення застосовували для виявлення внутрішньої структури. Для криогенного перелому зразки були поміщені в рідкий азот. Поверхні композитів, що виявляються при розломі, також були піддані селективному травленню полімерної матриці. Внутрішня

частина зразка виготовлялась шляхом різання за допомогою ультрамікротома (Power Tome XL, Boeckeler Instruments, Inc.). Відкриті поверхні витравлювали протягом 4 годин при кімнатній температурі у розчині, що складається з KMnO_4 (2мас.%), Розчиненого у суміші концентрованої сірчаної кислоти, ортофосфорної кислоти у співвідношенні 1/1 відповідно до процедури, запропонованої Бассет.

Для кращої візуалізації агрегатів з ВНТ, чорно-білі фотографії мікроструктур були перетворені на кольорові фотографії за допомогою програми Picasa (зокрема, білий колір на оригінальних фотографіях відповідає червоному кольору на рис. 2.6, 2.7). Пакет "Image-Tool" та "Excel" був використаний для обробки результатів кількісного аналізу розподілу розмірів агломерату. Густина агломератів розраховувалась як кількість агломератів на одиницю площі в 1 мм^2 . Слід зазначити, що оцінку стану мікродисперсії проводили з використанням 15 поверхонь з різних частин кожного зразка.

2.3.5. Трансмійсна електронна мікроскопія (ТЕМ).

ТЕМ була реалізована за допомогою приладу JEOL JEM-200A при напрузі прискорення 200 кВ. Поверхні зразків були отримані таким чином. Рентгенівська плівка (матриця) покрита ацетоном, була вклеєна до тріщини поверхні. Висушену плівку відокремили, а репліку покривали тонким вуглецевим шаром у вакуумі. Після вилучення матриці вуглецева копія була готова до досліджень.

2.3.6. Вимірювання електропровідності.

Вимірювання електропровідності вздовж, перпендикулярно, а також у зразках, відрізаних під кутом $\pm 45^\circ$ до поздовжньої осі, проводилось з використанням чотирипроводної методології мультиметром Agilent 34 420A. Це з'єднання дозволило усунути електричний опір проводів. Відповідно до закону Ома, опір ланцюга $R_m = U/I$. Реальний опір зразка R_c можна отримати шляхом віднімання двох контактних опорів R_m між зразком та електродами.

Для кожної системи було проведено п'ять вимірювань для п'яти різних зразків. Вимірюваний об'ємний опір (R_c) був перетворений у питому провідність (ρ_v), використовуючи таке рівняння: $\rho = R_c S/L$, де S - ділянка зразка (m^2), а L - довжина зразка (м). Ця установка також використовувалась для отримання вольт-амперної характеристики нанокompозитів.

2.3.7. Двовимірний ширококутовий рентгеноструктурний аналіз (2D-WAXD).

2-D WAXD зображення були зареєстровані плоскою рентгенівською камерою, оснащеною пластинами (Fuji), яка поєднана з $Cu \alpha K$ джерелом (трубка працювала при 30 кВ і 50 мА, Philips). Вимір рентгенівського випромінювання проводився за допомогою дифрактометра Philips, прикріпленого до трубки джерела рентгенівського випромінювання, встановленого в режимі відбиття. Зразки у вигляді екструдованої плівки були орієнтовані уздовж або перпендикулярно до напрямку екструзії.

Рентгеноструктурні дослідження виконували методом ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР) на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3. При цьому використовували FeK_α - випромінювання, фільтроване Mn . Зйомку вели в режимі на відображення (фокусування по Бреггу-Брентано). Система управління гоніометром містила блок управління рентгенівським дифрактометром, що забезпечує режим роботи ДРОНа з параметрами, заданими через ЕОМ типу ІВМ

З метою визначення функції просторової орієнтації фібрил здійснювали сканування з кроком 10^0 шляхом повороту зразка в азимутному напрямку від кута, відповідного напрямку, перпендикулярному осі екструдата (цим положенням відповідають кути 90^0 і 270^0). Детектор був нерухомо встановлений на кут розсіювання, відповідний положенню вершини дифракційного максимуму (в разі ПЕВГ - максимум з індексом 200 з вершиною при $23,8^0$, ПОМ - при $22,8^0$).

В якості оцінки загальної частки орієнтованого матеріалу використовували співвідношення інтегральних інтенсивностей азимутального сканування в області кутів від 0 до 180 градусів виділеного на тлі ізотропного розсіювання максимуму, I_{max} , до загальної інтегральної інтенсивності.

2.3.8. Раманівська спектроскопія.

Раманівська спектроскопія (Horiba Jobin Yvon) була використана для дослідження ступеня аморфізації ВНТ, оброблених РКБКЕ.

2.3.9. ІК спектроскопія.

ІК-спектри поглинання реєстрували на ІК-Фур'є спектрометрі "Tensor 27" фірми "Bruker". В області 400 - 7500 cm^{-1} з роздільністю 4 cm^{-1} . Запис спектра проводився шляхом запису інтенсивності пропускання випромінювання речовиною в залежності від величини хвильового числа ν (cm^{-1}) і інтенсивності пропускання випромінювання без речовини. Далі апаратним способом виводилася результуюча частотна залежність оптичної густини зразка від хвильового числа у вигляді спектра. Зразки для реєстрації спектрів (товщиною 20 - 30 мкм) отримували за допомогою мікротома МПС-2. Товщину плівок контролювали довгоміром оптичним вертикальним ІЗВ-1. Зміну ступеня кристалічності оцінювали по зміні відносної оптичної густини смуг кристалічності до і після твердофазної екструзії.

2.3.10. Дилатометрія.

Зміни лінійних розмірів зразків, зрізаних у поздовжньому та поперечному напрямках по відношенню до осі екструдату, визначали за допомогою дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, швидкість нагрівання дорівнювала 1 град/хв.

2.3.11. Трибологічні випробування.

Для визначення коефіцієнта тертя (f_c) використовували зворотно-поступальний мікротрибометр MTU-2K7. Випробування проводилися в

нормальних умовах відповідно до ГОСТ 8.395-80 без мастильного матеріалу. Як контртіло використовували кульку зі сталі ШХ15 (\varnothing 4,7 мм). Випробування виконували при навантаженнях 100, 250, 500, 750 і 1000 мН, відносної швидкості ковзання 2,5 мм/с, довжині подвійного ходу 10 мм і шляхи тертя 10,0 м.

Лінійну інтенсивність зношування матеріалів оцінювали при випробуванні на машині тертя 2070 СМТ-1 (схема тертя “вал - частковий вкладиш” (вал - втулка)). Тиск у вузлі тертя варіювали в діапазоні 0,25 - 2,75 МПа, лінійна швидкість ковзання становила 0,5 м/с. Матеріал контртіла - сталь 45 (ГОСТ 1050-88) твердістю HRC 45 - 48 і шорсткістю поверхні $R_a = 0,32$ мкм. Коефіцієнт взаємного перекриття пари тертя вкладиш - ролик становив 0,125. Прироботку проводили при тиску 0,25 МПа і швидкості ковзання 0,5 м/с до формування контакту по всій поверхні тертя. Контроль температури тертя зразка здійснювали хромель-копелевою термопарою на відстані 1 мм від поверхні тертя.

Абсолютні значення лінійної інтенсивності зношування визначали, використовуючи відношення:

$$I_h = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S_a \cdot L},$$

де Δm - знос матеріалу за час Δt , г; ρ - густина матеріалу, що стирається г/см³; S_a - площа поверхні тертя елемента, що стирається, см²; L - шлях тертя, см. Останній розраховували за формулою:

$$L = v \cdot \Delta t,$$

де v – швидкість ковзання, см/с; Δt час стирання, с.

2.3.12. Вимірювання змісту вологи.

Зміст вологи W в досліджуваних зразках визначали за формулою:

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100\%, \text{ де } m, m_1 - \text{ маси бюкса з матеріалом відповідно до і після сушіння, } m_2 - \text{ маса досліджуваного матеріалу.}$$

2.3.13. Вимірювання густини.

Густина зразків визначали методом гідростатичного зважування, використовуючи ваги серії AX200 фірми Shimadzu. Величину густини вираховували за формулою:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_6, \text{ де } m_1 \text{ і } m_2 - \text{ маса зразка в повітрі і воді, відповідно;}$$

ρ_6 - густина води. Відносна похибка у визначенні не перевищувала 0,4%.

Ступінь кристалічності розраховували за даними диференціальної скануючої калориметрії, ширококутового рентгенівського розсіювання і вимірювання густини, використовуючи такі формули:

$$\chi_c^{\rho} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a),$$

$$\chi_c^{\text{ДСК}} = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%},$$

$$\chi_c^{\text{ШУРР}} = \frac{\mathcal{G}_c}{\mathcal{G}_c + \mathcal{G}_a},$$

де ρ_a і ρ_c - відповідно густина аморфної і кристалічної фази полімеру (табл. 2.4), ΔH_f - теплота плавлення, що визначається шляхом інтегрування площі, обмеженої кривою плавлення і базовою лінією, $\Delta H_{f100\%}$ - ентальпія плавлення повністю кристалічного полімеру, \mathcal{G}_a - площа фону аморфного розсіювання, \mathcal{G}_c - площа під кристалічними рефlekсами, $(\mathcal{G}_c + \mathcal{G}_a)$ - загальна площа під кривою когерентного розсіювання.

Характеристики досліджуваних полімерів

Полімер	$\rho_a, \text{Г/см}^3$	$\rho_c, \text{Г/см}^3$	$\Delta H_{f100\%}, \text{Дж/Г}$
ПА-6	1,08	1,23	230
ПЕВГ	0,85	1,00	280
ПТФЕ	2,00	2,35	82

З метою зменшення помилки при визначенні величини мікротвердості, густини, температури плавлення, величини водопоглинання, механічних характеристик аморфно-кристалічних, аморфних полімерів, сумішей та композитів проводили до п'яти паралельних випробувань, на підставі яких знаходили середнє арифметичне значення:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}, \quad (2.4)$$

де x_1, \dots, x_n - результати окремих випробувань; n - кількість паралельних випробувань.

Для виключення помилкових значень використовували критерій Стюдента [210]:

$$\frac{x_i - \bar{x}}{S} \geq t, \quad (2.5)$$

де x_i - результат окремо взятого випробування; \bar{x} - середнє арифметичне всіх випробувань; S - квадратична помилка; t - табличне значення критерію Стьюдента.

Квадратичну помилку визначали за формулою:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}}{n}. \quad (2.6)$$

Випробування вважали помилковим, якщо експериментальне значення критерію Стьюдента перевищувало табличне значення: $|t_{\text{експ}}| \geq t_{\text{табл}}$.

Визначення аналітичного виду залежностей, побудованих за експериментальними даними, здійснювали, використовуючи прикладний пакет "Excel".

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ ТА ЕВОЛЮЦІЯ ОРІЄНТОВАНИХ СТРУКТУР ПРИ РКБКЕ

3.1. Аморфно-кристалічні полімери

Методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу показано, що РКБКЕ на мікрорівні утворює біаксіально орієнтовані структури, які відрізняються за ступенем розвитку сітки переплетених фібрил [211, 212]. Зміна маршрутів деформації (положень площин і напрямків деформації простим зсувом) призводить до зміни просторового розташування (ротації) сітки переплетених фібрил відносно повздовжньої осі екструдата (рис. 3.1).

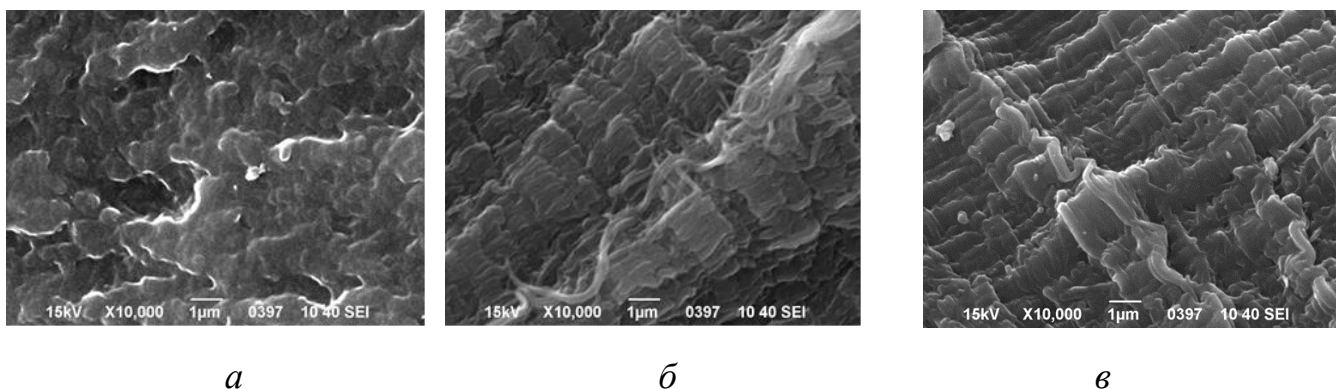
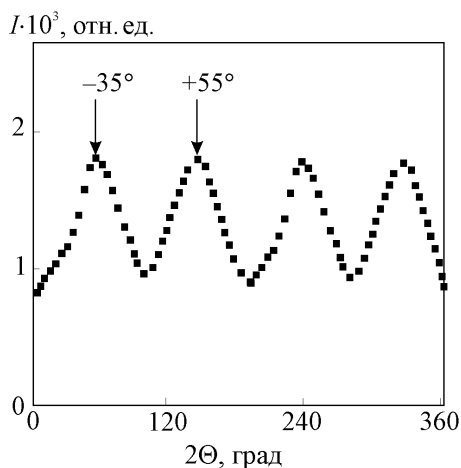


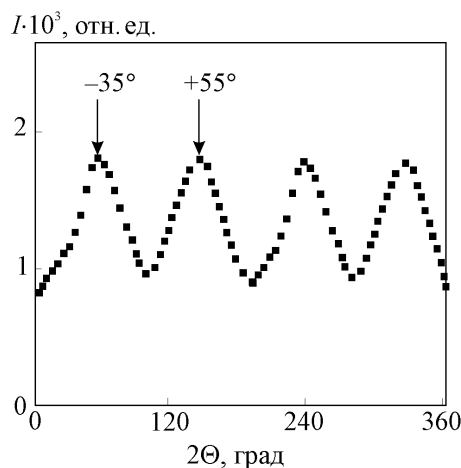
РИС.3.1. СЕМ зображення, що представляють структуру ПЕВГ до (а) і після РКБКЕ: маршрут С (б), маршрут Е (в). Напрямок екструзії - горизонтальний.

В табл. 3.1 приведені значення кутів переважних орієнтацій фібрил для ПЕВГ та ПОМ. Для обох досліджених полімерів загальний кут між двома переважними орієнтаціями завжди становить $\sim 90^\circ$. Аналіз функції просторової орієнтації фібрил демонструє, що збільшення величини накопиченої деформації призводить до зростання частки орієнтованих

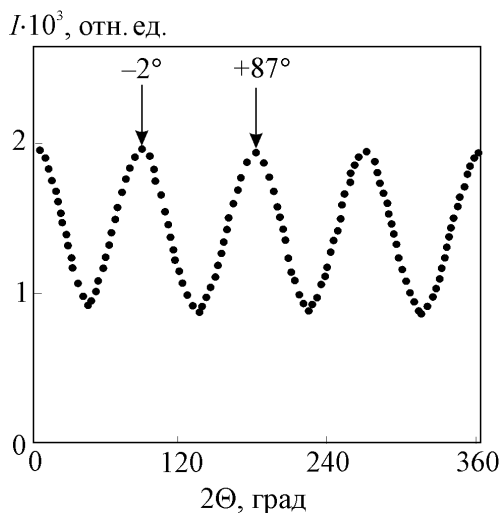
полімерних ланцюгів (рис. 3.2). Для більшості маршрутів деформації кількість фібрил, орієнтованих уздовж домінуючих напрямків орієнтації, збігається (табл. 3.1). Однак, можливе також формування сітки переплетених фібрил, де орієнтація фібрил переважає в одному з двох напрямків, наприклад, при реалізації маршруту С (табл. 3.1).



a



б



в

РИС. 3.2. Функції просторової орієнтації фібрил ПЕВГ при маршрутах: С (*a*), Е (*б*), D + С (*в*).

Видно, що висота і положення піків, що визначають відповідно частку і напрямки переважної орієнтації ланцюгів кристалічної фази (φ_1 і φ_2), для різних маршрутів не однакові. Для маршрутів С і Е φ_1 і φ_2 , відповідно, становлять -35° і $+55^\circ$ по відношенню до осі екструзії. При деформації за

Вплив маршрутів ПД на орієнтацію полімерних ланцюгів

Маршрут деформації	ε	Кути переважних орієнтацій фібрил		Доля орієнтованих полімерних ланцюгів	
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
ПЕВГ					
Вихідний	0	-		5	
Маршрут С	6,7	-35 ⁰	+55 ⁰	18	8
	9,1	-35 ⁰	+55 ⁰	26	14
Маршрут Е	9,1	-35 ⁰	+55 ⁰	24	24
Маршрут D+C	4,4	-2 ⁰	+87 ⁰	19	17
	8,5	-2 ⁰	+87 ⁰	26	23
ПОМ					
Вихідний	0	-		4	
Маршрут С	6,7	-28 ⁰	+60 ⁰	20	7
	9,1	-28 ⁰	+60 ⁰	22	13
Маршрут Е	9,1	-28 ⁰	+62 ⁰	20	19
Маршрут D+C	4,4	-3 ⁰	+88 ⁰	18	18
	8,5	-3 ⁰	+88 ⁰	24	24

маршрутом Е кількість орієнтованих ланцюгів уздовж переважних напрямків орієнтації збігається, а в разі маршруту С орієнтація молекул під кутом -35° є

переважаючою. Маршрут D + C призводить до повороту сітки фібрил уздовж осі екструзії. Кути переважної молекулярної орієнтації складають -2° і $+87^\circ$ по відношенню до осі екструзії. При цьому формується найбільша частка орієнтованих ланцюгів, які рівномірно розподілені по переважним напрямках орієнтації. Хоча становище і висота піків для різних маршрутів не однакові, сумарний кут між двома переважними орієнтаціями у всіх випадках становить 90° , що пов'язано зі зміною використаної деформуючої оснастки.

Зміна маршрутів деформування призводить до повороту сітки переплетених фібрилів, як це схематично показано на рис. 3.3.

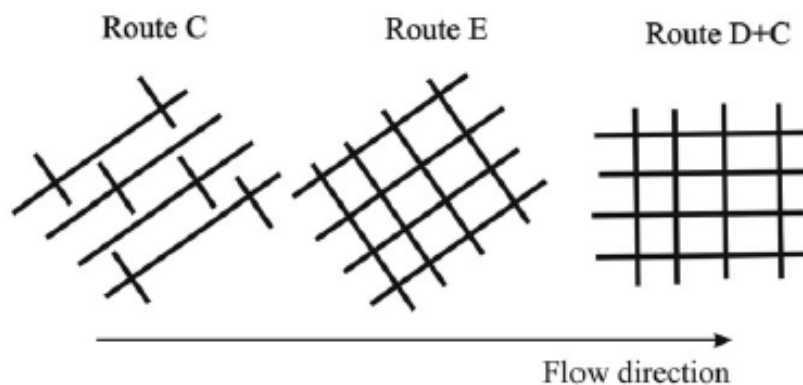


Рис. 3.3. Вплив РКБКЕ на формування і розташування сітки фібрил (схема).

Трансформація структури на мікрорівні також супроводжується формуванням дефектних границь шляхом концентрації різних конформаційних дефектів (таких, як кінці ланцюга, петлі, зачеплення, прохідні молекули, тощо) у внутрішньому або міжфібрилярному просторі та утворенням безлічі сплетених фібрил, орієнтованих не тільки паралельно напрямку екструзії, але й майже перпендикулярно до нього (рис. 3.4). Останній факт, зокрема, сприяє збереженню пластичності.

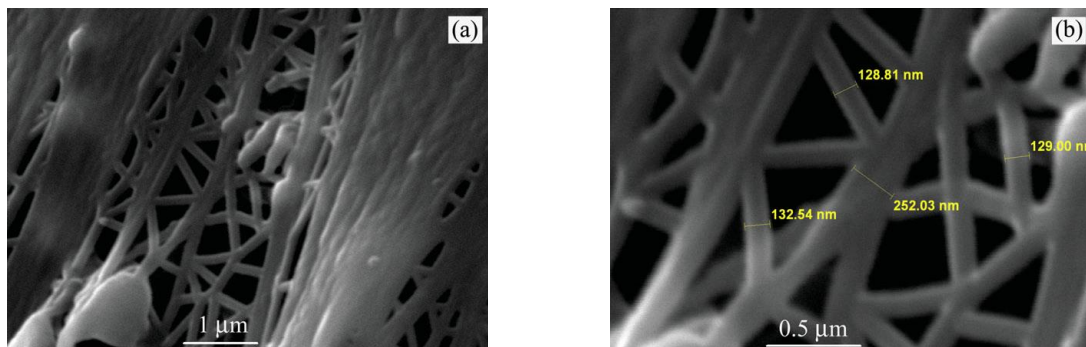


РИС. 3.4. СЕМ зображення сплєтєних фїбрил ПЄВГ пїсля РКБКЄ, маршрут С. Напрямок екструзїї - горизонтальний.

Структурні трансформації на мікрорівні обумовлюють активацію трансформацій на нанорівні шляхом утворення більш досконалих кристалїтів (за даними ДСК) [213] і формування кристалїтів високого ступеня безперервності (згїдно даних дїлатометрїї) [214-216]. Ініційована ПД еволюція кристалїчної фази спостерїгалася на рядї аморфно-кристалїчних полїмерїв (ПЄВГ, ПА6, ПОМ). Термограми деформованих полїмерїв демонструють додатковий високотемпературний пїк плавлення (рис. 3.5).

Вихїдний ПЄВГ характеризується широким ендотермічним пїком плавлення. У разї екструдованих зразків на кривих ДСК в тїй же областї температур спостерїгаються два ендотермічних пїки. Характеристики пїків - температури початку, максимуму і закїнчення пїку плавлення, ширина пїку залежать вїд величини накопиченої деформації ϵ та обраного маршруту деформування.

З ростом ϵ пїки плавлення змїщуються в бїк бїльших температур (табл. 3.2). При цьому збїльшуються температури початку і закїнчення плавлення, а ширина пїків зменшується. Ступїнь кристалїчності K також пїдвищується з накопиченням ϵ (табл. 3.2). Аналогїчний результат має мїсце і для їнших дослїджених полїмерїв [179-212].

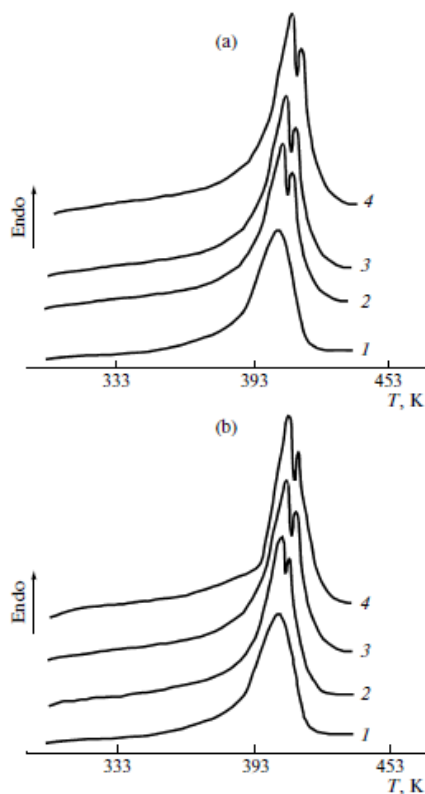


РИС. 3.5. ДСК криві вихідного ПЕВГ (1) та після РКБКЕ (2-4). *a* – маршрут Е: $\varepsilon=4,4$ (2), 6,7 (3). 9.1 (4). *б* – $\varepsilon = 6,7$: маршрут С (2), Е, F, В+С (3), D+С (4).

При порівнянних значеннях ε найменші значення T_{1max} , T_{2max} , досягаються в разі маршруту С, найбільші - маршруту D + С. При використанні маршрутів Е, F і В + С істотних відмінностей в досліджуваних характеристиках не спостерігається (табл. 3.3).

Можна припустити, що більші значення T_{imax} пов'язані з формуванням більших кристалітів в екструдатах в порівнянні з вихідними полімерами внаслідок руйнування найбільш тонких кристалітів та/або кристалізації, індукованої деформацією. При цьому формується деяка частина кристалічних утворень, які мають температуру плавлення $T_{пл}$, що перевершує таку для недеформованих полімерів (рис. 3.5, праве "плече" піку плавлення на кривих 2-4).

Вплив накопиченої деформації на теплофізичні та структурні характеристики полімерів (маршрут E)

Полімер	ε	N	T_{1max}, K	T_{2max}, K	$\Delta H, Дж/г$	K
ПЕВГ	0	-	403	-	182	0,63
	4,4	6	405	409	203	0,70
	6,7	8	406	409	218	0,75
	9,1	10	409	411	226	0,78
ПОМ	0	-	438	-	170	0,52
	4,4	6	438	441	186	0,57
	6,7	8	439	442	199	0,61
	9,1	10	439	443	218	0,67
ПА-6	0	-	490	-	76	0,33
	4,4	6	493	495	115	0,50
	6,7	8	494	498	129	0,56
	9,1	10	495	500	140	0,61

З ростом ε підвищується частка більших кристалітів і ступінь їх досконалості, а також зменшується дисперсія товщини кристалітів, про що свідчать зміщення температур початку, максимуму і закінчення піку плавлення, збільшення площі другого піку плавлення, зменшення ширини піків. Найкращий результат досягається в разі маршруту D + C.

Вплив умов РКБКЕ на теплофізичні та структурні характеристики полімерів

Полімер	Маршрут деформування	T_{1max} , К	T_{2max} , К	ΔH , Дж/г	K
ПЕВГ	$\varepsilon = 6,7 (N = 8)$				
	С	405	408	203	0,70
	Е	406	409	218	0,75
	F	406	409	218	0,75
	$\varepsilon = 6,3 (N = 10)$				
	B+C	407	410	220	0,76
	D+C	408	410	223	0,77
	$\varepsilon = 9,1 (N = 10)$				
	С	407	409	215	0,74
	Е	409	411	226	0,78
	F	409	411	226	0,78
	$\varepsilon = 8,5 (N = 13)$				
	B+C	409	411	226	0,78
	D+C	410	412	238	0,82

ПОМ	$\varepsilon = 6,7 (N = 8)$				
	C	439	440	183	0,56
	E	439	442	199	0,61
	F	439	442	202	0,62
	$\varepsilon = 6,3 (N = 10)$				
	B+C	440	442	209	0,64
	D+C	440	443	209	0,64
	$\varepsilon = 9,1 (N = 10)$				
	C	439	440	196	0,60
	E	439	443	218	0,67
	F	439	443	219	0,67
	$\varepsilon = 8,5 (N = 13)$				
	B+C	440	443	222	0,68
	D+C	440	444	225	0,69

Методами скануючої електронної мікроскопії показано, що РКБКЕ сприяє трансформації вихідної сферолітної в фібрилярну структуру. Таким чином, поява дублета плавлення на кривих ДСК в результаті РКБКЕ можна пов'язати з виникненням неоднорідної фібрилярної структури, що складається з менш досконалих, тонких і більш досконалих, товстих мікрофібрил. Наявність двох піків плавлення на кривих ДСК для орієнтованих полімерів зазначалося

також у роботах [217-219] і пояснювалася авторами формуванням кристалічних структур двох типів, що розрізняються між собою ступенем досконалості кристалітів.

Для всіх досліджуваних полімерів нагрівання зразків з різними швидкостями не змінює характер залежностей параметрів піків від величини накопиченої деформації та маршруту деформування. Лінійні залежності $T_{i \max}(\sqrt{V})$ (рис. 3.6) і збереження співвідношення площ піків плавлення при зміні V вказують на відсутність структурної реорганізації полімерів при нагріванні в досліджуваних інтервалах температур. Ці факти також можуть свідчити на користь припущення про фізичні причини появи двох температур плавлення [220]. Екстраполяція залежностей $T_{i \max}(\sqrt{V})$ до $V = 0$ дозволяє оцінити справжні значення температур максимумів піків і ширини інтервалів плавлення $T_{i \text{true}}$ і на їх основі розрахувати параметр внутрішньоланцюгової кооперативності плавлення $v_i = 2R(T_{i \text{true}})^2 / \Delta T_{i \text{true}} \Delta H$. Помноживши величину v_i на довжину мономерної ланки (1,075 нм), отримаємо параметр L_i^* , що характеризує лінійні розміри надмолекулярних утворень [221].

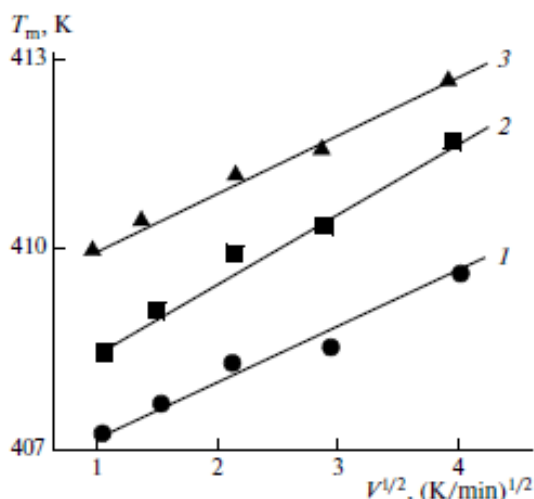


РИС. 3.6. Залежності температури плавлення екструдатів ПЕВГ від швидкості нагріву: маршрут С ($\epsilon=6,7$) (1), маршрут Е, F ($\epsilon=6,7$) (2), маршрут D+C ($\epsilon=6,3$) (3).

У табл. 3.4, як приклад, наведені значення v_i і L_i^* для вихідного і екструдованих зразків ПЕВГ. Видно, що для вихідного ПЕВГ параметр L_1^* близький до l_{1c} , тобто на плавлення кристалічної фази аморфний прошарок має незначний вплив. У разі екструдатів L_1^* в 1,2 - 1,4 рази перевершує l_{1c} , що, мабуть, пов'язано з наявністю в аморфному прошарку певної кількості частково випрямлених прохідних ланцюгів, які беруть участь в актах плавлення ламелей. Найбільші значення L_2^* , що перевищують в 3-4 рази l_{2c} , спостерігаються для другого піку плавлення, що може бути обумовлено наявністю великої кількості випрямлених прохідних ланцюгів, що беруть участь в утворенні так званих "подвійних" або "потрійних" складок. З ростом ε частка останніх збільшується. При цьому максимальні значення L_1^* і L_2^* спостерігаються в разі маршруту D + C. Отримані результати корелюють з даними вимірювання міцності деформованих РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів, а також її термічної стабільності (розділи 4, 7), які досягають максимальних значень в разі маршруту D + C і підвищуються зі зростанням ε . Зокрема, причиною збереження підвищеного рівня міцності деформованих полімерів при їх нагріванні аж до температур плавлення може бути існування кристалів, пов'язаних великим числом витягнутих прохідних ланцюгів, які мають підвищену термодинамічну стабільність.

В роботі [222] запропонована модель, що описує формування фібрилярної структури в аморфно-кристалічних полімерах при РККЕ. Модель передбачає утворення макро- і мікрофібрилярної структур і наявність розтягнутих зв'язуючих молекул (РЗМ). Макрофібрили утворюються при деформації вихідних сферолітів або кластерів ламелей. Довжина макрофібрили залежить від розміру вихідних сферолітів/кластерів. Мікрофібрили утворюються при деформації окремих кристалічних ламелей. Залежно від розташування РЗМ виділяють міжмакрофібрилярні РЗМ і міжмікрофібрилярні РЗМ. РККЕ призводить до орієнтації макрофібрил і РЗМ вздовж напрямку зсуву.

Вплив умов РКБКЕ на теплофізичні та структурні характеристики ПЕВГ

Маршрут	$T_{1, \text{вход}}, \text{К}$	$l_{1, \text{в}, \text{нм}}$	$\Delta T_{1, \text{вход}}, \text{К}$	V_1	$L_{1, \text{нм}}$	$T_{2, \text{вход}}, \text{К}$	$l_{2, \text{в}, \text{нм}}$	$\Delta T_{2, \text{вход}}, \text{К}$	V_2	$L_{2, \text{нм}}$
Недеформований	395	16	32	16	17,2	-	-	-	-	-
$\varepsilon=6,7 (N=8)$										
C	403	19	30	21,2	22,8	406	25	19	70,0	75,3
E	404	21	28	23,4	25,2	407	27	17	85,5	91,9
F	404	21	27	23,4	25,2	407	27	17	87,9	94,5
$\varepsilon=6,3 (N=10)$										
B+C	405	22	24	26,6	28,6	408	30	15	100,5	108
D+C	405	25	22	31,0	33,3	409	30	15	103,3	111
$\varepsilon=9,1 (N=10)$										
C	406	22	27	25	26,9	407	27	14	97	104,2
E	407	27	24	30	32,3	408	34	12	115	123,6
F	407	27	24	30	32,3	408	34	12	116	124,7
$\varepsilon=8,5 (N=13)$										
B+C	407	27	20	32	34,4	409	34	10	120	129,0
D+C	408	30	18	34	36,6	410	39	8	145	155,8

При цьому індукуються дві переважні орієнтації ламелей (так звана V-подібна орієнтація ламелей), різні механізми утворення яких розглянуті в роботах [223-225].

На відміну від РККЕ, в разі РКБКЕ при вибраних параметрах процесу створюється біаксіальна орієнтація макрофібрил, які перетинаються між собою під прямим кутом. Напрямок переважних орієнтацій і ступінь розвиненості сітки переплетених макрофібрил залежить від маршруту деформації. Виходячи з цього і використовуючи схожість процесів РККЕ і РКБКЕ, можна запропонувати наступну схему структури полімерів, що формується при РКБКЕ. Макрофібрили і міжмакрофібрилярні РЗМ орієнтовані в двох взаємно перпендикулярних напрямках, а мікрофібрили містять кристали зі складеними ланцюгами, що відрізняються між собою товщиною кристалічних ламелей. При цьому більші кристали пов'язані великим числом міжмікрофібрилярних РЗМ (рис. 3.7). Ступінь досконалості, кількість і співвідношення останніх будуть залежати від величини накопиченої деформації: зі зростанням ϵ підвищується об'ємний вміст і ступінь досконалості кристалів, при цьому збільшується частка РЗМ, що беруть участь в утворенні "подвійних" або "потрійних" складок.

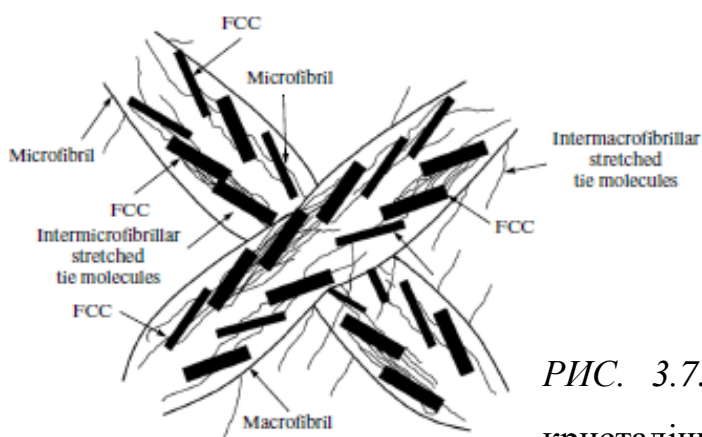


РИС. 3.7. Структура аморфно-кристалічного полімеру після РКБКЕ.

Таким чином, отримані результати дозволяють вважати, що РКБКЕ формує два типи мікрофібрил, що розрізняються між собою ступенем досконалості кристалітів. У першого з них є випрямлені відрізки макромолекул, які об'єднують сусідні кристаліти і невпорядковані прошарки мікрофібрил. У другого практично немає випрямлених відрізків макромолекул, що проходять через сусідні кристаліти. Варіювання маршруту деформування і величини накопиченої деформації дозволяє змінювати частку "подвійних" або "потрійних" складок і ступінь досконалості кристалітів [226, 227].

Про формування двовісно орієнтованих структур при РКБКЕ свідчать і результати дилатометричних досліджень [214]. Найцікавіший з них полягає в тому, що за певних умов у модифікованих РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерах можна спостерігати біаксіальний інварний ефект. Він проявляється в дуже низьких і слабо змінних значеннях відносного подовження зразків, вирізаних вздовж відповідних напрямків переважної орієнтації фібрил φ_1 і φ_2 , в широкому інтервалі температур (рис. 3.8). При цьому величини КЛТР у багато разів менше таких, отриманих для недеформованих полімерів, і наближаються до значень, характерних для інварних сплавів (розділ 4).

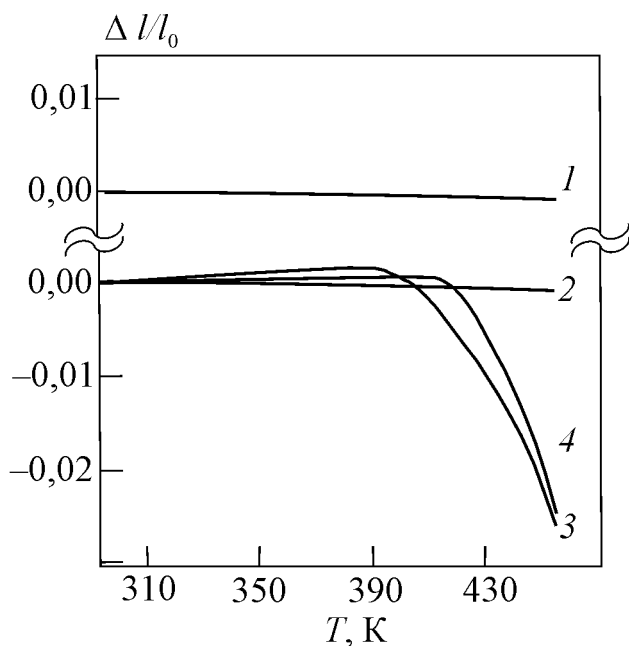


РИС. 3.8. Температурні залежності відносного подовження зразків екструдатів ПА-6: маршрути D+C (1, 4 – $\Delta\Gamma_1 = 0,83$, $\varepsilon = 8,5$; 1 – $\varphi = -2^\circ$, 87° ; 4 – $\varphi = 45^\circ$) і F (2, 3 – $\Delta\Gamma_1 = 0,83$, $\varepsilon = 9,1$; 2 – $\varphi = -35^\circ$, 55° ; 3 – $\varphi = 0^\circ$, 90°).

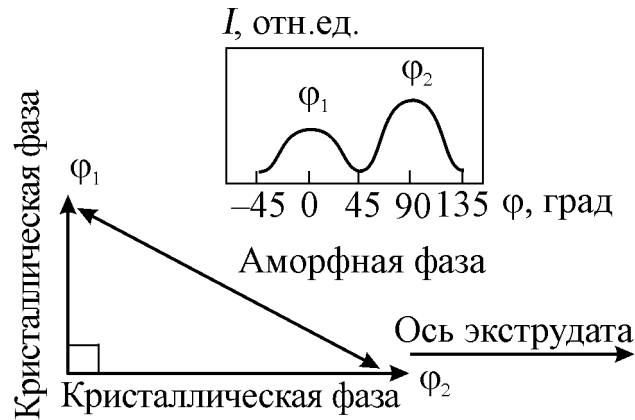
Така поведінка термічного розширення має місце, коли об'ємна частка фібрил, орієнтованих уздовж відповідних напрямків φ_1 і φ_2 , збігається. Відхилення від цих кутів в разі маршрутів F і D + C призводить до зменшення $\Delta l/l_0$ у всьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.8). При реалізації маршруту C такий характер залежності $\Delta l/l_0 (T)$ спостерігається для зразків, вирізаних під кутами 0° і 45° уздовж осі екструдата. Для зразків, вирізаних з екструдатів в напрямку, перпендикулярному напрямку екструзії полімеру, абсолютні значення $\Delta l/l_0$ збільшуються аж до температур плавлення.

Слід зазначити, що встановлена поведінка температурних залежностей відносного подовження характерна для екструдатів, деформованих при досить великих ΔT ($\Delta T = 0,83$). При малих інтенсивностях деформації може спостерігатися екстремальна зміна $\Delta l/l_0$. В цьому випадку з ростом ΔT і ε відзначається збільшення абсолютного значення $\Delta l/l_0$ в точці екстремуму, а його положення зміщується в бік більших температур.

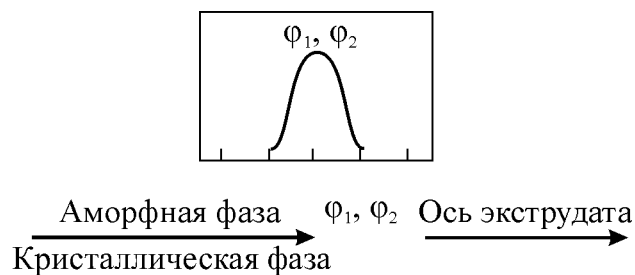
На відміну від одновісної орієнтації, коли напрямки витяжки аморфної фази (АФ) і кристалічної фази (КФ) збігаються, при біаксіальній орієнтації ланцюга в АФ можуть розташовуватися під різними кутами по відношенню до напрямів переважної орієнтації КФ. При рівних частках КФ, орієнтовані уздовж переважних напрямків, ланцюги в АФ розташовуються під кутами 45° по відношенню до вказаних напрямків (рис. 3.9, а). Зменшення кількості орієнтованих ланцюгів КФ в одному з двох напрямків обумовлює переорієнтацію АФ (рис. 3.9, б). У граничному випадку (орієнтація КФ в одному напрямку) реалізується варіант одновісної орієнтації обох фаз (рис. 3.9, в). Якщо позначити відносний вміст орієнтованих полімерних ланцюгів в аморфно-кристалічних полімерах як ω , тоді $\omega = \omega_a + \omega_c$, де ω_a і ω_c , відповідно, відносні частки орієнтованих ділянок макромолекул, що складають аморфну і кристалічну фази.



a



б



в

РИС. 3.9. Схеми напрямків переважної орієнтації АФ і КФ: *a* - біаксіальна орієнтація при рівних частках КФ, *б* - біаксіальна орієнтація при нерівних частках КФ, *в* - одноосьова орієнтація.

Запропонована схема орієнтації АФ і КФ, а також встановлені закономірності поведінки $\Delta l/l_0(T)$ дозволяють отримати розподіл напрямків переважної орієнтації і частку орієнтованих макромолекул ω_c і ω_a . У разі маршруту D + C кристалічна фаза орієнтується переважно під кутами -2° і $+87^\circ$ по відношенню до осі екструдата, а АФ - $+43^\circ$ і -47° .

При реалізації маршруту F кристалічна фаза орієнтується під кутами -35° і $+55^\circ$, АФ - -80° і $+10^\circ$. Чим ближче поздовжня вісь зразка до напрямку переважної орієнтації КФ, тим менше внесок АФ ($\omega_a \rightarrow 0$) в процес релаксації орієнтованих макромолекул і, навпаки, чим ближче ця вісь до напрямку переважної орієнтації АФ, тим менше внесок КФ ($\omega_c \rightarrow 0$).

Важливим фактом є те, що при рівній кількості орієнтованих ланцюгів КФ в кожному з переважних напрямків кут між останніми, рівний 90° , обумовлює однаковий ступінь витяжки АФ уздовж переважних напрямків орієнтації, а значить, і однакову для них поведінку залежностей $\Delta l/l_0(T)$. Перевага ж одного з напрямків орієнтації полімерних ланцюгів, що входять в КФ, як це відбувається в разі маршруту С, повинна призводити до витягування ланцюгів АФ в цьому напрямку і їх стиску в перпендикулярному.

Мінімальні значення $\Delta l/l_0$ і їх слабка зміна при підвищенні температури для зразків, вирізаних вздовж переважних напрямків орієнтації КФ, обумовлені компенсацією термічних напружень, що виникають при розширенні полімеру, напруженнями усадки витягнутих полімерних ланцюгів кристалічної фази.

При відхиленні від напрямків переважних орієнтацій ланцюгів КФ починають превалювати процеси термічної усадки витягнутих полімерних ланцюгів АФ, що призводить до зміни виду залежності $\Delta l/l_0(T)$: значення $\Delta l/l_0$ безперервно зменшуються в усьому дослідженому температурному інтервалі. Останнє також пов'язане з наявністю деформованих кристалітів, які змінили свою геометрію та "обмежують" релаксацію аморфної фази.

У разі маршруту С для зразків, вирізаних перпендикулярно напрямку екструзії, збільшення Δ/l_0 обумовлено домінуванням процесу релаксації стислої АФ. Зменшення Δ/l_0 у зразків, вирізаних вздовж напрямку екструзії, пов'язане з переважанням процесів скорочення витягнутих ланцюгів АФ. Збільшення ΔT і ε призводить до підвищення ступеня витягнутості/стиснення полімерних ланцюгів і, як результат, посилення їхнього внеску в відповідні процеси релаксації.

Екстремальний характер $\Delta/l_0(T)$ обумовлений тим, що при невеликих значеннях ΔT і ε згортання слабо витягнутих молекулярних ланцюгів лише до певного моменту перешкоджає подовженню зразка, викликаному термічним розширенням.

Розрахунок значень ефективних КЛТР α_1 , α_2 для зразків ПЕВГ, вирізаних вздовж напрямків переважної орієнтації КФ, в разі маршрутів F і D + C показав, що значення α_1 і α_2 (для інтервалу температур 293 - 383 К) близькі між собою і у багато разів менші значень КЛТР недеформованого полімеру (розділ 4). Вони наближаються до значень коефіцієнта термічного розширення кристалічних областей, що визначається уздовж с-осі за даними рентгенівських вимірів α_c ($\alpha_c = -12 \cdot 10^6, K^{-1}$ [225]). Останнє свідчить про формування кристалів з високим ступенем безперервності [225]. Відхилення α_1 , α_2 від величини α_c , відповідно до моделі, запропонованої Choу і ін. [225], пов'язане з дією стискаючих пружних сил в витягнутих прохідних молекулах, що знаходяться між кристалічними блоками, залишившоюся аморфної фази і стримуючих кристалічних мостиків.

Таким чином, інварний ефект, що спостерігається у аморфно-кристалічних полімерах, орієнтованих РКБКЕ, відрізняється від загальновідомого інварного ефекту в орієнтованих полімерах, який полягає в зменшенні абсолютних значень КЛТР в напрямку орієнтації [229-233], який

отримав назву одноосного інварного ефекту [230].

Слід також зазначити, що як буде показано в розділі 7, структура аморфно-кристалічних полімерів, сформована в процесі РКБКЕ, має високу термічну стійкість, забезпечуючи збереження підвищеного рівня властивостей навіть після тривалих відпалів при температурах, близьких до $T_{пл}$. Це може бути пов'язано, зокрема, зі створенням щільної сітки фізичних вузлів, яка, як відомо [234], сприяє підвищенню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу.

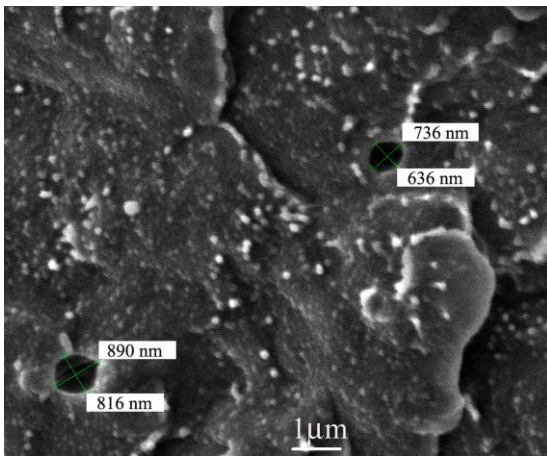
Відомо, що міцність деяких аморфно-кристалічних полімерів сильно залежить від наявності в ньому мікропор [235]. На рис. 3.10 представлені мікрофотографії поверхонь крихкого зламу вихідного ПОМ і підданого РКБКЕ (маршрути С і Е).

У вихідного полімеру спостерігається сферична пориста структура (рис. 3.10, а). РКБКЕ, маршрут С призводить до часткового заліковування пор в поздовжньому і поперечному перетинах екструдатів (рис. 3.10, б). У разі маршруту Е спостерігається повне їх заліковування (рис. 3.10, в).

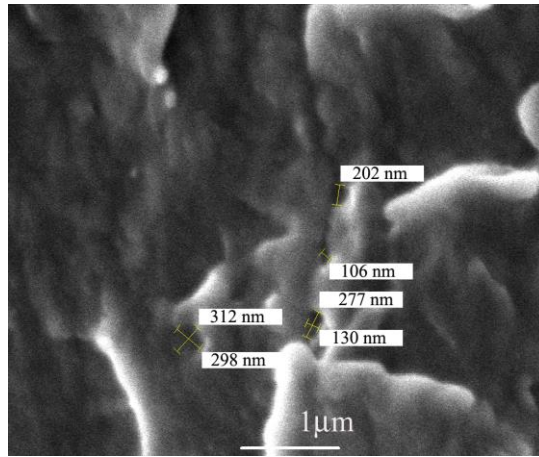
Аналіз гістограм розподілу пор за розмірами (рис. 3.11) показав, що маршрут С зумовлює зменшення середнього розміру d пор в поздовжньому і поперечному перетинах екструдатів з 700 і 694 нм до 278 і 272 нм, відповідно. Розподіл стає більш вузьким і зміщується в область $d < 500$ нм, в той час, як у вихідного ПОМ цей інтервал становить 100 - 1000 нм.

У разі маршруту Е, починаючи вже з $\varepsilon = 4,4$, видимої пористості в екструдатах в обох перетинах не спостерігається.

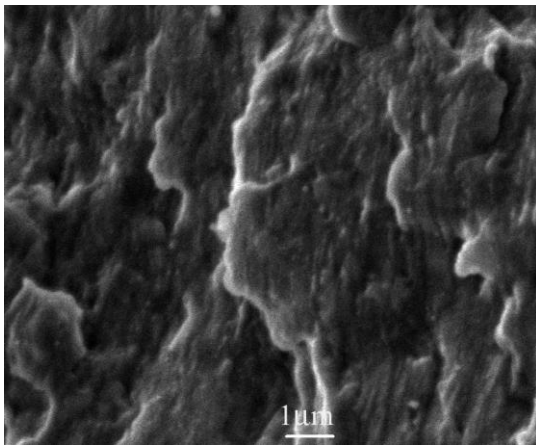
Для порівняння, під час волочіння і гідростатичної екструзії ПОМ [34] заліковування пір не спостерігається, а відбувається їх подовження уздовж напрямку витяжки полімеру.



a

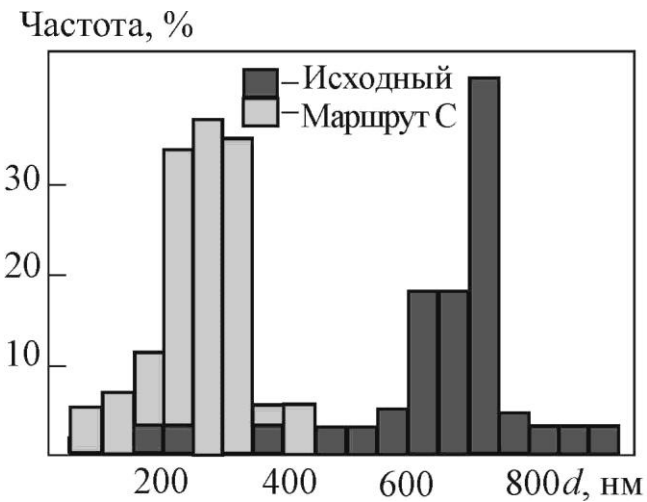


б

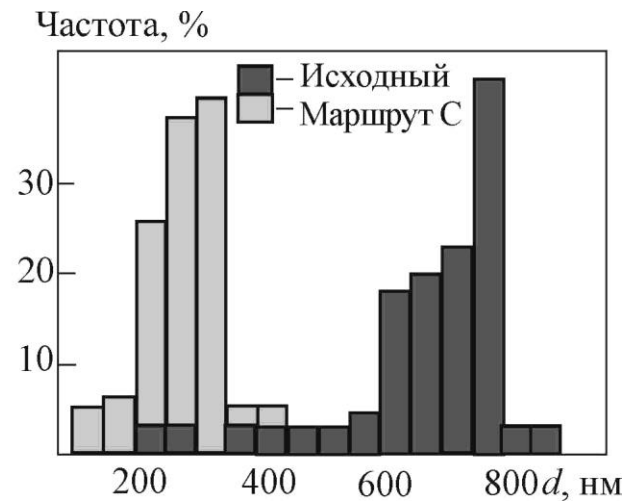


в

РИС. 3.10. Мікроструктури вихідного ПОМ (*a*) і після РКБКЕ: *б* - маршрут С, *в* - маршрут Е. $\varepsilon = 9,1$, поперечний перетин.



a



б

РИС. 3.11. Гістограми розподілу пор за розмірами вихідного ПОМ і після РКБКЕ, маршрут С, $\varepsilon = 9,1$. *a* - поперечний, *б* - подовжній перетин.

Характеристичне співвідношення A , яке визначається, як співвідношення довжин великої і малої осей пір, збільшується майже лінійно із зростанням накопиченої деформації. У волочинні зразків воно вище в порівнянні з екструдованими, що пояснюється розтягуючим характером пластичної деформації для першого процесу [34]. У разі прокатки в обмежувальним каналі [235] пори стискаються в плоскі диски.

Крім ефекту заліковування пор, дія ПД, що реалізовується РКБКЕ, може обумовлювати фазові переходи в аморфно-кристалічних полімерах. Зокрема, з урахуванням даних рентгеноструктурних досліджень та ІЧ-спектроскопії показано, що в разі ПА-6 РКБКЕ обумовлює перехід кристалів α - форми в кристали γ - форми, які володіють великим запасом пластичності.

У вихідного ПА-6 спостерігаються смуги з частотами 930 см^{-1} , 959 см^{-1} , відповідні коливанням фрагмента CONH α - фази, плече з частотою 976 см^{-1} при піку з частотою 959 см^{-1} , що вказує на присутність в ньому незначної кількості фрагментів CONH з характерною орієнтацією для γ - фази. Смуга з частотою 1122 см^{-1} свідчить про наявність аморфної фази.

На рентгенограмі вихідного ПА-6 спостерігаються два добре помітних рефлекси при $2\theta = 20^\circ$ і $2\theta = 24^\circ$, що характеризують α - фазу і пов'язані з відстанями між ланцюгами в площинах (200) і з відстанями між площинами асоційованих молекул (002 + 202) (рис. 3.12). Деформація за схемою РКБКЕ призводить до зменшення частки аморфної складової (спостерігається збільшення інтенсивності α (002 + 202) і α (200) рефлексів і зменшення інтенсивності смуги при 1122 см^{-1}). При цьому відбувається перехід кристалів α - форми в кристали γ - форми (спостерігається поява рефлексу при $2\theta = 21,5^\circ$, що характеризує γ фазу ПА-6, а також посилення ваги плеча з частотою 976 см^{-1} при смузі 959 см^{-1}).

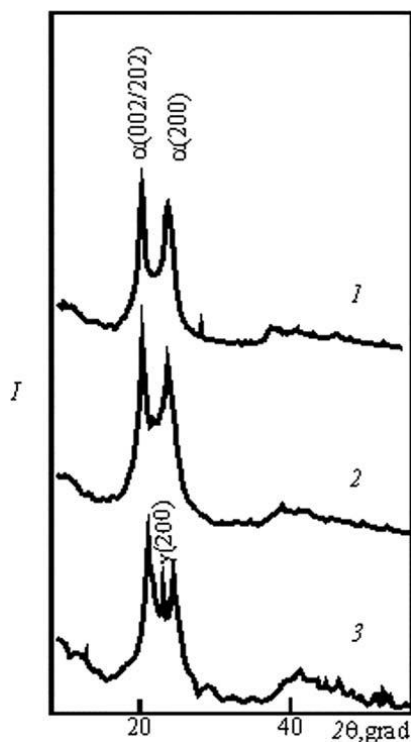


РИС. 3.12. Рентгенограми вихідного ПА-6 (1) та після РКБКЕ: $\varepsilon = 4,4$ (2), 9,1 (3).

3.2. Аморфні полімери

У випадку аморфних полімерів (ПММА, ПК, ПЕТ-Г, АБС) ПД, реалізована методом РКБКЕ, призводить на нанорівні до активації $T-G$ переходів та збільшення концентрації витягнутих, більш енергетичних G -конформерів з ростом величини накопиченої пластичної деформації [236]. Результати ДСК показують, що досліджені полімери після ПД демонструють появу додаткового ендотермічного піка при температурі вище на 10 - 15 °С, ніж температура склування T_c вихідного полімеру.

При незмінному положенні першого (низькотемпературного) ендотермічного піка положення другого ендотермічного піка зміщується в бік високих температур та зростає його площа при збільшенні ε .

На рис.3.13, як приклад, показані результати ДСК для ПММА та ПК. Крива ДСК вихідного ПММА характеризується стрибком ΔC_p і невеликим ендопіком при T_c , що може бути обумовлено вдосконаленою молекулярною упаковкою у вихідному полімері.

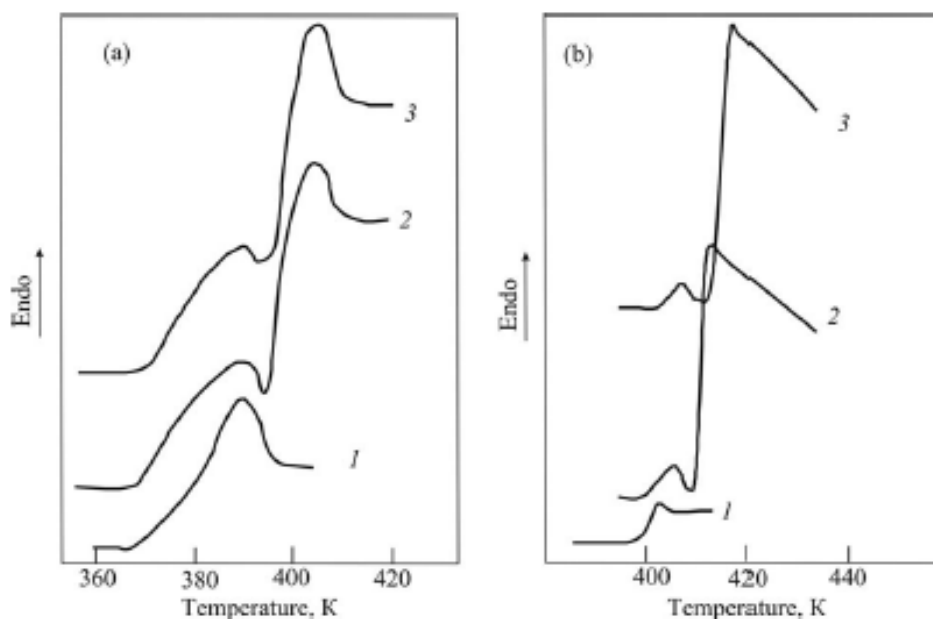


РИС. 3.13. ДСК криві ПММА (а) та ПК (б): $\varepsilon = 0$ (1), 4,4 (2), 8,5 (3).

У випадку ПММА, підданого РКБКЕ, крім основного ендотермічного піка при T_c , який незначно зміщується в бік більшої температури, спостерігається додатковий ендотермічний пік при температурі на 10 - 11 градусів вище T_c , висота якого збільшується з ростом ε . Відповідно до [237] ендопік при $T > T_c$ пов'язаний із затратою теплоти на перехід макромолекул з більш випрямленого до відносно згорнутого стану, тобто зі збільшенням концентрації більш енергетичних G -конформерів. До такого ж висновку приходять автори [238], які подібні двопікові ДСК криві аналізують із позицій двох T_c , відносячи другу T_c до орієнтованого полімеру.

Відсутність екзотерм на кривих ДСК модифікованих ПД полімерів при $T < T_c$ вказує на те, що ПД не руйнує систему міжмолекулярних взаємодій. Натомість виділення енергії відбувається тільки при $T > T_c$ (спостерігається невеликий екзо-ефект між двома ендотермічними піками), що вказує на посилення міжмолекулярних взаємодій.

Аналогічні ефекти мають місце для ПК, підданого РКБКЕ. Однак, у цьому випадку спостерігався невеликий у порівнянні з другим перший пік, а розташування другого з ростом ε зміщувалось в бік більших температур (рис. 3.13). При цьому, в випадку ПММА та ПК співвідношення площ піків для останнього, демонструють переважну концентрацію *G*-конформерів в порівнянні з концентрацією *T*-конформерів, на відміну від ПММА (рис. 3.13). Цей факт свідчить про кращу орієнтаційну здатність полімерних ланцюгів ПК порівняно з ПММА.

Результати дилатометрії та вимірювання густини також виявили, що ПД призводить до поліпшення молекулярного та/або сегментального пакування. СЕМ дослідження (рис. 3.14) та спостережуваний *Z*-подібний характер руйнування при ударних випробуваннях демонструють, що на мікрорівні під дією ПД відбувається формування двовісної орієнтації молекулярних ланцюгів. Щільність фізичних вузлів, що утворюються переплетеними орієнтованими молекулами, та просторове положення сітки таких орієнтованих макромолекул залежать відповідно від величини накопиченої пластичної деформації та обраного маршруту деформування.

На основі спостережуваного характеру руйнування при ударних іспитах зразків вихідних склоподібних полімерів та підданих РКБКЕ запропонована наступна схема впливу сформованої сітки орієнтованих молекулярних ланцюгів на характер розповсюдження тріщини (рис. 3.15).

Макромолекули, орієнтовані під певним кутом щодо розповсюдження тріщини, запобігають розвитку тріщини та генерують відхилення від напрямку ударного навантаження. Накопичення деформації збільшує щільність сітки орієнтованих макромолекул і ступінь молекулярної витяжки.

В результаті підвищується ефективність розсіювання і формується *Z*-подібна структура руйнування (характер перелому) [239].

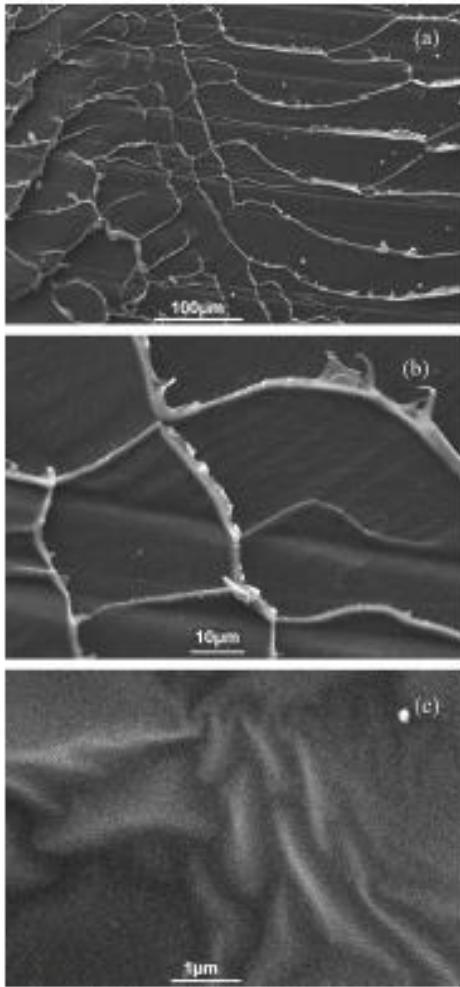


РИС. 3.14. СЕМ зображення ПК (а, б) і ПММА (в), оброблених РКБКЕ.

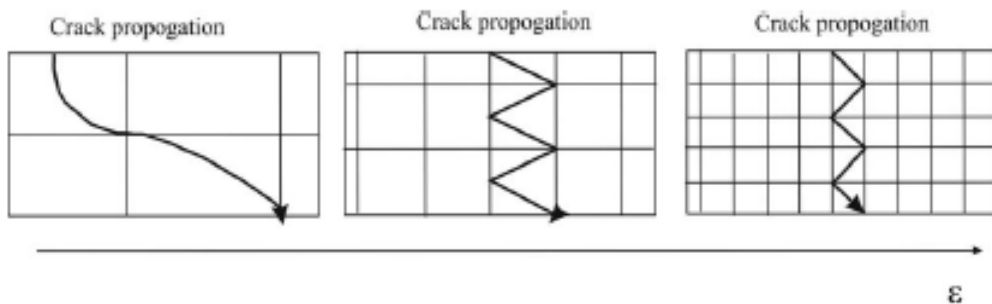


РИС. 3.15. Ефект сформованої сітки орієнтованих молекулярних ланцюгів на характер розповсюдження тріщини (схема).

Цей вид руйнування (відсутність макроскопічної слабкої площини) є свідченням збільшення опору розповсюдження тріщини незалежно від напрямку ударного навантаження, тобто стану полімеру, що характеризується

покращеною стійкістю до руйнування.

3.3. Полімерні композити

У випадку полімерних нанокомпозитів ПД ініціює як зміни в морфології нанонаповнювача, так і структурні перетворення полімерної матриці [240-247]. ПД обумовлює інтеркаляцію полімеру в тактоїди нанонаповнювача з наступною ексфоціацією частинок нанонаповнювачів. Детальніше це показано на прикладі систем поліолефін/графітові нанопластилини, лінійний поліетилен низької густини/вуглецеві нанотрубки та поліпропілен/органомодифікований монтморілоніт підданих РКБКЕ.

ПД може також ініціювати процеси структурних перетворень, що призводять до утворення гібридних полімерних структур, коли частка зміцнюючих волокон утворюється безпосередньо з полімерної матриці в процесі деформації. *In-situ* сформовані полімерні волокна мають добру адгезію до полімерної матриці. Цей факт відрізняє їх від органічних і неорганічних волокон, які, як правило, характеризуються меншою адгезією і, отже, меншим посилюючим ефектом. Створення двовісної орієнтації при РКБКЕ дозволяє утворювати ефективну сітку фізичних вузлів між сформованими *in-situ* полімерними волокнами та *ready-made* волокнами наповнювача і вирішувати проблему слабкої адгезії волокон наповнювача і полімерної матриці. Такий гібридний волокнистий композит може складатися з трьох і більше компонентів, включаючи волокна наповнювачів, полімерні волокна і неорієнтовану полімерну матрицю. Така можливість показана на прикладі системи лінійний поліетилен низької густини /базальтові волокна.

Композити поліолефін/графітові нанопластилини.

На рис. 3.16 представлені функції просторової орієнтації кристалітів полімерної матриці та частинок GnP. Видно, що у випадку вихідних композитів, що утворюються при змішуванні в розплаві, зареєстрована

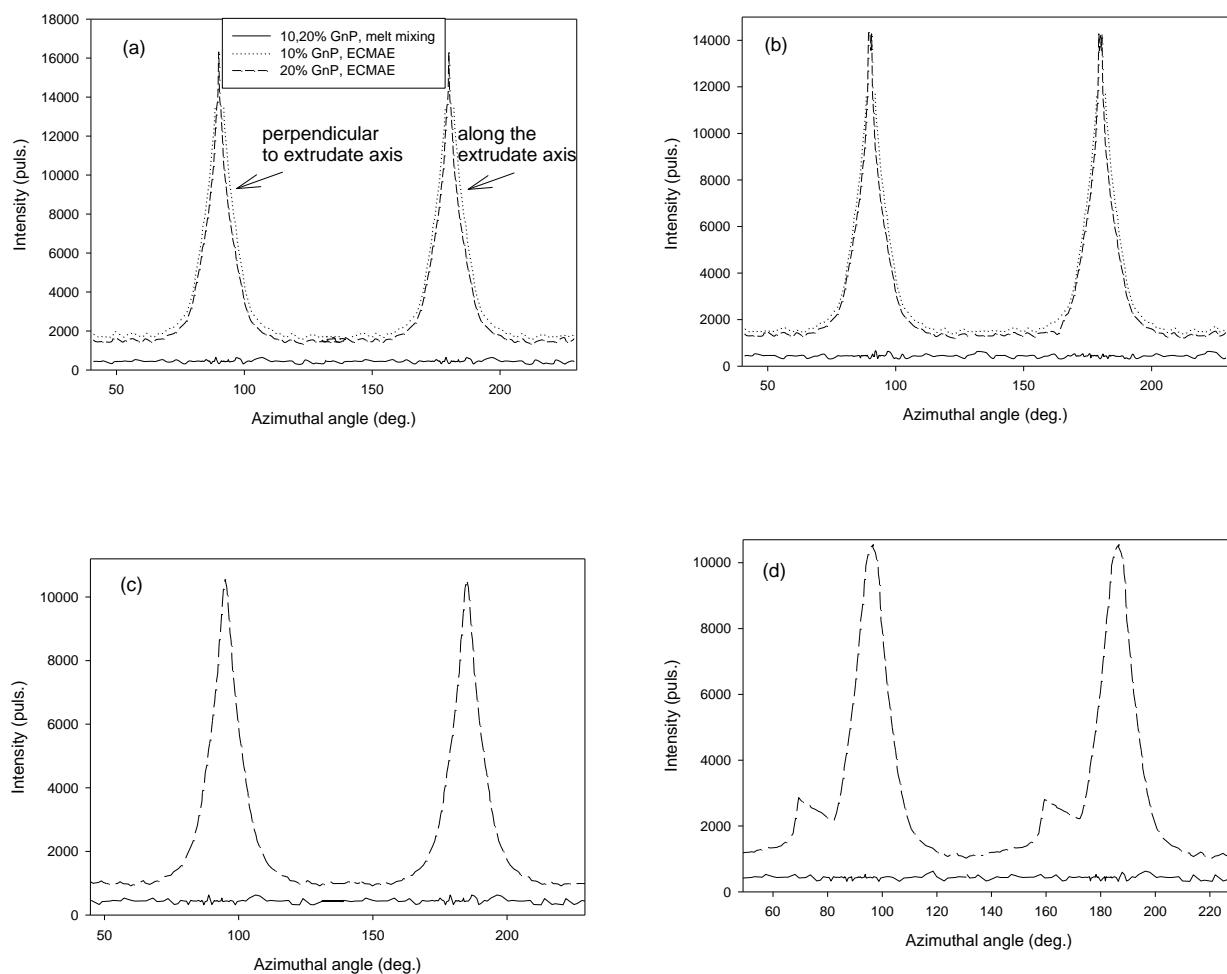


РИС. 3.16. Профілі інтенсивності відбиття (200) ПЕВГ (a), (110) ПП (b) та (002) відбиття GnP (10) у ПЕВГ-композитах (c) та ПП-композитах (d).

випадкова орієнтація як кристалітів ПЕВГ, так і ПП. РКБКЕ призводить до виникнення двох напрямків переважних орієнтацій полімерних кристалітів, паралельно та нормально до осі екструдату (рис. 3.16 a, b). У обох композитів частка переважних орієнтованих полімерних кристалітів (площа піків) нижча при додаванні 10 мас.% GnP, ніж у випадку 20 мас.% GnP. У той же час кристаліти більш сильно орієнтовані у вибраних напрямках (вищі піки та менші ширини піків) у матриці ПЕВГ, порівняно з ПП. Кристали GnP переважно орієнтовані у двох напрямках з невеликим відхиленням ($5-10^0$) від відповідних переважних орієнтацій полімерних ланцюгів (рис. 3.16 c, d).

У випадку ПП-матриці є також невеликі додаткові піки при розподілі кристалів GnP, що є свідченням більш широкого розподілу кристалів GnP по переважних напрямках орієнтації.

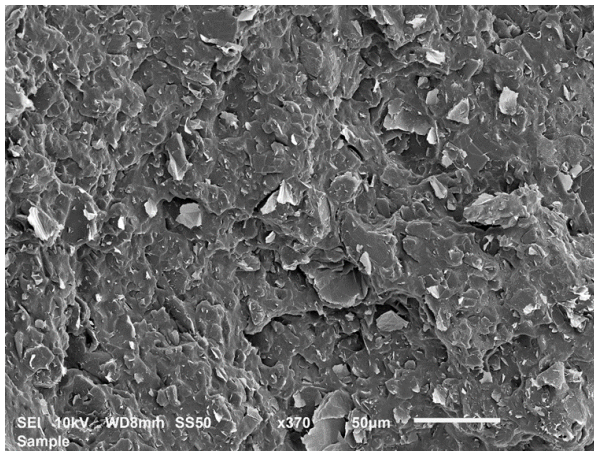
Тип GnP не впливає на характер розподілу кристалів по напрямках орієнтації. Зменшення концентрації наповнювача від 20 до 10 мас.% супроводжується істотним спадом максимуму інтенсивності (002), що є свідченням сильної ексfolіації частинок наповнювача та перешкодою при оцінці напрямку просторової орієнтації кристалів GnP. Формування переважних напрямків орієнтацій пов'язано з вибраним маршрутом деформації РКБКЕ. Маршрут D+C забезпечує орієнтацію макромолекул паралельно та нормально до осі екструдату.

Відхилення переважних напрямків орієнтації GnP від переважних напрямків орієнтації кристалів полімерної матриці може бути викликано неоднорідним міжфазним перенесенням напружень через недостатню зчепленість поверхонь матриці та наповнювача.

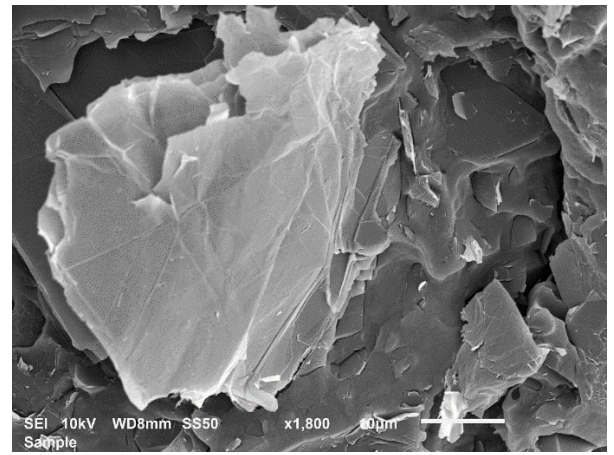
Модифікація морфології GnP під дією орієнтації ланцюгів полімерної матриці характеризувалася з використанням СЕМ. Встановлено, що в композитах, що утворюються при змішуванні в розплаві, агломерати не диспергувалися в окремі пластини, однак вони були відносно добре розподілені в об'ємі матриці.

На рис. 3.17 *а, б* представлені структури композитного ПП, що містять 10 мас.% GnP (5). Обчислені середні еквівалентні діаметри, виходячи з площі агломератів GnP та середньої товщини, наведені у табл. 3.5.

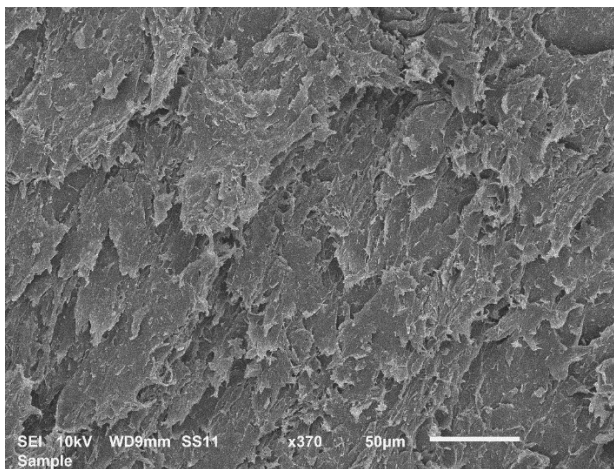
Композити, що характеризуються найвищим вмістом нанонаповнювача, містять більше і більші агломерати GnP, ніж ті, що спостерігаються у зразку з меншою кількістю GnP. Орієнтація, яка викликана зсувом, сприяє підвищенню ступеня дисперсії агломератів (рис. 3.17 *в - е*).



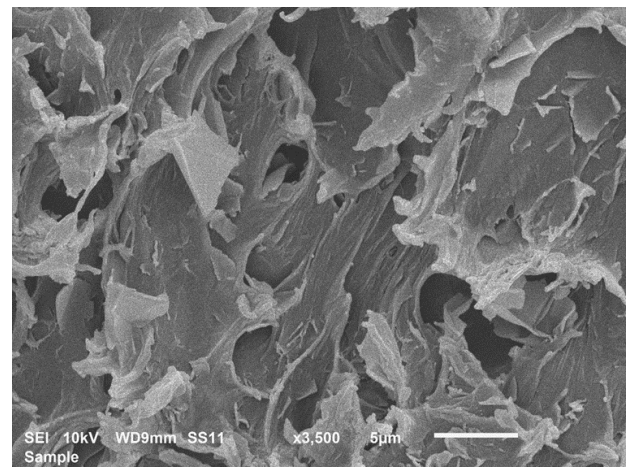
a



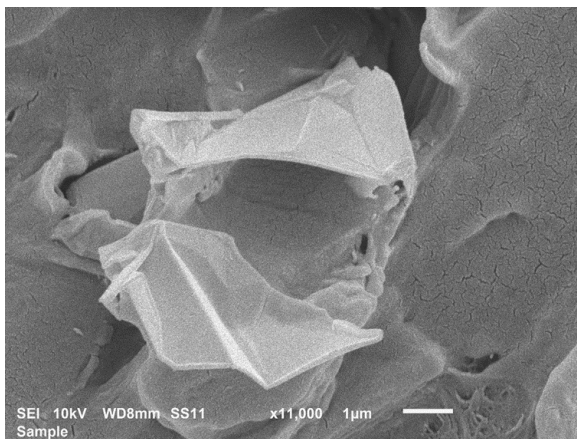
б



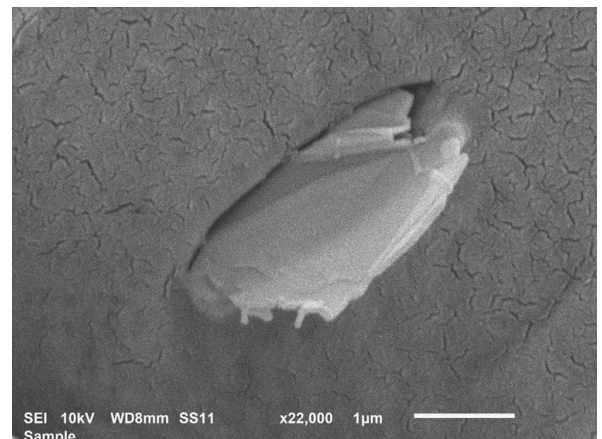
в



г



д



е

Рис.3.17. Поверхня сколу ПП-5%GnP(5), *а, б* – змішування в розплаві, *в-е* – РКБКЕ.

**Середній еквівалентний діаметр d та середня товщина l
агломератів xGnP**

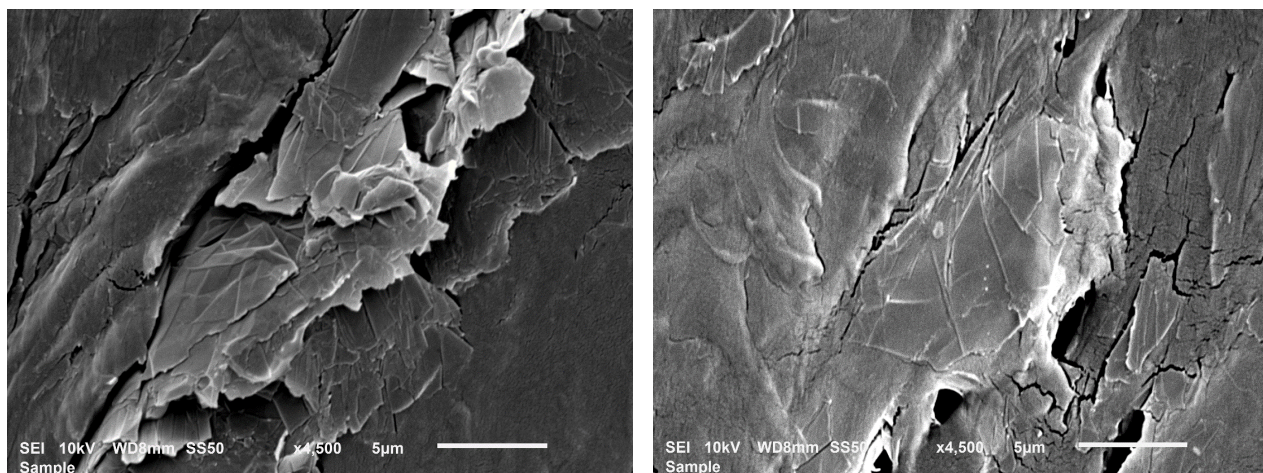
Зразок	$d, \mu m$	$l, \mu m$
ПЕВГ–10мас.%GnP(5)	10,0/8,6	2,8/0,24
ПЕВГ–20мас.%GnP(5)	17,0/10,0	4,0/0,90
ПЕВГ–10мас.%GnP(10)	10,2/9,0	3,0/0,24
ПЕВГ–20мас.%GnP(10)	17,0/10,0	5,4/0,92
ПП–10мас.%GnP(5)	8,0/4,2	3,6/0,30
ПП–20мас.%GnP(5)	25,2/6,7	10,0/0,79
ПП–10мас.%GnP(10)	8,4/5,0	3,7/0,30
ПП–20мас.%GnP(10)	25,4/6,5	10,8/0,82

Примітка: Змішування в розплаві/РКБКЕ

У той же час, при концентрації наповнювача 10 мас.%, реєструється утворення агрегатів, складених з 2 - 5 графітових пластин. Аналогічна ситуація має місце у випадку екструдованих композитів на основі ПЕВГ (рис. 3.18).

Краща дисперсія агломератів пов'язана з можливим накопиченням значної величини еквівалентної пластичної деформації ($\epsilon = 8,5$) та характерним знакозмінним характером деформації (напрямок зсуву змінюється в кожній наступній зоні деформації), що полегшує розподіл агломератів

нанопоповнювачів.



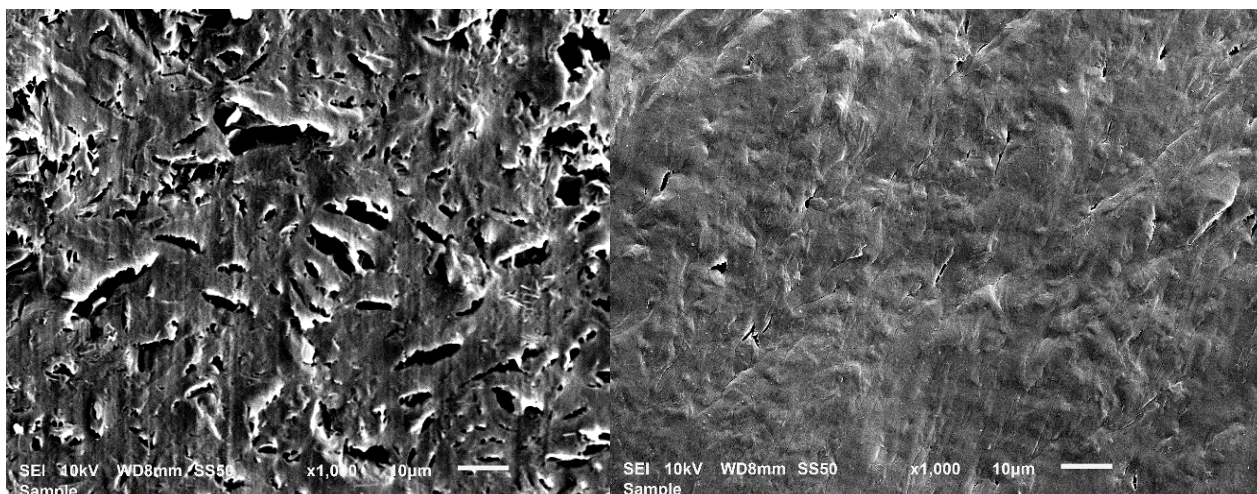
a

б

РИС.3.18. Вплив концентрації GnP на ступінь дисперсії після РКБКЕ. *a* - 10%, *б* - 5% GnP (5). ПЕВГ-матриця.

Нанокompозити, які утворюються при змішуванні в розплаві, включають велику кількість великих пор, що пов'язано з поганою дисперсією нанопоповнювачів в матриці та слабкою міжфазною взаємодією (рис. 3.19. *a*). Ексfolіація xGnP визначає збільшення питомої площі контакту матриці та наповнювача, а орієнтація під високим тиском відповідає за часткове заліковування пор на поверхні наповнювач-матриці (рис. 3.19. *б*). Ці процеси можуть бути причиною збільшення міцності контакту між xGnP та полімерною матрицею.

Вклад у загальний ефект підсилення, спричинений міжфазною взаємодією, формуванням орієнтаційного порядку в полімерній матриці та міжфазних шарах, орієнтацією частинок наповнювача може бути оцінена мікротвердістю вироблених матеріалів.



a

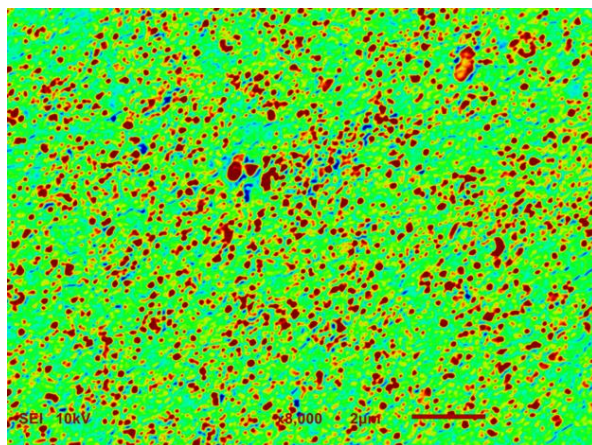
б

РИС. 3.19. Структура композиту ПЕВГ- 5% GnP (5) перед (*a*) та після (*б*) РКБКЕ.

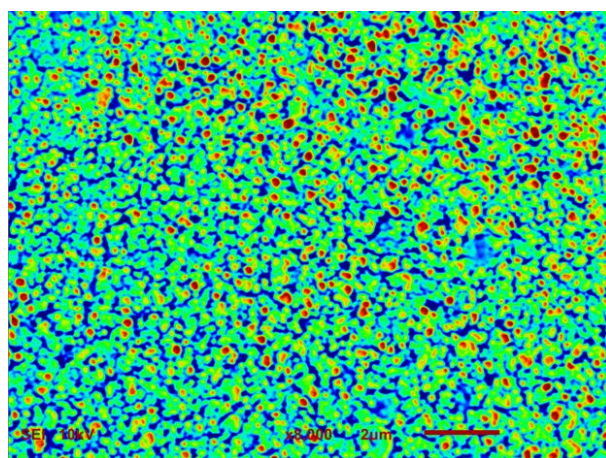
Композити лінійний поліетилен низької густини/вуглецеві нанотрубки

На рис. 3.20 - 3.21 представлені зображення СЕМ для композицій ЛПЕНГ-ВНТ, отриманих шляхом змішування розплаву та наступного РКБКЕ. Можна побачити, що розподіл нанотрубок та стан організації ВНТ залежать від методу обробки (змішування в розплаві в порівнянні з РКБКЕ).

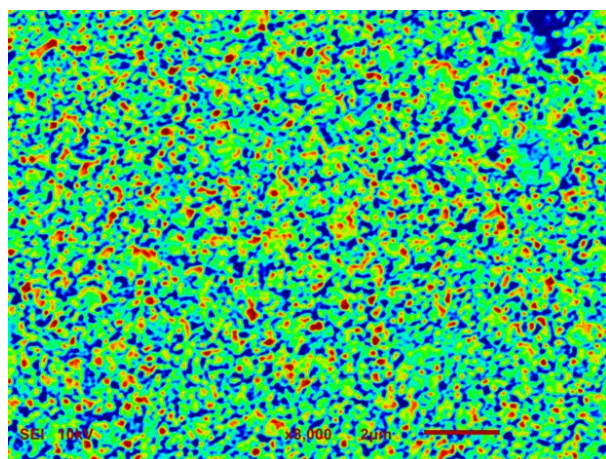
Змішування в розплаві призводить до досить однорідного розподілу нанотрубок. У той час, як концентрація наповнювача зростає, середні розміри агрегатів ВНТ стабільні та становлять 220 нм. У той же час густина агрегатів ВНТ збільшується в 1,7 рази, виявляючи більшу кількість контактів поміж ВНТ. Коли концентрація ВНТ досягає 10 мас.%, спостерігається утворення декількох великих агломератів розміром 600 - 800 нм. Розміри агломератів зменшуються після РКБКЕ, оскільки агломерати стають роздробленими та розсіяними під дією деформації зсуву та високого тиску. У той же час частина агрегатів з ВНТ перетворюється в ланцюги ВНТ, тобто організаційна форма ВНТ являє собою суперпозицію агрегатів ВНТ, пов'язаних ланцюгами ВНТ.



a

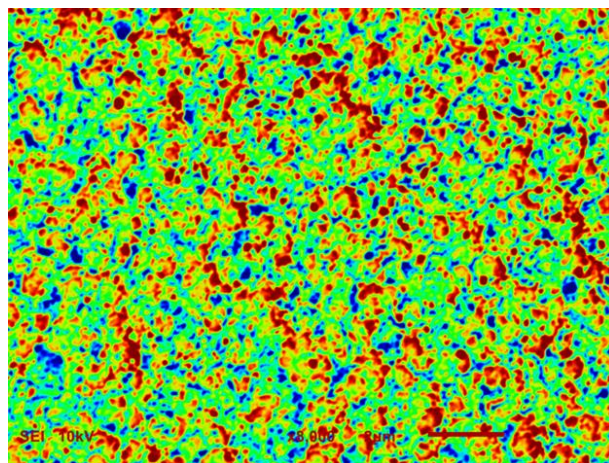


б

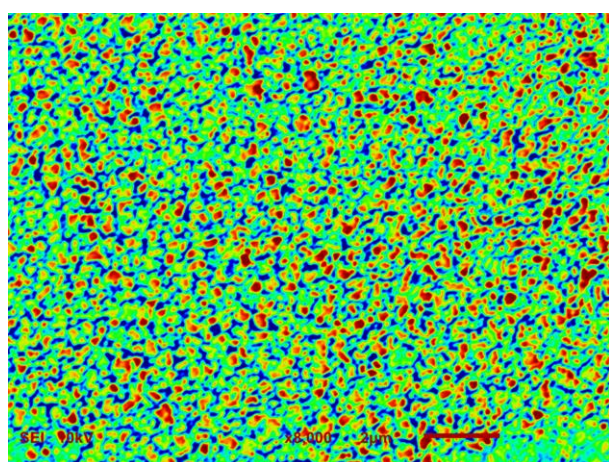


в

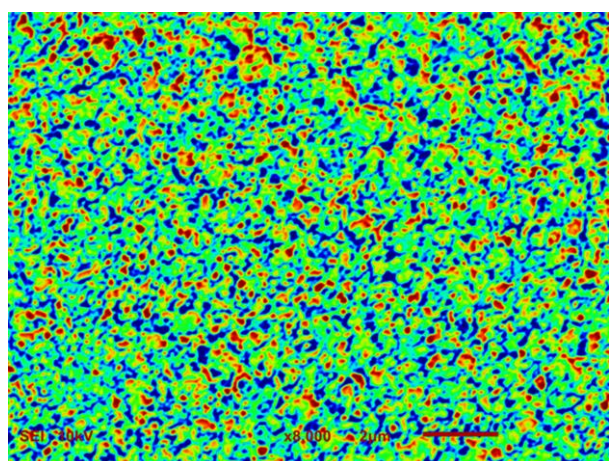
РИС.3.20. СЕМ структура композита ЛПЕНГ-5 мас.%. *a* – $\varepsilon = 0$, *б* – $\varepsilon = 4,4$, *в* – $\varepsilon = 8,5$.



a



б



в

РИС.3.21. СЕМ структура композита ЛПЕНГ-10 мас.%. *a* – $\varepsilon = 0$, *б* – $\varepsilon = 4,4$,
в – $\varepsilon = 8,5$.

Коли величина накопиченої деформації зростає, кількість агрегатів ВНТ зменшується, а ланцюги ВНТ стають довшими. На відміну від композитів, отриманих змішуванням в розплаві, збільшення концентрації ВНТ в композитах, оброблених РКБКЕ, не призводить до зниження ступеня дисперсії ВНТ.

Зі зростанням накопиченої деформації покращення дисперсії ВНТ стає більш вираженим. Середній розмір агрегатів ВНТ знижується до 170 нм (5 мас.%, $\varepsilon = 8,5$) і 144 нм (10 мас.%, $\varepsilon = 8,5$). Густина сітки ланцюгів ВНТ збільшується в 1,2 рази (5 мас.%) і 1,3 (10 мас.%). Ланцюги стають тоншими. Середня товщина зменшується з 155 нм при $\varepsilon = 4,4$ до 95 нм при $\varepsilon = 8,5$ для 5 мас.% ВНТ і від 140 нм при $\varepsilon = 4,4$ до 45 нм при $\varepsilon = 8,5$ у разі 10 мас.% ВНТ.

Результати TEM дисперсійного стану ВНТ наведено на рис. 3.22. Видно, що дисперсія ВНТ поліпшується після РКБКЕ. Перед РКБКЕ існували деякі наноагломерати всередині зразка. Після РКБКЕ, ВНТ добре розподіляються у зразках. Відстані між частинками ВНТ нижчі в екструдованих композитах, порівняно з виготовленими змішуванням в розплаві.

Таким чином, можна припустити, що у екструдатах присутня більша частка перехідних шарів між наповнювачем та полімерною матрицею. На рис. 3.23 *а* видно, що в оригінальному композиті ВНТ не створюють труднощів для прямого розповсюдження тріщини, а поверхня руйнування рівна. Після РКБКЕ, поверхня зламу є негладкою, перелом вимагає більшої енергії і призводить до виникнення більшої кількості нанотрубок на поверхні (рис. 3.23 *б*).

Цей факт може бути непрямим доказом того, що взаємодія між ВНТ та орієнтованою матрицею ЛПЕНГ набагато сильніша, ніж у випадку між ВНТ та неорієнтованою матрицею ЛПЕНГ.

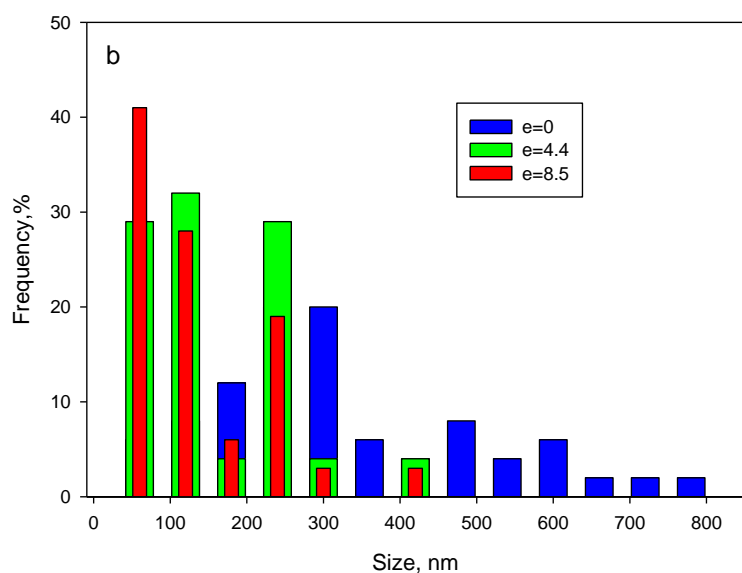
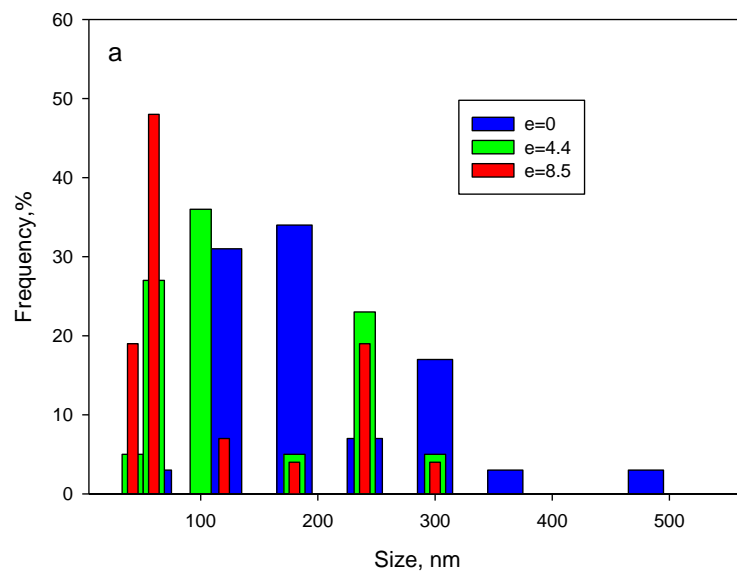


РИС. 3.22. Гістограми розподілу розмірів ВНТ. а - 5 мас.%, б - 10 мас.%.

Відомо, що дисперсійний стан ВНТ в полімерних матрицях переважно регулюється розпадом первинних агломератів ВНТ у менші фрагменти. Це може відбуватися за рахунок двох механізмів: розрив (об'ємне явище) та ерозія (поверхнєве явище) [248,249].

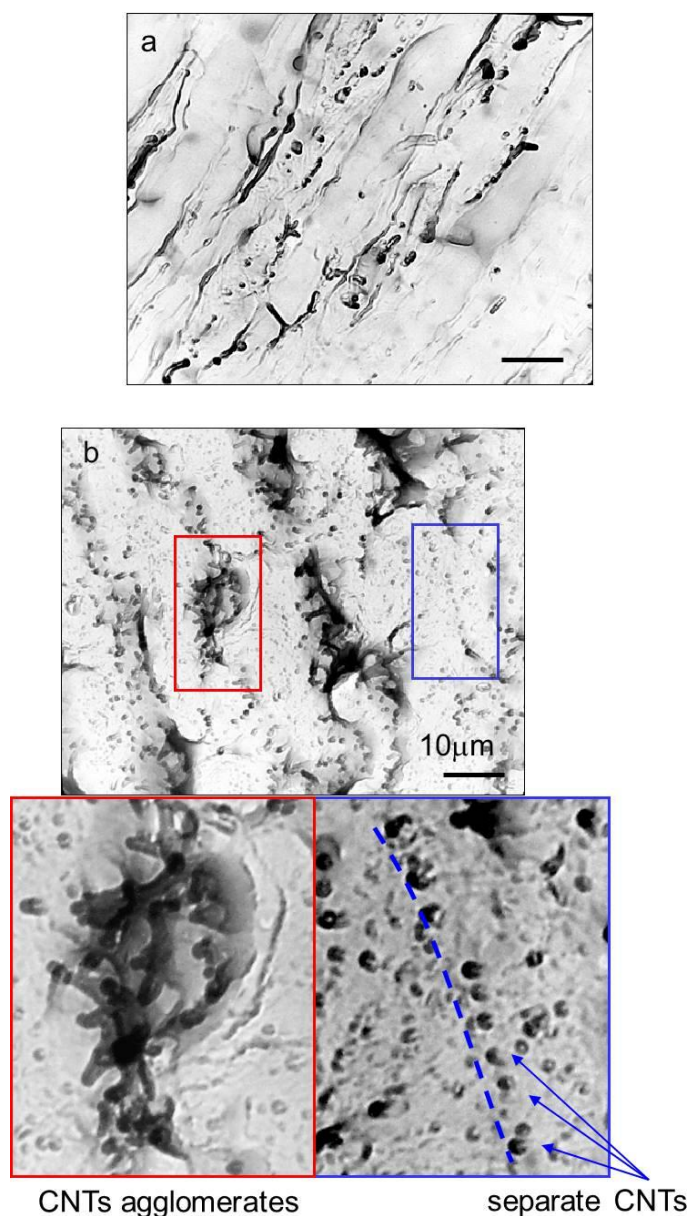


РИС. 3.23. ТЕМ структури ЛПЕНГ-10мас.%ВНТ. $a - \varepsilon = 0$, $b - \varepsilon = 8,5$.

Розпад агломерату за механізмом розриву - це процес, викликаний передачею зсуву по поверхні агломератів. У той же час, якщо руйнування агломератів регулюється механізмом ерозії, наповнювачі відділяються з поверхні агломератів за рахунок тертя з полімером. Цей процес відбувається шляхом руху полімерних ланцюгів по поверхні агломератів і тому він характеризується більш довгим часом порівняно з механізмом розриву.

За даними СЕМ та ТЕМ, можна припустити, що у випадку перемішування в розплаві, розрив є домінуючим механізмом у композитах ЛПЕНГ-ВНТ. У випадку РКБКЕ, розрив є основним механізмом розпаду агломератів в діапазоні низьких деформацій ($\varepsilon = 4,4$). В межах діапазону високих деформацій ($\varepsilon = 8,5$) ерозія стає переважаючим механізмом розпаду агломератів. Відомо, що у випадку дисперсії ВНТ за механізмом ерозії, поряд з утворенням деякої кількості дуже малих агломератів ВНТ, залишається велика кількість крупних агломератів у порівнянні з механізмом розриву. Цей факт пов'язаний з специфічною рисою ерозійного механізму, обумовленого відривом частинок ВНТ від агломератів. Ці дані відповідають результатам, представленим у цьому дослідженні. Нанокompозити, що отримані змішуванням в розплаві, мають високу частку агломератів діаметром 200 - 300 нм, а агломерати ВНТ менше 100 нм у розмірі відсутні (рис. 3.20, 3.21). У випадку оброблених РКБКЕ нанокompозитів при $\varepsilon = 4,4$ ці великі агломерати ефективно розбиваються на менші. Їх подальше перетворення в ланцюги ВНТ спостерігається при $\varepsilon = 8,5$. Формування довгих ланцюгів з ВНТ при високій величині накопиченої деформації вказує на зміну домінуючого механізму розпаду агломератів від розриву до ерозії. Можна уявити, що ВНТ можливо відокремити при застосуванні зсувної сили під час процесу РКБКЕ через механізм розриву і після цього просувати далі ВНТ в об'єм полімеру через активацію механізму ерозії. Схема процесу представлена на рис. 3.24.

ТЕМ зображення композитів, отриманих перемішуванням в розплаві та нанокompозитів оброблених РКБКЕ демонструють значну різницю в нанорозмірній дисперсії, а також підтверджують запропоновані механізми дезінтеграції агломерату. У РКБКЕ-обробленого нанокompозиті ЛПЕНГ-10 мас.% ВНТ (рис. 3.23 б) виявлено значну кількість наноагломератів ВНТ, що пояснюється дезінтеграцією агломератів по механізму ерозії. У той же час, спостерігається відмінна дисперсія окремих ВНТ, яка підтверджує, що механізм

розриву регулює первинний розлом агломератів.

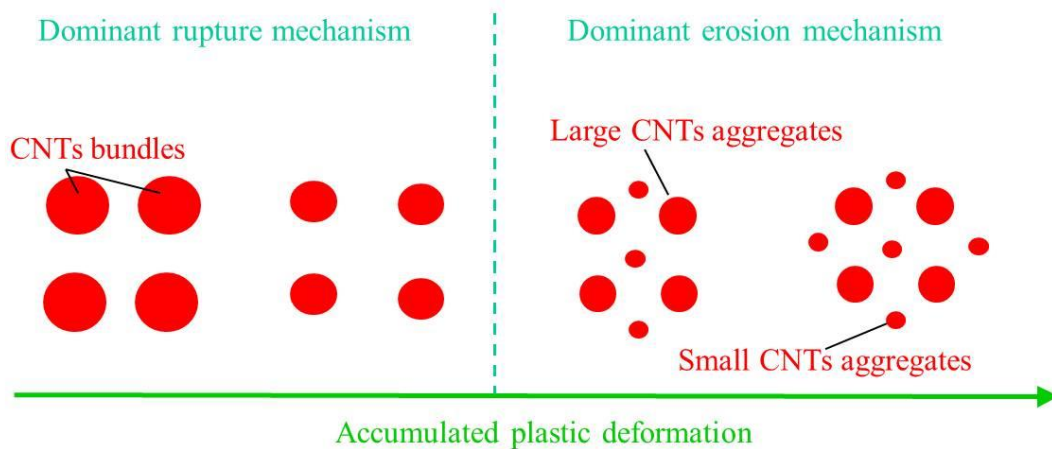


Рис. 3.24. Схема дезінтеграції агломерату під час РКБКЕ для композитів на основі ВНТ.

Можливою причиною активації обох механізмів розпаду агломератів може бути вплив простого зсуву при високому тиску (500 - 800 МПа) та знакозмінного характеру пластичної деформації в процесі РКБКЕ. З одного боку, високий тиск забезпечує хороший контакт між полімером і поверхнею агломератів. З іншого боку, здійснюється ефективне перенесення зсуву. Деформація простого зсуву та зміна напрямку деформації полегшує змішування матеріалу. Слід зазначити, що у випадку процесу екструзії розплаву висока в'язкість може ускладнити рух частинок наповнювачів всередині матриці, а отже, перешкодити добрій дисперсії. Екструзія в твердій фазі під високим тиском сприяє добрій дисперсії ВНТ. Цікаво, що при досить високій концентрації ВНТ (10% мас.) і значній величині накопиченої пластичної деформації (до 8,5), нанокompозитні структури не демонструють пори між ВНТ. Як ми показали на прикладі композитів поліолефін/графітові нанопластины, цей факт також визначається впливом високого тиску.

Таким чином, РКБКЕ сприяє кращій дисперсії наповнювача в полімерних

нанокомпозитах. У композитах ЛПЕНГ/ВНТ з 5 і 10 мас. % ВНТ, РКБКЕ утворює посилену полімерну матрицю ЛПЕНГ з 3D-сіткою ВНТ. Сітка складається з агломератів ВНТ, пов'язаних довгими ланцюгами ВНТ. Частка агломератів ВНТ зменшується, а концентрація ланцюгів ВНТ збільшується по мірі збільшення величини накопиченої пластичної деформації.

Описаний тип сітки ВНТ формується в результаті одночасної реалізації двох механізмів розпаду агломератів ВНТ, а саме, розриву та ерозії. У діапазоні малих деформацій ($\varepsilon = 4,4$) основним механізмом розпаду агломерату є розрив, високих деформацій ($\varepsilon = 8,5$) - ерозія.

Композит лінійний поліетилен низької густини /базальтові волокна.

Відмінності в механічних властивостях композитів на основі волокнистого наповнювача та самозміцнюючих композитів з волокнами наповнювача можна пояснити на підставі результатів мікроструктурних досліджень композитів ЛПЕНГ/БВ до і після твердофазної екструзії. Недеформований композит характеризується досить рівномірним розподілом БВ у полімерній матриці. Орієнтація БВ є випадковою (рис. 3.25). Одночасно декілька поверхонь волокна не покриті полімером (рис. 3.26 а); спостерігаються сліди витягнутих БФ. Цей факт свідчить про слабку адгезію між матрицею ЛПЕНГ та БВ. У той же час існує певна кількість БВ, що характеризуються міцною зв'язкою з полімерною матрицею (рис. 3.26 б), що полегшує ефект зміцнення.

РКБКЕ призводить до утворення двоосної фібрилярної структури в ПЕНГ (рис. 3.27), яка певною мірою схожа на структуру тканини. У випадку екструзії композиту ЛПЕНГ/БВ відбувається поліпшення міжфазної взаємодії між БВ та матрицею ЛПЕНГ. Цей процес сприяє утворенню фібрилярної структури в ЛПЕНГ, що супроводжується інкапсуляцією БВ фібрилами ЛПЕНГ (рис. 3.28).

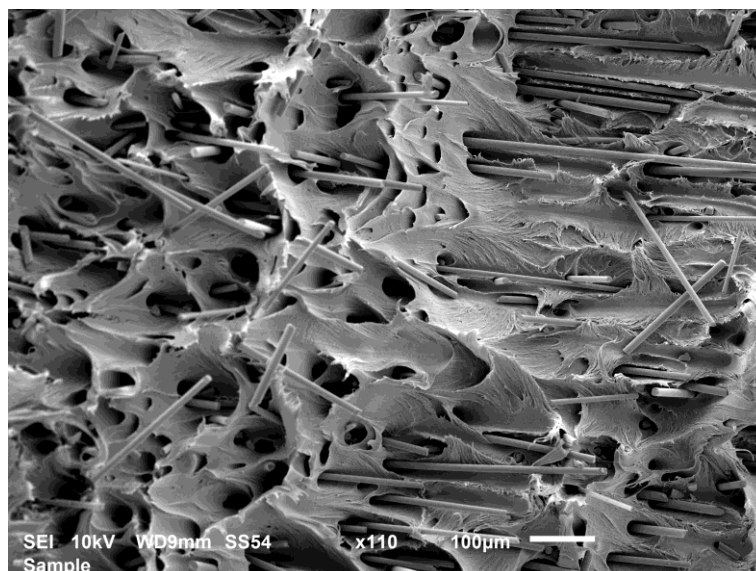


РИС. 3.25 СЕМ зображення поверхні вихідного композиту ЛПЕНГ/БВ.

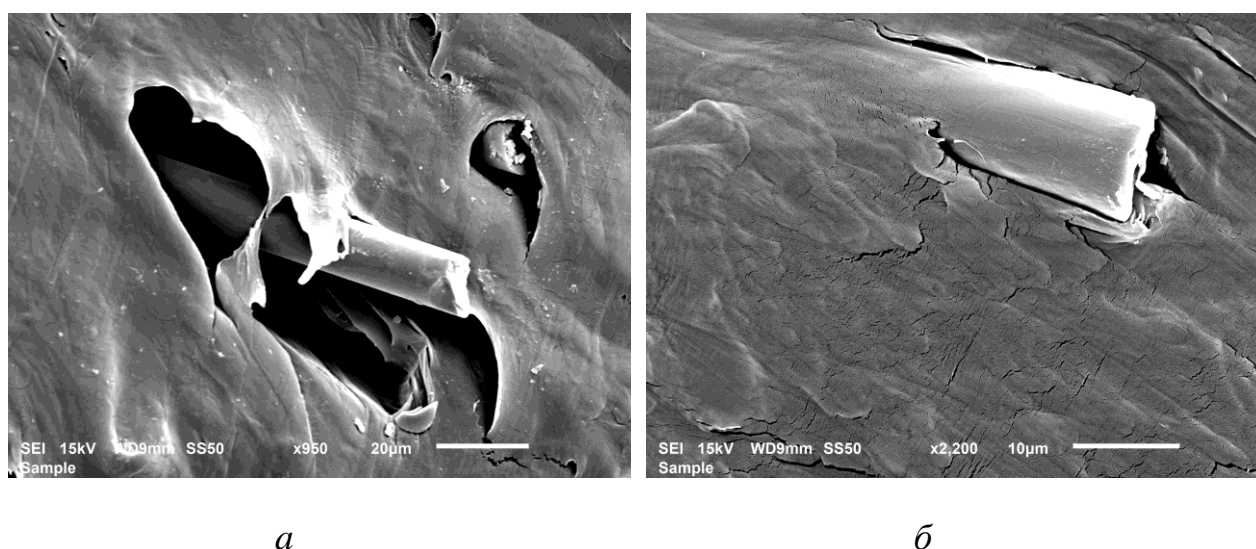


РИС. 3.26. СЕМ зображення поверхні розриву вихідного композиту ЛПЕНГ/БВ, що ілюструють слабку (а) та сильну (б) міжфазову взаємодію між полімерною матрицею та базальтовим волокном.

В результаті збільшується робота тертя (відбувається більш інтенсивне розсіювання енергії) в процесі витягання БФ, а також забезпечується ефективне перенесення навантаження.

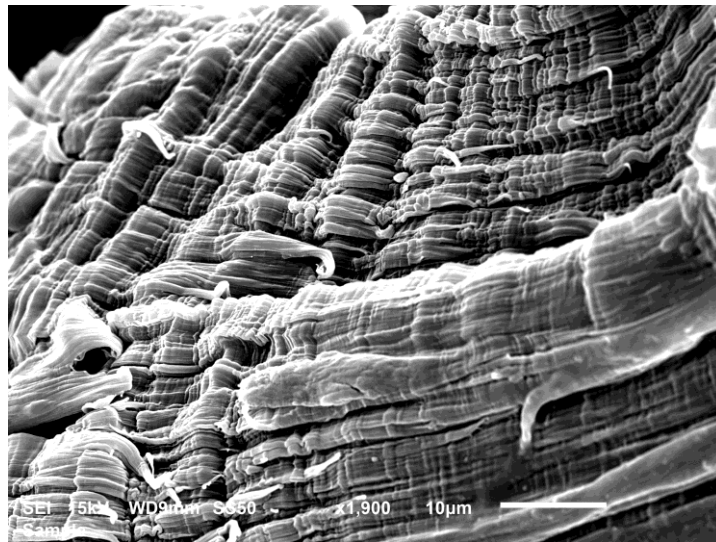


РИС. 3.27. СЕМ зображення волоконної сітки у екструдованому ЛПЕНГ.

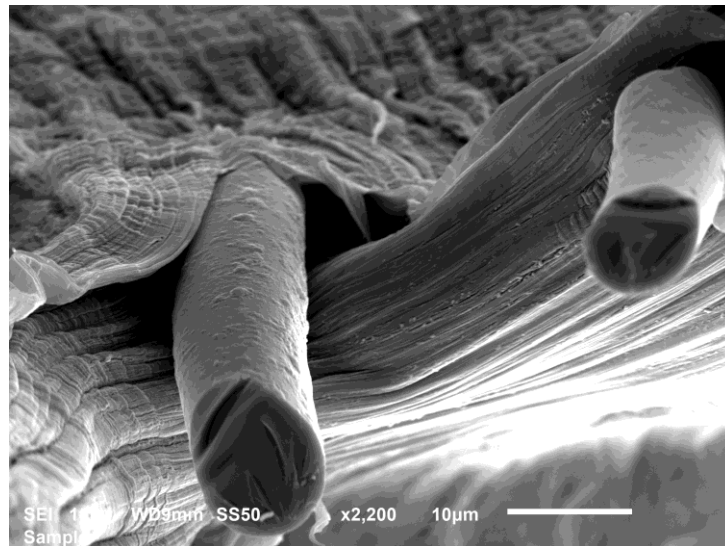


РИС. 3.28. СЕМ зображення області контакту волокон ЛПЕНГ та базальтових волокон.

Інкапсуляція, ймовірно, пов'язана як з утворенням волокон ЛПЕНГ, так і з переорієнтацією БВ в ході РКБКЕ. БВ переважно розташовані паралельно та перпендикулярно до поздовжньої осі зразка (рис. 3.29). У порівнянні з випадковою орієнтацією, двоосна орієнтація БВ є сприятливою щодо ефективності дисипації енергії. Останнє явище сприятливо впливає на

величину ударної міцності α самозміцнюючихся композитів на основі волоконного наповнювача.

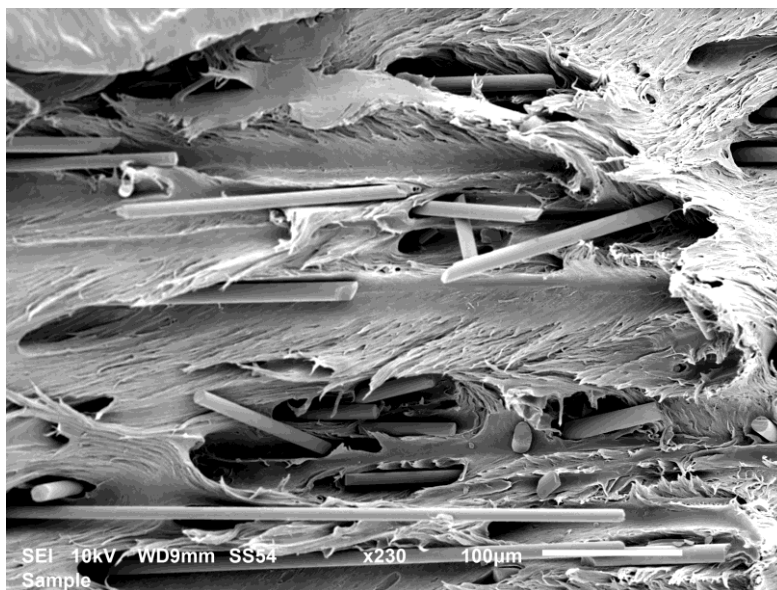


РИС. 3.29. СЕМ зображення поверхні екструдованого композиту ЛПЕНГ/БВ.

Важливий факт полягає в тому, що переорієнтація не впливає на середню довжину БВ (механічного руйнування волокон не відбувається). Середня довжина волокна становить близько 760 мм, яка близька до середньої довжини волокна в неекструдованих композитах (770 мм). Характер розподілу довжини волокон також майже не змінений (рис. 3.30). Відомо, що розподіл довжини волокон і розподіл орієнтації волокон в композитах на основі волокнистого наповнювача є ключовими факторами при визначенні механічних властивостей композитів [250]. Оскільки величини еластичних та міцностних характеристик композитів значною мірою залежать від кількості волокон, вирівняних вздовж напрямку навантаження, можна припустити, що збільшення E і σ_y у випадку екструдованого композиту ЛПЕНГ/БВ пов'язане з більшою кількістю БВ, орієнтованих вздовж вибраного напрямку навантаження.

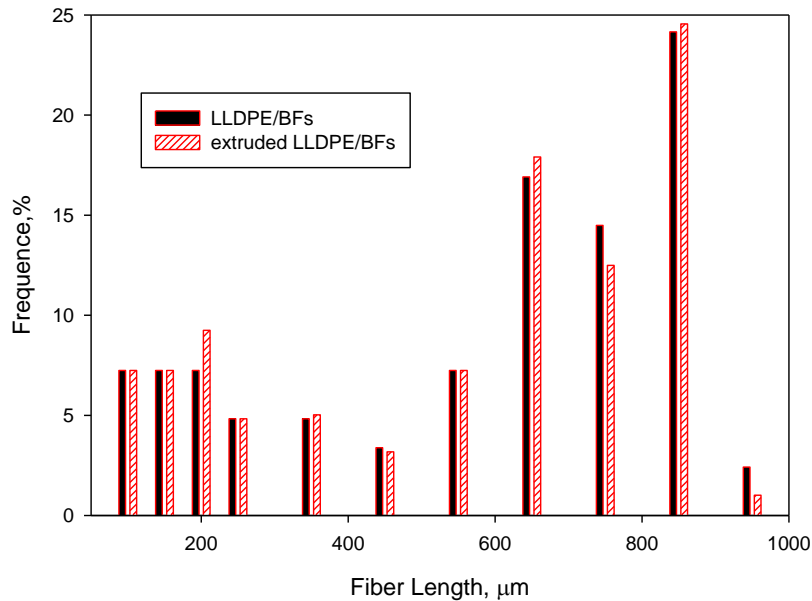


РИС. 3.30. Гістограми розподілу довжини БВ.

Крім того, як повідомлялося в [250,251], границя плинності та модуль Юнга армованих скловолокном композитів в напрямку орієнтації волокон перевищують значення в перпендикулярному напрямку орієнтації волокон. Таким чином, можна очікувати, що двоосна орієнтація БВ також є більш переважною порівняно з одноосною орієнтацією БВ з точки зору ступеня анізотропії пружних та міцностних характеристик гібридних композитів. Низька анізотропія в композитах ЛПЕНГ/БВ демонструється результатами мікротвердості (низька величина анізотропії мікротвердості ΔH , розділ 4). Схема основних структурних елементів, що відповідають за зареєстрований гібридний ефект у композиті ЛПЕНГ/БВ, модифікованому РКБКЕ, представлено на рис. 3.31. Сітка взаємопов'язаних волокон ЛПЕНГ сприяє підвищенню жорсткості, міцності при розтягу та ударної міцності; формування ефективної сітки фізичних вузлів між волокон ЛПЕНГ і БВ підтримує їх подальший ріст завдяки можливому формуванню ефективної армуючої структури.

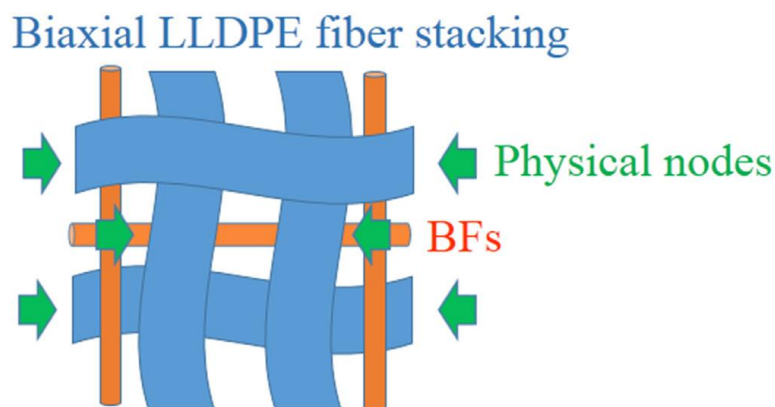


РИС.3.31. Скетч структури композиту ЛПЕНГ/БВ після РКБКЕ.

Композит поліпропілен/органомодифікований монтморілоніт.

На рис. 3.32 представлені ширококутові дифракційні картини вихідного ОММТ, композиту ПП-ОММТ до і після РКБКЕ. Основною особливістю кривої ширококутового дифракційного розсіювання ОММТ є наявність інтенсивного максимуму з піком при куті розсіювання 3,2 градуса, що відповідає періодичності 2,76 нм. Окрім максимумів кристалів, характерних для ПП, композит ПП-ОММТ, отриманий при змішуванні в розплаві, характеризується істотно слабшим дифузійним компонентом у кутовому діапазоні від мінімально зареєстрованого кута до приблизно 7 градусів, а максимальний дифракційний показник ОММТ при 2,3 градусах пов'язаний з періодичністю 3,84 нм. Наявність вищевказаної складової не є характерною для вихідного ПП.

У випадку з РКБКЕ суттєве (двократне або трикратне) зменшення інтегральної інтенсивності низькокутового внеску нано-наповнювача та зникаючий максимум дифракції ОММТ, можуть бути результатом подальшого збільшення міжшарової періодичності ОММТ та зсуву в область низьких кутів, що знаходяться за межею досяжності використаного дифрактометра.

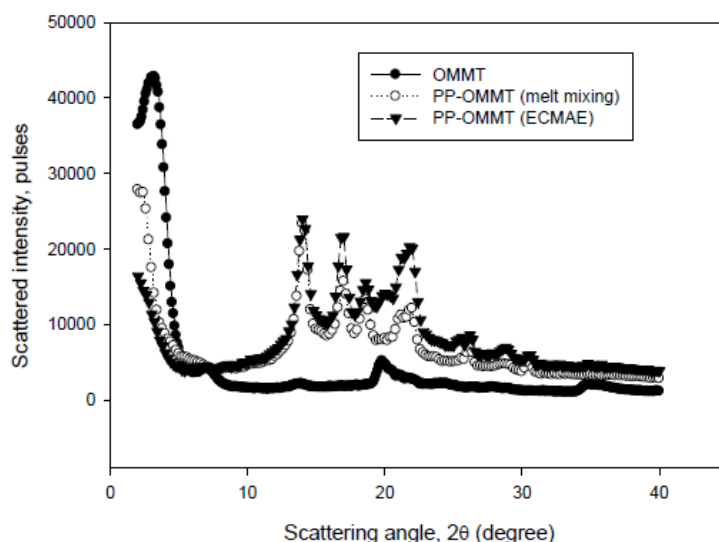


РИС. 3.32. ШКРР вихідного ОММТ, композиту ПП-ОММТ до і після РКБКЕ.

Виявлені зміни форми ширококутової дифракційної структури досліджуваних матеріалів свідчать про те, що змішування в розплаві визначає інтеркаляцію фрагментів молекул полімеру до міжшарового простору ОММТ, а наступна РКБКЕ – про подальше збільшення ступеня інтеркаляції та полегшення ефективного відшарування тактоїдів нанонаповнювача. Останнє твердження підтверджено результатами досліджень ТЕМ.

Зображення ТЕМ, що вказують на наночарові структури вихідних та оброблених РКБКЕ нанокompозитів, показують, що у вихідному композиті ПП-ОММТ товщина шару частинок наповнювача становить приблизно 60 - 90 нм (рис. 3.33 а). Результати обробки РКБКЕ приводять до зменшення товщини до 15 - 30 нм (рис. 3.33 б).

Виявлені морфологічні зміни наночарів (характеристичне співвідношення α та ступінь орієнтації пластин наповнювача S) відносно кількості циклів РКБКЕ (розділ 4). Після процесу РКБКЕ було зареєстровано збільшення характеристичного співвідношення α , а також ступені орієнтації

пластин наповнювача S .

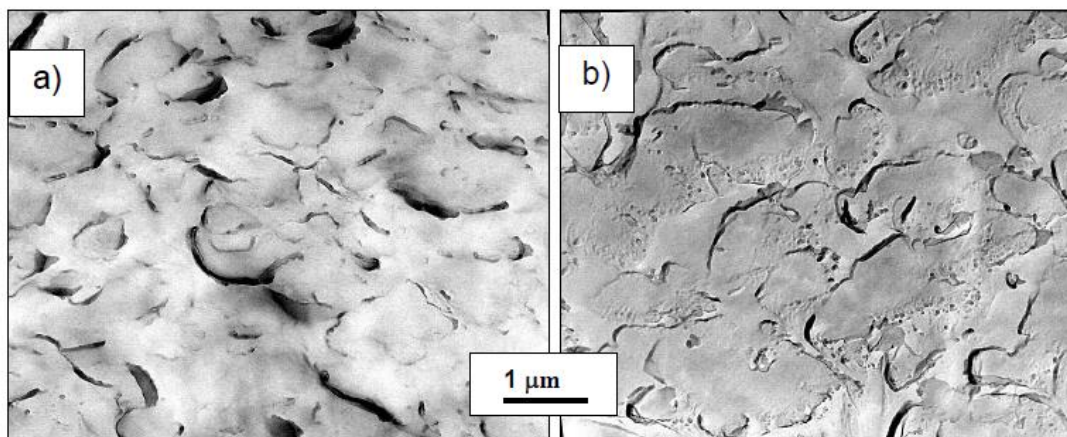


Рис. 3.33. ТЕМ мікрофотографії структури композиту ПП-ОММТ. *a* – вихідний, *б* – після РКБКЕ.

Схеми основних структурних особливостей, що відповідають за сформований набір фізичних і механічних характеристик у випадку композитів, що утворюються при змішуванні в розплаві та після РКБКЕ представлені на рис. 3.34.

У першому випадку структура складається з дезорієнтованої полімерної матриці та випадково орієнтованих частинок ОММТ (рис. 3.34 *a*). У другому випадку виявляється двоосна орієнтація витягнутих полімерних ланцюгів, що поєднується з ортогональним характером розподілу відшарованих частинок наповнювача, які характеризуються вищим характеристичним співвідношенням (рис. 3.34 *б*).

Цей тип структури визначає підвищені значення мікротвердості і температури теплової стійкості композитів. Крім того, можна очікувати і посилення ударної міцності композитів після обробки РКБКЕ.

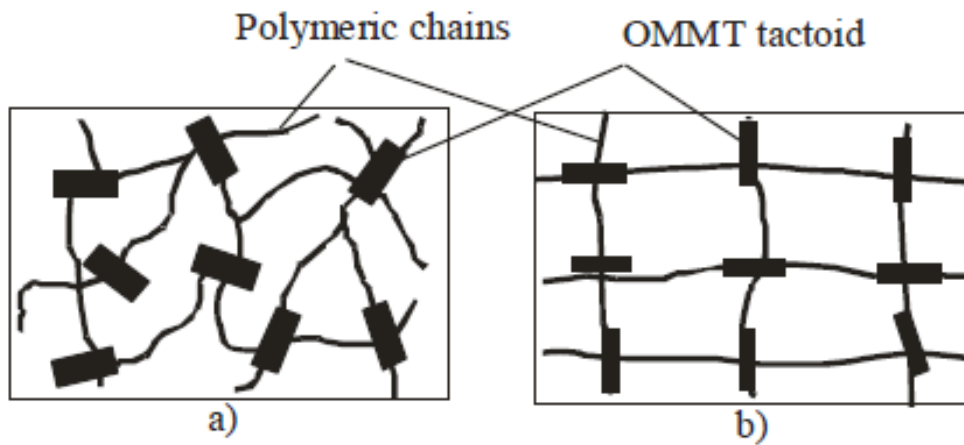


РИС. 3.34. Схема структури композитів ПП-ОММТ. а - змішування в розплаві, б - РКБКЕ.

Таким чином, показано, що РКБКЕ - ефективний процес, спрямований на підвищення характеристичного співвідношення частинок нанонаповнювачів та ступеня їх орієнтації, а також зумовлений на матричні морфологічні зміни, такі як орієнтація кристалічних ламелей, підвищення їх товщини і ступеня їх досконалості. Показано, що обробка композитного матеріалу ПП-ОММТ призводить до збільшення характеристичного співвідношення частинок нанонаповнювачів та ступеня їх орієнтації порівняно з вихідним композитом, отриманим змішуванням в розплаві. Спостерігається також відшарування частинок наповнювача, формування орієнтаційного порядку в полімерній матриці, приріст частини більш крупних/досконалих кристалітів і нижча дисперсія товщин кристалітів. В результаті, досягається збільшення мікротвердості в поєднанні з більш однорідним розподілом її за поперечним перерізом зразка, підвищення деформаційно-міцнісних характеристик й теплової стійкості композитів.

3.4. Особливості пластичної течії біаксіально орієнтованих полімерів

При вивченні деформаційно-міцнісних властивостей найчастіше проводять розтягнення за границю плинності, яке може проявлятися у вигляді максимуму (зуба плинності) на залежностях напруження - деформація ($\sigma - \varepsilon$) [252]. Йому відповідає виникнення в зразку шийки. У ряді випадків спостерігався подвійний пік плинності [253-255] або автоколивальний розвиток шийки [256]. Поява двох максимумів на діаграмі $\sigma - \varepsilon$ мало місце лише при реалізації певних умов навантаження (температури і швидкості деформування) і пов'язане з процесами структурної перебудови, зумовленими гомогенною і гетерогенною деформацією [252,255]. Вважається, що перший пік плинності не є істинно пластичною подією, оскільки деформація повністю відновлюється після розвантаження зразка [254].

При формуванні в гнучколанцюгових аморфно-кристалічних полімерах біаксіально орієнтованої структури також може спостерігатися двухпікова діаграма розтягування, якій відповідає двухшийковий механізм пластичної течії. Такий структурний стан у пластично деформованих полімерів досягається РКБКЕ [257-259].

На рис. 3.35, як приклад, показані залежності $\sigma - \varepsilon$ для вихідних і деформованих зразків ПА-6 і ПЕВГ [260]. У разі вихідних полімерів криві $\sigma - \varepsilon$ мають типовий для аморфно-кристалічних полімерів вид (рис. 3.35, криві 1,2) і включають: лінійну ділянку, яка характеризує пружну деформацію; зуб плинності і плато вимушеної еластичності, яким відповідають утворення і поширення в зразку шийки; стадію деформаційного зміцнення. При розтягуванні деформованих полімерів спостерігається двухпікова діаграма $\sigma - \varepsilon$ (рис. 3.35, криві 3,4), якій відповідає двухшийковий механізм пластичної течії. Перший пік плинності виникає при утворенні в зразку першої шийки. Її рух уздовж зразка супроводжується незначним збільшенням σ з ростом ε , що вказує

на протікання процесу деформаційного зміцнення. Після завершення поширення першої шийки подальша деформація забезпечує спочатку однорідне розтягування зразка, а потім виникнення другої шийки, якій відповідає би поява на діаграмі $\sigma - \varepsilon$ другого максимуму. Розрив зразка відбувається після того, як друга шийка повністю пошириться по всій його довжині. Аналогічний характер залежностей $\sigma - \varepsilon$ спостерігається і для деформованих ПП, ПЕТФ.

З урахуванням наявних уявлень [252,261,262] процес перебудови структури при розтягуванні біаксіально орієнтованого аморфно-кристалічного полімеру можна описати таким чином.

На початковій стадії (до виникнення першої шийки) відбувається зміщення кристалічних ламелей одна щодо одної за рахунок деформації аморфних прошарків (межламелярний зсув, межламелярний поділ шляхом розтягування або стиснення зв'язуючих молекул, а також обертання пачок ламелей).

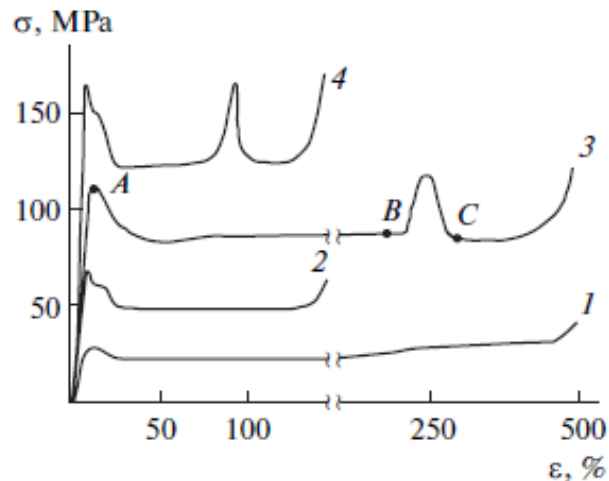


РИС. 3.35. Залежності напруження - деформація при випробуваннях на розтяг для ПЕВГ (1,3) і ПА 6 (2,4). 1,2 - вихідні зразки; 3,4 - після РКБКЕ.

У момент утворення першої шийки починається переміщення кристалічних ламелей, орієнтованих в напрямках, близьких до осі екструдата (так званих α -

ламелей), в результаті чого вони шикуються вздовж напрямку сили, що розтягує (рис. 3.36). Одночасно відбувається часткова орієнтація кристалітів, що раніше входили до складу неорієнтованих ламелей. При цьому рівень діючих напружень ще не достатній для залучення в процес деформації ламелей, орієнтованих в перпендикулярному напрямку (так званих β -ламелей). Подальша витяжка забезпечує необхідне підвищення напружень, що забезпечує активацію процесу переорієнтації цієї групи ламелей, яка супроводжується появою другої шийки. Процес розтягування, як і в разі вихідного полімеру, закінчується руйнуванням одновісно орієнтованого зразка.

Припущення про послідовне залучення двох груп орієнтованих ламелей в процес деформації підтверджується результатами вимірювання анізотропії мікротвердості і даними дилатометрії. Для отримання цієї інформації при випробуваннях на розтяг процес переривали до моменту появи першої шийки, відразу після завершення її поширення і до завершення поширення другої шийки (точки *A*, *B* і *C* на кривій 3, рис. 3.35) і вирізали відповідні зразки вздовж напрямку розтягування.

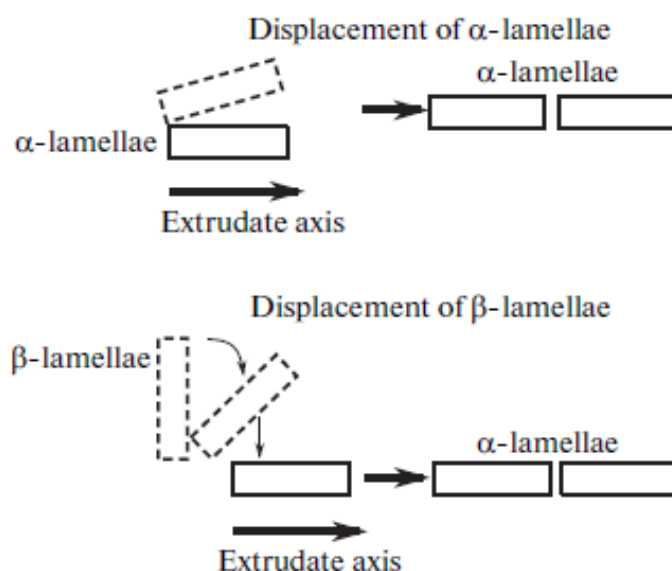


Рис. 3.36. Схема перебудови біаксіально орієнтованої структури.

У першому випадку зразки характеризувалися низькою величиною анізотропії мікротвердості ($\Delta H = 0,04$) і слабкою зміною значень відносного подовження $\Delta l/l_0$ при підвищенні температури нагрівання (рис. 3.37, крива 1), що типово для біаксіально орієнтованої структури (розділ 3, п. 3.1). Зразки, відповідні точці В, мали значно більшу величину анізотропії мікротвердості ($\Delta H = 0,28$), а значення відносного подовження безперервно зменшувалися з ростом температури нагрівання (рис. 3.37, крива 2), що свідчить про утворення переважно одновісно орієнтованої структури. Найбільші значення анізотропії мікротвердості ($\Delta H = 0,60$) і найбільший спад відносного подовження з ростом температури нагрівання (рис. 3.37, крива 3) спостерігалися для зразків, вирізаних з гантелей після формування другої шийки, що вказує на створення високоорієнтованої одновісної структури.

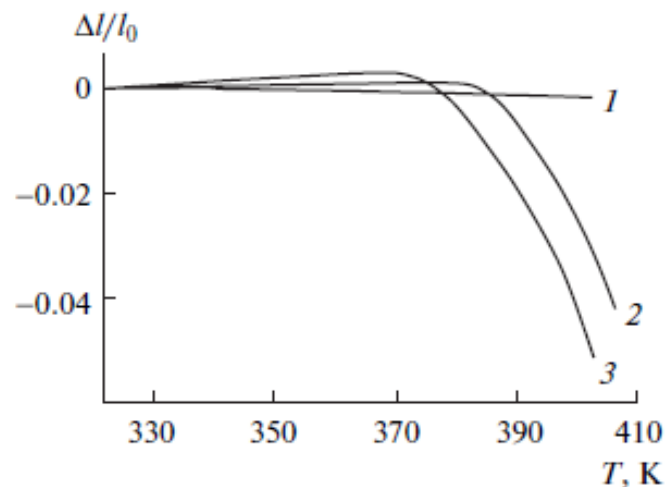


Рис. 3.37. Температурні залежності відносного подовження зразків ПЕВГ, вирізаних з екструдатів на різних етапах випробувань. 1 - до моменту появи першої шийки; 2 - після завершення поширення першої шийки; 3 - в процесі поширення другої шийки.

Встановлений характер пластичної течії дозволяє пояснити поведінку деформації плинності і деформації руйнування аморфно-кристалічних полімерів, підданих РКБКЕ. Показано, що на відміну від традиційних схем твердофазної екструзії, таких як прокатка, волочіння, гідростатична екструзія, для яких характерне монотонне зниження пластичних характеристик при збільшенні накопиченої деформації, в разі РКБКЕ спостерігається спочатку їх падіння, а потім зростання аж до відповідних значень недеформованих зразків. Причина такої відмінності полягає в тому, що при розтягуванні деформованих РКБКЕ полімерів відбувається послідовне залучення орієнтованих кристалічних ламелей двох типів в процес пластичної течії. При цьому максимальний запас пластичності мають полімери з найбільшою кількістю ламелей, рівномірно розподілених уздовж і перпендикулярно напрямку розтягування.

Таким чином, виявлений двухшийковий механізм пластичної течії біаксіально орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів пов'язаний з формуванням двох груп кристалічних ламелей, орієнтованих уздовж і перпендикулярно напрямку розтягуючих сили, а також їх послідовним залученням в процес пластичної течії.

Відомо, також що для ізотропних полімерних систем існують кореляційні співвідношення між H , E і σ_n [200], що істотно спрощує отримання відомостей про зміну цих характеристик під дією різних факторів: температури, тиску, радіаційної обробки і т.п. У разі орієнтованих полімерів така інформація розрізнена, досить обмежена і являє собою в основному якісний опис спостережуваних фактів.

На прикладі ряду аморфно-кристалічних полімерів (ПЕВГ, ПА-6, ПОМ, ПТФЕ), оброблених РКБКЕ, встановлені кореляційні залежності між мікротвердістю, межею плинності і модулем пружності орієнтованих полімерів [263]. На рис. 3.38 наведені узагальнені кореляційні залежності

між середньою величиною мікротвердості і межею плинності. Криві для вихідних і орієнтованих РКБКЕ полімерів лежать нижче теоретичної кривої (описуваної рівнянням Тейбора [264] $H = 3\sigma_n$), що пов'язано з наявністю пружної складової деформації ε_e . РКБКЕ зменшує вклад останньої, а отже, значення H/σ_n наближається до характерного для ідеально пластичних твердих тіл.

Розрахунок співвідношення H/E , яке характеризує пружну поведінку матеріалу (збільшується з ростом пружної складової деформації) показав, що для орієнтованих зразків воно становить 0,57, для вихідних - 0,68. Його зменшення після РКБКЕ пов'язано з утоншенням міжламельних областей і збільшенням товщини кристалічних ламелей, що підтверджують значення K і l_c . Зміна співвідношення між характеристиками H і E в результаті переходу до орієнтованої структури полімеру корелює з поведінкою співвідношення H/σ_n і свідчить про посилення впливу пластичної складової деформації.

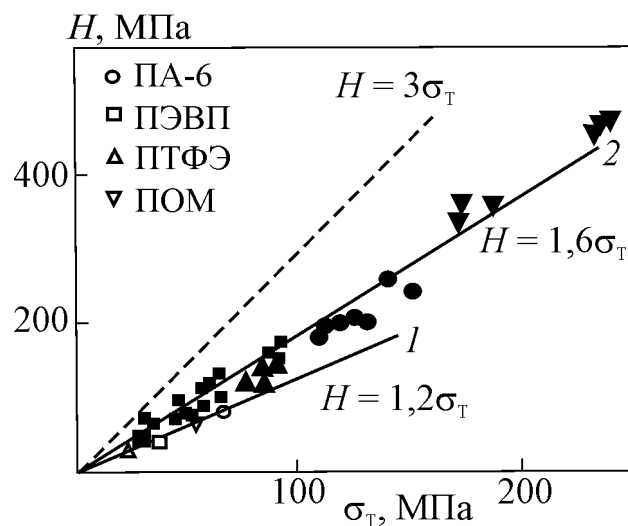


РИС. 3.38. Узагальнені кореляційні співвідношення між середньою величиною мікротвердості і межею плинності. 1 - вихідні полімери (незаштриховані точки), 2 - орієнтовані полімери (заштриховані точки).

Варіювання величини накопиченої деформації ε і маршруту деформування показало, що з ростом значень ε відношення H/E зменшується. Маршрут E забезпечує більш низькі її значення, ніж маршрут С, що свідчить про посилення вкладу пластичної складової деформації і, ймовірно, пов'язано з формуванням більших кристалічних ламелей і більшим ступенем кристалічності.

Таким чином, коефіцієнти пропорційності між мікротвердістю, границею плинності і модулем пружності визначаються внеском пружної складової в загальне значення деформації, який зменшується при формуванні в структурі полімеру орієнтаційного порядку. Спостережувані при цьому зростання співвідношення H/σ_n і зниження H/E свідчать про наближення поведінки орієнтованого полімеру до ідеально пластичного матеріалу.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Розвинуто новий метод ПД - РКБКЕ, який дозволяє створювати різні сценарії розвитку процесів самоорганізації та утворювати градієнтні, гібридні або нано- структури в об'ємних полімерних матеріалах з метою покращення їх комплексу фізичних і функціональних властивостей.

Із застосуванням ПД методом РКБКЕ сформовано структурний стан в аморфно-кристалічних полімерах, який характеризується на мікро- та макрорівні формуванням біаксильної фібрилярної структури та зростанням до 1,5 разів частки кристалічної фази; на нанорівні - реорганізацією і рекристалізацією кристалічної фази, що призводить до потовщення або утворення нових, більш досконалих кристалітів, а також кристалітів, поєднаних великою кількістю міжкристалітних містків.

Виявлено характер впливу хімічної будови, молекулярної маси, величини накопиченої деформації та маршруту деформації на однорідність і

фрагментацію елементів надмолекулярної структури, характер орієнтаційного порядку і розподіл орієнтованих фібрил за переважними напрямками орієнтації, ступень кристалічності і дефектності ПД-модифікованих полімерів.

Показано, що формуванням кристалітів з підвищеним ступенем неперервності в умовах ПД та компенсація термічного розширення за рахунок розвитку напружень усадки витягнутих полімерних ланцюгів обумовлюють реалізацію біаксіального інварного ефекту в аморфно-кристалічних полімерах, при якому в широкому інтервалі температур спостерігаються низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення в напрямку орієнтації, порівняні з такими інварних сплавів.

Встановлено, що поява дублета на кривих ДСК обумовлена виникненням неоднорідної фібрилярної структури, що складається з двох типів мікрофібрил. Оцінка розмірів надмолекулярних утворень і товщини ламелей в досліджених полімерах дозволила припустити, що ці мікрофібрили розрізняються ступенем досконалості кристалітів. У перших є велика кількість кристалітів, що містять подвійні або потрійні складки, тобто випрямлені ділянки ланцюгів, що йдуть через дві або три ламелі і включають транс-ділянки між ними. У другого типу мікрофібрил практично немає кристалічних утворень з випрямленими відрізками макромолекул, що проходять через сусідні кристаліти.

Запропоновано механізми структурних перетворень в ПД-модифікованих полімерах, які обумовлюють збереження високих значень пластичності, низької анізотропії механічних властивостей, підвищену термостабільність. Зокрема, показано, що для біаксіально орієнтованих гнучколанцюгових аморфно-кристалічних полімерів високі значення пластичності при випробуваннях на розтяг обумовлені можливістю активації двухшийкового механізму пластичної течії, пов'язаного з послідовним включенням в процес пластичної течії двох груп біаксіально орієнтованих кристалітів.

Встановлено, що ІПД, яка реалізується методом РКБКЕ, призводить до формування в аморфних полімерах на нанорівні витягнутих, більш енергетичних G-конформерів, покращення міжмолекулярної взаємодії, зменшення вільного об'єму, а також створення на мікрорівні сітки орієнтованих макромолекул.

Показано, що у композитів на основі аморфно-кристалічних полімерів ІПД сприяє на нанорівні - однорідному розподілу і кращому диспергуванню частинок нанонаповнювача в полімерній матриці, збільшенню їх характеристичного співвідношення, утворенню більш досконалих орієнтованих полімерних кристалітів; на мікрорівні - орієнтації перехідних шарів і полімерної матриці, заліковуванню мікропор в полімерній матриці та на міжфазній границі; на макрорівні - збільшенню ступеня кристалічності. Найбільший посилюючий ефект досягається при використанні полімерної матриці, яка характеризується високою здатністю до молекулярної витяжки, і наповнювача з максимальним характеристичним співвідношенням. Ступінь посилення визначається концентрацією наповнювача і значенням накопиченої пластичної деформації.

Показано можливість під дією ІПД методом РКБКЕ формувати на мікрорівні просторову організацію нанонаповнювача у вигляді перколяційної 3D-сітки. У випадку дисперсних електропровідних нанонаповнювачів це обумовлює поліпшення електропровідності композитів без появи її анізотропії. Виявлено роль механізмів розриву та ерозії в процесах розпаду агломератів дисперсних наповнювачів та формуванні перколяційної 3D- сітки.

Продемонстровано можливість створення нового типу гібридних полімерних композитів на основі волоконних наповнювачів та армуючих волокон, які утворюються з полімерної матриці *in situ* в процесі ІПД. Останні добре пов'язані з полімерною матрицею, що відрізняє їх від *ready-made* органічних і неорганічних волокон, які мають гіршу адгезію до матричного матеріалу.

Контроль орієнтації *in situ* сформованих полімерних волокон і введених в полімерну матрицю *ready-made* органічних або неорганічних волокон (зокрема, створення двовісної орієнтації) дозволяє формувати на мікрорівні сітку фізичних вузлів і ефективно вирішувати проблему посилення полімерного матеріалу.

Встановлено кореляційні залежності між мікротвердістю, границею плинності і модулем пружності ІПД-модифікованих полімерів. Їх характер розглянуто у рамках класичної теорії пластичності і пов'язано з різним внеском пружної і пластичної деформацій в загальну деформацію полімерів.

РОЗДІЛ 4

УПРАВЛІННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, МОДИФІКОВАНИХ РКБКЕ

Розглянуто властивості аморфно-кристалічних і аморфних полімерів, нанокомпозитів та гібридних волокнистих композитів, які обумовлені структурними перетвореннями, що відбуваються під час РКБКЕ.

4.1. Аморфно-кристалічні полімери

Зміни на різних рівнях структурної організації аморфно-кристалічних полімерів призводять до формування ряду специфічних особливостей, а саме:

- низької анізотропії твердості;
- високої пластичності (на рівні вихідного полімеру);
- високої термічної стійкості, що забезпечує збереження підвищеного рівня механічних властивостей, навіть після тривалого відпалу при температурах, близьких до T_{nl} ;
- підвищених міцнісних та зносостійких властивостей у поєднанні зі збереженими антифрикційними і пластичними властивостями на рівні вихідного матеріалу;
- двоосьового інварного ефекту, що характеризується дуже низькими значеннями відносного подовження зразків $\Delta l/l_0$ в широкому діапазоні температур.

4.1.1. Фізико-механічні властивості

Поліетилен. Вивчення впливу інтенсивності $\Delta \Gamma$ і величини накопиченої деформації на механічні властивості ПЕНГ і ПЕВГ

показало, що з ростом $\Delta\Gamma$ і ε спостерігається збільшення мікротвердості, яка вимірюється в поздовжньому і поперечному перетинах екструдата.

Дисперсія D_H і анізотропія мікротвердості $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$ зменшуються.

Підвищуються густина, модуль пружності і міцності при випробуваннях на стиск і розтяг. Величина ефекту, що досягається, залежить від морфології і молекулярної маси M_w полімеру, маршруту деформування.

У табл. 4.1 наведено значення ряду перерахованих характеристик ПЕВГ в вихідному стані і після РКБКЕ при максимальній $\Delta\Gamma = 0,83$.

ТАБЛИЦЯ 4.1

Вплив РКБКЕ (маршрут С) на густину і механічні властивості ПЕВГ

ε	$M_w \cdot 10^{-6}$	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	ΔH	$\gamma, \text{г/см}^3$	E	σ_p	$\varepsilon_p, \%$
		МПа				МПа		
0	0,5	36	38	0,06	0,966	400	28	650
	1,0	30	32	0,06	0,962	220	22	520
	2,0	46	48	0,04	0,942	690	38	12,6
6,7	0,5	136	160	0,15	0,971	1200	90	605
	1,0	96	118	0,18	0,970	625	64	450
9,1	0,5	152	175	0,13	0,974	1350	95	600
	1,0	105	124	0,15	0,970	690	65	448
	2,0	58	62	0,07	0,950	900	54	11,5

З реалізованих маршрутів РКБКЕ кращим комплексом механічних властивостей характеризується маршрут D+C, який забезпечує не тільки багаторазове збільшення мікротвердості і міцності, а й збереження пластичності на рівні вихідного полімеру (табл. 4.2). Оскільки $H \sim \sigma_n$ [200], практично нульова анізотропія мікротвердості дозволяє вважати, що границі плинності, відповідні подовжньому і перпендикулярному напрямкам в екструдаті, приблизно однакові

ТАБЛИЦЯ 4.2

Вплив маршруту РКБКЕ на механічні властивості ПЕВГ

Маршрут	ε	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	ΔH	E	σ_n	σ_p	ε_n	ε_p
		МПа			МПа			%	
Без деформації	0	30	32	0,06	220	20	22	30,0	520
С	9,1	100	120	0,17	695	63	65	24,0	445
Е	9,1	137	150	0,09	950	90	95	24,6	505
F	9,1	134	146	0,08	975	87	90	24,5	500
B+C	8,5	170	182	0,07	1270	107	112	24,7	505
D+C	8,5	194	202	0,04	1400	114	118	27,0	515

Примітка. $\Delta\Gamma = 0,83$, $M_w = 1 \cdot 10^6$

Слід зазначити, що з ростом ε приріст E , σ_n , σ_p сповільнюється. Ця поведінка є характерною для РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів, але відрізняється від спостережуваної в разі таких методів твердофазної переробки, як волочіння, плющення, гідростатична екструзія, для яких відбувається практично лінійне зростання зазначених показників при збільшенні накопиченої деформації, аж до граничних значень ступеня деформації [265]. На відміну від традиційних методів твердофазної екструзії, основною метою яких було досягнення високомодульних станів у аморфно-кристалічних полімерів, РКБКЕ обумовлює збалансовану зміну модуля пружності, міцності та пластичності. При цьому значення пружних і міцностних характеристик ПЕ з надвисокою ММ ($\bar{M}_w = 2 \cdot 10^6$) в результаті РКБКЕ підвищуються незначно, в той час як у ПЕ з більш низькими ММ ($\bar{M}_w = 0,5 \cdot 10^6$ і $1 \cdot 10^6$) вони зростають у декілька разів. Це пояснюється конкуренцією процесів зміцнення, обумовлених формуванням орієнтованої структури, і знеміцнення, що викликається руйнуванням макромолекулярних ланцюгів [266].

Дослідження впливу РКБКЕ на характер молекулярно-масового розподілу (ММР) ПЕ ($\bar{M}_w = 1 \cdot 10^6$) показало, що РКБКЕ обумовлює часткову механодеструкцію полімерних ланцюгів (рис. 4.1). Крива ММР вихідного ПЕ має унімодальний вид. РКБКЕ призводить до бімодального розподілу ММ. З'являється низькомолекулярний пік, з ростом накопиченої деформації він зміщується в бік менших ММ, криві ММР розширюються за рахунок формування низькомолекулярних фракцій, збільшується полідисперсність (табл. 4.3).

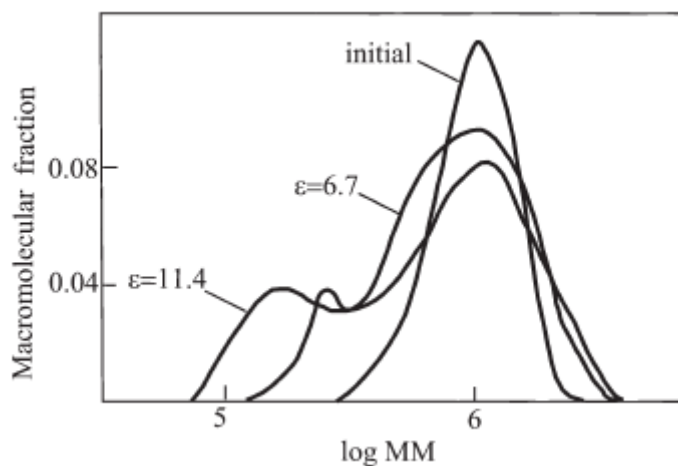


РИС .4.1. ММР криві вихідного ПЕВГ та після РКБКЕ. маршрут С.

ТАБЛИЦЯ 4.3

Вплив РКБКЕ (маршрут С) на молекулярні характеристики ПЕВГ

ε	M_w	M_n	M_w/M_n	M_z
0	1026000	893000	1,15	1153000
6,7	865000	431000	2,01	1280000
11,4	860000	374000	2,30	1103000

Оскільки, в разі ПЕ з $\bar{M}_w = 0,5 \cdot 10^6$ і $1 \cdot 10^6$ ефект від орієнтації макромолекулярних ланцюгів при екструзії домінує над їх руйнуванням, спостерігається істотне підвищення деформаційно-міцностних характеристик. Для гранично високих ММ (наприклад, НВМПЕ) витяжка ланцюгів обмежується прохідними молекулами, що зв'язують їх, і ланцюжковими зачепленнями, які рвуться при деформації. В результаті

досягається незначне підвищення жорсткості і міцності екструдатів.

Поведінка пластичних характеристик в разі РКБКЕ також відрізняється від спостережуваної при використанні традиційних схем твердофазної екструзії, для яких характерне безперервне зниження пластичності з ростом накопиченої деформації. У разі РКБКЕ, починаючи з певних значень ε , величини ε_n і ε_p виходять на постійний рівень (маршрут С) або збільшуються, наближаючись до значень недеформованих зразків (маршрути Е, F, В + С, D + С).

Поліамід 6. У разі ПА 6 встановлені ті ж закономірності зміни властивостей при варіюванні величини накопиченої деформації та обраного маршруту деформування РКБКЕ, що і в разі ПЕ (табл. 4.4).

ТАБЛИЦЯ 4.4

Вплив маршруту РКБКЕ та величини накопиченої деформації на фізико-механічні властивості ПА-6

Маршрут	ε	H , МПа	E , МПа	σ_n , МПа	ε_p , %	T_{nl} , К	K
Без деформації	0	80	870	68	148	490	32
С	9,1	155	1415	120	125	500	45
Е	9,1	160	1560	128	128	502	47
D+C	4,4	156	1500	124	130	505	50
	8,5	180	1870	145	134	509	65

Аналіз результатів вимірювань водопоглинення ПА-6 свідчить про позитивний вплив РКБКЕ. РКБКЕ зменшує водопоглинення ПА-6 з 8,5 до 4,0%, що пов'язано зі збільшенням частки кристалічної фази, а також зменшенням обсягу мікродфектів, доступних для заповнення вологою.

Поліпропілен. У разі ПП встановлені ті ж закономірності формування структури і властивостей при РКБКЕ, що і в разі ПЕ. Мікротвердість, модуль пружності і границя міцності збільшуються в 1,5 - 2,0 рази. При цьому деформація руйнування зменшується незначно. РКБКЕ підвищує густину і температуру плавлення ПП. Величина ефектів, що досягаються, залежить від накопиченої деформації та обраного маршруту деформування (табл. 4.5).

ТАБЛИЦЯ 4.5

Вплив маршруту РКБКЕ на механічні властивості ПП

Маршрут	ε	\bar{H}^{\perp}	\bar{H}^{\parallel}	ΔH	E	σ_n	σ_p	ε_n	ε_p
		МПа			МПа			%	
Без деформації	0	40	42	0,06	220	20	22	30	520
Е	9,1	69	70	0,17	450	37	38	25	470
Ф	9,1	80	82	0,09	455	38	40	25	470
В+С	9,1	79	82	0,08	470	40	42	26	474

D+C	6,7	88	80	0,07	530	42	44	26	480
	8,5	90	91	0,04	610	45	47	28	500

Примітка. $\Delta T = 0,83$, $T_e = 433$ К

Поліоксиметилен. Зміна властивостей ПОМ під дією РКБКЕ при варіюванні умов процесу показана в табл. 4.6. Видно, що РКБКЕ забезпечує не тільки підвищення густини і мікротвердості ПОМ, а й модуля пружності в 2 - 2,6 рази, границі плинності і руйнівного напруження в 4 - 5 разів. Деформація руйнування при цьому практично не змінюється (табл. 4.6).

ТАБЛИЦЯ 4.6

Вплив маршруту РКБКЕ на механічні властивості ПОМ

Маршрут деформації	ε	γ , г/см ³	E	σ_n	σ_p	ε_n , ε_p	
						МПа	
Без деформації	0	1,3952	2500	54	62	7,0	25,0
Маршрут С	4,4	1,4061	3450	128	130	5,0	19,6
	6,7	1,4100	3900	155	160	5,2	20,7
	9,1	1,4107	4050	170	182	5,3	20,8

Продовження табл. 4.6

Маршрут В+С	4,4	1,4204	5075	231	240	5,9	23,4
	6,7	1,4212	5140	233	242	6,0	23,4
	9,1	1,4218	5250	238	248	6,3	23,5
	11,4	1,4220	5270	240	248	6,4	23,5
Маршрут D+C	6,3	1,4220	5700	250	255	6,2	23,6
	8,5	1,4250	6500	275	282	6,5	24,0

Поліетилентерeftалат. РКБКЕ забезпечує не тільки істотне підвищення пружності і міцності ПЕТФ, а й покращує його пластичність. Зокрема, при реалізації маршруту D + C ($\varepsilon = 8,5$) модуль пружності збільшується з 3100 до 7250 МПа, границя міцності - з 85 до 190 МПа. При цьому деформація руйнування зростає від 20 до 62%.

Ефект пластифікації ПЕТФ в результаті твердофазної соекструзії відзначався раніше в роботі [36]. Однак, на відміну від спостережуваного авторами [36] зменшення ε_p з ростом ε , в разі РКБКЕ відбувається її монотонне зростання. Останнє, ймовірно, обумовлено різним характером зміни ступеня кристалічності екструдатів ПЕТФ при твердофазній соекструзії [36] і РКБКЕ. При РКБКЕ спостерігається збільшення ступеня кристалічності з підвищенням величини накопиченої деформації, що, ймовірно, пов'язано з ефектом орієнтаційної кристалізації [2]. Авторами [36] відзначалося різке зниження ступеня кристалічності з ростом екструзійного співвідношення.

Політетрафторетилен. Як і для інших аморфно-кристалічних полімерів, в разі ПТФЕ РКБКЕ, формуючи біаксіально фібрилярну структуру, забезпечує унікальне поєднання механічних характеристик

(мікротвердість, модуль пружності і границя міцності збільшуються в 3,0 - 3,5 рази, а деформація руйнування зменшується з 380% до 370%) і біаксіально інварний ефект. Величина ефектів, що досягаються, залежить від накопиченої деформації (табл. 4.7).

ТАБЛИЦЯ 4.7

Вплив маршруту РКБКЕ на механічні властивості ПТФЕ

Маршрут деформації	ε	γ , г/см ³	E	σ_n	σ_p	ε_n	ε_p
			МПа			%	
Вихідний	0	2,168	415	27	28	27,0	380
Маршрут С	9,1	2,172	715	52	56	25,0	320
	11,4	2,172	830	58	60	25,2	317
Маршрут Е	9,1	2,176	1100	75	79	25,4	344
	11,4	2,179	1180	86	88	25,4	346
Маршрут F	9,1	2,172	1150	76	80	25,4	346
	11,4	2,180	1240	85	87	25,5	350
Маршрут В+С	8,5	2,180	1345	92	95	25,8	362
	10,5	2,179	1340	90	90	25,7	360
Маршрут D+С		2,189	1530	95	100	26,2	370
		2,185	1500	90	92	26,0	370

На прикладі ПТФЕ вивчена ефективність накопичення деформації, що сприяє зростанню міцностних властивостей, за рахунок збільшення числа циклів екструзії N і кількості зон деформації n .

Циклування здійснювали за двома режимами: з охолодженням екструдатів до кімнатної температури після кожного проходу і подальшим їх нагріванням перед черговим циклом деформації до T_e , а також без охолодження. Після кожного циклу екструзії фіксували розподіл мікротвердості за поперечним перерізом екструдатів.

У першому випадку спочатку спостерігається зменшення значень H у країв екструдатів. З подальшим зростанням N відбувається зменшення величини H і в центральній частині зразка, аж до рівня мікротвердості вихідної заготовки, що, можливо, пояснюється відпалом матеріалу, що відбувається при нагріванні екструдатів після кожного циклу деформування, і структурними перебудовами, які приводять до зменшення кристалічної складової.

Якщо повторну деформацію виконувати без охолодження, зміни в характері розподілу H не такі істотні. Зокрема, з ростом ε від 4,2 до 8,4 відбувається підвищення абсолютних значень H з 65 МПа до 92 МПа, а при подальшому збільшенні ε до 12,6 мікротвердість зменшується до 86 МПа.

Збільшення накопиченої деформації, що досягається за рахунок збільшення числа зон деформації n , забезпечує найбільш значне підвищення H . Уже при $\varepsilon = 8,5$, $H = 125$ МПа.

4.1.2. Теплофізичні властивості

Спостерігається кореляція між деформаційно-міцнісними

властивостями аморфно-кристалічних полімерів, екструдованих з різними ε і за різними маршрутами, з теплофізичними властивостями. Найбільші значення температурних положень основного T_{1max} і додаткового T_{2max} піків плавлення мають місце у полімерів, оброблених за маршрутом D + C.

У табл. 4.8, як приклад, наведені величини цих параметрів, а також значення ентальпії плавлення $\Delta H_{пл}$ і ступеня кристалічності K для ПЕВГ ($M_w = 1 \cdot 10^6$), та ПОМ.

ТАБЛИЦЯ 4.8

**Вплив РКБКЕ на ступінь кристалічності
і теплофізичні характеристики аморфно-кристалічних полімерів**

Маршрут	ε	T_{1max}	T_{2max}	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	K			l_c , нм
		К			густина	ДСК	РСА	
ПЕВГ								
Вихідний	0	403	-	182	0,75	0,63	0,54	16
Маршрут F	9,1	409	411	226	0,87	0,78	0,64	34
Маршрут B+C	9,1	409	411	226	0,87	0,78	0,65	34
Маршрут D+C	8,5	410	412	238	0,88	0,82	0,66	39
ПОМ								
Вихідний	0	438	-	170	0,58	0,52	0,52	8,9
Маршрут C	9,1	439	440	196	0,64	0,60	0,60	9,7
Маршрут F	9,1	439	443	218	0,69	0,67	0,64	10,4
Маршрут D+C	8,5	440	444	228	0,70	0,69	0,66	10,8

Видно, що РКБКЕ значно збільшує K . Отриманий результат добре узгоджується з даними рентгена та вимірювань густини, згідно з якими K підвищується з ростом ε і досягає максимальних значень при екструзії за маршрутом D + C.

Поява біаксіального інварного ефекту пов'язана з формуванням двовісно орієнтованих структур та кристалітів високого ступеня неперервності вздовж цих напрямків. В табл. 4.9 приведено значення КЛТР для зразків, вирізаних вздовж відповідних напрямків переважної орієнтації фібрил φ_1 і φ_2 .

ТАБЛИЦЯ 4.9

Вплив РКБКЕ на коефіцієнт лінійного теплового розширення полімерів

Полімер	Інтервал температур	Обробка	КЛТР·10 ⁶ , К ⁻¹	
			вздовж φ_1	вздовж φ_2
ПЕВГ	293-383 К	недеформований	220	210
		після ІПД	-7	-6
ПОМ	293-408 К	недеформований	150	140
		після ІПД	-6	-5
ПТФЕ	293-523 К	недеформований	230	220
		після ІПД	-6	-6

Видно, що величини КЛТР у багато разів менше таких, отриманих для недеформованих полімерів, і наближаються до значень, характерних для інварних сплавів.

Слід зазначити, що встановлена поведінка температурних залежностей відносного подовження характерна для екструдатів, деформованих при досить великих ΔT ($\Delta T = 0,83$). При малих інтенсивностях деформації ($\Delta T = 0,35$ та $0,84$) спостерігається екстремальна зміна $\Delta l/l_0$. В цьому випадку з ростом ΔT і ε відзначається збільшення абсолютного значення $\Delta l/l_0$ в точці екстремуму, а його положення зміщується в бік більших температур.

4.1.3. Зовнішнє тертя і зношування

Традиційним методом регулювання трибологічних характеристик як термо-, так і реактопластів, є наповнення їх різними нано- або мікро модифікаторами [267]. Як правило, завдання вирішується шляхом складного експериментального підбору відповідних полімерних матриць, змісту і типу добавок, що забезпечують компроміс між основними трибологічними параметрами: коефіцієнтом тертя, зносостійкістю і несучою здатністю тіл, що труться. Такий підхід дозволяє створювати композиційні матеріали з властивостями, що значно перевищують базові полімери, але вимагає проведення великого обсягу досліджень, оскільки такий підхід пов'язаний з необхідністю здійснення спрямованого впливу наповнювачів на різні рівні структурної організації полімерної матриці.

Іншим методом є метод радіаційного модифікування, який дозволяє покращувати трибологічні властивості полімерів за рахунок зшивання полімерних ланцюгів [268,269]. Однак, цей спосіб є неефективним для полімерів, які знеміцнюються під впливом радіації. У ряді випадків поліпшення трибологічних характеристик досягається зміною вихідної

молекулярної і (або) надмолекулярної структури [270,271]. Перевагою ненаповнених полімерних матеріалів є простота їх виробництва, в той час як недоліками - порівняно низькі допустимий тиск і опір зносу.

ПД методом РКБКЕ також сприяє одночасному покращенню трибологічних параметрів (знижуються коефіцієнт тертя та лінійна інтенсивність зносу, зростає допустимий тиск в зоні трибоконтакту) [272,273].

На рис. 4.2 представлені залежності коефіцієнта тертя f_c ПА-6 від пройденого шляху. Видно, що характер зміни f_c від часу ковзання однаковий як для вихідного ПА-6, так і підданого РКБКЕ. Однак, у деформованого ПА-6 рівноважні значення f_c встановлюються приблизно в 2 рази повільніше, а їх абсолютні значення на ділянці 8 - 10 м шляху тертя нижче, ніж у вихідного полімеру (табл. 4.10).

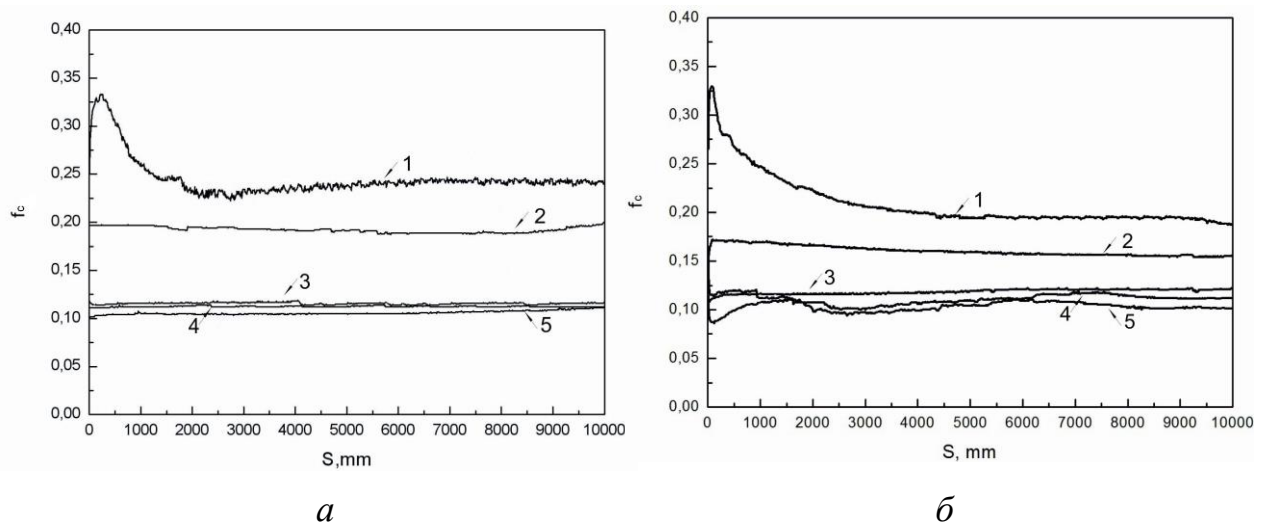


РИС. 4.2. Залежності коефіцієнта тертя ПА-6 від пройденого шляху при навантаженнях: 1 - 100 мН, 2 - 250 мН, 3 - 500 мН, 4 - 750 мН, 5 - 1000 мН: а - вихідний, б - після РКБКЕ.

Різниця в динаміці зміни коефіцієнта тертя може бути пов'язана з особливостями протікання процесів перебудови структури в вихідному і орієнтованому полімері на поверхні фрикційного контакту. У першому випадку спостерігається швидкий вихід значень f_c на плато, що свідчить про завершення процесів утворення так званої плівки перенесення і орієнтації полімерних ланцюгів на поверхні зразка в напрямку ковзання. У другому випадку має місце більш тривалий процес встановлення рівноважних значень f_c , що пов'язано з необхідністю переорієнтації сформованих при РКБКЕ біаксіально орієнтованих молекулярних ланцюгів в напрямку ковзання.

ТАБЛИЦЯ 4.10

**Вплив РКБКЕ на значення коефіцієнта тертя ПА-6
на ділянці 8 - 10 м шляху тертя**

Навантаження, мН	Коефіцієнт тертя, f_c	
	вихідний	після РКБКЕ
100	0,242 – 0,244	0,192 – 0,204
250	0,194 – 0,198	0,158 – 0,162
500	0,115 – 0,118	0,114 – 0,117
750	0,112 – 0,117	0,109 – 0,114
1000	0,107 – 0,111	0,101 – 0,105

РКБКЕ впливає і на зносостійкість ПА-6 (табл. 4.11).

ТАБЛИЦЯ 4.11

Вплив РКБКЕ на величину лінійної інтенсивності зношування

ПА-6 (час тертя - 3600 сек).

Обробка	Тиск, МПа	Температура зразка в кінці іспиту, °С	Лінійна інтенсивність зношування, $\times 10^{-8}$
вихідний	0,25	43	0,28
	0,5	57	0,39
	0,75	117	1,38
	1,0	102	0,83
	1,25	147	6,34
	1,5	163*	3800,9*
після РКБКЕ	0,25	45	0,39
	0,5	113	1,61
	0,75	145	3,02
	1,0	147	1,61
	1,25	155	1,90
	1,5	150	2,14
	1,75	147	2,39
	2,0	160	1,95
	2,25	172	4,09
	2,5	162	5,60
	2,75	180	6,67

* час тертя - 540 с.

Лінійна інтенсивність зношування I вихідного ПА-6 і модифікованого РКБКЕ зростає зі збільшенням навантаження в області її малих значень (0,25 - 1,25 МПа).

При подальшому підвищенні величини контактного тиску спостерігається різке наростання зношування в разі вихідного полімеру, в той час, як для деформованого полімеру в інтервалі досліджуваних навантажень істотної зміни I не спостерігається.

Звертає також увагу на себе той факт, що деформовані зразки дозволяють витримувати набагато більші контактні навантаження і при великих часах їх дії (табл. 4.11).

Відомо, що існують два механізми зношування, що розрізняються масштабом структур, які відшаровуються (руйнуються): механізм слабого зношування, пов'язаний з процесом витягування фібрил з ламелярних структур кристалічних полімерів, і механізм сильного зношування, обумовлений розвитком процесу ламінаційного зношування, аналогічного процесу, описаному в деламінаційній теорії зношування [274].

Більш низька зносостійкість в області малих навантажень і надзвичайно висока зносостійкість в області великих навантажень деформованого ПА-6 в порівнянні з вихідним полімером свідчить про формування структури, яка сприяє розвитку процесу слабого зношування і блокує механізм сильного зношування.

Результати, наведені в розділі 3 свідчать про те, що РКБКЕ обумовлює зниження пористості, а також руйнування ламелярної структури і формування фібрилярної сітки, орієнтованої уздовж і перпендикулярно поздовжньої осі екструдата. При цьому піддані РКБКЕ полімери характеризуються підвищеним ступенем кристалічності і наявністю більших кристалітів.

Можна припустити, що менша зносостійкість екструдатів ПА-6 в області малих навантажень пов'язана з абразивним характером зносу, обумовленим наявністю кристалітів великих розмірів, меншою часткою аморфної фази, що знижує рухливість кристалітів і утруднює їх переорієнтацію при терті, а також наявністю фібрил, орієнтованих перпендикулярно поверхні тертя.

Підвищена жорсткість екструдатів чине позитивний вплив на зносостійкість в області великих навантажень. Відомо, що наростання зношування полімерів корелює з їх границею плинності [275], який в разі модифікованого РКБКЕ ПА-6 в 2 - 2,5 рази перевищує такий вихідного полімеру.

З табл. 4.11 також видно, що значення інтенсивності зношування деформованого ПА-6 слабо змінюється і при підвищених температурах в зоні тертя (аж до 180 °С). Така поведінка може бути обумовлена високою термостабільністю екструдатів. Як показано в розділі 3, це пов'язано з формуванням фібрил, що утворюють щільну сітку фізичних вузлів, яка сприяє підвищенню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу. Низькі і слабо змінні при підвищених температурах значення інтенсивності зношування деформованих полімерів свідчать про їх стабільність в контактній області і низьку інтенсивність видалення полімерного матеріалу із зони трібоконтakta, що дозволяє говорити про їх високу теплостійкість.

Таким чином, використання ПД, що реалізується шляхом РКБКЕ, є перспективним підходом до створення антифрикційних полімерних матеріалів з поліпшеною зносостійкістю, здатністю до сильного навантаження (високий допустимий контактний тиск) і теплостійкістю. На прикладі ПА-6 показано, що РКБКЕ сприяє зниженню, у порівнянні з вихідним полімером, на 15 - 20% коефіцієнта тертя і на три порядки

величини лінійної інтенсивності зношування в області великих навантажень (1,75 - 2,75 МПа). При цьому більш ніж в два рази підвищується максимально допустимий робочий тиск, а досягнені значення лінійної інтенсивності зношування зберігаються і в області підвищених температур.

4.2. Аморфні полімери

У аморфних полімерів під дією ПД мікротвердість, модуль пружності, границя міцності і ударна в'язкість збільшуються в 1,2 - 1,5 рази. При цьому відзначається незначне збільшення пластичності і підвищення густини. Ефекти, що досягаються, залежать від величини накопиченої пластичної деформації і обраного маршруту деформування. Проте, основною особливістю аморфних полімерів, оброблених ПД, що здійснювалася РКБКЕ, є підвищення міцності та ударної в'язкості незалежно від напрямку навантаження.

4.2.1. Фізико-механічні властивості

У табл. 4.12 наведені результати вимірювань мікротвердості вихідних ПК і ПММА, а також після РКБКЕ (маршрут D + C). Видно, що з ростом накопиченої деформації ε мікротвердість екструдатів збільшується як в поздовжньому, так і поперечному перетинах, а величина анізотропії мікротвердості ΔH зменшується, досягаючи значень, близьких до таких недеформованих полімерів в разі ПК або не змінюється для ПММА. При цьому екструдати характеризуються низькими значеннями дисперсії мікротвердості D_H в поперечному перерізі, що свідчить про досить однорідний розподіл деформації за об'ємом полімерів.

Відомо, що мікротвердість скловидних полімерів сильно підвищується при формуванні в них молекулярної орієнтації. Зокрема, мікротвердість збільшується для навантажень, паралельних напрямку молекулярної орієнтації і практично не змінюється для навантажень, перпендикулярних напрямку молекулярної орієнтації.

ТАБЛИЦЯ 4.12

Вплив РКБКЕ (маршрут D+C) на мікротвердість полімерів

ε	\bar{H}^\perp , МПа	\bar{H}^\parallel , МПа	ΔH	D_H
ПК				
0	120	122	0,02	0,40
4,4	161	168	0,04	0,58
6,3	163	169	0,04	0,50
8,5	175	180	0,03	0,43
ПММА				
0	180	183	0,02	0,35
4,4	244	248	0,02	0,77
6,3	245	249	0,02	0,68
8,5	247	251	0,02	0,60

Спостережувальна поведінка мікротвердості (одночасне зростання абсолютних значень \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel , і низькі значення ΔH) може бути пов'язана або зі створенням одновісно орієнтованої структури з орієнтацією

полімерних ланцюгів приблизно під кутом 45° по відношенню до осі екструдата або біаксіально орієнтованої структури, коли розташування однієї частини орієнтованих макромолекул перпендикулярно напрямку орієнтації другої, при рівних частках та/або ступенях молекулярної орієнтації.

На користь останнього припущення свідчать результати, отримані при РКБКЕ аморфно-кристалічних полімерів (розділ 3), що демонструють формування в екструдаті сітки переплетених фібрил (тобто біаксіальна орієнтація фібрил), СЕМ структури аморфних полімерів, характер розповсюдження тріщин (розділ 3), а також проведені дилатометричні дослідження.

На рис. 4.3 наведені температурні залежності відносного подовження $\Delta l/l_0(T)$ зразків ПК, вирізаних під кутами 0° , 45° і 90° до осі екструдата, отриманого після РКБКЕ, маршрут D + C. Аналогічні залежності мають місце і для ПММА.

На відміну від поведінки вихідного зразка і зразка, вирізаного з екструдатів під кутом 45° , коли їх довжина збільшується зі зростанням температури за рахунок термічного розширення (рис. 4.3, криві 1,2), для зразків, вирізаних з екструдатів під кутами 0° , 20° , 70° і 90° , спостерігається зниження значень $\Delta l/l_0$ у всьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 4.3 криві 3-6). При цьому залежності $\Delta l/l_0(T)$ для зразків, вирізаних з екструдатів уздовж і перпендикулярно напрямку екструзії, практично збігаються між собою і характеризуються найбільшими абсолютними значеннями $\Delta l/l_0$. Причиною останнього може бути формування найбільш сильно витягнутих полімерних ланцюгів вздовж і перпендикулярно напрямку екструзії, які рівномірно розподілені уздовж цих напрямків і мають порівнянну ступінь молекулярної орієнтації. Незначне зростання абсолютних значень $\Delta l/l_0$ в разі зразка, вирізаного під кутом 45° до осі

екструдата, обумовлене домінуванням процесу термічного розширення над релаксацією орієнтованих макромолекул. Таким чином, деформування за маршрутом D + C призводить до формування сітки орієнтованих полімерних ланцюгів, коли напрямок переважної орієнтації однієї частини витягнутих ланцюгів, що утворюють сітку, збігається з віссю екструдата, а другий - перпендикулярно їй.

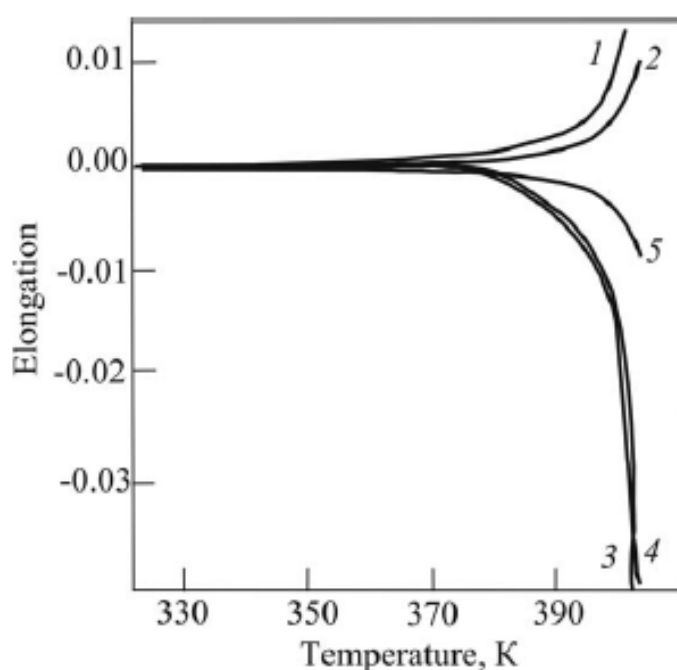


РИС. 4.3. Температурні залежності відносного подовження зразків вихідного (1) та після РКБКЕ(2-5) ПК, вирізаних відповідно під кутами, 45, 0, 90, 20 і 70⁰ до осі екструдата. Маршрут D + C.

У разі полімерів, підданих РКБКЕ, в порівнянні з вихідним матеріалом збільшується температура, нагрів до якої не змінює величину $\Delta l/l_0$ (для ПК - з 343 К до 372 К, для ПММА - з 360 К до 371 К). Це свідчить про те, що в результаті РКБКЕ має місце поліпшення стану молекулярної та/або сегментарної упаковки.

Спостережуване збільшення густини ПК і ПММА після РКБКЕ (табл. 4.13) також підтверджує висунуте припущення. Крім того, вторинні зв'язки (тобто сила Ван-дер-Ваальса), які існують між орієтованими сусідніми сегментами ланцюгів, можуть також бути ефективними в гальмуванні відносного ланцюгового руху, що підтверджується результатами ДСК досліджень.

ТАБЛИЦЯ 4.13

Вплив РКБКЕ на густину та механічні властивості полімерів

Зразок (обробка)	γ , г/см ³	E	σ_{II}	σ_p	ε_{II}	ε_p
		МПа			%	
ПК						
Вихідний	1,198	2100	68	70	6,2	98
Після РКБКЕ	1,218	2600	86	87	8,8	106
ПММА						
Вихідний	1,192	2800	58	59	2,7	4,0
Після РКБКЕ	1,206	3640	74	78	3,1	6,2

Примітка: маршрут D+C

РКБКЕ обумовлює також збільшення на 24 – 27 % для ПК і 28 – 32 % для ПММА модуля пружності E , границі плинності σ_{II} та границі міцності σ_p (табл. 4.13). Це пов'язано з вирівнюванням ковалентно зв'язаних молекул паралельно напрямку молекулярної орієнтації та посилення

міжмолекулярної упаковки вздовж основного напрямку зсуву. При цьому відзначається збільшення пластичності (деформації плинності ε_{II} і деформації руйнування ε_p) екструдатів.

Зростання пластичності в результаті твердофазної орієнтації, може пов'язуватися з формуванням сітки орієнтованих молекул, яка стримує розвиток магістральної тріщини (розділ 3), а також обумовлює особливу перебудову структури при розтягуванні біаксіально орієнтованих полімерів, пов'язану з послідовним залученням двох груп орієнтованих полімерних ланцюгів в процес пластичної течії. Про це, зокрема, свідчать і результати випробувань на ударну в'язкість.

Результати ударних іспитів показані в табл. 4.14. Видно, що РКБКЕ призводить до підвищення ударної міцності a ПК та ПММА. Зі зростанням накопиченої деформації ε відбувається збільшення абсолютних значень a . При цьому змінюється характер поширення тріщини по відношенню до напрямку екструзії.

Недеформований ПММА проявляє крихку поведінку при зломі, яка не залежить від напрямку розповсюдження тріщини. Це означає, що має місце майже ізотропний стан. При накладанні навантаження тріщина поширюється прямо вперед, залишаючи на поверхнях руйнування мало слідів. Це вказує на те, що поверхня руйнування містить топографічні нерівності, менші за довжину хвилі світла.

На противагу цьому, коли РКБКЕ обумовлює створення молекулярної орієнтації у полімері, спостерігаються складні особливості його руйнування. Характер поширення тріщини визначається величиною накопиченої деформації ε . На відміну від $\varepsilon = 4,4$, наявність макроскопічної слабкої площини не спостерігається у зразках $\varepsilon = 8,5$. Оскільки напрям поширення тріщини відповідає слабким площинам зсуву, утвореним

поверхнями розділу між орієнтованими молекулами, можна припустити, що накопичення пластичної деформації при РКБКЕ призводить до появи системи слабких площин, що взаємно перетинаються.

ТАБЛИЦЯ 4.14

Вплив РКБКЕ на ударну міцність полімерів

ε	a , кДж/м ²	
	Без надрізу	З надрізом
0	ПК	
4,4		8,2
8,5	Не руйнується	13,0 15,6
	ПММА	
0	16,2	1,4
4,4	23,2	2,0
8,5	26,9	2,3

Примітка: маршрут D+C

Виходячи з того, що вже при невеликих значеннях ε величина анізотропії мікротвердості ΔH незначна і з ростом ε вона практично не змінюється, а також при варіюванні ε слабо змінюється характер залежностей $\Delta l/l_0(T)$ для зразків, вирізаних з екструдатів уздовж і перпендикулярно напрямку екструзії, можна зробити висновок, що сітка орієнтованих молекул формується вже при $\varepsilon \geq 4,4$. Орієнтовані під певним кутом до напрямку поширення тріщини макромолекули перешкоджають

розвитку тріщини, викликаючи відхилення від напрямку ударного навантаження.

Накопичення деформації збільшує щільність сітки переплетених фібрил і ступінь їх молекулярної витяжки. Як результат, збільшується ступінь розсіювання діючих напружень і спостерігається формування Z-подібного характеру руйнування (розділ 3).

Такий характер руйнування (тобто відсутність макроскопічної слабкої площини) дозволяє очікувати підвищення опору поширенню тріщини незалежно від напрямку прикладення ударного навантаження, тобто отримання полімеру з покращеною стійкістю до руйнування у всіх напрямках. Відомо також, що поведінка в'язкості при руйнуванні корелює з подвійним променезаломленням орієнтованих склоподібних полімерів.

Оскільки, одночасно орієнтовані структури характеризуються збільшеними міцностними властивостями і зменшеною в'язкістю руйнування при наближенні напрямку деформації (прикладення сили) до напрямку орієнтації і навпаки, можна припустити, що формування двоосьової орієнтації дозволяє одночасно збільшувати як міцнісні, так і ударні характеристики склоподібних полімерів незалежно від напрямку навантаження. При цьому зберігається високий запас пластичності.

Для підтвердження цього припущення зразки ПК та ПММА були деформовані за маршрутом F, що забезпечило (див. розділ 3) утворення сітки переплетених макромолекул, встановлених під кутом до поздовжньої осі екструдата. Як наслідок, у подібних зразках напрямки розтягуючих та ударних навантажень не збігалися з напрямками переважних орієнтацій макромолекул.

У таблицях 4.15, 4.16 наведено результати механічних випробувань ПК та ПММА, деформованих за маршрутом F.

Вплив РКБКЕ на механічні властивості полімерів

Зразок (обробка)	E	σ_{II}	σ_p	ε_{II}	ε_p
	МПа			%	
ПК					
Вихідний	2100	68	70	6,2	98
Після РКБКЕ	2500	80	82	8,7	105
ПММА					
Вихідний	2800	58	59	2,7	4,0
Після РКБКЕ	3590	70	70	3,0	6,0

Примітка: маршрут F

Видно, що міцність на розрив, ударна міцність, жорсткість та пластичність екструдатів перевищують ці параметри вихідних полімерів. У той же час вони залишаються нижче відповідних характеристик екструдатів, оброблених за маршрутом D + C (табл. 4.15, 4.16). Останній результат пов'язаний з тим, що максимальні механічні властивості досягаються лише вздовж напрямків бажаних орієнтацій макромолекул.

Вплив РКБКЕ на ударну міцність полімерів

ε	a , кДж/м ²	
	Без надрізу	З надрізом
	ПК	
0	Не руйнується	8,2
4,4		12,1
8,5		14,9
	ПММА	
0	16,2	1,4
4,4	23,2	1,9
8,5	26,9	2,2

Примітка: маршрут F

4.2.2. Теплофізичні властивості

В табл. 4.17 наведено дані щодо впливу умов РКБКЕ (температури екструзії T_e та величини накопиченої пластичної деформації ε) на температуру склування T_c і температуру T_s нагрів до якої не змінює величину $\Delta l/l_0$. Видно, що з ростом ε відбувається підвищення T_c та T_s .

Це вказує на вплив процесу формування орієнтаційного порядку в склоподібних полімерах на зміщення температури переходу в склоподібний стан в бік більш високих температур та покращення їх термічної стабільності.

ТАБЛИЦЯ 4.17.

Вплив умов екструзії на температуру склування полімерів

T_e , К	ε	T_c , К	T_s , К
ПММА			
353	0	385	330
	4,4	387	336
	8,5	388	338
383	4,4	395	360
	8,5	405	365
393	4,4	389	338
	8,5	389	337
ПК			
363	0	402	340
	4,4	405	348
	8,5	405	349
393	4,4	415	370
	8,5	420	380
403	4,4	406	350
	8,5	405	347

Примітка: маршрут D+C

Цьому ж процесу сприяє підвищення T_e до певних значень. Подальше збільшення T_e обумовлює зменшення значень T_c та T_s . Слід зазначити, що

максимальні значення T_c і T_s відповідають температурі екструзії, яка співпадає з T_e , при якій було досягнуто максимальні значення мікротвердості.

4.3. Полімерні композити

У випадку полімерних нанокомпозитів, підданих ПД, посилення міжфазної взаємодії, формування орієнтаційного порядку в полімерній матриці і в перехідних шарах, а також орієнтація частинок наповнювача обумовлюють покращення їх механічних властивостей. Найбільший приріст механічних характеристик досягається у випадку полімерної матриці з кращою здатністю до молекулярного витягування та нанонаповнювачем, який характеризується більшим характеристичним співвідношенням, що забезпечує кращу адсорбційну взаємодію.

4.3.1. Фізико-механічні властивості

Композити поліолефін/графітові нанопластики.

У табл. 4.18 наведена середня мікротвердість у поздовжньому H^{\parallel} та поперечному H^{\perp} перерізах, анізотропія мікротвердості ΔH та дисперсія мікротвердості D_H в поперечному перерізі в залежності від типу та концентрації наночастинок xGnP у композитах ПЕВГ та ПП, одержуваних шляхом змішування в розплаві та РКБКЕ - переробці. Видно, що збільшення концентрації GnP призводить до зниження мікротвердості в обох перетинах полімерних композитів.

У той же час абсолютні значення мікротвердості композицій, оброблених РКБКЕ, вищі, ніж у ненаповнених полімерів, що утворюються при змішуванні в розплаві. Однак, вони нижчі за абсолютні значення

мікротвердості ненаповнених полімерів, оброблених РКБКЕ.

ТАБЛИЦЯ 4.18

Мікротвердість ПЕВГ, ПП та відповідних композитів

Зразок	H^L , МПа	H^H , МПа	ΔH	D_H
ПЕВГ	30/53	32/58	0,06/0,08	0,70/0,60
ПЕВГ–10мас.%GnP(5)	28/42	30/45	0,05/0,07	1,98/0,65
ПЕВГ–20мас.%GnP(5)	24/40	25/42	0,04/0,05	2,14/0,68
ПЕВГ–10мас.%GnP(10)	32/46	33/48	0,04/0,05	2,02/0,68
ПЕВГ–20мас.%GnP(10)	23/40	24/42	0,03/0,05	2,17/0,70
ПП	34/56	36/61	0,05/0,08	0,76/0,63
ПП–10мас.%GnP(5)	32/42	34/45	0,05/0,06	2,02/0,65
ПП–20мас.%GnP(5)	26/38	27/40	0,04/0,05	2,10/0,72
ПП–10мас.%GnP(10)	35/45	37/47	0,05/0,06	2,16/0,68
ПП–20мас.%GnP(10)	26/37	27/39	0,04/0,05	2,20/0,70

змішування в розплаві /РКБКЕ

Для композитів, отриманих змішуванням в розплаві, низька мікротвердість визначається утворенням слабких міжфазних шарів в наслідок слабкої адгезії між частинками наповнювача та полімерною

матрицею. Збільшення концентрації наповнювача призводить до виникнення більших агломератів GnP, послаблення взаємодії між наповнювачем та матрицею, а значить більшим падінням мікротвердості.

Формування орієнтаційного порядку в ході РКБКЕ забезпечує підвищення мікротвердості. Збільшення вмісту наповнювача призводить до гіршого розподілу частинок наноаповнювача та утворення більших агрегатів. Цей ефект також обумовлює утворення ослаблених міжфазних шарів, які характеризуються нижчою здатністю до орієнтації, та зменшеною об'ємною часткою орієнтованої (зміцненої) полімерної матриці. Найвищий приріст мікротвердості досягається у випадку матриці ПЕВГ в порівнянні з ПП. Причиною є краща здатність ПЕВГ до молекулярного витягування полімерних ланцюгів. Крім того, застосування xGnP (10), що характеризується більшим характеристичним співвідношенням у порівнянні з xGnP (5), забезпечує кращу адсорбційну взаємодію.

Додавання наноаповнювача призводить до різкого збільшення дисперсії мікротвердості в композитах, що утворюються при змішуванні в розплаві, та слабу зміну дисперсії мікротвердості в композитах, оброблених РКБКЕ. Спостерігаємо явище вказує на позитивний ефект від перетворення структури в процесі формування орієнтаційного порядку та на кращу дисперсію частинок наноаповнювача. У той же час, у композиціях, одержуваних шляхом змішування в розплаві, досягається менша анізотропія мікротвердості порівняно з композитами, обробленими РКБКЕ. Останній факт може бути пов'язаний з дією орієнтації частинок GnP, які змінюють їх випадковий характер орієнтації на ортогональний (розділ 3). Низька абсолютна величина ΔH орієнтованих нанокompозитів визначається утворенням індукованої РКБКЕ двовісної орієнтованої молекулярної структури.

Результати вимірювання мікротвердості нанокompозитів корелюють із даними їх випробувань на розтягування. Виявлено, що, порівняно зі змішуванням в розплаві, РКБКЕ визначає збільшення модуля Юнга (посилення ефекту армування) і забезпечує вищу границю плинності композитів. Наприклад, у композитному матеріалі ПП-10мас.% GnP (10) модуль Юнга підвищується від 400 до 650 МПа, а границя плинності зростає з 20 до 25 МПа; у ПЕВГ-10мас.% GnP (10) вищезазначені характеристики збільшуються від 360 МПа до 500 МПа та від 20 до 24 МПа, відповідно. Також підвищується пластичність екструдатів: деформація при розриві збільшується в 1,5 - 2,0 рази. Найкращий результат досягається, коли використовується композит з графітом xGnP (10). Зокрема, у складі ПП-20мас.% GnP (10) зареєстровано приріст від 5% (змішуванням в розплаві) до 12% (РКБКЕ).

Відомо [276], що низька пластичність композитів на основі xGnP визначається утворенням великих агломератів GnP, які обмежують деформаційну здатність полімерних ланцюгів між ними. Дисперсія агломератів xGnP пригнічує цей обмежувальний ефект. Поліпшення пластичності також може бути пов'язане з частковим загоєнням пор в орієнтованих композитах.

Наявність орієнтованої молекулярної структури може привести до реалізації інварного ефекту в аморфно-кристалічних полімерах [277,278]. Він характеризується дуже низьким і слабо змінним відносним подовженням зразків при нагріванні в широкому діапазоні температур. Додавання xGnP також є методом зменшення коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) полімерної матриці [279]. Проте, пластинчата форма частинок нанонаповнювача визначає зменшення КЛТР приблизно на 25% і на 15 - 20% паралельно напрямку орієнтації частинок наповнювача та перпендикулярно до нього, відповідно. Максимальне

зменшення КЛТР (на 65%) було досягнуто, коли використовували вуглецеві волокна, які характеризувалися високим ступенем вирівнювання та найвищою жорсткістю порівняно з іншими наповнювачами вуглецю [279].

Табл. 4.19 ілюструє ефект орієнтованої структури, утвореної простим зсувом при тиску на КЛТР випробуваних матеріалів. Видно, що КЛТР екструдованих композитів менш на 300 - 380% у порівнянні з вихідними. Цей ефект в основному пов'язаний з орієнтацією полімерної матриці, а не з модифікацією розміру агрегатів, орієнтацією частинок GnP або величини міжфазної взаємодії між наповнювачем та матрицею.

Суттєве зменшення КЛТР паралельно і перпендикулярно осі зразка (α_1 і α_2 відповідно) є результатом двовісної орієнтації, визначеної вибраним маршрутом РКБКЕ. Причиною низьких значень КЛТР і $\alpha_1 \approx \alpha_2$ є утворення сітки витягнутих полімерних ланцюжків, рівномірно розподілених по двох ортогональних напрямках, паралельних і перпендикулярних до осі зразка з порівняльним ступенем молекулярної орієнтації в екструдатах. Оскільки зареєстрований КЛТР близький до коефіцієнта теплового розширення кристалітів, розрахованого вздовж осі c за даними рентгенівського аналізу α_c , можна стверджувати про формування кристалічних блоків ПЕВГ або ПП високого ступеня цілісності уздовж цих напрямків.

Відхилення від α_c пов'язано з стискаючою дією еластичних сил витягнутих молекулярних ланцюгів (тіє молекул), розташованих між кристалічними блоками, залишковою аморфною фазою та стисненими міжкристалічними мітками. xGnP обумовлюють зниження КЛТР, що, ймовірно, визначається зменшенням частки аморфної фази полімеру, що бере участь у релаксації витягнутих полімерних ланцюгів.

ТАБЛИЦЯ 4.19

**Параметри теплового розширення ПЕВГ, ПП та відповідних
композитів**

Зразок	Температурний інтервал	α_1	α_2	T_s, K
		$\cdot 10^6, K^{-1}$		
ПЕВГ	293-383 К	200/-7,4	190/-6,3	-/350
ПЕВГ–10мас.%GnP(5)		150/-6,3	144/-6,1	-/360
ПЕВГ–20мас.%GnP(5)		152/-6,3	152/-6,3	-/362
ПЕВГ–10мас.%GnP(10)		150/-6,2	147/-6,1	-/364
ПЕВГ–20мас.%GnP(10)		154/-6,3	153/-6,3	-/364
ПП	293-423 К	210/-6,2	205/-5,9	-/371
ПП–10мас.%GnP(5)		153/-5,6	149/-5,5	-/378
ПП–20мас.%GnP(5)		155/-5,6	153/-5,5	-/378
ПП–10мас.%GnP(10)		154/-5,6	154/-5,5	-/380
ПП–20мас.%GnP(10)		157/-5,6	155/-5,5	-/379

змішування в розплаві/РКБКЕ

(T_s неорієнтованих композитів не було встановлено, виходячи з випробуваного діапазону температур)

Наявність xGnP також сприяє підвищенню температури, яка є

верхньою межею температурного діапазону, де величина відносного подовження становить сталі значення. При цій температурі починається переважання одного з конкуруючих процесів, а саме термічної усадки (табл. 4.19). Вплив типу xGnP на величину T_s є несуттєвим, що підтверджує гіпотезу про домінуючу роль орієнтованої полімерної матриці при тепловому розширенні екструдованих композитів з GnP.

Композити лінійний поліетилен низької густини – вуглецеві нанотрубки.

Формування перколяційної сітки ВНТ не тільки забезпечує кращу провідність електронів, але також може визначати механічне посилення. У табл. 4.20 наведено середні значення модуля Юнга, границі плинності, подовження при розриві, ударної міцності композитів ЛПЕНГ-ВНТ після змішування в розплаві та РКБКЕ.

Для композитів при різних концентраціях ВНТ спостерігаються типові стадії пластичної плинності та механічного зміцнення. Модуль Юнга та границя плинності підвищуються з ростом концентрації ВНТ. Збільшення модуля Юнга пов'язане з включеннями ВНТ і перенесенням навантаження з ланцюгів полімерів на нанотрубки. Зростання границі плинності пов'язано з ланцюгами молекул ЛПЕНГ, що прикріплюються до поверхні нанотрубок, посилюючи взаємодію та переносячи навантаження від ЛПЕНГ до ВНТ. Ці ж процеси відповідають за збільшення ударної міцності композитів. Подовження при розриві зменшується зі збільшенням концентрації ВНТ, оскільки утворення великих агломератів ВНТ обмежує здатність до деформації полімерних ланцюгів, які знаходяться між ними. Тим не менше, краща дисперсія ВНТ в ході РКБКЕ послаблює цей обмежувальний ефект. Композити ЛПЕНГ-ВНТ після РКБКЕ показують

вищий модуль Юнга, границю плинності, ударну міцність та подовження при розриві, ніж композити, отримані змішуванням в розплаві. Це також пов'язано з утворенням більш однорідної сітки ВНТ, яка характеризується більш високою дисперсією частинок ВНТ.

ТАБЛИЦЯ 4.20.

Механічні властивості композитів ЛПЕНГ-ВНТ

Матеріал	ε	E , МПа	σ_n , МПа	ε_p , %	α , кДж/м ²
ЛПЕНГ	0	192	12,2	220	30
	8,5	287	16,6	190	48
ЛПЕНГ - 5мас.%ВНТ	0	247	14,3	85	60
	4,4	294	17,3	142	98
	8,5	332	18,2	150	123
ЛПЕНГ - 10мас.%ВНТ	0	270	14,6	56	74
	4,4	330	18,0	132	116
	8,5	397	19,4	1405	137

Значне збільшення подовження при розриві та ударної міцності з ростом величини накопиченої деформації, свідчить про те, що формування орієнтованої структури сприяє посиленню механічних характеристик. Зареєстрована структурна трансформація під впливом високого тиску і знакозмінної деформації є основною причиною відшарування агломератів

ВНТ. Цей факт відрізняє РКБКЕ від традиційного застосування ультразвуку. В останньому випадку покращена дисперсія ВНТ не завжди обумовляю покращення механічних властивостей [280]. Хоча електропровідність композицій, оброблених ультразвуком, зростає, механічні властивості стають гіршими з ростом ступеня дисперсії нанонаповнювача. Основною причиною відшарування стає кавітація, яка впливає на міцність.

Таким чином, РКБКЕ забезпечує механічне посилення випробовуваних композитів. Збільшені модуль Юнга, границя міцності, подовження при розриві, ударна міцність пов'язані з кращою дисперсією нанонаповнювача, молекулярною орієнтацією полімерної матриці та підвищеним ступенем кристалічності. Ступінь посилення визначається концентрацією ВНТ і значенням накопиченої деформації.

Композити лінійний поліетилен низької густини – базальтові волокна.

Добре відомо, що сильний зміцнюючий ефект, обумовлений введенням в полімерну матрицю волокон можна отримати, якщо міжфазна взаємодія між полімерною матрицею та волокнами досить сильна. Сильна міжфазна взаємодія дозволяє ефективно переносити напруження з полімерної матриці на жорсткі наповнювальні волокна. Цей процес можна полегшити утворенням сітки хімічних та/або фізичних вузлів між полімерною матрицею та наповнювачами і збільшенням питомої площі їхнього контакту.

Механічні властивості (середні значення) композитів ЛПЕНГ/БВ до і після твердофазної екструзії приведені в табл. 4.21. Видно, що додавання БВ в полімерну матрицю визначає приріст модуля Юнга E і ударної міцності α . З іншого боку, знижується границя плинності σ_n і деформація

при границі плинності ε_n . Поведінка σ_n і ε_n є типовою для ряду полімерних систем [281-283]. Це пов'язано з слабкою адгезією між полярними базальтовими волокнами та неполярною ЛПЕНГ матрицею. Відсутність міжфазних зв'язків робить неможливим ефективне перенесення навантаження від матриці до БВ. Наявність БВ призводить до зменшення навантаження матриці та відповідно зменшення ймовірності її перенавантаження.

Збільшення E і α пов'язано з наявністю більш жорстких БВ, а також тим, що волокна наповнювача розсіюють енергію, коли вони витягуються з матриці. Екструзія сприяє збільшенню як E , α , так і σ_n , ε_n . Приріст E і α у екструдованому ЛПЕНГ нижче, ніж у екструдованому композиті ЛПЕНГ/БВ. Цей факт вказує на внесок БФ у зміцнюючий ефект.

ТАБЛИЦЯ 4.21

Механічні властивості ЛПЕНГ та композитів ЛПЕНГ/БВ

Матеріал	E , МПа	σ_n , МПа	ε_n , %	ΔH	α , кДж/м ²
ЛПЕНГ	190	12,5	34	0,03	32
ЛПЕНГ/БВ	228	10,0	21	0,02	50
Екструдований ЛПЕНГ	291	15,0	35	0,03	46
Екструдований ЛПЕНГ/БВ	370	16,4	42	0,03	98

Таким чином, дослідження показують, що можна виготовити новий

тип гібридних композитів на основі волоконного наповнювача, в яких частина армуючих волокон утворюється безпосередньо з полімерної матриці у процесі твердофазної екструзії. Полімерні волокна добре пов'язані з полімерною матрицею. Цей факт відрізняє їх від неполімерних органічних та неорганічних волокон, які, як правило, характеризуються слабкою адгезією і, як наслідок, слабким зміцнюючим ефектом. Контроль орієнтації полімерних волокон і наповнювальних волокон (зокрема, створення двовісної орієнтації) дозволяє формувати ефективну сітку фізичних вузлів та вирішувати проблему слабкої адгезії між наповнювачами і полімерною матрицею. Гібридні композити, засновані на волокнистих наповнювачах, здатні мати багато різних технічних застосувань. Простота виготовлення, можлива заміна частини готових неполімерних органічних та неорганічних волокон утвореними *in situ* полімерними волокнами може відігравати дуже важливу роль у досягненні балансу продуктивність/вартість.

Композити поліпропілен – органомодифікований монтморілоніт.

Відповідно до мікромеханічних положень [201,284], збільшення характеристичного співвідношення α і зменшення ступеня орієнтації пластин наповнювача S повинно супроводжуватися збільшенням модуля пружності та міцності композитів. У той же час визначальним фактором вищевказаних характеристик є характеристичне співвідношення.

Табл. 4.22 демонструє результати вимірювань мікротвердості та механічних випробувань на розтягування. Видно, що мікротвердість і міцність композитів збільшуються після обробки РКБКЕ, а модуль пружності трохи зменшується. Підвищення міцності на розрив корелює з

Структурні, фізичні та механічні характеристики композитів ПШ-ОММТ

Обробка	α	S_y град	D_H	ΔH	H^\perp	σ_y	E_c/E_m E_{acc}/E_c	$\varepsilon_p, \%$	$K^{ШКРР}$	$K^{ДСК}$	T_{onset}	T_{max}
Смішування в розплаві	90	36	2,17	0,07	65	12,4	1,30	3	0,48	0,42	397	439
РКБКЕ	150	51	0,53	0,03	90	16,8	0,92	7	0,52	0,42	418	442

показником характеристичного співвідношення α . Під час обробки РКБКЕ, це має місце за рахунок зменшення товщини шару часток із збереженням довжини частинок ОММТ. Зниження модуля еластичності може бути пов'язане як з підвищеним ступенем орієнтації частинок ОММТ, так і з ослабленим "полегшувальним ефектом" наночастинок. Останній факт підтверджується характером зміни відношення модулів пружності вихідного ПП (E_m) і ПП-ОММТ до і після РКБКЕ, E_c та E_{ec} , відповідно (табл. 4.22). Видно, що відносний модуль пружності $E_c/E_m > 1$, в той же час $E_{ec}/E_c < 1$. Крім того, з табл. 4.21 очевидно, що РКБКЕ також зменшує значення дисперсії мікротвердості ΔH в поперечному перерізі екструдата в порівнянні з вихідним композитом, внаслідок більш рівномірного розподілу нанонаповнювачів в полімерній матриці.

Підвищення пластичності (деформації при розриві ε_p) композитів ПП-ОММТ після РКБКЕ (табл. 4.22), ймовірно, визначається збільшенням ступеня орієнтації частинок ОММТ та формування двовісно орієнтованої структури, що забезпечує збереження пластичності полімерної матриці після обробки РКБКЕ.

Як показано в розділі 3, причина полягає в тому, що в екструдатах аморфно-кристалічних полімерів утворюється сітка переплетених фібрил. Така двовісно орієнтована структура пригнічує еволюцію основної тріщини і забезпечує послідовність залучення двох груп орієнтованих макромолекул у процес пластичної течії. У випадку з композитами ПП-ОММТ, припущення про двовісну орієнтацію фібрил підтверджується низькою анізотропією мікротвердості (табл. 4.22) та результатами дилатометрії.

На рис 4.4, температурні залежності відносного подовження $\Delta/l_0(T)$, де l_0 – це початкова довжина зразка, l - поточна довжина зразка під час

нагрівання, T – це температура зразків ПП - ОММТ, вирізаних у повздовжньому та поперечному напрямках до осі екструдату.

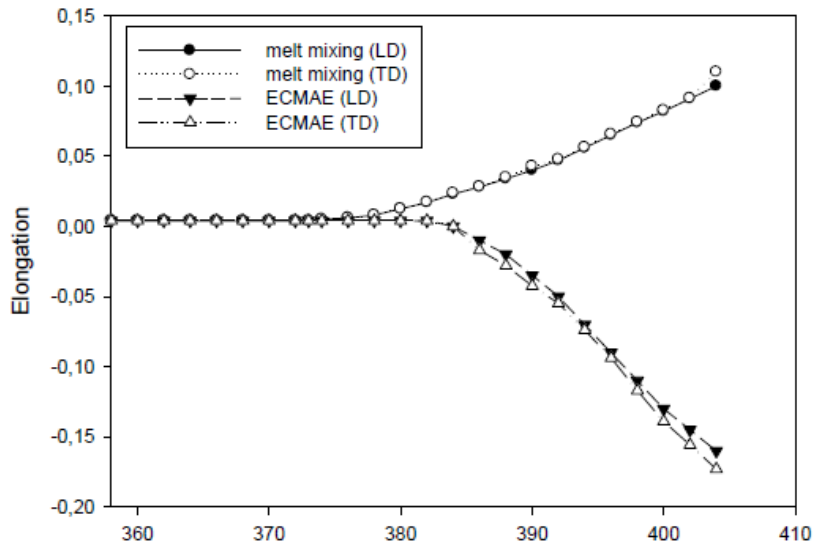


Рис. 4.4. Температурні залежності відносного подовження композиту ПП-ОММТ. LD - повздовжній, TD - поперечний перетин.

Всупереч поведінці $\Delta l/l_0(T)$ вихідного зразка (довжина збільшується внаслідок теплового розширення при зростанні температури), випробування зразків композиту, що піддавався РКБКЕ, характеризувалося зменшенням $\Delta l/l_0$ в межах всього випробувального діапазону температур. У той же час, $\Delta l/l_0(T)$ зразків, вирізаних вздовж та поперек напрямку продольної осі екструдату практично збігаються.

Причиною може бути утворення сітки подовжених полімерних ланцюгів в екструдаті. Ланцюги розподілені рівномірно в двох перпендикулярних напрямках, та мають порівняний ступінь молекулярної орієнтації. Слід зазначити, що в порівнянні з вихідним композитом у випадку композита, обробленого РКБКЕ, спостерігається збільшення (від 374К до 383К) верхньої границі температурного діапазона, де $\Delta l/l_0$ є

постійною.

Формування орієнтаційного порядку в полімерній матриці також відповідає за збільшення мікротвердості і міцності при розтягуванні. Однак, різні зміни відносного модуля еластичності композитів до та після РКБКЕ (табл. 4.22) свідчать про те, що орієнтація перехідних шарів призводить до їх часткового розм'якшення та/або механічного руйнування.

В роботі [285] виявлено три основних типи залежностей E від ступіня наповнення φ : ідеальний зв'язок між матрицею та наповнювачем (випадок I), відсутність адгезії та наявність сили тертя між матрицею та частинками наповнювача (випадок II), відсутністю адгезії та сили тертя (випадок III). Ці залежності подаються у формі співвідношення модуля композиту E_c і полімерної матриці E_m , як функції φ . У першому випадку спостерігається значне зростання E_c/E_m зі зростанням φ . У другому випадку існує невелике збільшення E_c/E_m , а в третьому - зменшення E_c/E_m . Зменшення E , викликане вищезгаданими факторами переважає над збільшенням E , досягнутим орієнтацією полімерної матриці макромолекули. Це припущення підтверджується зменшенням E після РКБКЕ внаслідок зменшення міцності адгезії полімер-наповнювач, як зазначено вище.

4.3.2. Теплофізичні властивості

У випадку аморфно-кристалічних полімерів формування молекулярно-орієнтаційного порядку також може впливати на морфологічні особливості полімерної матриці, такі як товщина кристалів та ступінь кристалічності [286]. Ступінь кристалічності K недеформованої полімерної матриці залишається незмінною при додаванні xGnP (табл. 4.23). Цей результат узгоджується з раніше зареєстрованими та

підтверджує, що, хоча хGnP можуть діяти як зародкові агенти кристалізації полімеру [287], ступінь кристалічності не змінюється при додаванні хGnP.

ТАБЛИЦЯ 4.23

Структурні та термічні характеристики ПЕВГ, ПП та відповідних композитів

Зразок	K	T_{onset}	T_{max}	ΔT
		K		
ПЕВГ	54/65	393,0/-	405,8/-	10/-
ПЕВГ–10мас.%GnP(5)	54/59	393,0/396,4	405,6/410,2	10/8
ПЕВГ–20мас.%GnP(5)	54/61	393,4/396,5	406,4/410,6	10/7
ПЕВГ–10мас.%GnP(10)	54/59	393,2/396,7	405,6/411,2	10/8
ПЕВГ–20мас.%GnP(10)	54/62	393,6/397,1	406,4/411,4	10/8
ПП	46/56	404,3/-	437,4/-	13/-
ПП–10мас.%GnP(5)	46/50	404,2/408,0	436,3/439,5	13/9
ПП–20мас.%GnP(5)	46/52	404,3/408,4	437,4/439,7	13/8
ПП–10мас.%GnP(10)	46/50	405,6/409,5	436,5/442,2	13/9
ПП–20мас.%GnP(10)	46/52	406,3/409,4	437,3/444,4	12/9

змішування в розплаві/РКБКЕ

Дані також показують, що інтерфейсні шари xGnP-ПЕВГ або xGnP-ПП не впливають на процес плавлення. Подібна поведінка також спостерігалась в інших композитах термопластик/нанопоповнювач [288,289], що пояснювалося слабкою взаємодією матриця/наповнювач та агломерацією нанопоповнювача. Також немає зміни температури плавлення при додаванні нанопоповнювача, що також пов'язано зі слабкою взаємодією матриця/наповнювач та агломерацією нанопоповнювача.

РКБКЕ призводить до збільшення K , що супроводжується зсувом піку плавлення до вищих температур та зменшенням напівширини (табл. 4.23). Збільшення K може бути пов'язано з кристалізацією, індукованою деформацією [286]. Підвищення температури початку T_{onset} , температури піку плавлення T_{max} , положення правого плеча піку плавлення при підвищених температурах, зменшення півширини піку плавлення ΔT є свідченнями утворення більших і більш досконалих кристалів і зменшення дисперсії товщини кристалітів. Спостережувані ефекти можуть бути пов'язані з руйнуванням тонких кристалітів і наступною кристалізацією та виштовхуванням дефектів у межкристалітний простір.

З наведеної дискусії можливо запропонувати наступний механізм деформування та еволюції структури кристалів під час РКБКЕ (рис. 4.5).

Вихідна кристалічна структура полімерної матриці являє собою набір ізотропних ламелей. Під дією деформації зсуву утворюються пластинчасті блоки з наступним розгорненням ланцюгів і орієнтацією частково замкнених ланцюгів і звільнених ланцюгів.

Зі збільшенням накопиченої деформації також збільшується кількість і ступінь орієнтації фібрилярних кристалітів. Дві групи орієнтованих полімерних кристалів утворюють так звані α та β кристаліти. Останній факт полягає в тому, що РКБКЕ визначає формування двовісної орієнтації,

а не однією.

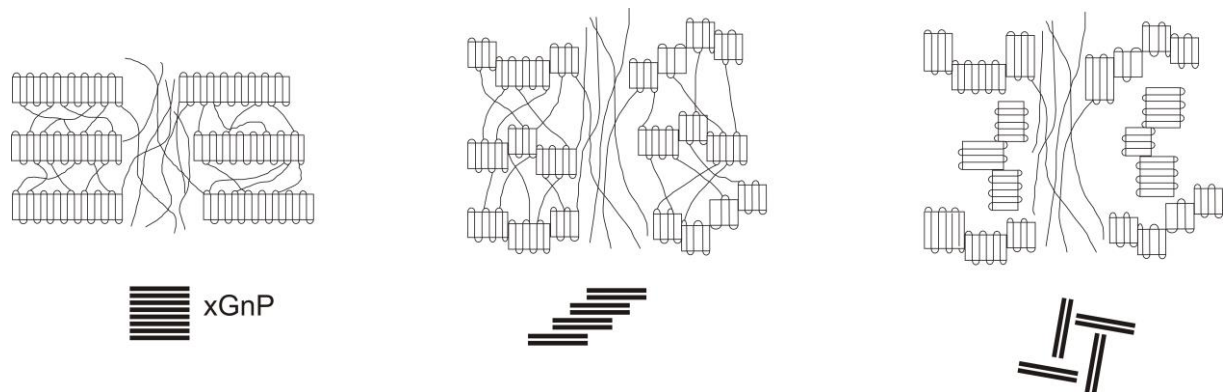


РИС.2.5. Скetch механізму деформації під час РКБКЕ для композитів на основі GnP.

Загалом, крива плавлення таких екструдованих полімерів показує піки подвійного плавлення, які вказують на два існуючих типи структури кристала з різним ступенем досконалості та термостійкістю. Низькотемпературний пік, близький до піку плавлення недеформованого полімеру і пов'язаний з утвореними пластинчастими блоками. Однак, високотемпературний пік - це орієнтовані кристали з фібрилярною структурою. Тому, ймовірно, що ці два типи кристалічних структур існують і у випадку нанокомпозитів на основі GnP, які піддаються РКБКЕ, і вони обумовлюють появу двох піків. Наявність нанонаповнювача призводить до утворення більш дефектних та менш орієнтованих фібрилярних кристалів, що приносять перегрівний ефект у плавлення блоків ламелей. Збільшення концентрації наповнювача сприяє зростанню кількості орієнтованих кристалів (за даними рентгеноструктурного аналізу). Цей факт може бути пов'язаний з швидкою орієнтацією більш дефектних кристалів у порівнянні з більш досконаліми кристалами при тому самому значенні накопиченої пластичної деформації. У свою чергу,

більш швидка орієнтація призводить до більш швидкої кристалізації, індукованої деформацією, що підтверджується результатами вимірів ступеня кристалічності орієнтованих композитів.

У роботі [290] в процесі РККЕ нанокompозитів на основі глини продемонстровано, що кут орієнтації полімерного ланцюга завжди трохи менший, ніж кут орієнтації шарів глини, а орієнтація глинистих шарів індукує орієнтацію ланцюга. Як повідомлялося в [290], цей факт можна пояснити існуванням декількох тисяч глинистих шарів (близько 1 нм і довжиною близько 50 - 500 нм) усередині сферолітів. У процесі деформації та перестановки орієнтація кристалічних ламелей відстає від макромолекулярних ланцюгів, яка майже орієнтована вздовж напрямку глинистих шарів. Аналогічна ситуація спостерігається у випадку композитів на основі GnP: кути переважної орієнтації в кристалах GnP перевищують показники полімерних кристалів (розділ 3). Проте цей механізм деформації дійсний у нанокompозитах, коли нанопоповнювач розподіляється по полімерній матриці абсолютно рівномірно, а дисперсія мінімізує розмір неармованих полімерних доменів [291].

На початку деформації наявність великих агрегатів GnP та їх слабкі зв'язки з молекулярними ланцюгами визначають ковзання шарів GnP та орієнтацію полімерної матриці, яка не пов'язана з кристалами GnP. У той же час може бути здійснено механізм орієнтації кристалів GnP, викликаний полімерним ланцюгом. По мірі диспергування та поліпшення контакту між поверхнею GnP та полімерною матрицею, шари GnP можуть відігравати активну роль у індукції орієнтації молекулярних ланцюгів та кристалів (ковзання кристалів GnP призводить до розтягування молекулярних ланцюгів та орієнтації кристалічних ламелей), тобто активації механізму орієнтації ланцюга, викликаного GnP. Можна припустити, що у випадку матриці ПЕ ці процеси є більш ефективними,

тому що реєструється менша різниця в характері розподілу орієнтації в GnP та полімерних кристалах.

Таким чином, встановлено, що здійснення процесу зсуву в твердому стані під тиском є сприятливим стосовно структурних перетворень, що обумовлюють ефект армування в полімерних нанокомпозитах. Механічне підсилення визначається істотною модифікацією морфології нанонаповнювача та структурними перетвореннями полімерної матриці (молекулярна орієнтація, збільшення ступеня кристалічності, утворення більш досконалих орієнтованих кристалів). У випадку поліолефін/GnP-композитів спостерігається руйнування великих агломератів нанонаповнювачів, що супроводжується утворенням шарів, складених кількома окремими пластинами. Збільшення питомої площі контакту між нанонаповнювачем та полімерною матрицею забезпечує більш міцну міжфазну взаємодію та активацію орієнтації ланцюга, індукованої орієнтацією нанонаповнювача. Найвищий ефект досягається при використанні полімерної матриці, яка характеризується кращою здатністю до молекулярної витяжки та наповнювачем з найвищим характеристичним співвідношенням. У випробуваних системах процес РКБКЕ дозволяє значно збільшити пластичність нанокомпозитів при помірному збільшенні жорсткості та міцності, реалізувати інварний ефект та підвищити термічну стійкість.

Композити лінійний поліетилен низької густини – вуглецеві нанотрубки.

У випадку РКБКЕ екструдованих композитів ЛПЕНГ-ВНТ, міцність та модуль Юнга залежать не тільки від вмісту ВНТ, молекулярної орієнтації, але також і від підвищеного ступеня кристалічності (табл. 4.24).

ДСК характеристики композитів ЛПЕНГ-ВНТ

Матеріал	ε	$K, \%$	$T_{пл}, K$
ЛПЕНГ	0	60	400,1
	8,5	72	407,0
ЛПЕНГ-5 мас.% ВНТ	0	55	400,5
	4,4	60	401,9
	8,5	70	405,0
ЛПЕНГ-10 мас.% ВНТ	0	48	396,1
	4,4	55	398,0
	8,5	65	402,2

Приріст ступеня кристалічності композицій, модифікованих РКБКЕ, вищий, ніж в вихідному полімері. По мірі збільшення величини накопиченої пластичної деформації температура початку плавлення та температура плавлення досягають більших значень (табл. 4.24, рис. 4.6), що свідчить про велику кількість досконалих кристалів. Результати знаходяться у відповідності до даних, отриманих в розділі 3, які продемонстрували що РКБКЕ обумовлює процеси кристалізації індукованої деформацією та утворення більш досконалих орієнтованих кристалів.

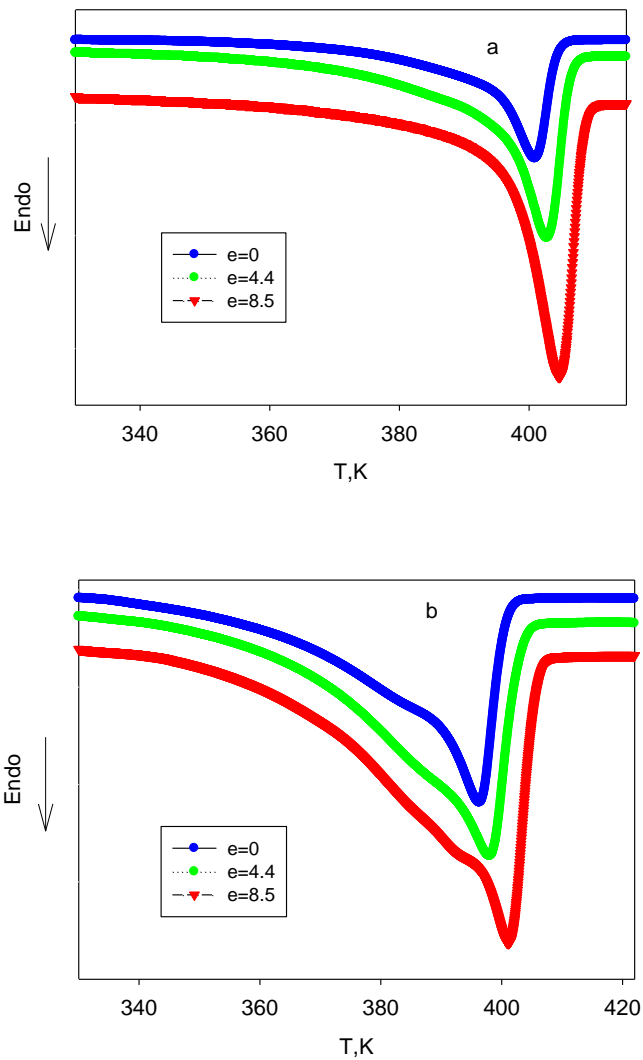


РИС.4.6. ДСК криві композитів ЛПЕНГ-ВНТ. *a* – 5 мас.%, *b* – 10 мас.% ВНТ.

Композити лінійний поліетилен низької густини – базальтові волокна.

Формування фібрилярної структури в ЛПЕНГ супроводжується збільшенням ступеня кристалічності і утворення більш досконалих і більших кристалів (рис. 4.7, табл. 4.25).

**Структурні та термічні характеристики ЛПЕНГ та композиту
ЛПЕНГ/БВ**

Матеріал	K	T_{onset} , К	$T_{1\ max}$, К	$T_{2\ max}$, К
ЛПЕНГ	60,5	364,0	400,1	-
ЛПЕНГ/БВ	62,7	366,1	401,6	-
Екструдований ЛПЕНГ	72,3	372,1	401,5	407,6
Екструдований ЛПЕНГ/БВ	70,0	368,5	401,8	407,1

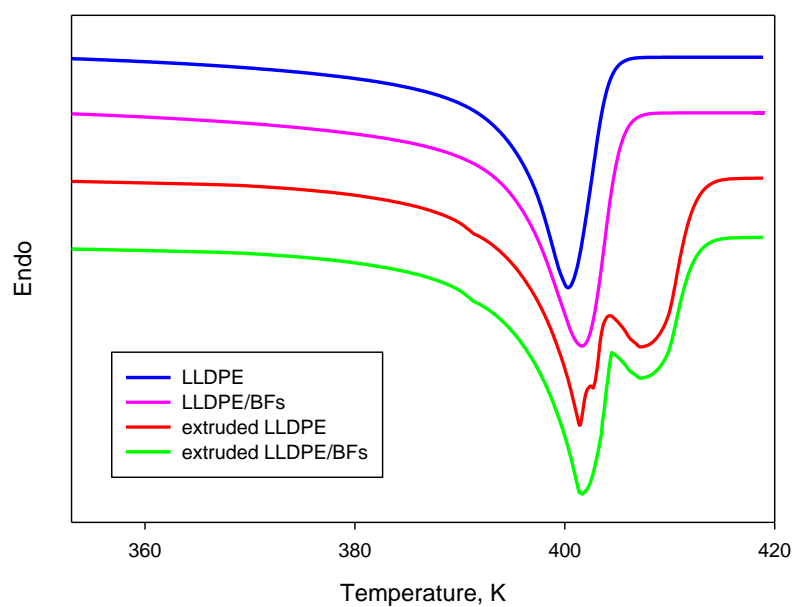


РИС. 4.7. Криві ДСК ЛПЕНГ та композитів ЛПЕНГ/БВ.

Видно, що початкова температура плавлення, температура

плавлення, ступінь кристалічності самоармованного ЛПЕНГ збільшені. Як згадувалося, приріст ступеня кристалічності може бути пов'язаний з кристалізацією, індукованою деформацією.

Підвищення температури початку плавлення і температури максимуму піку плавлення, а також зменшення половини ширини піку плавлення пов'язані з утворенням більших і більш досконалих кристалітів, що супроводжуються зменшенням дисперсії товщини кристалітів. Проте основною специфічною особливістю кривої плавлення ЛПЕНГ, підданих РКБКЕ, є наявність піків подвійного плавлення, пов'язаних з утворенням двох типів кристалічних структур, що характеризуються різним ступенем досконалості та термічної стійкості [286]. Низькотемпературний пік близький до піку плавлення неекструдованого ЛПЕНГ і пов'язаний з кристалами недеформованої матриці ЛПЕНГ. Однак, високотемпературний пік - це орієнтовані кристали у волокнах ЛПЕНГ. Хоча наявність БВ послаблює ефект кристалізації, обумовлений деформацією, він залишається досить яскраво вираженим.

Оскільки праве плече високотемпературного піка плавлення екструдованого ПЕНГ зміщується у бік вищих температур у порівнянні з екструдованим композитом ЛПЕНГ/БВ, можна припустити, що наявність БВ призводить до утворення більш дефектних та менш орієнтованих фібрилярних кристалів ЛПЕНГ.

Дані ДСК корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.8), згідно з яким загальна частка фібрилярних кристалів ЛПЕНГ (тобто переважно орієнтованих в двох напрямках: паралельно і нормально до осі екструдату) становить 52 % та 46 % у випадку екструдованого ЛПЕНГ та екструдованого композита ЛПЕНГ/БВ, відповідно.

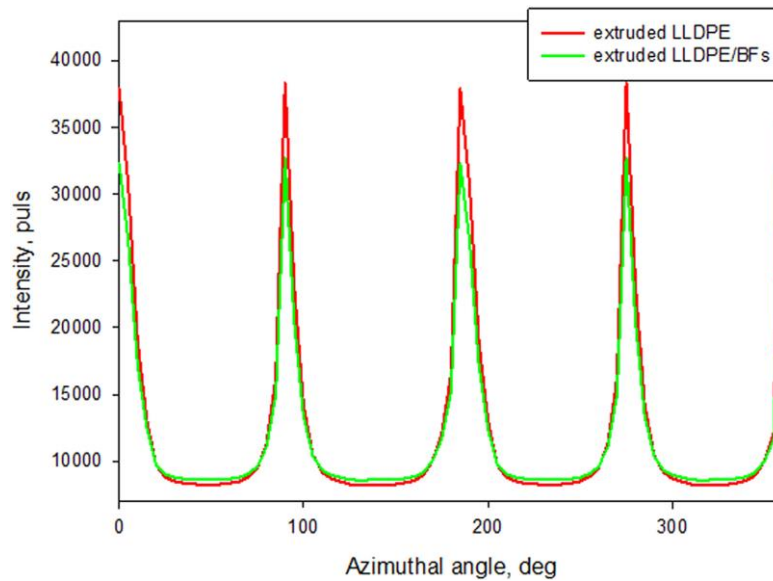


РИС 4.8. Профілі інтенсивності азимуту (200) ЛПЕНГ.

Композити поліпропілен – органомодифікований монтморілоніт.

Відомо, що крім орієнтації ламелей на характеристики полімерної матриці також може впливати товщина кристалічних ламелей та ступінь кристалічності. Виконані випробування ШКРР та ДСК (рис. 4.9) показали, що ступінь кристалічності і температура плавлення T_{max} слабо змінюється в композитах після РКБКЕ, але температура початку плавлення T_{onset} істотно збільшується, а ширина піку плавлення зменшується (табл. 4.4).

Можна припустити, що більш високі значення T_{onset} пов'язані з більшою долею крупних кристалітів та/або ступеня їх досконалості у екструдатах у порівнянні з вихідним композитом в результаті руйнування найтонших кристалів та/або деформації, викликані кристалізацією. Знижена ширина піку свідчить про нижчу дисперсію товщин кристалітів.

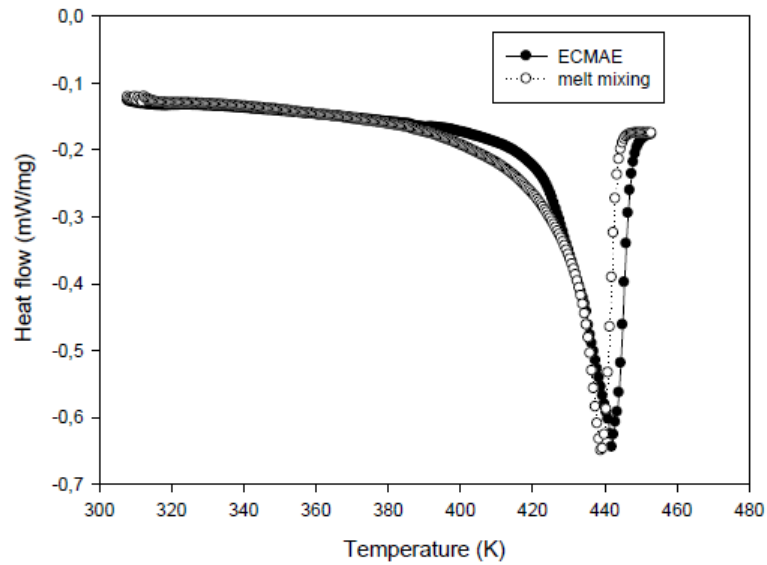


РИС.4.9. ДСК криві композитів ПП-ОММТ.

4.3.3. Електричні властивості

Дисперсійний стан ВНТ в полімерних матрицях дозволив очікувати, що композити, оброблені РКБКЕ, будуть характеризуватися вищими електричними властивостями порівняно з нанокompозитами, отриманими змішуванням в розплаві. Електричний опір в поперечному та в повздовжньому перетинах композитів зменшується зі збільшенням вмісту ВНТ для композитів, одержаних як змішуванням в розплаві, так і РКБКЕ (табл. 4.26).

Це узгоджується з загальним правилом, яке спостерігалось в поліетиленових композитних матеріалах, підданих зміцненню ВНТ [292]. В той же час, результати демонструють суттєвий вплив методу обробки на електричний опір композитів. Композити, модифіковані РКБКЕ, демонструють нижчий електричний опір порівняно з композитами, що утворюються при змішуванні в розплаві. Причиною може бути те, що накопичення пластичної деформації полегшує генерацію та збільшує

кількість шляхів для протікання струму, отже, знижується опір, тобто просторова сітка сформована ВНТ, є набагато щільніша в разі РКБКЕ, ніж та, яка утворюється при змішуванні в розплаві. Електричний опір зменшується далі, коли збільшується накопичена деформація.

ТАБЛИЦЯ 4.26

Електричний опір у композитах ЛПЕНГ-ВНТ

Матеріал	ε	ρ , Ohm*cm, поперечний	ρ , Ohm*cm, повздовжній
ЛПЕНГ	0	$2,0 \times 10^{15}$	$2,1 \times 10^{15}$
ЛПЕНГ -5мас.%ВНТ	0	$1,0 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$
	4,4	$1,3 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$
	8,5	$0,8 \times 10^7 / 0,9 \times 10^7^*$	$0,7 \times 10^7 / 0,9 \times 10^7^*$
ЛПЕНГ -10мас.%ВНТ	0	$1,2 \times 10^7$	$0,9 \times 10^7$
	4,4	$0,6 \times 10^6$	$0,5 \times 10^6$
	8,5	$1,7 \times 10^5 / 0,9 \times 10^6^*$	$1,5 \times 10^5 / 0,9 \times 10^6^*$

* - відхилення на 45° проти годинникової стрілки від відповідного напрямку

Цей результат відповідає результатам морфології, описаним вище. РКБКЕ допомагає поліпшити дисперсію ВНТ у композитах, що призводить

до зниження електричного опору оброблених зразків. Композити, що містять 10 мас. % ВНТ, демонструють слабший ефект накопиченої деформації на електричний опір екструдатів порівняно з тими, що містять 5 мас. % ВНТ (табл. 4.26). Можлива причина цього явища полягає в тому, що композити вже досягли порога електричної перколяції, тому покращення дисперсії істотно не впливає на електричний опір зразків.

Електричний контактний опір двох ВНТ дуже високий [293]. Тому, зменшене число контактів сприяє зниженню контактної стійкості ВНТ та високій електропровідності. Можна припустити, що розрив агломератів з ВНТ, викликаний РКБКЕ, і утворення довгих ланцюгів з ВНТ, складених вирівняними частками ВНТ, повинно призвести до зменшення кількості контактів між ВНТ у композитах. Іншими словами, в результаті РКБКЕ може бути сформована струмопровідна сітка зі зниженим контактним опором. Це доведено мікроструктурами композитів, як показано в розділі 3.

Відомо, що ВНТ можна вирівнювати навколо фібрил, а струмопровідна сітка може бути сформована як в фібрилярній, так і в міжфібрилярних зонах, що приводить до їх вищої електропровідності [294]. Якщо більшість ВНТ локалізовані в міжфібрилярних зонах між двома сусідніми фібрилами, утворення струмопровідної сітки в напрямку, нормальному до орієнтації фібрил, утруднено. Результатом є низька електропровідність. Завдяки застосованому маршруту D + C, фібрили орієнтовані вздовж і поперек осі, тому спостережувана невелика різниця в електричних опорах, виміряних в поперечному та повздовжньому перетинах, не дозволяє встановити характер просторових положень ВНТ. Для вирішення проблеми ми вимірювали електричний опір зразків, що були вирізані під кутом ± 45 градусів до осі екструдату (напрямок не співпадає з орієнтацією фібрил). Зареєстрований електричний опір

незначно відрізняється від вимірюваних в поперечному та повздовжньому перетинах (табл. 4.26). Таким чином, можна припустити, що у випадку РКБКЕ, 3D-струмопровідна сітка, сформована як в фібрилярній, так і в міжфібрилярних зонах, призводить до підвищеної електропровідності незалежно від напрямку вимірювання. Отже, у випробуваних композитах анізотропія електропровідності відсутня.

Переміщення ВНТ до міжфібрилярної зони може бути пов'язано з реалізацією ефекту виключення об'єму. Відомо, що завдяки жорсткості кристалічної фази ВНТ можуть бути переміщені в аморфну фазу полімерної матриці під час кристалізації [295]. У випадку РКБКЕ ефект виключення об'єму може бути обумовлений дією кристалізації, викликаною деформацією, що також може посилити формування струмопровідної сітки. Як показано в табл. 4.24, РКБКЕ забезпечує вищий ступінь кристалічності композитів.

Добре також відомо, що існують три основних механізми перенесення електронів через полімери, наповнені струмопровідними наповнювачами: металева, стрибкова та квантово тунельна провідність [296]. Металева провідність пов'язана з вільним рухом електронів. Це трапляється, коли ВНТ перебувають у безпосередньому контакті один з одним, утворюючи перколяційну мережу в усьому зразку. Стрибкова (hopping) провідність визначається, як незначний рух електронів в ізоляційному матеріалі внаслідок теплових коливань. Це явище описує, як ізоляційний матеріал може проводити електрику у достатньо великому електричному полі. Квантове тунелювання дозволяє здійснювати переміщення електронів між металевими остовами (наприклад, ВНТ), розділеними та оточеними тонкими ізоляційними полімерами, без будь-яких зовнішніх стимулів.

Для визначення домінуючого механізму провідності у випадку

композитів, отриманих змішуванням в розплаві та РКБКЕ, а також для отримання інформації про морфологію сітки ВНТ, оцінювалась струмопровідна характеристика нанокомпозитів (рис. 4.10). Лінійне співвідношення напруга-струм відповідає омичним матеріалам, в яких опір постійний. У випадку нанокомпозитів ЛПЕНГ-ВНТ, у двох специфічних станах може виявлятися така лінійна поведінка струм-напруга: коли ВНТ далеко ізольовані полімерною матрицею і немає струмопровідної сітки та коли в полімері утворюється струмопровідна 3D сітка з ВНТ. Оскільки вибрана концентрація ВНТ забезпечила формування перколяційної сітки, лінійні характеристики струм-напруга для композитів, модифікованих РКБКЕ, показують переважний металевий механізм провідності.

У розплавленому екструдованому ЛПЕНГ-ВНТ, властивість нелінійної залежності сили струму від напруги є характеристикою зразків нанокомпозитів з квантово тунельною провідністю. За даними ТЕМ, ВНТ відокремлені один від одного на відстані, що перешкоджає квантовому тунелюванню ($> 1,8$ нм [296]). Відповідно, невелика зміна опору, що спостерігається, може бути пов'язана зі стрибком електронів через ізоляційну полімерну матрицю. Таким чином, можна припустити, що в композитах, отриманих з розплаву, ланцюги ЛПЕНГ можуть бути обмотані навколо ВНТ, що, у свою чергу, запобігло наближенню частинок ВНТ одна до одної. Проте, збільшуючи концентрацію ВНТ від 5 до 10 мас. %, зміна опору стає менш залежною від зміни напруги внаслідок більш посиленої струмопровідної сітки. Це вказує на зростаючий внесок металевого механізму провідності в загальну провідність внаслідок виникнення 3D сітки з ВНТ.

Дослідження ТЕМ показують, що відстань між агломератами сусідніх ВНТ в оброблених РКБКЕ композитах є набагато меншою, ніж в тих, що виробляються в процесі розплавлення. Немає суцільних

ізоляційних стінок між сусідніми ВНТ, тому механізм тунелювання реалізується легше.

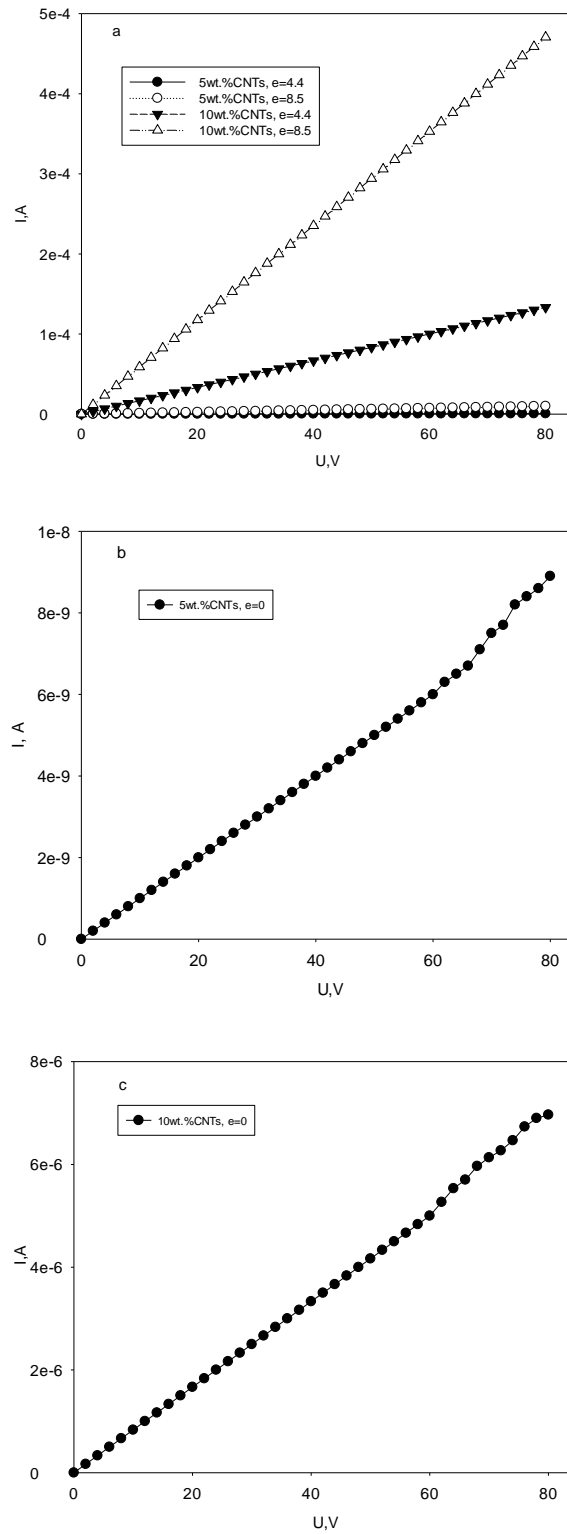


РИС.4.10. Вольт-амперні характеристики композиту ЛПЕНГ-ВНТ.

Наявність орієнтованих полімерних ланцюгів навколо ВНТ має меншу вірогідність, що сприяє підвищенню електропровідності композитів.

Електропровідність сітки ВНТ залежить від якості нанотрубки (сформованої кристалографічної структури). Більш дефектні кристалографічні структури можуть призвести до низької електропровідності ВНТ, що, в свою чергу, призведе до переривання шляхів провідності електронів. Оскільки пластична деформація може призвести до утворення певної кількості аморфного вуглецю, треба було бути впевненими, чи мав місце цей ефект. Порівняння спектрів комбінаційного розсіювання показано на рис. 4.11.

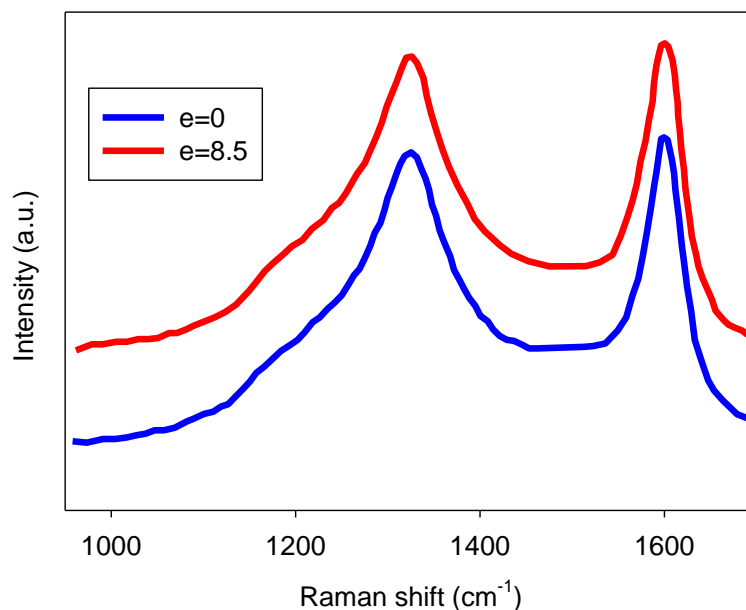


РИС. 4.11. Порівняння Раманівського спектру ВНТ до та після РКБКЕ

Дві характерні вершини, D-смуга і G-смуга добре видні при ~ 1330 cm^{-1} і ~ 1590 cm^{-1} , які пов'язані з аморфними та кристалічними структурами

ВНТ [293], відповідно. Відносна інтенсивність I_G/I_D може, очевидно, відображати швидкість аморфізації ВНТ. Видно, що співвідношення, яке характеризує ВНТ у випадках змішування в розплаві та РКБКЕ, майже збігаються. Таким чином, можна зробити висновок, що РКБКЕ не впливає на кристалографічну структуру ВНТ, а краща провідність визначається лише спеціальною просторовою організацією ВНТ, тобто суперпозицією агрегатів ВНТ, пов'язаних ланцюгами ВНТ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Показано, що реалізація РКБКЕ в разі аморфно-кристалічних полімерів забезпечує унікальне поєднання багаторазово підвищених значень модуля пружності, твердості, міцності (при низькій анізотропії останніх) при збереженні високих пластичних характеристик; зниженими коефіцієнтом тертя, лінійною інтенсивністю зношення і водопоглинанням; коефіцієнтом лінійного термічного розширення - на рівні інварних сплавів; підвищеними густиною і температурою плавлення в порівнянні з вихідними полімерами.

Виявлено характер впливу хімічної будови, молекулярної маси вихідного полімеру, інтенсивності деформації, величини накопиченої пластичної деформації, способу накопичення деформації та маршруту деформації на комплекс фізико - механічних характеристик ПД-модифікованих полімерів. Зокрема, показано, що ефект ММ пов'язаний з конкуренцією процесів зміцнення, обумовлених формуванням орієнтованої структури, і знеміцнення, що викликається руйнуванням макромолекулярних ланцюгів; характер зміни пластичних характеристик (деформації плинності ε_n та деформації при руйнуванні ε_p) визначається маршрутом деформації: у разі маршруту С величини ε_n і ε_p виходять на

постійний рівень, маршрутів E, F, B + C, D + C - ε_n і ε_p збільшуються, наближаючись до значень недеформованих зразків; збільшення накопиченої деформації, що досягається за рахунок збільшення числа зон деформації n , забезпечує найбільш значне підвищення механічних характеристик; інварний ефект досягається тільки для екструдатів, деформованих при досить великих значеннях інтенсивності деформації ($\Delta\Gamma = 0,83$). При малих інтенсивностях деформації ($\Delta\Gamma = 0,35$ та $0,54$). спостерігається екстремальна зміна відносного подовження Δ/l_0 . В цьому випадку з ростом величини накопиченої пластичної деформації відзначається збільшення абсолютного значення Δ/l_0 в точці екстремуму, а його положення зміщується в бік більших температур.

Встановлено, що для аморфних полімерів ПД, що реалізується РКБКЕ, обумовлює можливість одночасного та незалежного від напрямку навантаження підвищення їх пружних, міцнісних, ударних та пластичних характеристик.

Показано, що у композитів на основі аморфно-кристалічних полімерів ПД сприяє формуванню більш високих фізичних і механічних показників у порівнянні з вихідними матеріалами, реалізації інварного ефекту та підвищенню термічної стійкості. Збільшені модуль Юнга, границя міцності, подовження при розриві, ударна міцність пов'язані з кращою дисперсією нанонаповнювача, молекулярною орієнтацією полімерної матриці та підвищеним ступенем кристалічності. Ступінь посилення визначається концентрацією наповнювача і значенням накопиченої деформації. Найбільший приріст механічних характеристик досягається також у випадку полімерної матриці з кращою здатністю до молекулярного витягування та нанонаповнювачем, який має більше характеристичне співвідношення, що забезпечує кращу адсорбційну взаємодію.

На прикладі гібридних полімерних композитів ЛПЕНГ-БВ продемонстровано, що контроль орієнтації полімерних волокон і наповнювальних волокон (зокрема, створення двовісної орієнтації) дозволяє формувати ефективну сітку фізичних вузлів та посилювати адгезію між наповнювачами і полімерною матрицею, які обумовлюють збільшення модуля пружності та міцності композитів.

Встановлено, що введення 5 - 10 мас.% GnP дозволяє додатково знизити значення КЛТР ПД модифікованих поліолефінів на 10 - 15 % та на 8 - 14 К підвищити температуру, яка є верхньою межею температурного діапазону, де величина відносного подовження становить сталі значення.

Показано, що у електропровідних дисперснонаповнених полімерних нанокомпозитів ПД методом РКБКЕ обумовлює поліпшення електропровідності без появи анізотропії. Електричний опір зменшується, коли збільшується накопичена деформація. При цьому, на прикладі ВНТ показано, що РКБКЕ не впливає на кристалографічну структуру нанонаповнювача, а краща провідність визначається лише спеціальною просторовою організацією наповнювача, тобто суперпозицією агрегатів ВНТ, пов'язаних ланцюгами ВНТ.

Реалізація високого тиску і знакозмінної деформації при ПД визначає покращену дисперсію нанонаповнювача, яка обумовлює одночасно покращені і механічні, і електричні властивості. Це відрізняє метод ППД від традиційного методу ультразвуку, коли електропровідність композицій, оброблених ультразвуком, зростає, але механічні властивості стають гіршими з ростом ступеня дисперсії нанонаповнювача, оскільки основною причиною відшарування стає кавітація, яка впливає на міцність.

Композити, модифіковані РКБКЕ, демонструють нижчий електричний опір порівняно з композитами, що утворюються при змішуванні в розплаві.

Причиною є те, що ПД запобігає утворенню великих агломератів наповнювача та погіршенню ступення його дисперсії з ростом концентрації наповнювача, а накопичення пластичної деформації полегшує генерацію та збільшує кількість шляхів для протікання струму, отже, знижується опір, тобто просторова сітка, сформована ВНТ, є набагато щільніша в разі РКБКЕ, ніж та, яка утворюється при змішуванні в розплаві.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ В ПОЛІМЕРАХ ПРИ КОМБІНАЦІЇ ІПД З ІНШИМИ МЕТОДАМИ ОБРОБКИ

Відомо, що істотний вплив на здатність полімерів до деформації надає вихідна морфологія. Наприклад, у випадку аморфно-кристалічних полімерів, до числа основних методів управління ними відносять формування структур, що містять кристали з витягнутими ланцюгами, температурно-баричну обробку, радіаційне, хімічне або фотохімічне зшивання. Альтернативним підходом до підвищення ефективності ІПД є використання її в комбінації з радіаційною обробкою або з FDM процесом, коли з'являється можливість керування напрямком орієнтації вихідних шарів полімеру по відношенню до напрямку екструзії.

5.1. Комбінований вплив РКБКЕ і радіаційного опромінення

Радіаційне опромінення є відомим способом модифікування полімерів і широко використовується для зміни їх структури і властивостей. Застосування опромінення електронним пучком, нейтронами і протонами дозволяє ефективно управляти механічними і термічними характеристиками полімерних матеріалів, здійснювати щеплення мономерів, отримувати мембрани та ін. [297]. У комбінації з іншими зовнішніми впливами на полімери (магнітного поля, пластичної деформації) радіаційне опромінення створює додаткові можливості для структурної модифікації і поліпшення комплексу властивостей.

В останні роки активний інтерес проявляється до методів твердофазної обробки полімерів, заснованих на деформації простим зсувом, зокрема, рівноканальній кутовій екструзії. Найбільш

перспективний варіант її реалізації - рівноканальна багатокутова екструзія (РКБКЕ). За її допомогою у аморфно-кристалічних полімерів можна сформувати унікальне поєднання деформаційно-міцностних характеристик. Тому, цікаво було дослідити вплив опромінення пучком електронів на структуру і властивості зазначених матеріалів, підданих РКБКЕ.

У табл. 5.1 наведені середні значення мікротвердості в поздовжньому H'' і поперечному H^{\perp} перетинах опромінених вихідних і екструдованих полімерів, а також величина анізотропії мікротвердості ΔH [298,299]. Видно, що для ПЕВГ з ростом поглиненої дози, відбувається збільшення H'' і H^{\perp} , а ΔH зменшується, починаючи з дози опромінення, що дорівнює 60 кГр. У разі ПА-6 після опромінення також спостерігається підвищення мікротвердості, хоча і в меншій мірі, ніж у ПЕВГ. У той же час, опромінення зразків ПТФЕ призводить до зниження значень H'' і H^{\perp} , причому більшою мірою у полімеру, обробленого РКБКЕ. Ефект більший у полімері, обробленому РКБКЕ до 60 кГр. При 80 кГр зменшення мікротвердості більше в вихідному ПТФЕ. Однорідний розподіл H за поперечним перерізом опромінених зразків свідчить про повне проникнення електронного пучка в оброблювані матеріали.

Результати вимірювання мікротвердості корелюють з даними механічних випробувань. На рис. 5.1, як приклад, показані залежності ряду деформаційно-міцностних параметрів від дози опромінення для вихідного ПЕВГ і обробленого РКБКЕ. З ростом поглиненої дози спостерігається підвищення E і σ_p , а ε_p знижується. Приріст модуля пружності, міцності і спад пластичних характеристик більш інтенсивно відбувається в разі недеформованих зразків. Аналогічні залежності отримані і для ПА-6. Зокрема, при дозі опромінення 80 кГр модуль пружності збільшується в 1,5 і 1,2 рази, границя міцності в 1,6 і 1,2 рази, а деформація руйнування

ТАБЛИЦЯ 5.1

Вплив опромінення на мікротвердість полімерів

Полімер	Доза опромінення, кГр	H^L , МПа	H^R , МПа	ΔH
ПЕВГ	0	30/194	32/202	0,06/0,04
	10	43/196	46/204	0,07/0,04
	20	51/202	54/210	0,06/0,04
	40	52/209	56/218	0,07/0,04
	60	61/235	64/242	0,05/0,03
	80	66/252	69/257	0,04/0,02
ПА 6	0	80/185	82/195	0,03/0,05
	10	82/187	82/197	0,03/0,05
	20	84/188	84/198	0,03/0,05
	40	85/189	85/199	0,03/0,05
	60	87/205	87/214	0,02/0,04
	80	87/211	87/220	0,02/0,04
ПТФЕ	0	40/125	41/129	0,02/0,03
	10	40/120	41/124	0,02/0,03
	20	40/118	41/122	0,02/0,03
	40	35/95	36/98	0,03/0,03
	60	31/77	32/79	0,03/0,03
	80	27/66	28/68	0,04/0,04

Примітка: Вихідний/РКБКЕ

зменшується зі 148% до 100% і зі 143% до 110%, відповідно для вихідного ПА-6 і підданого РКБКЕ.

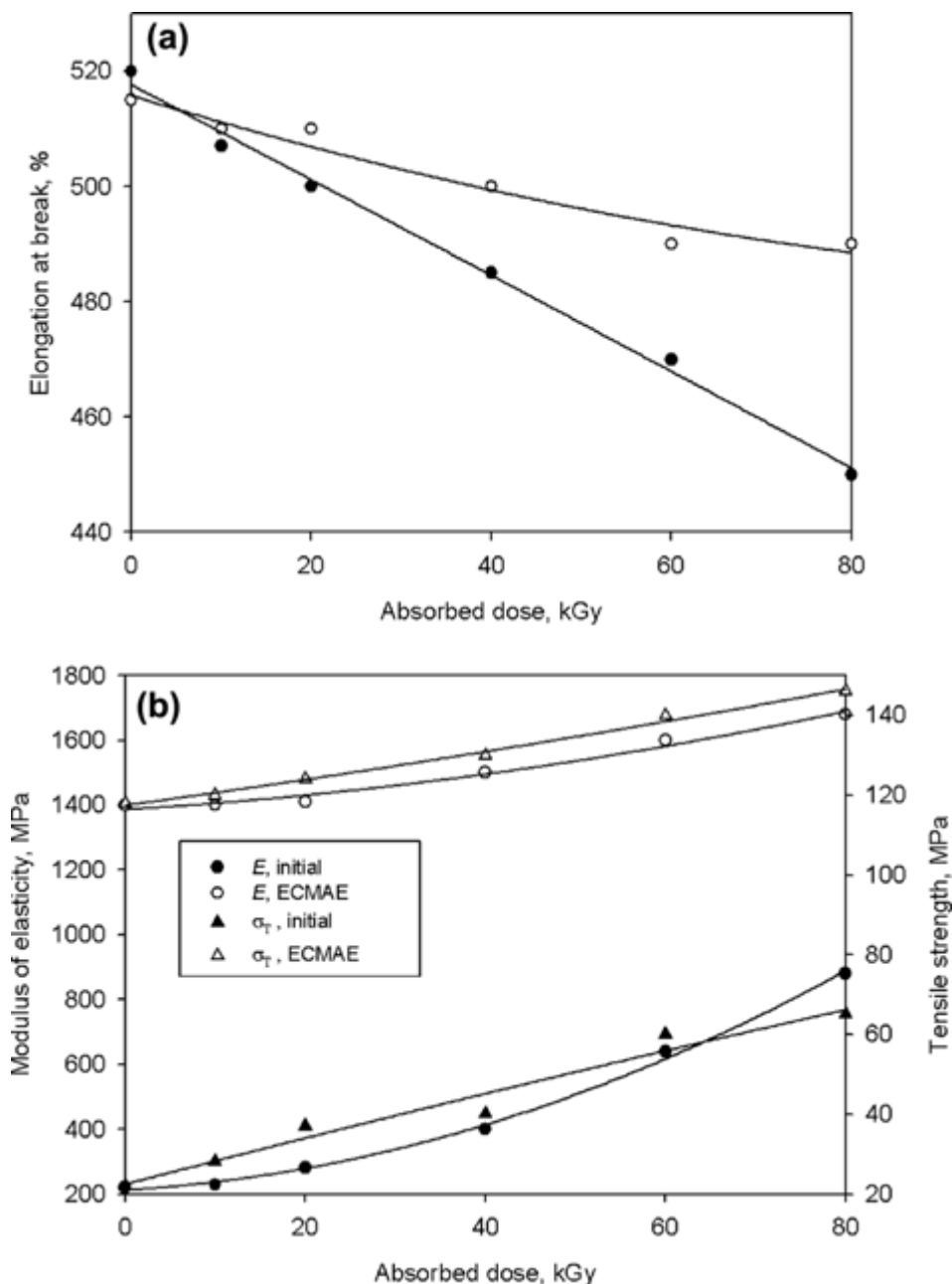


РИС. 5.1. Залежність модуля еластичності та міцності на розрив (а), подовження при розриві (б) ПЕВГ з дозою опромінення.

У разі ПТФЕ, для всіх використовуваних в роботі доз опромінення,

спостерігається спад пружних і міцнісних характеристик як вихідного полімеру, так і обробленого РКБКЕ, а руйнування відбувається крихке, без утворення шийки. Слід, однак, відзначити, що навіть при поглиненій дозі 80 кГр рівень міцності опроміненого ПТФЕ, попередньо підданого РКБКЕ, залишається вище такої вихідного неопроміненого зразка: модуль пружності зменшується з 1530 МПа до 500 МПа, границя міцності - зі 100 МПа до 35 МПа (для вихідного ПТФЕ $E = 415$ МПа, $\sigma_p = 28$ МПа).

Зміна механічних властивостей опроміненних полімерів визначається дією двох конкуруючих процесів: радіаційного зшивання макромолекул і деструкції [300]. Якщо процеси зшивання превалюють над деструкцією, спостерігається поліпшення ряду характеристик, в іншому випадку - погіршення властивостей матеріалу. Спостережуваний для ПЕВГ і ПА-6 характер залежностей H , E і σ_p від дози опромінення вказує на переважну роль процесу зшивання ланцюгів. Зниження деформаційно-міцнісних характеристик ПТФЕ свідчить про домінування процесу деструкції. Така поведінка характерна для радіаційно опроміненних фторполімерів і пов'язується з їх невисокими значеннями теплоти полімеризації [300].

В розділі 3 було показано, що РКБКЕ забезпечує формування в аморфно-кристалічних полімерах сітки переплетених фібрил з підвищеними, в порівнянні з вихідними полімерами, ступенем кристалічності і товщиною ламелей. Відомо, що зшивання відбувається переважно в аморфній фазі та в граничних шарах, а орієнтовані полімерні ланцюги мають зменшену рухливість при кімнатній температурі, що перешкоджає процесу зшивання макромолекул при однаковій швидкості руйнування. Тобто, РКБКЕ-індуковані структурні зміни повинні впливати на ефективність формування сітки хімічних вузлів при опроміненні і можуть бути причиною спостережуваної відмінності в зміні пружних і міцнісних параметрів опроміненних вихідних і деформованих РКБКЕ

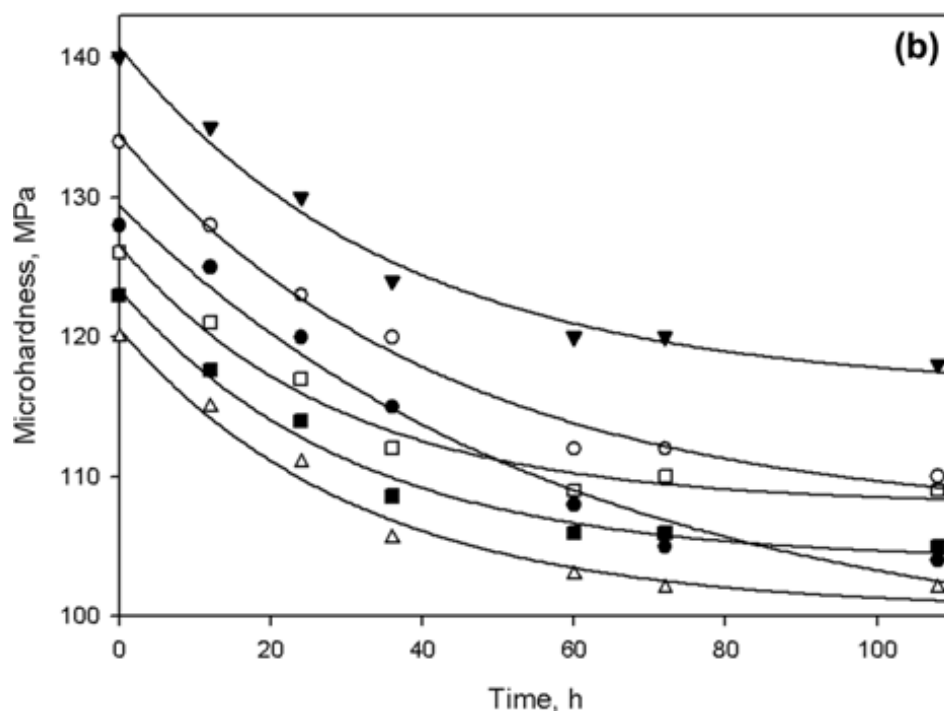
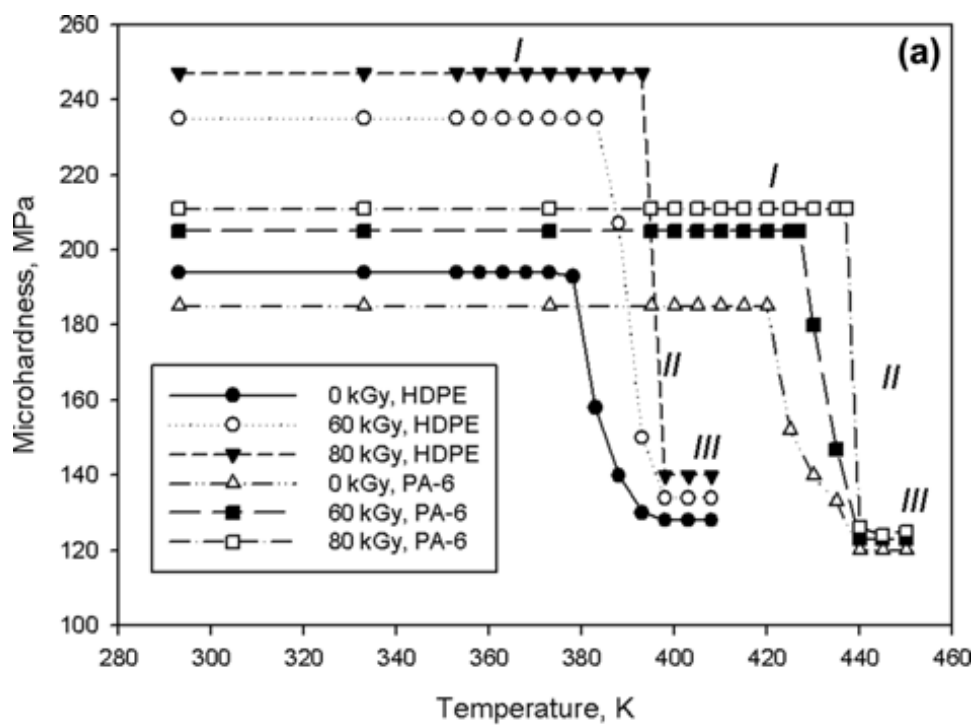
полімерів.

З ростом поглиненої дози у ПЕВГ і ПА-6 збільшується густина сітки хімічних вузлів, як результат - підвищуються пружні та міцнісні характеристики, а пластичність падає. У разі деформованих зразків сітка фібрил (фізичних вузлів), що забезпечує щільну упаковку і низьку рухливість ланцюгів як в аморфній частини, так і в кристалах, ускладнює перебіг процесу радіаційного зшивання макромолекул. Як наслідок - менша зміна механічних властивостей після опромінення.

У деформованому ПТФЕ цей факт визначає швидше зменшення міцнісних характеристик, порівняно з вихідним ПТФЕ при опроміненні в межах 10 - 60 кГр. Однак, при більш високій дозі опромінення (80 кГр), зменшення механічних характеристик стає повільнішим завдяки дії більш високого вмісту кристалічної фази в деформованому ПТФЕ і існуванню більших кристалів.

Відомо, що радіаційне опромінення є одним із способів підвищення стійкості деформованих полімерів до зовнішніх термічних дій [297]. Для визначення температур, при яких активуються процеси знеміцнення опромінених ПЕВГ і ПА-6, попередньо підданих РКБКЕ, досліджено вплив відпалу на мікротвердість таких зразків. На рис. 5.2 на прикладі ПЕВГ та ПА 6 наведені залежності $H^L(T_{an})$ для двох доз опромінення, що забезпечують найбільший приріст властивостей у екструдатів.

Можна виділити 3 характерні області: I і III, в яких нагрів не супроводжується зміною мікротвердості, і II, де спостерігається зменшення H^L з ростом T_{an} . З ростом дози опромінення температура початку падіння H^L збільшується від 380 К (0 кГр) до 396 К (60 кГр) і 394 К (80 кГр), а знеміцнення відбувається в меншому інтервалі температур. У разі ПА-6 опромінення також сприяє продовженню плато в області I на



РІС.5.2. Залежність мікротвердості екструдатів ПЕВГ та ПА 6 (в поперечному перерізі) від температури відпалу (а) та часу витримки (б) при 398 К (ПЕВГ) та 440 К (ПА 6).

залежності $H^L(T_{an})$. Тривала витримка опромінених і неопромінених

деформованих зразків при температурі, що відповідає початку III області на залежності $H^L(T_{an})$, призводить до подальшого зниження мікротвердості з подальшим виходом її значень на постійний рівень. Він вищий у опроміненого деформованого матеріалу, в порівнянні з вихідним (рис. 5.2 б).

Результати дослідження термостабільності по вимірюванню мікротвердості, опромінених після РКБКЕ полімерів, корелюють з даними дилатометричних досліджень. На рис. 5.3 показано вплив опромінення на характер температурних залежностей відносного подовження $\Delta l/l_0(T)$ вихідних і екструдованих зразків ПЕВГ, вирізаних в напрямку, паралельному їх осі. Така ж поведінка $\Delta l/l_0(T)$ має місце і в разі зразків, вирізаних в перпендикулярному напрямку. Вихідний зразок поводить ся звичайним чином. Його довжина збільшується зі зростанням температури за рахунок термічного розширення (рис. 5.3, крива 1). Для екструдата значення $\Delta l/l_0$, у всьому дослідженому температурному інтервалі, практично не змінюється (рис. 5.3, крива 3). Опромінення зберігає характер $\Delta l/l_0(T)$ залежностей екструдованих зразків (рис. 5.3, крива 4). При цьому з ростом дози опромінення збільшується температура, нагрів до якої не змінює величину $\Delta l/l_0$ (з 356 К для неопроміненого до 362 і 368 К для поглинених доз 60 і 80 кГр, відповідно), і зменшується значення ефективного коефіцієнта лінійного термічного розширення α_{ef} для інтервалів температур, при яких не відбувається знеміцнення, обумовлене термостимульованою релаксацією орієнтованих полімерних ланцюгів (табл. 5.2). Слід зазначити, що α_{ef} для екструдатів до і після опромінення як у випадку зразків, вирізаних паралельно напрямку екструзії, так і перпендикулярно даному напрямку, у багато разів менше значень коефіцієнта лінійного термічного розширення α , отриманих для недеформованих полімерів і наближаються до значень α , характерних для

інварних сплавів ($\alpha = (1-10) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

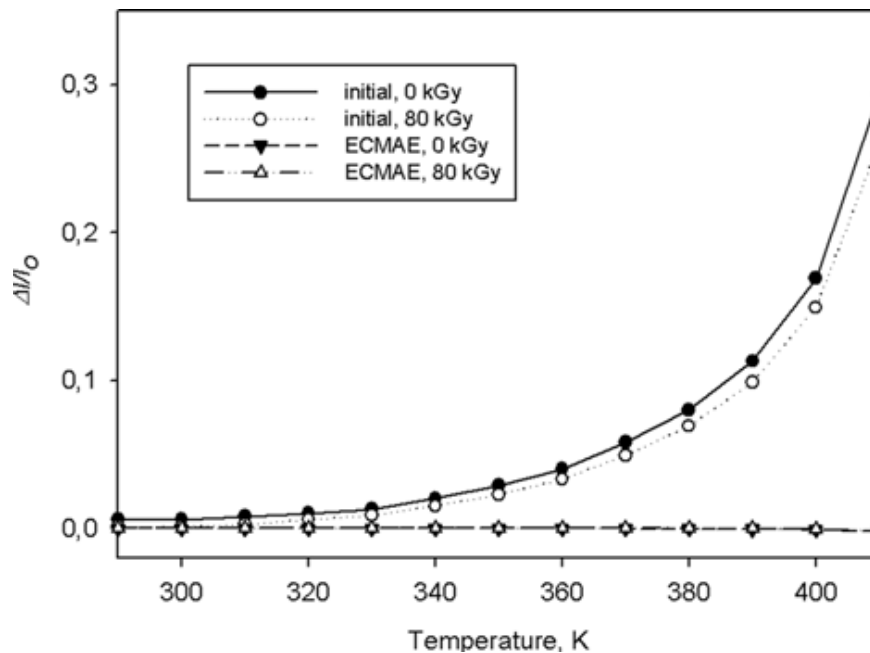


РИС.5.3. Температурні залежності відносного подовження ПЕВГ.

Причиною низьких і слабо змінних значень $\Delta l/l_0$, а також того, що $\alpha_{ef} \ll \alpha$ може бути формування в екструдаті при обраному маршруті деформування сітки витягнутих полімерних ланцюгів, рівномірно розподілених по двох взаємно перпендикулярних напрямках: уздовж осі екструдата і перпендикулярно до неї, які мають порівнянну ступінь молекулярної орієнтації. При нагріванні таких зразків відбувається компенсація напружень, що виникають при розширенні полімеру, напруженнями усадки витягнутих полімерних ланцюгів. Опромінення призводить до утворення додаткової сітки хімічних вузлів, яка сприяє тому, що превалювання одного з конкуруючих процесів (термоусадки) починається при більш високих температурах. Аналогічний результат досягається і в разі ПА-6 (табл. 5.2). Слід зазначити, що у випадку ПТФЕ – радіаційне

пом'якшення призводить до збільшення α і α_{ef} , це є наслідком руйнування та аморфізації.

ТАБЛИЦЯ 5.2

Вплив випромінювання на коефіцієнт лінійного термічного розширення полімерів.

Полімер	Інтервал температур, K	Обробка	$\alpha^{\perp}, \alpha^{\perp}_{ef} \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha^{\parallel}, \alpha^{\parallel}_{ef} \cdot 10^6, K^{-1}$
ПЕВГ	293 – 383	Вихідний	220/200	210/190
		РКБКЕ	-7/-5,8	-6/-5,4
ПА 6	293 – 423	Вихідний	98/97	95/99
		РКБКЕ	-5,5/-4,7	-5,3/-4,6
ПТФЕ	293 – 523	Вихідний	230/275	220/276
		РКБКЕ	-6/269	-6/267

Примітка: 0 кГр/80 кГр

Радіаційне опромінення істотно впливає і на комплекс теплофізичних характеристик полімерів. На рис. 5.4 представлені криві ДСК для вихідних і деформованих РКБКЕ зразків ПЕВГ та ПТФЕ до і після опромінення. Вихідний ПЕВГ характеризується широким ендотермічним піком плавлення. У разі екструдованих зразків на кривих ДСК в тій же області температур спостерігаються два ендотермічних піки. Для ПА-6 характер ДСК кривих вихідних і опромінених зразків збігається

зі спостережуваним для ПЕВГ.

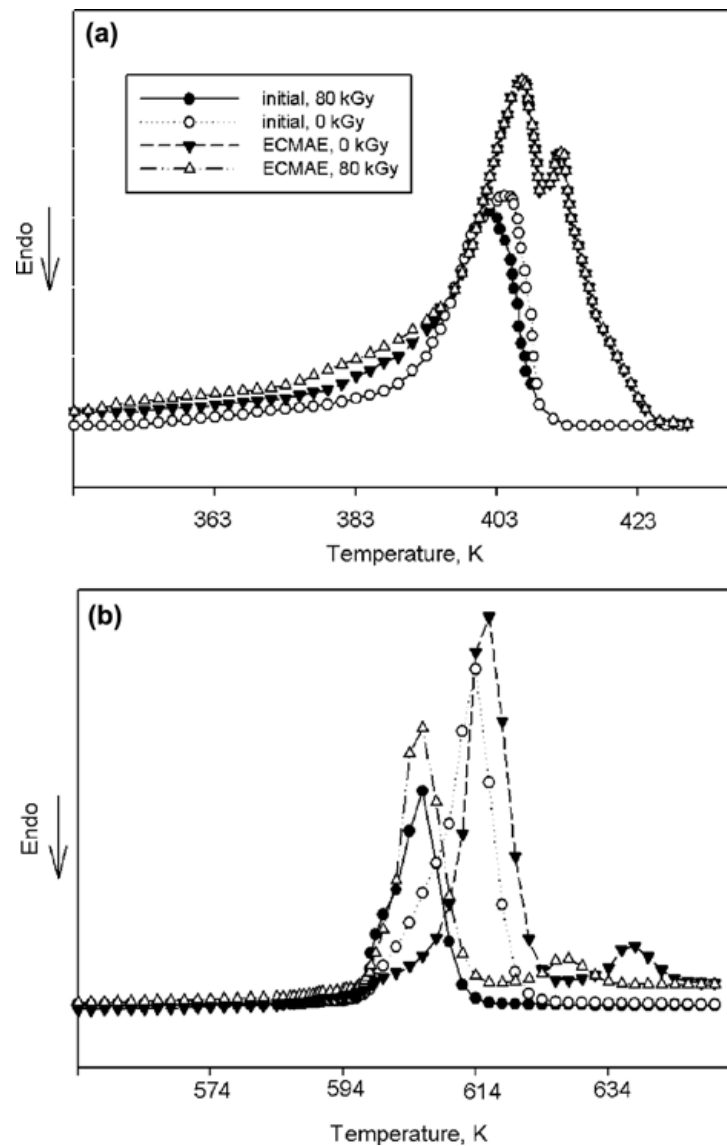


РИС.5.4. ДСК криві зразків ПЕВГ (а) та ПТФЕ (б).

Згідно з даними розділу 3, поява додаткового високотемпературного піку плавлення на термограмах деформованих РКБКЕ кристалічних полімерів може бути пов'язана з формуванням більших, досконалих кристалітів. Опромінення як вихідних, так і деформованих полімерів не робить істотного впливу на форму кривих ДСК. При цьому температури початку, максимуму і закінчення піку плавлення, ширина піку, теплота

плавлення залежать від дози опромінення і від передісторії полімеру (табл. 5.3). Зокрема, опромінення вихідних полімерів призводить до зменшення температури початку плавлення і ступеня кристалічності, збільшення ширини піку плавлення. Зміна зазначених параметрів більш істотна при підвищенні дози опромінення. Температури максимуму і кінця піку плавлення практично не змінюються. У разі опроміненого деформованого полімеру спостерігається аналогічний характер залежностей температури початку плавлення і ширини низькотемпературного піку плавлення від дози опромінення. При цьому, ступінь кристалічності ПЕВГ та ПА 6, на відміну від ПТФЕ, збільшується з ростом дози опромінення (табл. 5.3). Зниження температури початку плавлення при опроміненні кристалічних полімерів зазначалося також у роботі [300] і пов'язувалося авторами або зі зменшенням густини упаковки ланцюгів в кристалах, або з формуванням більш дрібних кристалів за рахунок руйнування великих кристалів. Утворення кристалів менших розмірів, зокрема, може обумовлювати зростання дисперсії товщини кристалів і, як результат - збільшення півширини піку плавлення.

Відомо, що індукована випромінюванням зміна ступеня кристалічності K є результатом здійснення двох протилежних ефектів, тобто збільшення K , спричиненого розривом ланцюга, і зменшення K , спричинене зшиванням ланцюгів на поверхнях ламелей. Підвищена кристалічність може бути обумовлена процесом хімічної кристалізації, який виникає внаслідок морфологічної перебудови фрагментів макромолекул, таких як витягнуті зв'язуючі молекули, після процесів ланцюгового розриву. Зниження ступеня кристалічності вихідних ПА-6 і ПЕВГ ПТФЕ та деформованого ПТФЕ при опроміненні свідчить про часткову деструкцію кристалічної фази.

ТАБЛИЦЯ 5.3.

Вплив опромінення на термічні властивості полімерів

Полімер	Доза, кГр	$T_{1\ max}$	$T_{2\ max}$	ΔH_f , Дж/г	K	T_c , К	ΔC_p , Дж/г К
		K					
ПЕВГ	0	403	-	182	0,63	193	0,40
		410	412	238	0,82	210	0,30
	40	401	-	174	0,60	199	0,43
		409	411	243	0,84	215	0,24
	80	401	-	171	0,59	203	0,45
		409	411	249	0,86	217	0,20
ПА 6	0	490	-	76	0,33	330	0,50
		505	509	150	0,65	345	0,34
	40	488/504	-	69	0,30	334	0,52
			508	154	0,67	350	0,25
	80	488/504	-	64	0,28	337	0,56
			508	158	0,69	355	0,22
ПТФЕ	0	616/618	-	50	0,56	390	0,06
			638	61	0,66	395	0,07
	40	610/613	-	39	0,42	384	0,10
			633	42	0,45	385	0,11
	80	609/613	-	32	0,35	380	0,14
			628	40	0,43	380	0,12

Примітка: вверху дані для вихідного полімеру, внизу – після РКБКЕ

У той же час, спостерігається підвищення ступеня кристалічності опромінених деформованих полімерів, що може бути пов'язано з домінуванням процесу хімічної кристалізації, зумовленого розривом зв'язуючих молекул [300].

У разі вихідного полімеру частка зв'язуючих молекул, що беруть участь в хімічній кристалізації, нижче, ніж у підданого РКБКЕ, тому їх внесок у збільшення ступеня кристалічності істотно менше зниження ступеня кристалічності, пов'язаного з деструкцією. Фібрилярна структура має велику кількість витягнутих зв'язуючих молекул, які обумовлюють високий модуль Юнга, але також вони можуть розглядатися, як дефекти кристалічної структури в точках їх входу в кристал; ефекти руйнування ланцюга можуть призводити до збільшення кристалічності та досконалості кристалічних доменів і зниження ефективності зшивання.

Зростання ступеня кристалічності при опроміненні деформованих зразків ПА 6 та ПЕВГ відбувається за рахунок підвищення об'ємної частки менш досконалих кристалів, про що свідчить збільшення площі низькотемпературного піку плавлення. Площа високотемпературного піку плавлення, пов'язаного з формуванням більш досконалих кристалів, в результаті опромінення не змінюється. Можна припустити, що для менш досконалих кристалів процеси хімічної кристалізації превалюють над радіаційним зшиванням і деструкцією ланцюгів. У разі більш досконалих кристалів, їх щільна упаковка і низька рухливість ланцюгів, ймовірно, буде сприяти рекомбінації макрорадикалів з відновленням вихідних міжатомних зв'язків (ефект клітини), а також перешкоджати протіканню повільного процесу зшивання, контрольованого дифузією сегментів [300]. При цьому обрані дози радіаційного опромінення, мабуть, є недостатніми для протікання істотних процесів деструкції.

У випадку опроміненого ПТФЕ, оброблюваного РКБКЕ, зменшення

ступеня кристалічності пояснюється зменшенням об'ємної частини як кристалів низької досконалості, так і більш досконалих кристалів. Про це свідчить зменшення площ як низькотемпературного піку плавлення, так і високотемпературного піку плавлення.

Незначна зміна температур максимумів піків плавлення як вихідних, так і деформованих полімерів при опроміненні може бути пов'язана як зі збереженням будови і розмірів кристалів, так і з компенсацією дії двох конкуруючих процесів - підвищення вільної поверхневої енергії торців кристалів, що приводить до збільшення температури плавлення і зниження ентропії плавлення в результаті радіаційно-хімічного зшивання ланцюгів у неупорядкованих областях, що зумовлює зменшення температури плавлення [300].

Домінуюча роль зшивання опромінених екструдатів ПА-6 та ПЕВГ також підтверджується зменшеним стрибком питомої теплоти Δc_p в районі α -переходу та підвищенням температури склування T_c зі збільшенням дози випромінювання (табл. 5.3). У той же час, суттєвий зсув T_c у бік високих температур є свідченням значної ролі витягнутих зв'язуючих молекул. Частка таких видів ланцюгів у неупорядкованих доменах збільшується після твердофазної орієнтації полімерів методом РКБКЕ.

Оскільки, рухливість витягнутих зв'язуючих молекул пригнічується при кімнатній температурі, викликане опроміненням зшивання ускладнюється, а швидкість руйнування може перевищувати швидкість зшивання. Підвищена ступінь кристалічності екструдатів вказує на участь ланцюгів такого роду в процесі хімічної кристалізації. Ступінь кристалічності екструдатів, яка змінюється за рахунок різної здатності макромолекул ПЕВГ, ПА 6 та ПТФЕ до витягування, реалізованого в ході РКБКЕ, а також різна близькість температур α -переходів у досліджуваних полімерах до кімнатної температури можуть визначати різні

співвідношення швидкостей зшивання і руйнування, тобто зміну механічних властивостей опромінених екструдатів.

У вихідних ПЕВГ та ПА 6 стрибок питомої теплоти Δc_p збільшується та розширюється по мірі збільшення дози випромінювання (температура на піввисоті Δc_p стає вищою). Спостережувані ефекти можуть бути пов'язані з аморфізацією опромінених полімерів (табл. 5.3) та процесами зшивання. У вихідному ПТФЕ Δc_p збільшується зі збільшенням дози опромінення, але знижується T_c . Поведінка Δc_p і T_c контролюється як зниженим ступенем кристалічності, так і швидкістю руйнування, яка перевищує швидкість зшивання. Крім того, особливістю ПТФЕ є низька теплота полімеризації, що полегшує деструкцію полімерних ланцюгів.

У опромінену деформовану ПТФЕ характер змін Δc_p і T_c вказує на роль орієнтованих полімерних ланцюгів та існування більших кристалічних доменів у деформовану ПТФЕ порівняно з вихідним матеріалом. Зокрема, наявність менш рухливих орієнтованих ланцюгів забезпечує прискорене руйнування молекулярної сітки, утвореної шляхом зшивання. Як зазначалося вище, при 80 кГр, більша частка кристалічної фази відіграє істотну роль у деформовану ПТФЕ.

Таким чином, опромінення електронним пучком з дозою до 80 кГр зразків ПЕВГ і ПА-6, отриманих методом РКБКЕ, призводить до підвищення мікротвердості, модуля пружності, міцності, зберігає низькі значення ефективного коефіцієнта лінійного термічного розширення на рівні інварних сплавів і збільшує інтервал температур, в якому не відбувається знеміцнення екструдатів. При цьому знеміцнення радіацією є набагато слабкіше у випадку ПД-оброблених полімерів (таких, як ПТФЕ). Величина ефекту залежить від дози опромінення і типу полімеру. Досягнутий результат пов'язаний з формуванням додаткової сітки хімічних вузлів.

5.2. Комбінований вплив РКБКЕ і метода пошарового наплавлення

В даний час інтенсивно розвиваються технології виготовлення швидких прототипів, в яких тривимірні гетерогенні деталі виготовляються пошарово. Одна з них - це моделювання осадженням розплаву (FDM), що застосовується для виготовлення складних геометричних частин з широкого кола термопластів. Технологія характеризується простотою, високою економічною доцільністю і т.п. Один або декілька полімерів можуть бути використані як матеріали, включаючи термодинамічно несумісні.

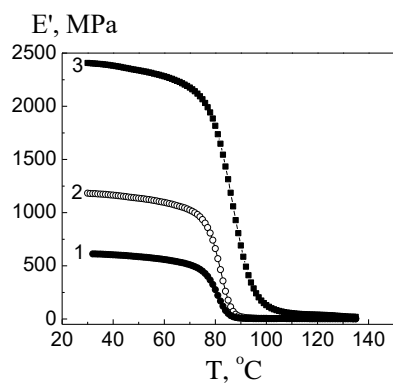
Можна очікувати, що властивості шаруватих FDM матеріалів, оброблених РКБКЕ, значною мірою будуть залежати від зміни орієнтації шарів протягом процесу.

Досліджено придатність РКБКЕ для поліпшення фізико-механічних властивостей склоподібних та аморфно-кристалічних полімерів в залежності від напрямку орієнтації пластів розплаву у вихідній заготовці. Крім того, розглянуто структурну модифікацію шарових композитів, виготовлених за допомогою FDM [301].

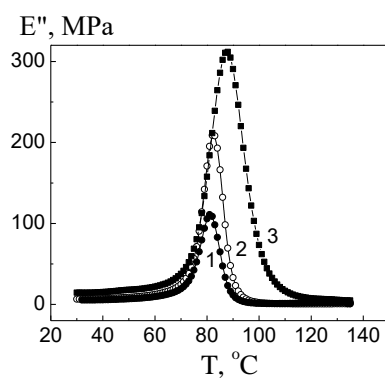
Результати тестування динамічно-механічних властивостей склоподібного ПЕТ-Г та напівкристалічного ПЕТ, виготовленого FDM та оброблених РКБКЕ, наведені на рис. 5.5, 5.6 та у табл. 5.4. В табл. 5.5 E' , E'' - модуль зберігання та модуль втрат при кімнатній температурі, відповідно; E''_m є максимальним значенням E'' ; T_E , $T_{tg\delta}$ - температури піків максимумів E'' і $tg\delta$, відповідно; $tg\delta$ - тангенс кута втрат при кімнатній температурі; $tg\delta_m$ - максимум $tg\delta$.

У випадку ПЕТ-Г максимуми, визначені при переході в склоподібний стан, знаходяться на температурних залежностях E'' і $tg\delta$. Позиції максимумів відрізняються незначно по відношенню до орієнтації шарів

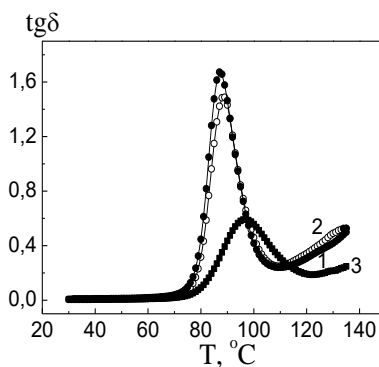
розплаву, тобто характер упаковки шарів полімеру слабо впливає на температуру переходу в склоподібний стан.



a

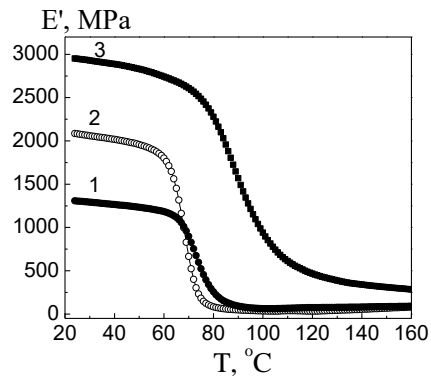


б

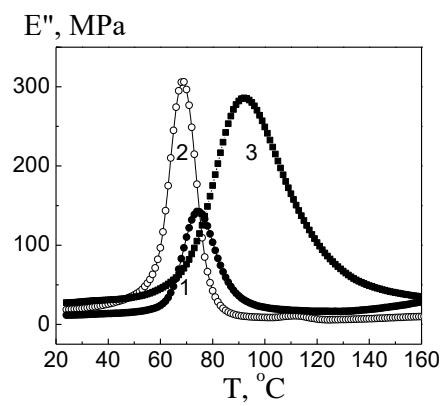


в

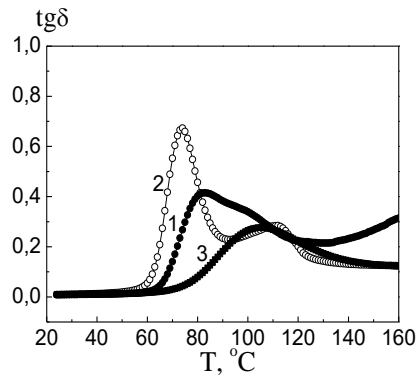
РИС.5.5 - ПЕТ-Г, 1 - оригінальний зразок з поперечним наповненням шарів, 2 - вихідний зразок з поздовжньою упаковкою шарів, 3 - зразок з поздовжньою упаковкою шарів після РКБКЕ.



a



б



в

РИС. 5.6 - ПЕТ, 1 - оригінальний зразок з поперечним наповненням шарів, 2 - вихідний зразок з поздовжньою упаковкою шарів, 3 - зразок з поздовжньою упаковкою шарів після РКБКЕ.

У той же час, модуль зберігання значно вищий, а модуль втрат є

нижчим (особливо в максимумі), ніж у зразках, що характеризуються поздовжньою позицією шарів.

Величина енергії розсіювання матеріалу (механічні втрати), що характеризується висотою максимуму $\text{tg}\delta$, нижча в полімерах з шарами, розташованими у поздовжньому напрямку, у порівнянні з шарами, розташованими перпендикулярно.

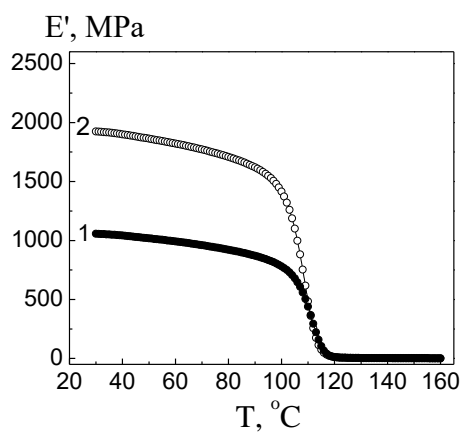
ТАБЛИЦЯ 5.4

Вплив РКБКЕ на в'язкопружні властивості поліетилентерефталату

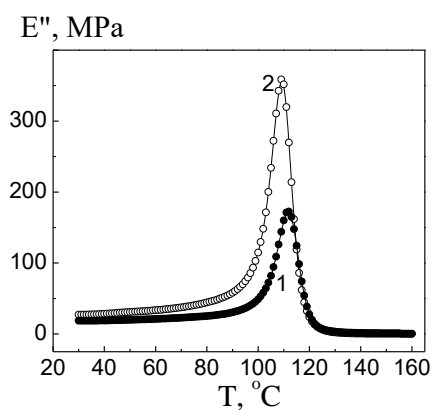
Шарова упаковка	E' , МПа	E'' , МПа	E''_m , МПа	T_E , °C	$T_{\text{tg}\delta}$, °C	$\text{tg}\delta$	$\text{tg}\delta_m$
ПЕТ-Г							
Поздовжня	1182	6,6	209	82	89	0,006	1,49
	2406	14,6	312	88	97	0,006	0,59
Поперечна	612,2	5,4	111	81	87	0,009	1,67
	2158	13,3	300	86	95	0,006	0,72
ПЕТ							
Поздовжня	2085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

Примітка: вверху дані для вихідного полімеру, внизу – після РКБКЕ

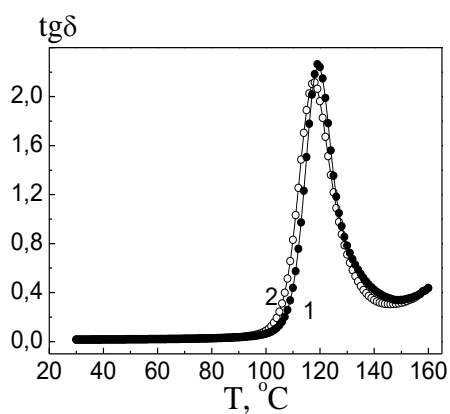
Аналогічні особливості зустрічаються також у зразках АБС (рис. 5.7).



a



б



в

РИС. 5.7. АБС, 1 - вихідний зразок з поперечним наповненням шарів, 2 - оригінальний зразок з поздовжньою упаковкою шарів.

Всі ці ефекти обумовлені сильною молекулярною орієнтацією вздовж напрямку деформації у зразках, що характеризуються поздовжньою упаковкою шарів розплаву.

ПЕТ також характеризується більш високим модулем зберігання та меншим модулем втрат зразків з поздовжньою упаковкою шарів. Одночасно положення максимумів E'' і $tg\delta$ різні: у випадку поперечної упаковки вони спостерігаються при більш високих температурах. Наявність двох максимумів $tg\delta$ або широкого максимуму $tg\delta(T)$ пов'язана з особливостями α -переходу в аморфно-кристалічних полімерах.

РКБКЕ вносить зміни у в'язко-пружні властивості як у склоподібних, так і в аморфно-кристалічних полімерах. У обох випадках збільшується модуль збереження та модуль втрат, зменшується висота максимуму $tg\delta$. Поведінка в'язкопружних характеристик свідчить про підвищену жорсткість досліджуваних матеріалів після обробки РКБКЕ. Крім того, слід звернути увагу на те, що найвищий приріст модулів реєструється у зразках з поперечною упаковкою шарів (табл. 5.4).

Дані ДМА корелюють із результатами тесту на мікротвердість H (табл. 5.5). РКБКЕ збільшує H в поздовжньому та поперечному перерізах зразків, а анізотропія мікротвердості зменшується в зразках з поздовжньою упаковкою шарів розплаву і збільшується у випадку з поперечною упаковкою.

Використання маршруту D+C РКБКЕ, коли накопичена деформація ϵ становить 9,1, а інтенсивність деформації $\Delta\Gamma$ становить 0,83, як показано в розділі 3, дозволяє формувати двовісну орієнтацію макромолекулярних ланцюгів в полімерах. У описаних вище умовах обробки майже половина макромолекул вирівняна з віссю екструдату, друга частина орієнтована перпендикулярно осі.

Як результат, характеристики, виміряні в цих напрямках, майже збігаються, включаючи мікротвердість. Подібна ситуація реалізується, коли вихідна заготовка, що обробляється РКБКЕ, виробляється з поздовжньою упаковкою шарів розплаву, як це видно в табл. 5.5. Поперечна упаковка шарів пов'язана з істотним збільшенням ΔH після екструзії. Поведінка ΔH , що супроводжується великим збільшенням E' і E'' після екструзії заготовок з поперечною упаковкою шарів є свідченням переважної орієнтації вздовж осі екструдату.

ТАБЛИЦЯ 5.5

Вплив РКБКЕ на мікротвердість та густину полімерів.

Шарова упаковка	\bar{H}^{\perp} , МПа	\bar{H}^{\parallel} , МПа	ΔH	γ , г/см ³
ПЕТ-Г				
Поздовжня	102/130	106/135	0,04/0,03	1,253/1,299
Поперечна	99/131	109/151	0,09/0,13	1,254/1,294
ПЕТ				
Поздовжня	128/158	141/159	0,09/0,01	1,338/1,359
Поперечна	141/149	149/180	0,05/0,12	1,338/1,359
АБС				
Поздовжня	124/129	131/133	0,05/0,04	1,003/1,039
Поперечна	121/130	129/151	0,06/0,14	1,003/1,033

Примітка: чисельник - значення недеформованих зразків, в знаменнику - після РКБКЕ

Щоб уточнити причину цього явища, розглянемо механіку РКБКЕ. Зсув

є лінійним перетворенням, тому будь-яке планарне включення в зразок залишається плоским після обробки. Але взагалі, орієнтація щодо осі зразка буде змінена. Продемонструємо, як можна знайти остаточну позицію планарного включення після РКБКЕ за заданою вихідною позицією.

Знайдемо матрицю перетворення простого зсуву в довільній зоні зсуву пристрою РКБКЕ. Схема потоку представлена на рис.5.8.

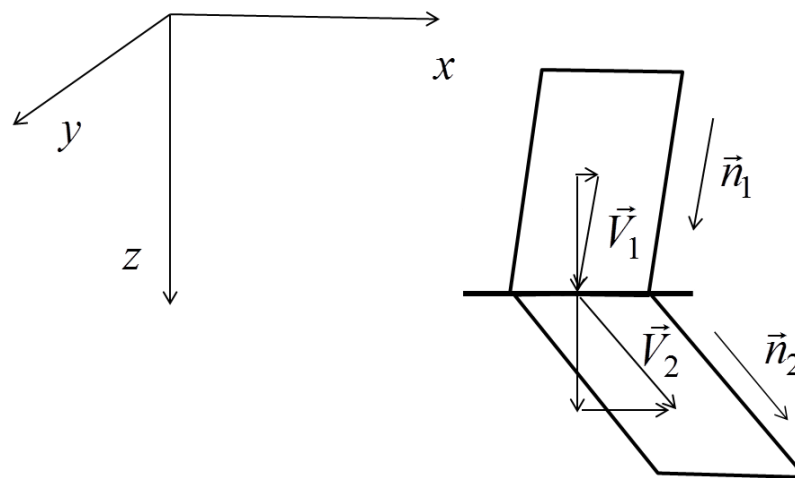


РИС.5.8. Схема потоку матеріалу в зоні зсуву пристрою РКБКЕ.

Вектори \vec{n}_1 і \vec{n}_2 представляють напрямки каналів зсуву, а також \vec{V}_1 і \vec{V}_2 швидкості потоку матеріалу всередині каналів. Коли тріщини в матеріалі відсутні, $V_{1z} = V_{2z}$. Таким чином, z-компонента швидкості постійна протягом всього потоку. Позначимо це за допомогою V . Так як вектори \vec{n}_i і \vec{V}_i вважаються паралельними, то:

$$V_{1x} = V \frac{n_{1x}}{n_{1z}}, \quad V_{1y} = V \frac{n_{1y}}{n_{1z}}, \quad V_{2x} = V \frac{n_{2x}}{n_{2z}}, \quad V_{2y} = V \frac{n_{2y}}{n_{2z}} \quad (5.1)$$

Компоненти деформації зсуву в зоні зсуву

$$\gamma_{zx} = \frac{V_{2x} - V_{1x}}{V} = \frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}, \quad (5.2)$$

$$\gamma_{zy} = \frac{V_{2y} - V_{1y}}{V} = \frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}. \quad (5.3)$$

Матриця перетворення простого зсуву в зоні зсуву має вигляд:

$$\mathbf{S}_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}\right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}\right) & 1 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Поставимо початкове положення плоского включення двома не колінеарними векторами \vec{a} і \vec{b} . Положення площини після зсуву буде описано векторами

$$\begin{aligned} \vec{a}' = S_{12}\vec{a} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}\right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}\right) & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \\ &= \left(a_x, a_y, \left(a_x \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) + a_y \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) + a_z \right) \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \vec{b}' = S_{12}\vec{b} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}}\right) & \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}}\right) & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \\ &= \left(b_x, b_y, \left(b_x \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) + b_y \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) + b_z \right) \right) \end{aligned} \quad (5.6)$$

В рамках моделі проаналізуємо два спеціальних випадки, які відповідають нашому експерименту: композити характеризуються шарами, нанесеними вздовж осі зразка та перпендикулярно неї (рис. 5.9).

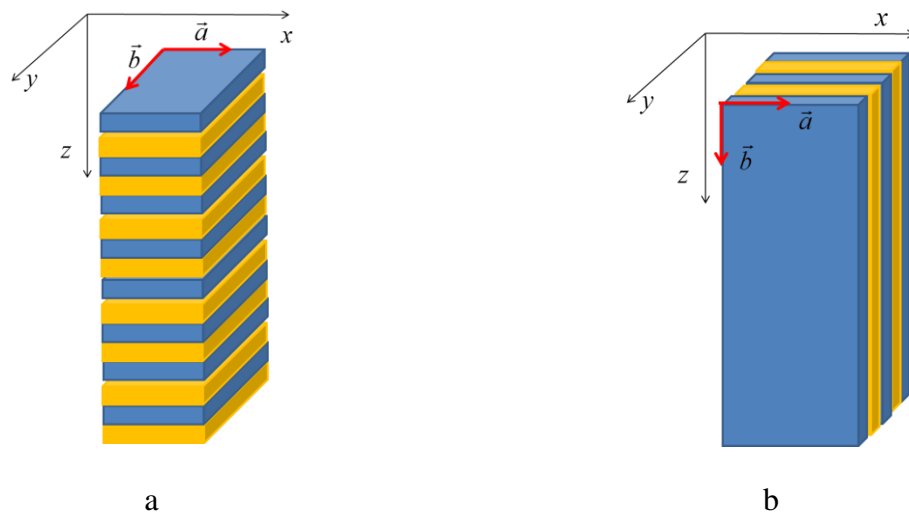


РИС.5.9. Шарові композити двох типів: *a* - шари нормальні до осі зразка; *b* -шари вирівняні з віссю зразка.

Запишімо компоненти векторів, які відображають орієнтацію шарів.

Випадок (а):

$$\vec{a}(1,0,0), \vec{b}(0,1,0), \quad (5.7)$$

Випадок (b):

$$\vec{a}(1,0,0), \vec{b}(0,0,1), \quad (5.8)$$

Після застосування (5.5) та (5.6) - (5.7) та (5.8) отримуємо:

Випадок (a)

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \left(1, 0, \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) \right), \quad \vec{b}' = S_{12}\vec{b} = \left(0, 1, \left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right) \right), \quad (5.9)$$

Випадок (б)

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \left(1, 0, \left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right) \right), \quad \vec{b}' = S_{12}\vec{b} = (0, 0, 1). \quad (5.10)$$

Оскільки, два канали, що обумовлюють зсув, не паралельні (вектори \vec{n}_1 і \vec{n}_2 не паралельні), принаймні один з виразів $\left(\frac{n_{2x}}{n_{2z}} - \frac{n_{1x}}{n_{1z}} \right)$ або $\left(\frac{n_{2y}}{n_{2z}} - \frac{n_{1y}}{n_{1z}} \right)$ не дорівнює нулю. Тоді, у випадку (a), вектори \vec{a} та (або) \vec{b} придбають компоненти z при проходженні зміщення пристрою. З тієї ж причини шари, перпендикулярні осі зразка, поступово повертаються в результаті РКБКЕ і орієнтуються вздовж осі (рис. 5.10 а). Аналіз випадку (б) на основі (5.10) показує, що шари, розташовані вздовж осі зразка, не змінюють орієнтації в ході РКБКЕ (рис. 5.10 б).

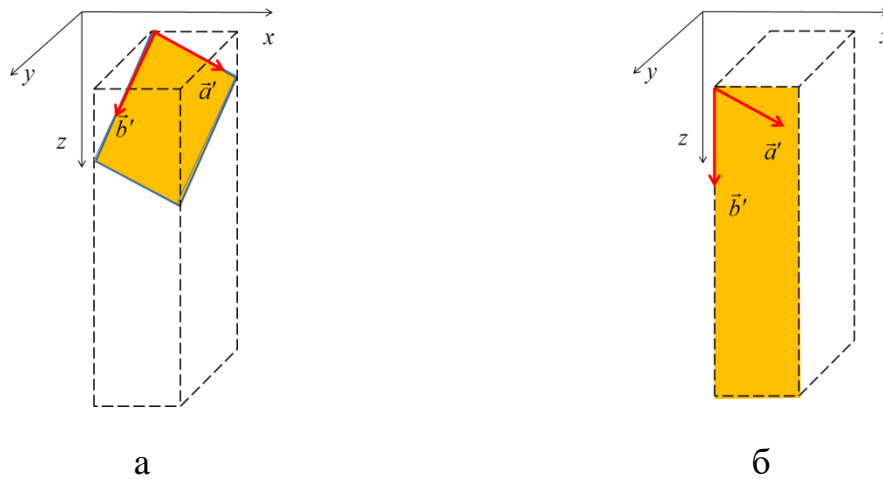


РИС. 5.10. Орієнтація площин шарового композиту після РКБКЕ у випадках рис. 5.9а (а) та 5.9б (б).

Таким чином, мабуть, індукована РКБКЕ переорієнтація полімерних шарів, спочатку розташованих по осі, є причиною збільшення анізотропії мікротвердості та більш інтенсивного посилення E' і E'' .

Покажемо також, як змінюється орієнтація планарних шарів деформованого зразка після проходження n зміщень пристрою. Очевидно, що матриця перетворення всього маршруту S може бути записана, як добуток матриць наступних компенсацій:

$$S = S_{12}S_{23}S_{34}, \quad (5.11)$$

Тут маршрут визначається ланцюжком векторів. Вищезазначений підхід можна застосувати до довільних маршрутів РКБКЕ, не тільки до маршруту D+C, де зміщення повертаються приблизно на 0 або 90 градусів.

Слід зазначити, що поперечна упаковка шарів під час FDM

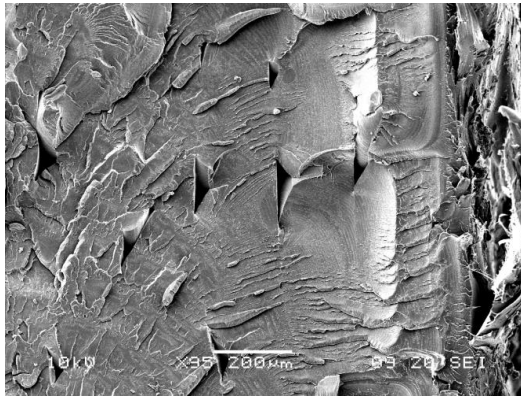
призводить не тільки до переважної орієнтації полімерних ланцюгів уздовж осі екструдату в присутності загально біаксиальної орієнтації, а й до утворення деформацій розтягу в екструдатах. Як ефект розтягуючих деформацій, в деяких випадках спостерігалось ламінування заготовки. Ось чому повинна бути перевага отдана поздовжній упаковці.

Вивчення поверхні руйнування вихідних зразків ПЕТ-Г та АБС, що характеризуються різною упаковкою пластових шарів, показало, що межі шарів видно, причому вбудовані пори часто виявляються у вигляді трикутника, що характеризується сторонами 50 і 150 мкм (рис. 5.11 *а, б*). Причина утворення такої форми пори детально описана в [302]. Рельєф поверхні пов'язаний з крихким руйнуванням, коли тріщина поширюється вздовж площини без кроків.

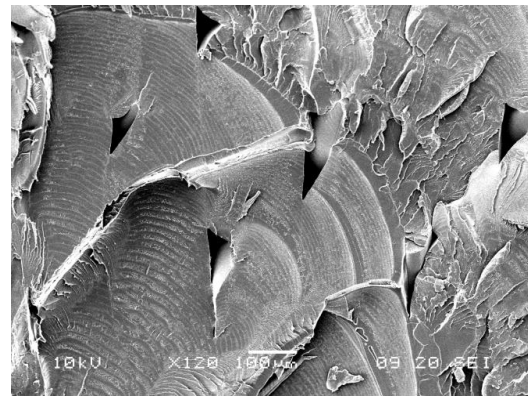
РКБКЕ вносить суттєві зміни у структуру та властивості зразка склополімерів, що виробляються у 3D. Інтерфейси шарів розплаву відсутні на поверхні розриву екструдатів АБС та ПЕТ-Г (5.11 *в, г*).

РКБКЕ ініціює загоєння великих пор, виявлених у вихідних зразках. Лише маленькі пори, розміром 0,5 мкм, залишаються переважно сферичними. Можна припустити, що структура стає більш однорідною. Перелом відбувається поступово, як це підтверджують кроки на поверхні.

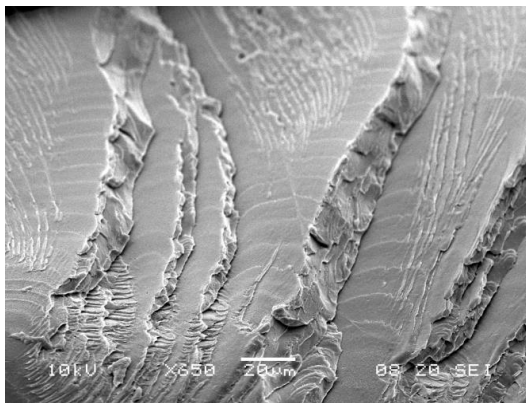
Цей факт свідчить про те, що механізм розриву має більшу енергію, порівняно з недеформованими зразками. Дані про густину добре узгоджуються з результатами структурних випробувань. РКБКЕ дає істотний зріст густини γ у всіх полімерах, незалежно від їх структури та морфології. У той же час, відмінності густини γ зразків, що характеризуються поздовжньою та поперечною упаковкою, незначні.



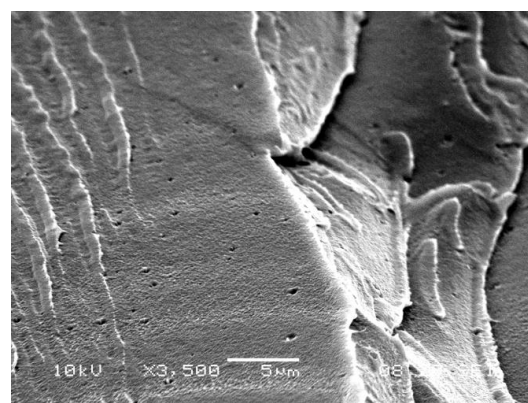
a



б



в

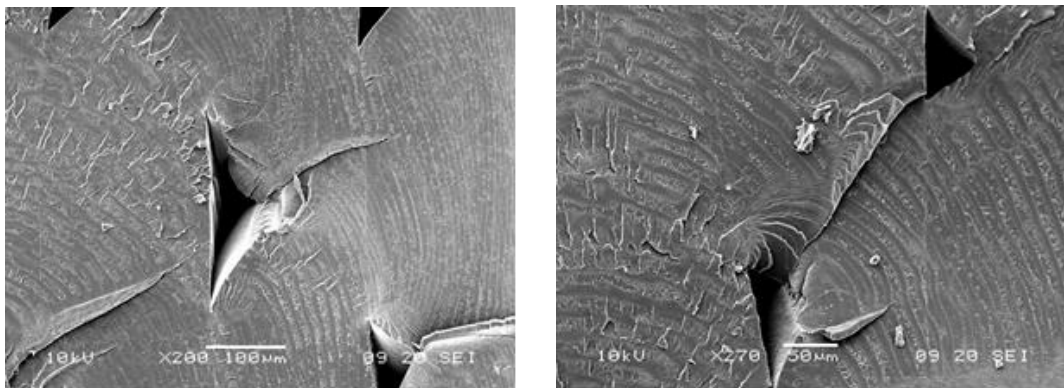


г

РИС. 5.11. СЕМ-зображення поверхонь перерізу вихідного зразка ПЕТ-Г (*a, б*) та після РКБКЕ (*в, г*) (поздовжня упаковка).

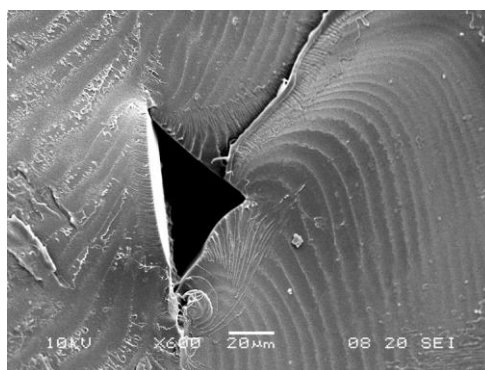
Структурні перетворення в склоподібних полімерах, що утворюються при інтенсивній пластичній деформації, призводять до суттєвого збільшення ударної міцності. У ПЕТ-Г ці характеристики збільшуються в три рази, від 6,2 кДж/м² до 18,6 кДж/м². У випадку АБС ударна міцність підвищується з 15 кДж/м² (вихідний матеріал) до 19 кДж/м² (РКБКЕ при $T_e = 70$ °С) і 24 кДж/м² (РКБКЕ при $T_e = 95$ °С). РКБКЕ-індукований приріст ударної міцності також був зареєстрований в полікарбонаті, поліметакрилаті, а також у складі композита лінійний поліетилен-базальтові волокна, одержуваних екструзією розплаву (розділ 3-4).

Отриманий результат пов'язаний з формуванням орієнтації та сильної міжфазної взаємодії між полімерною матрицею та наповнювачами, що полегшує ефект армування. У випадку ПЕТ-Г та АБС, а також композицій ПЕТ-Г/АБС, ПЕТ/АБС, вироблених FDM, поліпшення ударної міцності в ході наступної РКБКЕ також пов'язано з загоєнням трикутної форми пори в проміжному інтерфейсі. Зокрема, ударна сила у зразках ПЕТ-Г/АБС поліпшується з 11 кДж/м² (вихідний матеріал) до 29 кДж/м² (РКБКЕ). У ПЕТ/АБС ці характеристики збільшуються в 2,7 рази, від 8,7 кДж/м² до 23,5 кДж/м². На рис. 5.12 показано, що вершини трикутників є концентраторами надлишкового напруження.



a

б



в

РИС. 5.12. СЕМ-зображення поверхонь переломів зразка ПЕТ-Г, виготовленого FDM, які показують, що вершини трикутної пори є концентраторами надмірного стресу.

Надлишкове напруження є причиною еволюції крейзів та подальшого утворення тріщин, що призводить до крихкого руйнування.

ДСК-дослідження теплових властивостей склополімерів демонструють характерний стрибок теплоємності ΔC_p поблизу температури переходу в склоподібний стан T_c . Положення ΔC_p майже не залежить від типу упаковки шарів розплаву, що узгоджується з результатами ДМА. На рис. 5.13, як приклад, представлені криві ДСК для ПЕТ-Г, виготовлених FDM та оброблених РКБКЕ. Видно, що в області високих температур для зразків, підданих РКБКЕ, спостерігається додаткова ступінь ΔC_p . Виникнення стибку ΔC_p може бути пов'язане з формуванням орієнтованого стану.

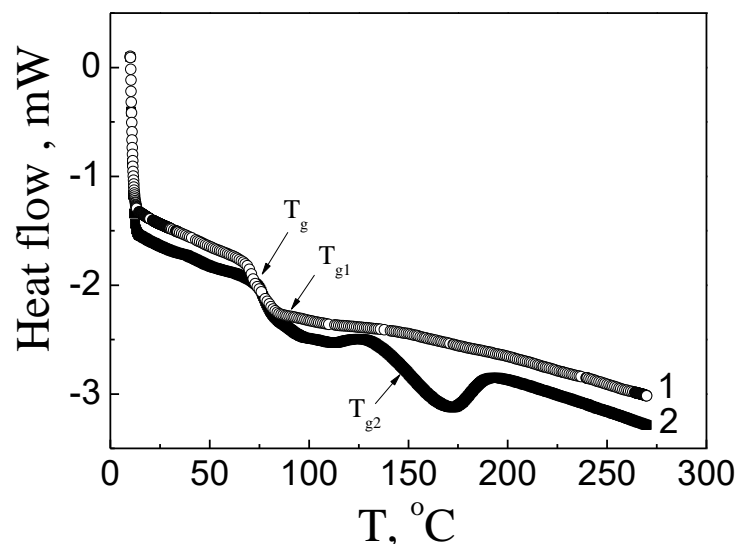


РИС. 5. 13. ДСК криві для зразків ПЕТ-Г (поздовжня упаковка): 1 - оригінальний зразок, 2 - зразок після РКБКЕ.

Як зазначено в розділі 3, РКБКЕ склоподібних полімерів за маршрутом D+C призводить до специфічних модифікацій форми кривих ДСК. Додатковий пік виникає вище температури склування. Згідно [237], ендотермічний пік при $T > T_c$ асоціюється з додатковим нагріванням, необхідним для переходу макромолекул від витягнутої конформації до

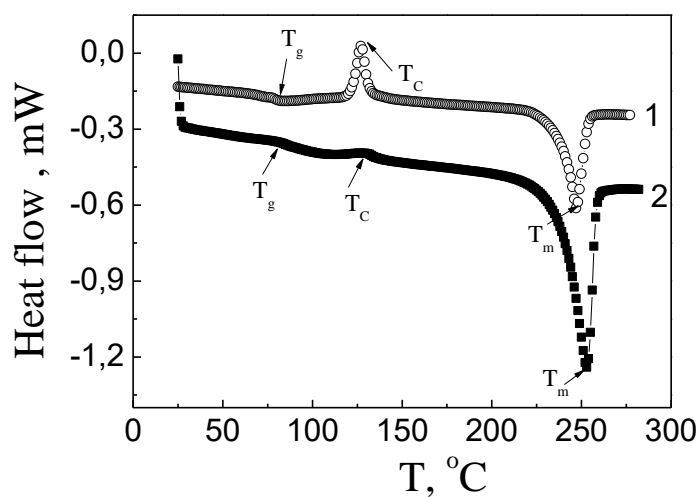
статистичного клубку. Цей же висновок роблять автори [303], які зареєстрували дві T_c на кривих ДСК. Друга T_c була віднесена до орієнтованого стану полімеру, що характеризується більш високою концентрацією G-конформерів.

У випадку аморфно-кристалічного ПЕТ, на кривій ДСК (рис. 5.14) знаходиться ступінь ΔC_p поблизу температури переходу в склоподібний стан (близько 75 °С). Крім того, спостерігається пік кристалізації та пік плавлення, які характеризуються максимумом при температурах приблизно рівних 124 °С та 174 °С, відповідно. РКБКЕ визначає зміщення температури склування до більш високих температур. Висота піку кристалізації істотно зменшується. Температура максимуму піку плавлення зміщується до більш високого значення на 5 °С, а площа піку плавлення майже в два рази більша (теплота плавлення зростає з 38,4 Дж/г до 72,8 Дж/г, тобто ступінь кристалічності збільшується від 27% до 52%). Іншими словами, відбувається кристалізація, викликана деформацією.

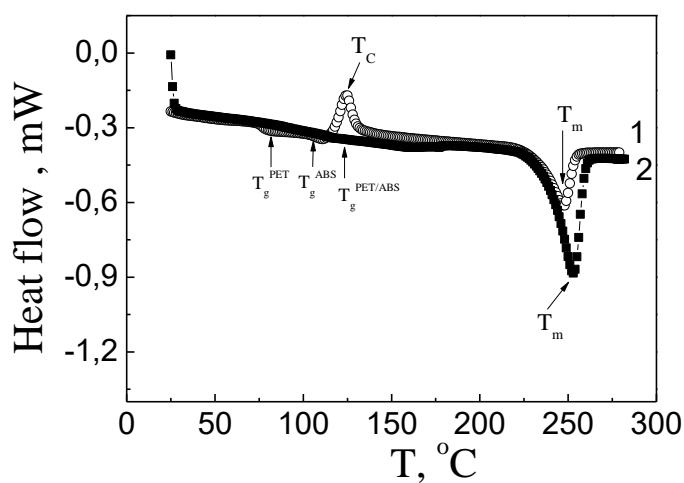
Крива ДСК суміші ПЕТ/АБС (рис. 5.14) характеризується додатковим стрибком ΔC_p в околиці 108 °С, що пов'язано з процесом α -переходу АБС, площа плавлення піку ПЕТ знижується (теплота плавлення становить 27,4 Дж/г, а відповідна ступінь кристалічності становить 20%), що обумовлено, інгібуючою дією АБС під час кристалізації ПЕТ. Результати обробки РКБКЕ приводять до того, що один широкий α -перехід спостерігається в суміші ПЕТ/АБС поблизу температур переходу в склоподібний стан ПЕТ та АБС. Пік характеризується однією температурою переходу в склоподібний стан, що є свідченням повної сумісності двох полімерів. У той же час, T_c також зміщується в бік вищих температур через орієнтацію полімерних ланцюгів отриманої суміші.

Подібно до випадку екструдованого аморфно-кристалічного ПЕТ, пік кристалізації ПЕТ відсутній на кривій ДСК обробленої РКБКЕ суміші

ПЕТ/АБС. Температура максимуму піку плавлення, а також площа піку плавлення збільшуються (теплота плавлення збільшується до 52,4 Дж/г, а відповідна ступінь кристалічності досягає 38%).



a



б

РИС. 5.14. ДСК криві для ПЕТ (1,2) та ПЕТ/АБС (3,4) (поздовжня упаковка): 1,3 –вихідний зразок, 2,4 - зразок після РКБКЕ.

Виявлені закономірності та особливості поведінки полімерів різної природи з різними напрямками положення шарів розплаву, які утворюються в процесі FDM, після їх обробки РКБКЕ, дозволили виготовляти гібридні композити на основі аморфних склоподібних (АБС, ПЕТ-Г) та аморфно-кристалічні (ПЕТ) полімери. На рис. 5.15, ілюструються температурні залежності в'язкопружних властивостей системи ПЕТ/АБС у вихідному стані та після РКБКЕ.

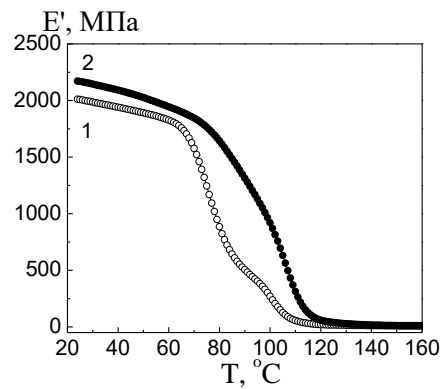
Два максимуми на температурних залежностях модуля втрат та тангенса кута втрат, пов'язані з двома T_c , що характеризують ПЕТ та АБС. Після твердофазної екструзії спостерігається лише один максимум на кривій, що є свідченням посилення міжфазної взаємодії компонентів та гомогенізації системи. Аналогічні ефекти мали місце в системі ПЕТ/АБС, після обробки РКБКЕ.

Звичайними методами поліпшення міжфазної взаємодії в процесі виробництва композитів термодинамічно несумісних полімерів є радіаційна або фотохімічна зшивка, або впровадження компатибілізаторів. Як впливає з отриманого результату, інтенсивна пластична деформація, реалізована РКБКЕ, полегшує цей процес завдяки високому гідростатичному тиску, насамперед. Аналогічний факт зареєстрований раніше в ході гідростатичного екструдювання поліетилен-поліпропіленових сумішей [304].

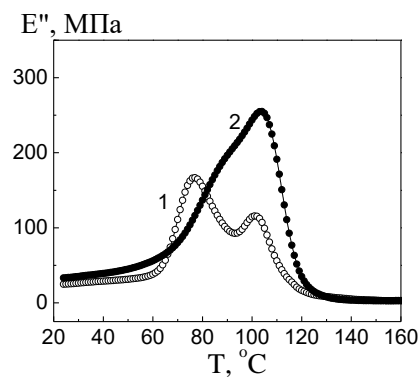
Таким чином, РКБКЕ сприяє формуванню гібридних композитів з термодинамічно несумісними аморфними та аморфно-кристалічними полімерами: АБС/ПЕТ, АБС/ПЕТ-Г. Виявлено особливості зміни властивостей зразків полімерів, отриманих за допомогою FDM, щодо напрямку пакування шарів розплаву.

Зокрема, в'язко-пружні характеристики виглядають краще у випадку поздовжнього положення шарів розплаву в порівнянні з поперечним.

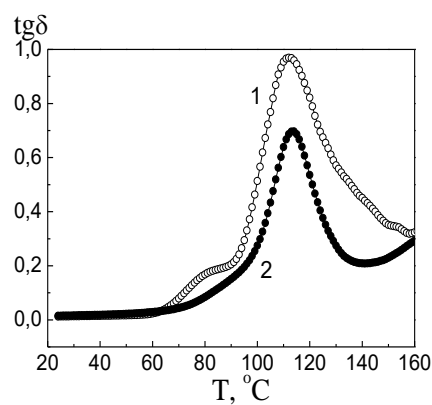
РКБКЕ забезпечує поліпшення в'язкопружних характеристик полімерів, виготовлених з FDM.



a



б



в

РИС. 5.15. Вплив РКБКЕ на в'язкопружні властивості зразків ПЕТ/АБС (поздовжня упаковка): 1 - вихідний зразок, 2 - після РКБКЕ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Показано можливість збільшення ефективності ІПД шляхом використання комбінованих методів впливу на матеріал. Їх реалізація сприяє формуванню у цих матеріалів підвищеного рівня деформаційно-міцносних характеристик, який недосяжний при одностадійному процесі.

Встановлено, що опромінення електронним пучком сприяє додатковому посиленню сформованої при ІПД фібрилярної структури завдяки утворенню сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації, тобто вбудовування в кристаліт прохідних молекул після їх розриву під дією радіації. Показано, що приріст ступеня кристалічності після опромінення ІПД-модифікованих ПА 6, ПЕВГ обумовлений збільшенням об'ємної частини кристалітів меншої досконалості. У випадку опроміненого ІПД-модифікованого ПТФЕ зниження ступеня кристалічності відбувається за рахунок зменшення об'ємної частини як менш, так і більш досконалих кристалітів.

Показано, що для доз поглинання від 10 до 80 кГр в разі полімерів, що зміцнюються під дією радіації (ПЕВГ, ПА 6) опромінення підвищує їх термостабільність, пружні та міцнісні характеристики, зберігаючи низькі значення КЛТР і збільшуючи інтервал температур, в якому не відбувається знеміцнення екструдатів. Величина ефекту залежить від дози опромінення і типу полімеру. У полімерів, що знеміцнюються під дією радіації (ПТФЕ), рівень міцносних параметрів, опромінених ІПД-модифікованих екструдатів, залишається вище, ніж рівень неопромінених вихідних зразків.

На прикладі шаруватих композитів із ПЕТ, ПЕТ-Г, АБС досліджено вплив напрямку макроскопічної орієнтації шарів у вихідних зразках полімерів на результат дії ІПД, що реалізується РКБКЕ. Встановлено, що

поздовжнє розташування шарів у порівнянні з поперечним їх розташуванням підвищує його модуль накопичення та зменшує модуль втрат. При цьому характер упаковки шарів полімеру слабо впливає на температуру склування у випадку ПЕТ-Г або зміщує її в бік високих температур для ПЕТ з поперечним пакуванням шарів.

Показано, що у випадку шаруватих композитів із термодинамічно несумісних полімерів (АБС/ПЕТ, АБС/ПЕТ-Г), ПД сприяє посиленню міжфазної взаємодії компонентів та гомогенізації системи за рахунок змішування шарів. На кривих ДМА замість двох піків, що відповідають переходам в склоподібний стан окремих компонентів, спостерігається пік, який характеризується однією температурою склування, що є свідченням змішаності двох полімерів. У той же час T_g також зміщується у бік більш високих температур за рахунок орієнтації полімерних ланцюгів отриманої суміші. Слід зазначити, що на відміну від існуючих методів посилення міжфазної взаємодії в сумішах термодинамічно несумісних полімерів, таких як радіаційне або фотохімічне зшивання, або введення компатибілізаторів, ПД обумовлює цей процес, насамперед через дію високого гідростатичного тиску.

Розроблено фізичну модель, яка описує поведінку шаруватих композитів при ПД та зміну їх механічних властивостей при варіюванні напрямків укладання вихідних шарів.

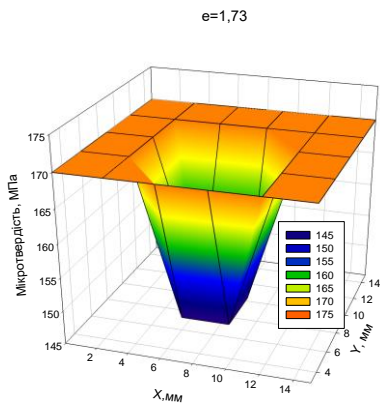
РОЗДІЛ 6

ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ГРАДІЄНТОМ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗА ЇХ ПОПЕРЕЧНИМ ПЕРЕРІЗОМ

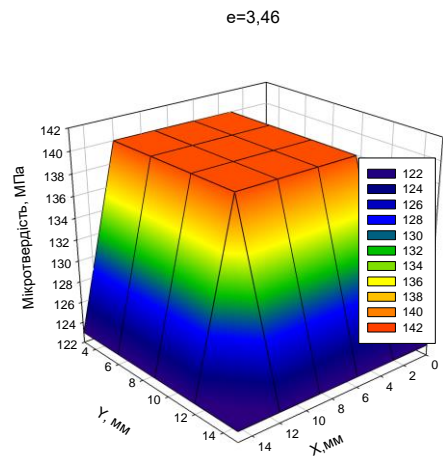
Розглянуто особливості впливу процесів ГЕ та ПГЕ на властивості аморфних та аморфно-кристалічних полімерів. На відміну від РКБКЕ характерною рисою процесів ГЕ та ПГЕ є градієнтний характер розподілу величини пластичної деформації за поперечним перерізом оброблювальних матеріалів (розділ 2), який обумовлює формування градієнтного характеру розподілу їх фізико-механічних характеристик.

Показано, що ГЕ призводить до градієнтного характеру розподілу мікротвердості H та густини γ за поперечним перерізом аморфних та аморфно-кристалічних полімерів у вигляді концентричних кіл [305]. На рис. 6.1 - 6.4, як приклади, приведені розподіли H та γ за поперечним перерізом для ПК та ПЕНГ. Накопичення деформації при циклуванні без проміжного охолодження збільшує H та γ в центральній частині і розширює периферійну область в поперечному перерізі екструдатів з максимальними значеннями H та γ . Циклування з проміжним охолодженням, навпаки, зменшує абсолютні значення H та γ і зберігає градієнтний характер розподілу зазначених характеристик. Структурна модифікація полімерів, обумовлена ГЕ, викликає зміни ряду інших фізичних показників, зокрема, збільшується T_{nl} (табл. 6.1).

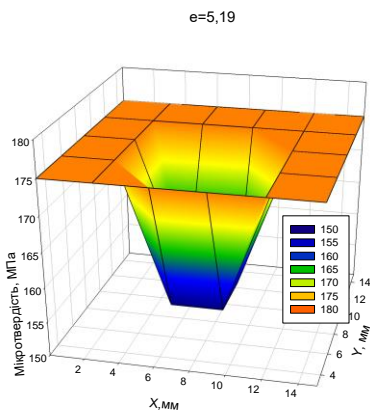
ПГЕ забезпечує градієнтний характер розподілу мікротвердості з ізолініями, витягнутими уздовж короткої сторони перерізу. H в центральній зоні - вища і зменшується в напрямку периферії (рис. 6.5). Абсолютні значення H в поздовжньому перетині екструдатів більші, ніж в поперечному, обидва вони збільшуються при наявності протитиску і зменшенні швидкості екструзії V_e .



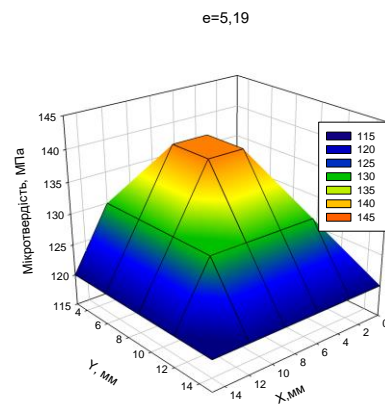
a



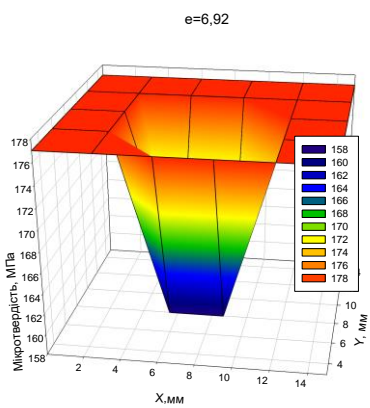
г



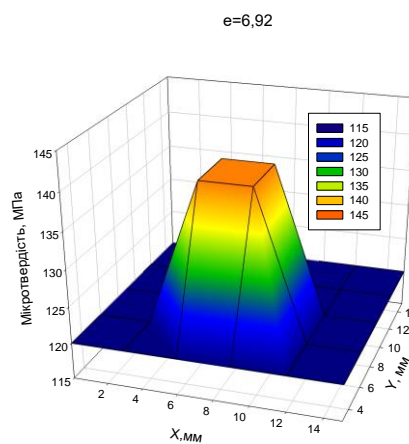
б



д

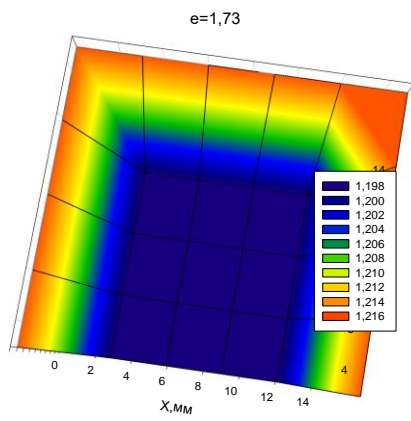


в

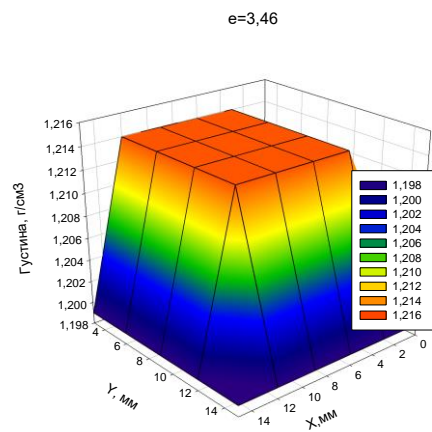


е

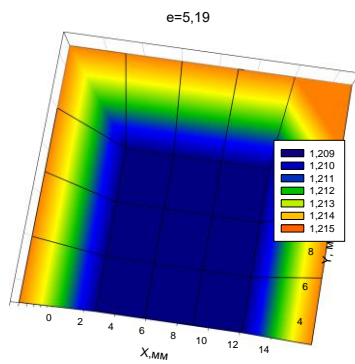
РИС. 6.1. Розподіл мікротвердості H за поперечним перерізом ПК при ГЕ. *a* – *в* - циклування без проміжного охолодження, *г* - *е* – циклування з охолодженням.



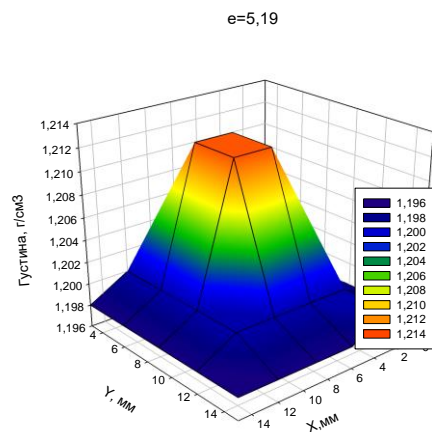
a



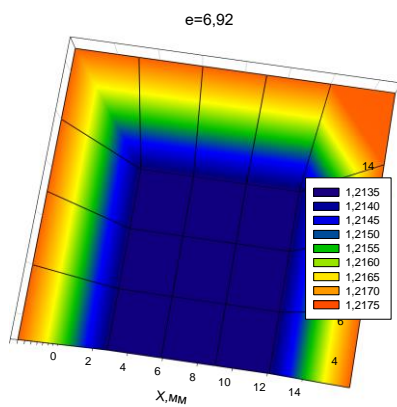
г



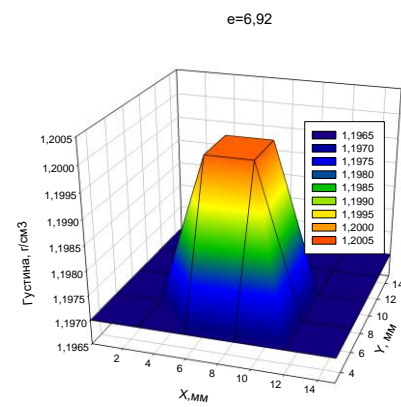
б



д

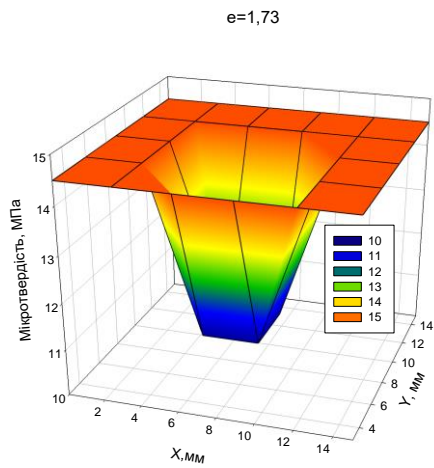


в

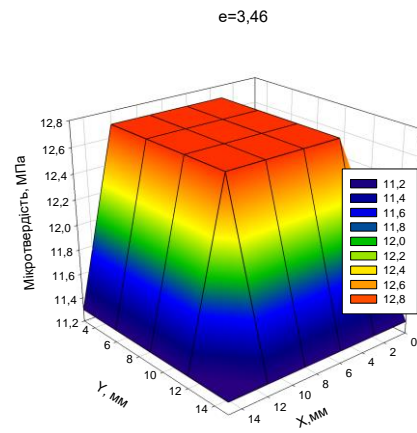


е

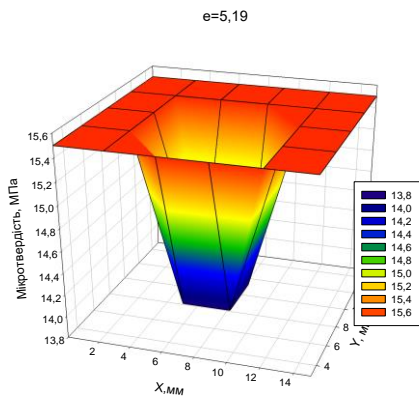
РИС. 6.2. Розподіл густини γ за поперечним перерізом ПК при ГЕ. *a* – *в* - циклування без проміжного охолодження, *г* - *е* – циклування з охолодженням.



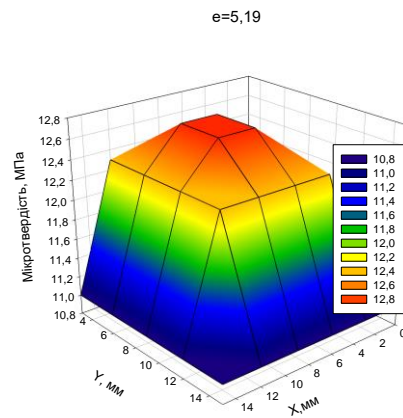
a



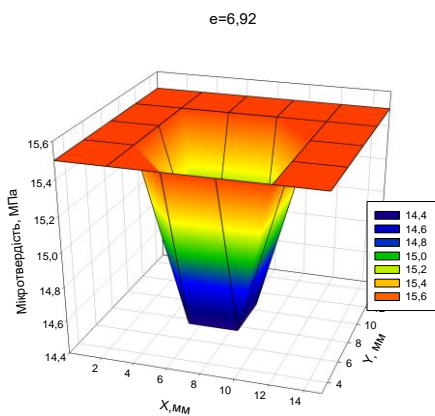
г



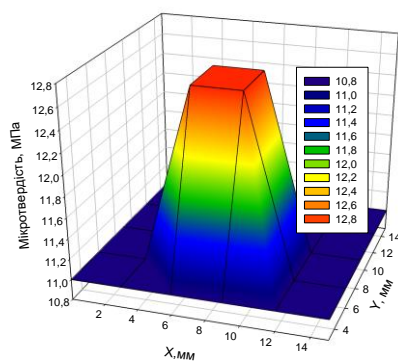
б



д

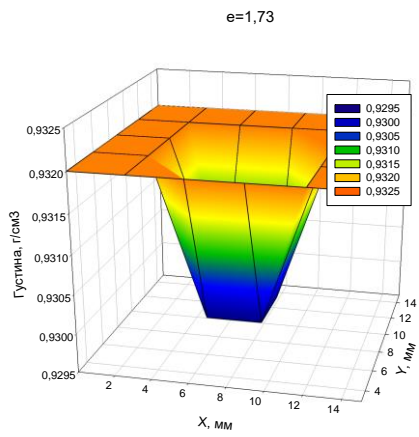


в

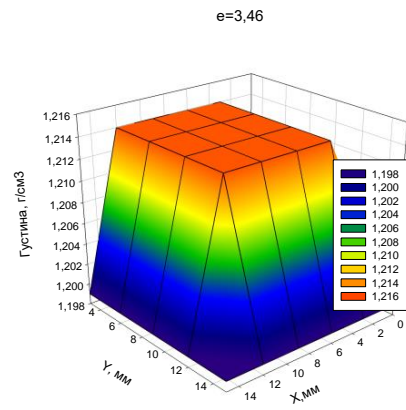


е

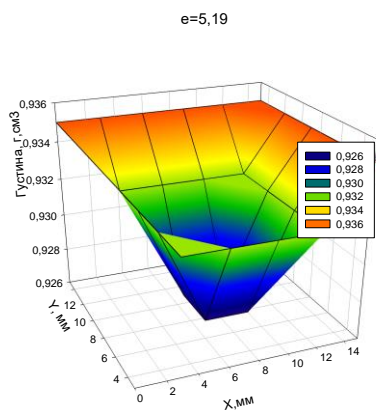
РИС. 6.3. Розподіл мікротвердості H за поперечним перерізом ПЕНГ при ГЕ. *a – в* - циклування без проміжного охолодження, *г - е* – циклування з охолодженням.



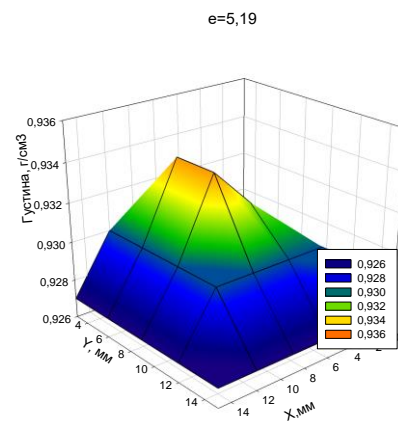
a



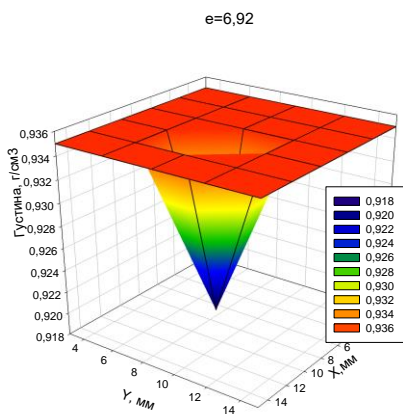
г



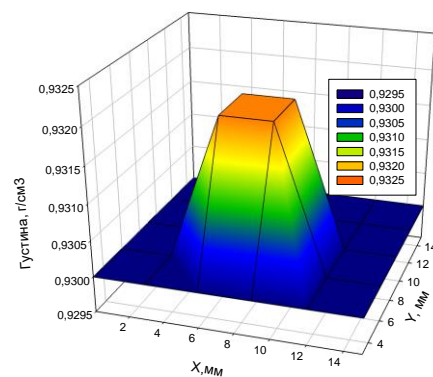
б



д



в



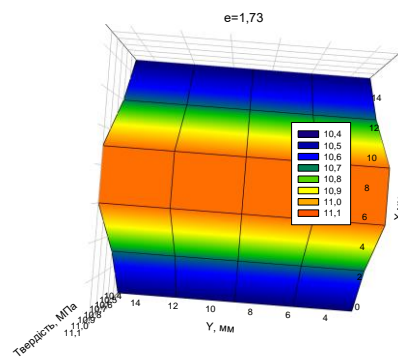
е

РИС. 6.4. Розподіл густини γ за поперечним перерізом ПЕНГ при ГЕ. *a* – *в* - циклування без проміжного охолодження, *г* - *е* – циклування з охолодженням.

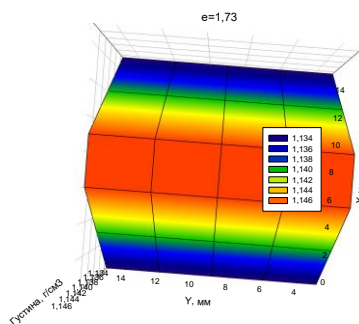
Вплив ГЕ на температуру склування і температуру плавлення полімерів

Полімер	$T_c/T_{пл}, K$
ПЕНГ	378/382
ПЕВГ	403/410
ПА 6	490/495
ПК	402/405

вихідний/ГЕ



a



б

РИС. 6.5. Розподіл твердості H (*a*) та густини γ (*б*) за поперечним перерізом ПА 6 при ПГЕ. Циклування без проміжного охолодження. $V_e = 0,6$ мм/с.

В табл. 6.2 наведені середні значення мікротвердості в подовжньому \bar{H}^{\parallel} і поперечному \bar{H}^{\perp} перерізах екструдатів, величина анізотропії мікротвердості $\Delta H = 1 - \frac{H^{\perp}}{H^{\parallel}}$, яка характеризує різницю в міцнісних властивостях в подовжньому і поперечному перерізах екструдатів, а також дисперсія мікротвердості $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{H} - H_i)^2}$ (n - кількість вимірювань; H_i - результат окремо взятого вимірювання величини мікротвердості; \bar{H} - середнє значення мікротвердості) в поперечному перерізі для вихідних зразків і після одного циклу ПГЕ [306].

ТАБЛИЦЯ 6.2

Вплив ПГЕ на мікротвердість полімерів

Полімер	V_e , мм/с	P^{prom}	H^{\perp}	H^{\parallel}	ΔH	D_H
		МПа				
ПА-6	3,0	0,1	115	140	0,18	1,54
		100	128	156	0,18	1,21
	0,6	0,1	130	159	0,18	1,33
		100	150	180	0,17	1,12
ПЕВГ	3,0	0,1	75	92	0,19	1,60
		100	82	100	0,18	1,32
	0,6	0,1	85	104	0,18	1,48
		100	95	114	0,17	1,18

Видно, що підвищення величини протитиску та зменшення швидкості екструзії призводять до збільшення абсолютних значень мікротвердості у поперечному H^\perp і подовжньому H^\parallel перерізах полімерних заготовок, одночасно досягається більш однорідний розподіл мікротвердості по поперечному перерізу екструдатів. Величина ΔH майже не змінюється при варіюванні V_e та R^{nom} , тобто екструдат одночасно зміцнюється як в подовжньому, так і поперечному перерізах.

На відміну від ГЕ циклування без проміжного охолодження екструдатів при ПГЕ призводить до незначної зміни величини \bar{H} . Зокрема, для ПА-6 після другого циклу екструзії ($\varepsilon = 1,16$) \bar{H} збільшується зі 150 до 156 МПа, а після третього циклу екструзії ($\varepsilon = 1,74$) зменшується до 147 МПа. Для ПЕВГ при тих же значеннях ε відбувається підвищення абсолютних значень із 95 МПа до 98 та 100 МПа, відповідно. Оскільки приріст абсолютних значень величини мікротвердості при циклуванні ПА-6 та ПЕВГ незначний, доцільним є використання одного циклу екструзії ($\varepsilon = 0,58$) в процесі ПГЕ аморфно-кристалічних полімерів.

Невелике (до 15%) зменшення міцнісних параметрів і збереження того ж рівня пластичності зі збільшенням швидкості деформації в п'ять разів дозволяє вважати вказані значення V_e раціональними при виборі технологічних параметрів процесу. Підвищенню її продуктивності сприяє і можливість обробки в разі ПГЕ довгомірних заготовок в напівбезперервному режимі.

Аналіз механічних властивостей полімерів до і після ПГЕ, які виміряні при розтягуванні (табл. 6.3), дозволяє говорити про суттєвий зміцнюючий ефект. Результати механічних випробувань корелюють з даними мікротвердості: спостерігаються зростання модуля пружності E , границі плинності σ_{II} , границі міцності σ_p при збереженні на достатньому

рівні пластичності матеріалу, які пов'язані з формуванням орієнтаційного порядку та підвищенням ступеню кристалічності екструдатів. Про це свідчать результати розрахунку величини анізотропії мікротвердості ΔH і вимірювання густини екструдатів γ .

ТАБЛИЦЯ 6.3

Вплив ПГЕ на фізико-механічні характеристики полімерів

Полімер	V_e , мм/с	P^{prom}	E	σ_{II}	σ_p	ε_{II}	ε_p	γ , г/см ³
ПА-6	0	0	900	67	69	14,6	148	1,135
	0,6	100	1650	113	115	9,5	110	1,143
	3,0	100	1500	100	105	9,6	115	1,143
ПЕВГ	0	0	220	20	22	30,0	520	0,962
	0,6	100	700	57	60	23,5	420	0,968
	3,0	100	650	52	55	23,8	430	0,967

Збільшення швидкості екструзії V_e до п'яти разів при $P^{prom}=100$ МПа призводить до незначного зменшення жорсткості і міцності екструдатів, при цьому пластичність дещо збільшується. Тому, як раціональні параметри процесу ПГЕ полімерів, що кристалізуються, який забезпечує значне підвищення міцнісних характеристик при збереженні на високому рівні пластичності, обрані $P^{prom}=100$ МПа, $V_e = 3,0$ мм/с, $\varepsilon = 0,58$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Розвинуто новий підхід до формування полімерних матеріалів з градієнтом фізико-механічних властивостей за їх поперечним перерізом, заснований на реалізації ПД методами ГЕ та ПГЕ. Встановлено, що характер розташування ізоліній фізико-механічних властивостей залежить від обраної схеми ПД. Показано, що у випадку ГЕ вони являють собою концентричні кола, ПГЕ – лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу.

Варіювання параметрів ПД дозволяє управляти величиною досягаемого ефекту. Зокрема, при ГЕ накопичення деформації при циклуванні без проміжного охолодження сприяє збільшенню мікротвердості та густини в центральній частині і розширює периферійну область в поперечному перерізі екструдатів з максимальними їх значеннями. Циклування з проміжним охолодженням, навпаки, зменшує абсолютні значення мікротвердості та густини і зберігає градієнтний характер розподілу зазначених характеристик. У випадку ПГЕ механічні характеристики збільшуються при наявності протитиску і зменшенні швидкості екструзії. При цьому, на відміну від ГЕ, циклування без проміжного охолодження екструдатів при ПГЕ не призводить до зміни механічних властивостей.

РОЗДІЛ 7

ВПЛИВ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА І ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВА СТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ПІД

У табл. 7.1 наведено результати дослідження впливу масштабного фактора (довжини l та діаметру d заготовок) у разі РКБКЕ ($\Delta\Gamma = 0,83$, $\varepsilon = 2,1$) на величину максимального тиску екструзії P_e і середні значення мікротвердості ПА 6.

ТАБЛИЦЯ 7.1

Вплив розмірів заготовки на мікротвердість ПА-6 і величину максимального тиску видавлювання при РКБКЕ

l	d	P_e	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	D_H
мм		МПа			
50	15	473	147	170	2,86
100	15	385	152	170	1,28
150	15	370	151	172	1,25
200	15	365	153	171	1,24
100	20	375	150	170	1,21

Видно, що в області вибраних значень довжин заготовок l (50 - 200 мм) збільшення l призводить до зниження тиску екструзії і більш

однорідного розподілу мікротвердості за перерізами екструдатів. Це пов'язується зі зменшенням впливу так званих “мертвих” або “застійних” зон, що знаходяться в кутах перетину каналів.

Збільшення діаметра заготовки d з 15 мм до 20 мм обумовлює незначне зменшення тиску екструзії, при цьому абсолютні значення мікротвердості і величина дисперсії мікротвердості D_H в поперечному перерізі екструдатів практично не змінюються.

Для експлуатації виробів, виготовлених з полімерів, модифікованих твердофазною екструзією, важливим є знання температурного інтервалу, нагрів в якому не викликає релаксацію напружень, індукованих деформацією, і час, протягом якого матеріал зберігає досягнутий рівень міцнісних властивостей. Показано, що зниження H в разі відпалу екстудованих РКБКЕ полімерів починається при температурі близько $0,9 T_e$. На рис. 7.1, як приклад, показано вплив часу витримки t при температурі, рівній $0,9 T_e$, на величину мікротвердості екстудованого ПА-6.

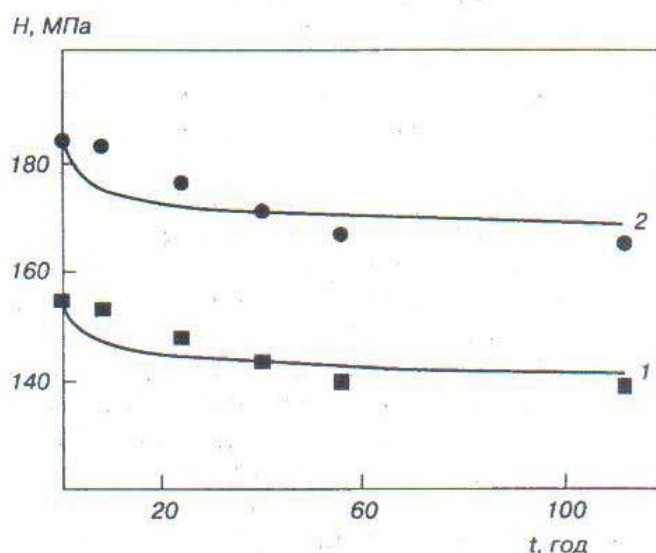


РИС.7.1. Залежності мікротвердості ПА-6, отриманого РКБКЕ ($\Delta T = 0,83$, $\varepsilon = 6,7$ від часу витримки при $T = 383$ К. 1 - поперечний, 2 - подовжній переріз).

Видно, що зі зростанням t середні значення мікротвердості в поперечному і подовжньому перерізах екструдатів дещо зменшуються, але, починаючи з певних значень t , величини \bar{H}^\perp і \bar{H}^\parallel виходять на постійний рівень, який суттєво перевищує мікротвердість вихідного матеріалу $H = 80$ МПа.

У табл. 7.2 наведені значення густини та мікротвердості екструдатів ПА-6, ПЕВГ, ПОМ та ПК після РКБКЕ ($\Delta\Gamma = 0,83$, $\varepsilon = 6,7$), що зберігалися при атмосферних умовах протягом різного часу.

ТАБЛИЦЯ 7.2

Вплив часу витримки при атмосферних умовах на мікротвердість і густину полімерів, підданих РКБКЕ

t , рік	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	γ , г/см ³
	МПа		
ПА 6			
0,5	155	184	1,144
1,0	154	185	1,144
2,0	152	181	1,144
2,5	154	184	1,144
ПЕВГ			
0,5	194	202	0,88
1,0	194	202	0,88
2,0	194	201	0,88
2,5	192	200	0,88

продовження таблиці 7.2

ПОМ			
0,5	575	592	1,4250
1,0	575	590	1,4250
2,0	576	590	1,4250
2,5	574	590	1,4250
ПК			
0,5	175	180	1,214
1,0	173	180	1,214
2,0	174	180	1,214
2,5	174	179	1,214

Видно, що зберігання екструдатів полімерів при атмосферних умовах не призводять до істотної зміни досягнутого комплексу фізико-механічних властивостей.

Для визначення температур, при яких активуються процеси знеміцнення підданих РКБКЕ полімерів, досліджено також вплив температури відпалу T_{an} на мікротвердість екструдатів. На рис. 7.2, як приклад, показана залежність $H^{\perp}(T_{an})$ для ПЕВГ. У недеформованому стані вона становить 30 МПа.

На залежностях $H^{\perp}(T_{an})$ можна виділити 3 характерні області: I і III, коли нагрів не супроводжується зміною мікротвердості, і II, де спостерігається зменшення H^{\perp} з підвищенням T_{an} . З ростом ε збільшується температура початку падіння мікротвердості T_n і зменшується інтервал температур ΔT , в якому відбувається знеміцнення (табл. 7.3). При

фіксованих ε більші значення T_n і менші ΔT досягаються в ряду: маршрут С
 → маршрут F → маршрут D + С.

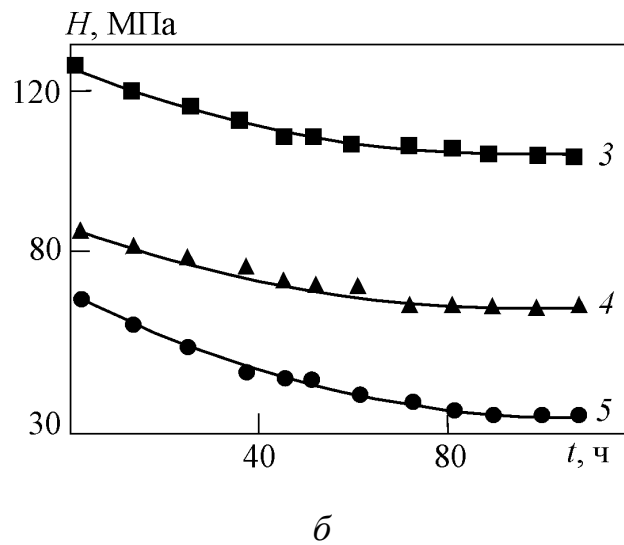
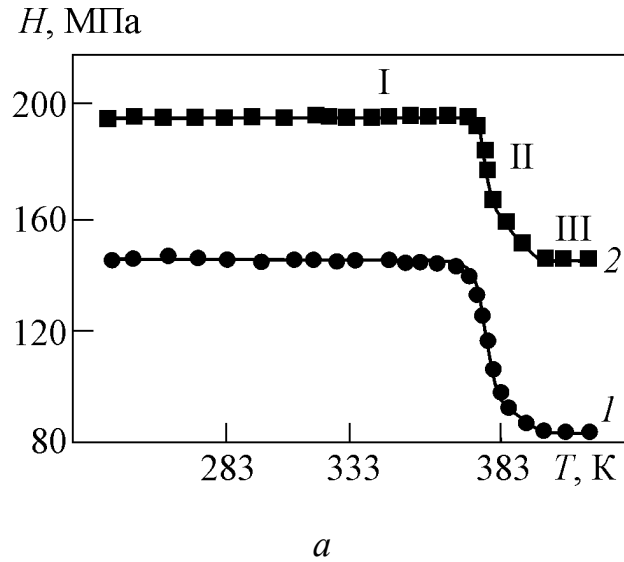


РИС. 7.2. Залежності мікротвердості екструдатів ПЕВГ від температури відпалу (а) і часу відпалу (б). 1 – $\varepsilon = 6,3$, 2–5 – $\varepsilon = 8,5$. $\Delta T_1 = 0,83$. 1–3 – маршрут D+C, 4 – маршрут F, 5 – маршрут С

Тривала витримка деформованих зразків при температурі, що відповідає початку III області на залежності $H^L(T_{an})$, призводить до

Вплив РКБКЕ на термічні характеристики ПЕВГ

Маршрут	ε	T_n , К	ΔT , К
Без деформації	0	–	–
С	6,7	338	45
	9,1	343	40
F	6,7	353	35
	9,1	358	30
D+C	6,3	368	30
	8,5	378	20

подальшого зниження мікротвердості з подальшим виходом її значень на постійний рівень (рис. 7.2, б). Він найбільший у матеріалі, деформованого за маршрутом D + C, і істотно перевищує такий недеформованого полімеру. У разі маршруту С тривалий відпал практично нівелює цю різницю. Для порівняння, термостабільність і рівень мікротвердості, що зберігається після відпалу, у одновісно орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів значно нижче, ніж в разі РКБКЕ через істотно меншу щільність сітки фізичних вузлів.

Додаткові можливості для підвищення термічної стійкості екструдатів створює їх подальша радіаційна обробка. Наприклад, опромінення електронним пучком з дозою до 80 кГр зразків ПЕВГ, отриманих методом РКБКЕ, призводить до збільшення інтервалу температур, в якому не відбувається знеміцнення екструдатів, на 6 - 15 К (розділ 5). Опромінення

сприяє також підвищенню їх мікротвердості, модуля пружності, міцності, зберігає низькі значення ефективного коефіцієнта лінійного термічного розширення. Ефекти, що досягаються, пов'язуються з процесами радіаційного зшивання ПЕ і хімічної кристалізації.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Встановлено, що збільшення діаметра і довжини заготовок обумовлює зниження максимального тиску РКБКЕ і більш однорідний розподіл мікротвердості по перетинах екструдатів, при цьому абсолютні значення мікротвердості практично не змінюються. Такий вплив масштабного фактора пов'язаний зі зменшенням впливу так званих "мертвих" або "застійних" зон, що знаходяться в кутах перетину каналів.

Показано, що структура аморфно-кристалічних полімерів, сформована в процесі ІПД, має високу термічну стійкість, забезпечуючи збереження підвищеного рівня властивостей навіть після тривалих відпалів при температурах, близьких до T_{nl} , що обумовлено створенням щільної сітки фізичних вузлів, яка сприяє підвищенню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу. Концентрація сітки фізичних вузлів при утворенні біаксіально орієнтованих фібрилярних структур підвищується з ростом величини накопиченої деформації. Зберігання екструдатів полімерів при атмосферних умовах не призводить до істотної зміни досягнутого комплексу фізико-механічних властивостей.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вперше вирішена важлива наукова проблема щодо виявлення можливостей, загальних закономірностей та особливостей методів ПД при активації та керуванні процесами самоорганізації, які відбуваються на різних рівнях (нано-, мікро- та макромасштаб) структурної організації полімерних матеріалів різної будови та архітектури. Основні наукові та практичні результати можна сформулювати у вигляді таких висновків:

1. Встановлено вплив схем, маршрутів та параметрів ПД, що реалізується методом РКБКЕ, на характер структурних перетворень. Виявлено, що у аморфно-кристалічних полімерів формується стан, де на нанорівні спостерігається утворення більш досконалих кристалітів з підвищеним ступенем неперервності, на мікрорівні – утворення біаксіальної фібрилярної структури із заліковуванням мікропор, на макрорівні – відбувається підвищення до 1.5 разів частки кристалічної фази; у аморфних полімерів на нанорівні відбувається покращення молекулярного та/або сегментального пакування, на мікрорівні – має місце формування біаксіальної сітки витягнутих, більш енергетичних G-конформерів.

2. Показано, що структурні перетворення в аморфно-кристалічних полімерах (ПЕНГ, ПЕВГ, НВМПЕ, ПП, ПА6, ПОМ, ПТФЕ, ПЕТ), які відбуваються в умовах РКБКЕ, забезпечують унікальне поєднання багатократно підвищених значень твердості, міцності (за низької анізотропії останніх) та зносостійкості при збереженні пластичності на рівні вихідних зразків. Порівняно з останніми, збільшуються густина і температура плавлення. Величина досягнутого ефекту залежить від хімічного складу полімеру, його морфології, молекулярної маси. У ПД-модифікованих аморфних полімерів (ПК, ПММА, АБС, ПЕТ-Г) досягається одночасне та незалежне від напрямку навантаження підвищення пружних, міцнісних, ударних та пластичних характеристик.

3. Показано, що високі значення пластичності при випробуваннях на розтяг біаксіально орієнтованих гнучколанцюгових аморфно-кристалічних полімерів (ПА6, ПЕВГ, ПП, ПЕТ) обумовлені активацією двошійкового механізму пластичної течії, пов'язаного з послідовним включенням в процес пластичної течії двох груп кристалітів, які відрізняються напрямком орієнтації.

4. Показана можливість реалізації за допомогою ІПД біаксіального “інварного” ефекту в об'ємних зразках аморфно-кристалічних полімерів (ПЕВГ, ПОМ, ПТФЕ), коли в широкому інтервалі температур спостерігаються значення КЛТР як в поперечному, так і в подовжньому перерізах, співставні із значеннями КЛТР інварних сплавів. Спостережуваний ефект пов'язаний з формуванням кристалітів з підвищеним ступенем неперервності та компенсацією термічного розширення за рахунок розвитку напружень усадки витягнутих полімерних ланцюгів.

5. Виявлено, що у разі полімерних нанокомпозитів (ПП-вуглецеві нанопластили, ПЕВГ- вуглецеві нанопластили, ПП-ОММТ, ЛПЕНГ/вуглецеві нанотрубки) індуковані ІПД структурні перетворення ведуть на нанорівні до більш однорідного розподілу і кращого диспергування частинок наповнювача в полімерній матриці, збільшення їх характеристичного співвідношення, посилення міжфазної взаємодії, утворення більш досконалих орієнтованих полімерних кристалітів; на мікрорівні – до орієнтації перехідних шарів і полімерної матриці, заліковуванню пор в полімерній матриці та на міжфазній границі; на макрорівні - до збільшення ступеня кристалічності. Як результат досягаються більш високі фізичні і механічні показники у порівнянні з вихідними полімерними зразками.

6. Показана можливість під дією ІПД методом РКБКЕ формувати на мікрорівні просторову організацію нанонаповнювача у вигляді перколяційної 3D-сітки. У випадку дисперсних електропровідних нанонаповнювачів (вуглецеві нанопластили, нанотрубки) це обумовлює поліпшення

електропровідності композитів без появи її анізотропії. Виявлено роль механізмів розриву та ерозії в процесах розпаду агломератів дисперсних наповнювачів та формуванні перколяційної 3D- сітки.

7. Показано, що у випадку шаруватих композитів із термодинамічно несумісних полімерів (АБС/ПЕТ, АБС/ПЕТ-Г) ІПД сприяє посиленню міжфазної взаємодії компонентів та гомогенізації системи за рахунок змішування шарів. Розроблено фізичну модель, яка описує поведінку шаруватих композитів при ІПД та зміну їх механічних властивостей при варіюванні напрямків укладання вихідних шарів.

8. На прикладі системи ЛПЕНГ/БВ запропоновано новий підхід до створення гібридних полімерних композитів на основі волокнистих наповнювачів та армуючих волокон, які утворюються з полімерної матриці *in situ* в процесі ІПД. *In situ* сформовані полімерні волокна добре пов'язані з полімерною матрицею, що відрізняє їх від *ready-made* органічних і неорганічних волокон, які мають гіршу адгезію до матричного матеріалу. Контроль орієнтації *in situ* сформованих полімерних волокон і введених в полімерну матрицю *ready-made* органічних або неорганічних волокон (зокрема, створення двовісної орієнтації) дозволяє формувати між ними сітку фізичних вузлів і ефективно вирішувати проблему підсилення полімерного матеріалу.

9. Показано, що структура аморфно-кристалічних полімерів, сформована в процесі ІПД, має високу термічну стійкість, забезпечуючи збереження підвищеного рівня властивостей навіть після тривалих відпалів при температурах, близьких до температури екструзії, що обумовлено створенням щільної сітки фізичних вузлів, яка сприяє зростанню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу. Концентрація сітки фізичних вузлів при утворенні біаксіально орієнтованих фібрилярних структур підвищується з ростом величини накопиченої деформації.

10. Показано можливість збільшення ефективності ПД шляхом використання комбінованих методів впливу на матеріал. Зокрема, опромінення електронним пучком сприяє додатковому посиленню сформованої при ПД фібрилярної структури завдяки утворенню сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації. Для доз поглинання від 10 до 80 кГр у випадку полімерів, що зміцнюються під дією радіації (ПЕВГ, ПА6) опромінення підвищує їх термостабільність, пружні та міцнісні характеристики, зберігаючи низькі значення КЛТР. У полімерів, що знеміцнюються під дією радіації (ПТФЕ), рівень міцнісних параметрів опромінених ПД-модифікованих екструдатів залишається вище, ніж рівень неопромінених вихідних зразків.

11. Розвинуто новий підхід до формування полімерних матеріалів з градієнтом фізико-механічних властивостей за їх поперечним перерізом, заснований на реалізації ПД методами гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії. Показано, що у випадку гвинтової екструзії ізолінії механічних властивостей являють собою концентричні кола, плоскої гвинтової екструзії – лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу. Встановлено, що варіювання параметрів ПД дозволяє управляти величиною ефекту, що досягається.

12. У рамках класичної теорії пластичності розглянуто співвідношення мікротвердість-граніця плинності та мікротвердість-модуль пружності для ПД-модифікованих полімерів. Виявлено ефект посилення впливу пластичної складової деформації в загальне значення деформації, що свідчить про наближення поведінки ПД-модифікованого полімеру до ідеально пластичного матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Porter R.S., Wang L.-H. Uniaxial extrusion and order development in flexible chain polymers // *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995. V.35, №1. P. 63–115.
2. Ward I.M., Taraiya A.K., Coates P.D. Solid state extrusion and die drawing / Eds. I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin // *Solid phase processing of polymers.* – Munich: Hanser Publishers, 2000. P. 328–367.
3. Beygelzimer Y.E., Beloshenko V.A. Solid state extrusion / Ed. J.I. Kroschwitz // *Encyclopedia of polymer science and technology.* – Hoboken: Wiley, 2004. 11. P. 850–866.
4. Петерлин А. Механические свойства и фибриллярная структура / Ред. А. Чиферри, И. Уорд // *Сверхвысокомодульные полимеры.* – Л.: Химия, 1983. С. 205–240.
5. Clements J., Jakeways R., Ward I.M. Lattice modulus and crystallite thickness measurements in ultra-high modulus linear polyethylene // *Polymer.* 1978. V.19, N6. P. 639–644.
6. Gibson A.G., Davies G.R., Ward I.M. Dynamic mechanical behaviour and longitudinal crystal thickness measurements on ultra-high modulus linear polyethylene: a quantitative model for the elastic modulus // *Polymer.* 1978. V.19, N6. P. 683–693.
7. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.П., Цируле К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.
8. Mead W.T., Desper C.R., Porter R.S. Physical and mechanical properties of ultra-oriented high-density polyethylene fibers // *J. Polym. Sci.* 1979. V.17, N5. P. 859–892.
9. Корчагин А.Г., Мартынов М.А., Цыганков С.А. Структура полиэтилена

высокой плотности, полученного методом гидроэкструзии в твердом состоянии // Высокомол. соединения. 1984. Т.26, №12. С. 2529–2533.

10. Цыганков С.А., Хануков И.Ю., Соломенцев А.В. и др. Гидроэкструзия полиэтилена высокой плотности. Влияние угла формирующей матрицы // Физика и техн. высок. давлений. 1986. Вып. 21. С. 60–62.
11. Цыганков С.А., Хануков И.Ю., Шишкова Н.В. и др. Пластическая деформация полиэтилена высокой плотности в процессе гидростатической экструзии // Физика и техн. высок. давлений. 1986. Вып. 23. С. 70–74.
12. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев Б.И. Влияние технологических параметров гидроэкструзии полиэтилена высокой плотности на его свойства // Физика и техн. высок. давлений. 1985. Вып.19. С. 57–61.
13. Капаччио Дж., Гибсон А.Г., Уорд И.М. Вытяжка и гидростатическая экструзия сверхвысокомолекулярных полимеров / Ред. А. Чиферри, И. Уорд // Сверхвысокомолекулярные полимеры. Л.: Химия, 1983. С. 12–62.
14. Gibson A.G., Ward I.M. Thermal expansion behavior of hydrostatically extruded linear polyethylene // J. Mater. Sci. 1979. V.14, N8. P. 1838–1842.
15. Orhard G.A.J., Davies G.R., Ward I.M. The thermal expansion behaviour of highly oriented polyethylene // Polymer. 1984. V.25, N8. P. 1203–1210.
16. Gibson A.G., Ward I.M. Hydrostatic extrusion of linear polyethylene: effects of molecular weight and product diameter // J. Polym. Sci. 1978. V.16, N11. P. 2015–2030.
17. Powell A.K., Craggs G., Ward I.M. The structure and properties of oriented chain-extended polyethylene // J. Mater. Sci. 1990. V.25, N9. P. 3990–4000.
18. Shahin M.M., Olley R.H., Bassett D.C. et al. Morphological changes in pressure annealed polyethylene // J. Mater. Sci. 1996. V.31, N20. P. 5541–5549.

19. Maxwell A.S., Unwin A.P., Ward I.M. The effect of high pressure annealing on the molecular network in polyethylene // *Polymer* 1996. V.37, N15. P. 3293–3301.
20. Корчагин А.Г., Мартынов М.А., Цыганков С.А. Структура гидроэкструдированного полиэтилена низкой плотности // *Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т.27Б, №5. С. 335–337.
21. Цыганков С.А., Деменчук Н.П., Мясников Г.Д. Твердофазное формование ПЭВД и ПЭНД гидроэкструзией и свойства экструдатов // *Пласт. массы*. 1984. №9. С. 37–39.
22. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев Б.И. Гидроэкструзия полиэтилена низкой плотности. Структура и свойства экструдата // *Физика и техн. высок. давлений*. 1984. Вып. 17. С. 77–82.
23. Будницкий Ю.М. Взаимосвязь структурных превращений и свойств изделий из полиолефинов, полученных твердофазным формованием // *Пласт. массы*. 2010. №10. С. 6–12.
24. Mai Y.W., Cotterell B., Fante J. Effect of cold extrusion and heat treatment on the mechanical properties of polypropylene // *Materials and Constructions*. 2006. V.15, N86. P. 99–106.
25. Williams T. Hydrostatically-extruded polypropylene // *J. Mater. Sci.* 1973. V.8, N1. P. 59–70.
26. Sanomura Y. Mechanical properties of thermoplastic rods by hot extrusion in solid state under constrained strain recovery // *Mater. Sci. Res. Intern.* 2003. V.9, N4. P. 248–255.
27. Pan S.J., Brown H.R., Hiltner A., Baer E. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part I: Orientation mechanism and structural hierarchy // *Polym. Eng. Sci.* 1986. V.26, N14. P. 997–1006.

28. Pan S.J., Tang H.I., Hiltner A., Baer E. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part II: Morphology and properties // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V.27, N12. P. 869–875.
29. Tang H.I., Hiltner A., Baer E. Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part III: Mechanical properties and deformation mechanisms // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V.27, N12. P. 876–886.
30. Elnagmi M., Bruhis M, Jain M. Axial-feed thermoforming of oriented polypropylene tubes // *Polym. Eng. Sci.* 2009. V.49, N3. P. 514–522.
31. Elnagmi M., Jain M., Britten J.E. Orientation development in solid-state extrusion and hot forming of polypropylene tubes // *Polym. Eng. Sci.* 2011. V.51, N7. P. 1446–1454.
32. He T., Porter R.S. Uniaxial draw of poly(4-methyl-penten-1) by solid-state coextrusion // *Polymer.* 1987. V.28, N6. P. 946–950.
33. Southern J.H., Capiati N.J., Kanamoto T. et. al. Solid-state extrusion // *Encyclopedia of polymer science and engineering.* – New York: Wiley, 1989. V.15. P. 346–362.
34. Mohanraj J., Bonner M.J., Barton D.C., Ward I.M. Physical and mechanical characterization of oriented polyoxymethylene produced by die-drawing and hydrostatic extrusion // *Polym. Eng. Sci.* 2006. V.47, N16. P. 5897–5908.
35. Coates P.D., Ward I.M. Hydrostatic extrusion of polyoxymethylene // *J. Polym. Sci.* 1978. V.16, N11. P. 2031–2047.
36. Pereira J.R.C., Porter R.S. Solid-state coextrusion of poly(ethylene terephthalate). II. Drawing of semicrystalline PET // *Polym. Eng. Sci.* 1983. V.21, N7. P. 1147–1161.
37. Zachariades A.E., Porter R.S. Reversible plasticization of nylon 6 and 11 with anhydrous ammonia and their deformation by solid-state coextrusion // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V.24, N5. P. 1371–1382.

38. Славнов Е.В. Процессы переработки термопластов и композиций в расплаве и твердой фазе в условиях газогидродинамической смазки. Дис. ... докт. техн. наук / АН СССР. ИХФ. – Москва, 1990.
39. Ito M., Mizuochi K., Kanamoto T. Effects of crystalline forms on the deformation behavior of nylon-6 // *Polymer*. 1998. V.39, N19. P. 4593–4598.
40. Славнов Е.В., Кароид Е.И. Определение параметра ориентации макроструктуры гидроэкструдатов поли-ε-капроамида // *Пласт. массы*. 2003. №7. С. 38–42.
41. Славнов Е.В., Скульский О.И., Тимофеев В.М. Ориентационные эффекты в образцах после твердофазной гидроэкструзии при высокоамплитудном температурном нагружении // *Пласт. массы*. 1997. №8. С. 18–22.
42. Shimada T., Porter R.S. Crystalline state extrusion of melt-crystallized and solution-grown crystals of nylons-6 and 6,6 // *Polymer*. 1981. V.22, N8. P. 1124–1128.
43. Kunugi T., Ikuta T., Hashimoto M., Matsuzaki K. Preparation of ultra-high-strength nylon-6 fiber by a multi-step zone-annealing method // *Polymer*. 1982. V.23, N13. P. 1983–1987.
44. Gogolewski S. The effect of hydrogen bonding on solid-state extrusion of nylons: polycaproamide and polyundecaneamide // *Techn. Rep.* 1975. V.4. P. 1–27.
45. Мясников Г.Д., Цыганков С.А. Свойства термопластов, подвергнутых твердофазной гидроэкструзии // *Пласт. массы*. 1985. №2. С. 34–35.
46. Ениколопян Н.С., Береснев Б.И., Мясников Г.Д. и др. Некоторые проблемы экструзии полимерных материалов в твердом состоянии // *ДАН СССР*. 1986. Т.291, №2. С. 368–371.
47. McGee R.L., Collier J.R. Solid state extrusion of polytetrafluoroethylene fibers

- // Polym. Eng. Sci. 1986. V.26, N3. P. 239–242.
48. Береснев Б.И., Ениколопов Н.С., Цыганков С.А., Шишкова Н.В. Гидростатическая экструзия полимеров. Изменение свойств и структуры // ДАН УССР. Сер. Б. 1985. №4. С. 47–49.
49. Nagai M., Nakamura K., Uehara H. et al. Enhanced electrical properties of highly oriented poly(vinylidene fluoride) films prepared by solid-state coextrusion // J. Polym. Sci. 1999. V.37B, N18. P. 2549–2556.
50. Nakamura K., Nagai M., Kanamoto T. et al. Development of oriented structure and properties on drawing of poly(vinylidene fluoride) by solid-state coextrusion // J. Polym. Sci. 2001. V.39B, N12. P. 1371–1380.
51. Lee J.S., Cakmak M. Solid state extrusion of vinylidene fluoride (VF₂) / vinylidene trifluoride (VF₃) copolymers. I: Dynamics of solid state extrusion // Polym. Eng. Sci. 1993. V.33, N3. P. 1559–1569.
52. Lee J.S., Cakmak M. Solid state extrusion of vinylidene fluoride (VF₂)/ vinylidene trifluoride (VF₃) copolymers. II: Structure development // Polym. Eng. Sci. 1993. V.33, N23. P. 1570–1582.
53. Ferguson S., Wahl D., Gogolewski S. Enhancement of the mechanical properties of polylactides by solid-state extrusion. II. Poly(L-lactide), poly(L/D-lactide), and poly(L/DL-lactide) // J. Biomed. Mater. Res. 1996. V.30, N4. P. 543–551.
54. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E. Property opportunities with polyolefins: a review. Preparations and applications of high stiffness and strength by uniaxial draw // Polymer. 1994. V.35, N23. P. 4979–4984.
55. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K. et al. Superdrawing of ultrahigh molecular weight polyethylene. 1. Effect of techniques on drawing of single crystal mats // Macromolecules. 1988. V.21, N2. P. 470–477.
56. Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K. et al. Two-stage drawing of ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder // Polymer. 1987. V.28,

N9. P. 1517–1520.

57. Uehara H., Kanamoto T., Kawaguchi A., Murakami S. Real-time X-ray diffraction study on two-stage drawing of ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder above the static melting temperature // *Polymer*. 1996. V.29, N5. P. 1540–1547.
58. Kanamoto T., Kyooka S., Tovmasyan Y. et al. Effect of molecular weight on drawing poly(vinyl alcohol) from solution-grown crystal mats // *Polymer*. 1990. V.31, N11. P. 2039–2046.
59. Endo R., Jounai K., Uehara H. et al. Uniaxial drawing of polytetrafluoroethylene virgin powder by extrusion plus cold tensile draw // *J. Polym. Sci.* 1998. V.36B, N14. P. 2551–2562.
60. Endo R., Kanamoto T., Porter R.S. Development of high ductility and tensile properties by two-stage draw of poly(tetrafluoroethylene) virgin powder above the static melting temperature // *J. Polym. Sci.* 1998. V.36B, N8. P. 1419–1422.
61. Endo R., Kanamoto T. Superdrawing of polytetrafluoroethylene virgin powder above the static melting temperature // *J. Polym. Sci.* 2001. V.39B, N17. P. 1995–2004.
62. Sawai D., Watanabe D., Morooka N. et al. Superdrawing of polytetrafluoroethylene nascent powder by solid-state coextrusion // *J. Polym. Sci.* 2006. V.44B, N23. P. 3369–3377.
63. Береснев Б.И., Цыганков С.А., Шишкова Н.В. и др. Структура и свойства ударопрочного полистирола, подвергнутого гидростатической экструзии // *ДАН УССР. Сер Б.* 1987. №7. С. 42–45.
64. Zachariades A.E., Sherman E.S., Porter R.S. Ultradrawing of amorphous polymers by coextrusion illustrated with atactic polystyrene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V.24, N10. P. 2137–2146.

65. Hadziioannon G., Wang L.-H., Stein R.S., Porter R.S. Small-angle neutron scattering studies on amorphous polystyrene oriented by solid-state coextrusion // *Macromolecules*. 1982. V.15, N6. P. 880–882.
66. Appelt B., Porter R.S. The multistage ultradrawing of atactic polystyrene by solid-state coextrusion // *J. Macromol. Sci.* 1981. V.20B, N1. P. 21–36.
67. Inoue N., Nakayama T. Hydrostatic extrusion of polymethyl methacrylate and properties of extrudates // *The 23-rd Japan Congress on Materials Research. Non-Metallic Materials*, Tokyo. 1979. Kyoto, 1980. P. 287–292.
68. Inoue N., Nakayama T., Ariyama T. Hydrostatic extrusion of amorphous polymers and properties of extrudates // *J. Macromol. Sci.* 1981. V.19B, N3. P. 543–563.
69. Inoue N., Nakayama T. Hydrostatic extrusion of solid polymers // *Technocrat.* – 1977. V.10, N9. P. 23–30.
70. Аскадский А.А., Белошенко В.А., Бычко К.А. и др. Гидростатическая экструзия ароматических поликетонов // *Высокомол. соединения*. 1994. Т.36А, №7. С. 1143–1147.
71. Белошенко В.А., Пактер М.К., Береснев Б.И. и др. Свойства эпоксидных полимеров, модифицированных гидростатической обработкой // *Высокомол. соединения*. 1990. №2. С. 195–199.
72. Пактер М.К., Белошенко В.А., Борисенко Г.В. Влияние гидростатической обработки на термостойкость эпоксидных полимеров // *Физика и техн. высок. давлений*. 1992. Т.2, №4. С. 14–19.
73. Пактер М.К., Белошенко В.А., Береснев Б.И. и др. Влияние гидростатической обработки на формирование структурной организации густосетчатых эпоксиполимеров // *Высокомол. соединения*. 1990. Т.32А, №10. С. 2039–2046.
74. Аскадский А.А., Белошенко В.А., Пактер М.К. и др. Эволюция свойств

- частосетчатого полимера при твердофазном деформировании и отжиге // Высокомолекул. соединения. 1991. Т.33А, №10. С. 2206–2214.
75. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Новиков В.У. Изменение свойств сетчатого полимера при твердофазной экструзии и отжиге // Физика и техн. высок. давлений. 1997. Т.7, №1. С. 112–116.
76. Pereira J.R.C., Porter R.S. Solid-state coextrusion of poly(ethylene terephthalate). I. Drawing of amorphous PET // J. Polym. Sci. 1983. V.21B, N7. P. 1133–1145.
77. Белошенко В.А., Замотаев П.В., Митюхин О.П., Слободина В.Г. Исследование процессов гидропрессования и термоусадки смесей полиэтилен–полипропилен // Физика и техн. высок. давлений. 1995. Т.5, №3. С. 43–48.
78. Замотаев П.В., Ходак И., Сергиенко С.А. Влияние фотохимического сшивания на деформационно-прочностные и термоусадочные характеристики смесей // Журн. приклад. химии. 1993. Т.66, вып. 9. С. 2071–2079.
79. Баронин Г.С., Кербер М.Л. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 3. Твердофазная экструзия полимерных сплавов // Химич. промышленность. 2002. №3. С. 1–7.
80. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Радько Ю.М. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы. – М.: Машиностроение. – 1, 2002. 320 с.
81. Но М., Takahashi M., Kanamoto T. Uniaxial orientation and tensile properties of poly(ethylene terephthalate) / poly(ethylene–2,6-naphthalate) blends // Polymer. 2002. V.43, N13. P. 3675–3681.
82. Ladizesky N.H., Ward I.M., Bonfield W. Hydrostatic extrusion of

- polyethylene filled with hydroxyapatite // Polym. Adv. Technol. 1997. V.8, N8. P. 496–504/
83. Wang M., Ladizesky N.H., Tanner K.E. et al. Hydrostatically extruded HAPEX™ // J. Mater. Sci. 2000. V.35, N4. P. 1023–1030.
 84. Ladizesky N.H., Ward I.M., Bonfield W. Hydroxyapatite high performance polyethylene fiber composites for high-load-bearing bone replacement materials // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V.65, N10. P. 1865–1882.
 85. Curtis A.C., Hope P.S., Ward I.M. Modulus development in oriented short glass fiber reinforced polymer composites // Polym. Composites. 1982. V.3, N3. P. 138–145.
 86. Hope P.S., Richardson A., Ward I.M. The hydrostatic extrusion and die-drawing of glass fiber reinforced polyoxymethylene // Polym. Composites. 1982. V.22, N5. P. 307–313.
 87. Hope P.S., Brew B., Ward I.M. Hydrostatic extrusion of glass filled polyoxymethylene // Plast. Rubb. Process. Appl. 1984. V.4, N3. P. 229–238.
 88. Hine P.J., Duckett R.A., Ward I.M. The fracture behaviour of short glass fibre-reinforced polyoxymethylene // Composites. 1993. V.24, N8. P. 643–649.
 89. Sanomura Y., Kawamura M. Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion // Polym. Composites. 2003. V.24, N5. P. 587–596.
 90. Разинин А.К., Баронин Г.С., Кербер М.Л. Твердофазная экструзия нанокompозитов на основе кристаллических полимеров // Пласт. массы. 2010. №11. С. 54–56.
 91. Завражин Д.О., Худяков В.В. Исследование структурно-механических свойств наномодифицированных материалов на основе ПА-6, прошедших ТФЭ с использованием СВЧ-нагрева // Вопросы

современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2012. Спец. выпуск (43). С. 57–61.

92. Комбарова П.В., Баронин Г.С., Кобзев Д.Е. Эксплуатационные свойства нанокompозитов на основе сополимера акрилонитрила бутадиена и стирола, полученных твердофазной экструзией // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2012. Т.1(37). С. 325–329.
93. Zhorin V.A., Kissin Y.V., Luizo Y.V., Fridman N.M., Yenikolopyan N.S. Structural changes in polyolefins due to the combination of high pressure and shear deformation // Polym. Sci. U.S.S.R. 1976. V.12. P. 3057–3061.
94. Zhorin V.A., Malkin A.Y., Yenikolopyan N.S. The flow limits of some solid polyolefins as a function of pressure // Polym. Sci. U.S.S.R. 1979. V.21,N 4. P. 896–901.
95. Zhorin V.A., Maksimychev A.V., Ponomarenko A.T., Enikolopyan N.S. Electrophysical characteristics of several organic compounds at high pressures and high pressures combined with shearing strains // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science 1979. V.28, N10. P. 2078–2082.
96. Zhorin V.A., Godovskii Y.K., Yenikolopyan N.S. A calorimetric study of changes in crystalline polymers and their blends under the simultaneous action of high pressures and shear strains // Polym. Sci. U.S.S.R. 1982. V.24, N5. P. 1073–1080.
97. Zhorin V.A., Mironov N.A., Nikol'skii V.G., Yenikolopyan N.S. Homogenization of polyolefin mixtures in shear deformation // Polym. Sci. U.S.S.R. 1980. V.22, N2. P. 440–447.
98. Zhorin V.A. The solid-phase high-pressure polymerization of acrylamide initiated by shear strain // Polym. Sci. U.S.S.R. 1981. V.23, N8. P. 1991–1999.

99. Zhorin V.A., Usichenko V.M., Budnitskii Y.M., Akutin M.S., Yenikolopyan N.S. The energies and volumes of activation of plastic flow of some polymers under high pressure // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V.24, N9. P. 2160–2166.
100. Zhorin V.A., Kulakov V.V., Mironov N.A., Nikol'skii V.G., Chebotarevskii A.E., Yenikolopyan N.S. Homogenization of blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber under shear in the presence of inorganic fillers // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V.24, N5. P. 1081–1084.
101. Kryuchkov A.N., Zhorin V.A., Lalayan S.S., Prut E.V., Nikol'skii V.G., Budnitskii Y.M., Akutin M.S., Yenikolopyan N.S. Physico-mechanical properties of polymers subjected to the simultaneous action of high pressure and shear deformation // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V.24, N1. P. 211–217.
102. Zhorin V.A., Beshenko S.I., Berlin Yu.A., Enikolopyan N.S. Influence of high pressure on some electrophysical properties of polymers with the system of conjugation dopated by iodine // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V.24, N11. P. 2304–2307.
103. Zhorin V.A., Rapoport N.Y., Kryuchkov A.N., Shibryayeva L.S., Yenikolopyan N.S. Thermooxidative stability of polypropylene under the simultaneous action of high pressure and shear deformation // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1983. V.25, N3. P. 679–684.
104. Vol'eva V.B., Zhorin V.A., Khristyuk A.L., Ershov V.V., Enikolopyan N.S. Migration of alkyl groups of o-tert-butyl-substituted hydroxyaromatic compounds under high pressure in combination with shearing stress // *Russ. Chem. Bull.* 1983. V.32, N2. P. 342–345.
105. Vol'eva V.B., Zhorin V.A., Ershov V.V., Enikolopyan N.S. Direct synthesis of tris(3,6-di-tert-butylorthoquinono)chromium under high pressure and shearing strain conditions // *Russ. Chem. Bull.* 1984. V.33, N6. P. 1325–1333.

106. Kompaniets L.V., Dubnikova I.L., Erina N.A., Prut E.V., Kuptsov S.A., Zharov A.A. Mechanical decomposition of isotactic polypropylene subjected to plastic flow under high pressure // *Polym. Sci. Ser. A*. 1999. V.41, N3. P. 357–363.
107. Rogovina S.Z., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Vikhoreva G.A., Gorbacheva I.N. A study of cellulose - chitosan blends obtained under shear deformation // *Polym. Sci. Ser. A*. 2000. V.42, N1. P. 5–9.
108. Kompaniets L.V., Dubnikova I.L., Prut E.V., Kuptsov S.A., Zharov A.A. Effect of high pressure on mechanical degradation of isotactic polypropylene under plastic flow // *Polym. Sci. Ser. A*. 2001. V.43, N3. P. 332–336.
109. Rogovina S.Z., Solov'eva A.B., Aksenova N.A., Zharov A.A. Solid-phase interaction of chitosan with carboxyl-containing porphyrins at high pressure and shear // *Polym. Sci. Ser. A*. 2004. V.46, N3. P. 238–241.
110. Zharov A.A. Reactivity of monomers and other organic compounds in the solid state under high pressure and shear deformation // *Polym. Sci. Ser. B*. 2004. V.46, N9-10. P. 268–287.
111. Zhorin V.A., Kiselev M.R. The thermal processes within polyethylene in mixtures with a high content of inorganic components after plastic deformation under high pressure // *Int. Polym. Sci. Techn.* 2018.V.45, N3. P. 79–86.
112. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
113. Boulahia R., Gloaguen J.M., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Seguela R., Boukharouba T., Lefebvre J.M. Deformation behaviour and mechanical properties of polypropylene processed by equal channel angular extrusion: effects of back-pressure and extrusion velocity // *Polymer*. 2009. V.50, N23. P. 5508–5517.
114. Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Equal-

- channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers // *Polym. Eng. Sci.* 2010. V.50, N5. P. 1000–1006.
115. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Бейгельзимер Я.Е. Твердофазная экструзия полимеров. К.: Наукова думка, 2008. 208 с.
116. Sue H.-J., Dilan H., Li C.K.-Y. Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate due to the equal channel angular extrusion process. I: Finite element methods modeling // *Polym. Eng. Sci.* 1999. V.39, N12. P. 2505–2515.
117. Баронин Г.С., Столин А.М. Ольхов Ю.А. и др. Сравнительные молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера жидко- и твердофазной экструзии // *Физика и техн. высок. давлений.* 2007. Т.17, N2. С. 45–52.
118. Sue H.-J., Li C.K.-Y. Control of orientation of lamellar structure in linear low density polyethylene via a novel equal channel angular extrusion process // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. V.17, N10. P. 853–856.
119. Campbell B., Edward G. Equal channel angular extrusion of polyalkenes // *Plast. Rubb. Comp.* 1999. V.28, N10. P. 467–475.
120. Li C.K.-Y., Xia Z.-Y., Sue H.-J. Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate II. Mechanical property characterization // *Polymer.* 2000. V.41, N16. P. 6285–6293.
121. Xia Z.-Y., Sue H.-J., Rieker T.P. Morphological evolution of poly(ethylene terephthalate) during equal channel angular extrusion process // *Macromolecules.* 2000. V.33, N23. P. 8746–8755.
122. Xia Z., Sue H.-J., Hsieh A.J., Huang J. W.-L. Dynamic mechanical behavior of oriented semicrystalline polyethylene terephthalate // *J. Polym. Sci.* 2001. V.39B, N12. P. 1394–1403.
123. Xia Z., Sue H.-J., Hsieh A.J. Impact fracture behavior of molecularly

- orientated polycarbonate sheets // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V.79, N11. P. 2060–2066.
124. Xia Z., Hartwig T., Sue H.-J. Mechanical behavior of bulk poly(ethylene terephthalate) subjected to simple shear // *J. Macromol. Sci.* 2004. V.43B, N2. P. 385–403.
125. Creasy T.S., Kang Y.S. Fiber orientation during equal channel angular extrusion of short fiber reinforced thermoplastics // *J. Thermoplast. Comp. Mater.* 2004. V.17, N3. P. 205–227.
126. Weon J.I., Creasy T.S., Sue H.-J., Hsieh A.J. Mechanical behavior of polymethylmethacrylate with molecules oriented via simple shear // *Polym. Eng. Sci.* 2005. V.45, N3. P. 314–324.
127. Weon J.I., Sue H.-J. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite // *Polymer.* 2005. V.46, N17. P. 6325–6334.
128. Phillips A., Zhu P., Edward G. Simple shear deformation of polypropylene via the equal channel angular extrusion process // *Macromolecules.* 2006. V.39, N17. P. 5796–5803.
129. Weon J.I., Xia Z.-Y., Sue H.-J. Morphological characterization of nylon-6 nanocomposite following a large-scale shear process // *J. Polym. Sci.* 2005. V.43B, N24. P. 3555–3566.
130. Qiu J., Murata T., Wu X., Kitagawa M., Kudo M. Plastic deformation mechanism of crystalline polymer materials in the equal-channel angular extrusion process // *J. Mater. Proc. Techn.* 2012. V.212, N7. P. 1528–1536.
131. Xia Z.-Y., Sue H.-J., Rieker T.P. Morphological evolution of poly(ethylene terephthalate) during equal-channel angular extrusion process // *Macromolecules.* 2000. V.33, N23. P. 8746–8755.
132. Wang Z.-G., Xia Z.-Y., Yu Z.-Q., Chen E.-Q., Sue H.-J., Han C.C., Hsiao B.S. Lamellar formation and relaxation in simple sheared poly(ethylene

- terephthalate) by small-angle X-ray scattering // *Macromolecules*. 2006. V.39, N8. P. 2930–2939.
133. Ma J., Simon G.P., Edward G.H. The effect of shear deformation on nylon-6 and two types of nylon-6/clay nanocomposite // *Macromolecules*. 2008. V.41, N2. P. 409–420.
134. Cui H., Zhang L., Gong J., Ma Y., Ying W. Reinforcement of biodegradable poly(DL-lactic acid) material by equal-channel angular extrusion // *Macromol. Symp.* 2006. V.242, N1. P. 55–59.
135. Al-Goussous S., Wu X., Yuan Q., Xia K. Back pressure equal channel angular consolidation of nylon 12 // *Mater. Forum*. 2007. V.31. P. 36–38.
136. Pat. 2012/0178892A1 US, C08F 110/02. Angular extrusion for polymer consolidation /Douglas W. Van Citters. – Publ. 12.06.2012.
137. Zhang X., Gao D., Wu X., Xia K. Bulk plastic materials obtained from processing raw powder of renewable natural polymers via back pressure equal-channel angular consolidation (BP-ECAC) // *Europ. Polym. J.* 2008. V.44, N3. P. 780–792.
138. Wang T., Tang S., Chen J. Effect of processing route on morphology and mechanical behavior of polypropylene in equal- channel angular extrusion. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V.122, N3. P. 2146–2158.
139. Zhang X., Wu X., Gao D., Xia K. Bulk cellulose plastic materials from processing cellulose powder using back pressure-equal channel angular pressing // *Carbohydrate Polym.* 2012. V.87, N4. P. 2470–2476.
140. Yoshioka S., Tsukamoto K. Effect of ECAE on plastic deformation behavior of glassy polymers // *Jpn. Soc. Mater. Sci.* 2009. V.58, N1. P. 29–34.
141. Creasy T.S., Kang Y.S. Fiber fracture during equal-channel angular extrusion of short fiber-reinforced thermoplastics // *J. Mater. Proc. Techn.* 2005. V.160, N1. P. 90–98.

142. Weon J.I., Sue H.-J. Effect of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite // *Polymer*. 2005. V.46, N17. P. 6325–6334.
143. Li H., Huang X., Huang C., Zhao Y. An investigation about solid equal-channel angular extrusion on polypropylene/organic montmorillonite composite // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V.123, N4. P. 2222–2227.
144. Li H., Huang C., Huang X. Structure and properties of polypropylene/high-density polyethylene blends by solid equal-channel angular extrusion // *J. Appl. Polym. Sci.* Doi:10.1002/APP.39759
145. Bouaksa F., Ovalle R. C. M., Zaïri F. et. al. Molecular chain orientation in polycarbonate during equal channel angular extrusion: Experiments and simulations // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V.85. P. 244–252.
146. Seo Y. R., Weon J. Manipulation of nanofiller and polymer structures by using equal channel angular extrusion // *J. Korean Phys. Soc.* 2013. 63, N1. P. 114–119.
147. Beloshenko V.A., Voznyak Y.V., Reshidova I.Yu., Naït-Abdelaziz M., Zairi F. Equal-channel angular extrusion of polymers // *J. Polym. Res.* 2013. V.20, N12. 322.
148. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. Texture evolution in large strain simple shear deformation of high density polyethylene // *Polymer*. 1994. V.35, N16. P. 3427–3441.
149. Alberola N., Perez J. Microstructural changes induced in linear polyethylene by plastic deformation (rolling) // *J. Mater. Sci.* 1991. V.26, N11. P. 2921–2929.
150. Li J., Lee Y.-W. Evolution of morphology in high molecular weight polyethylene during die drawing // *J. Mater. Sci.* 1993. V.28, N23. P. 6496–6502.

151. Bartczak Z., Morawiec J., Galeski A. Structure and properties of isotactic polypropylene oriented by rolling with side constraints // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V.86, N6. P. 1413–1425.
152. Gray R.W., McGrum N.G. Origin of the γ relaxations in polyethylene and polytetrafluoroethylene // J. Polym. Sci. 1969. V.7A-2, N8. P. 1329–1355.
153. Murayama T. Dynamic mechanical analysis of polymeric materials. – New York: Elsevier Science, 1978. 40 p.
154. Максимов Р.Д., Гайдуков С., Калнинь М. и др. Механические свойства и влагопроницаемость полимерного нанокомпозита на основе немодифицированной глины // Пласт. массы. 2007. №2. С. 39–44.
155. Коробко А.П., Милехин Ю.М., Крашенинников С.В. и др. Нанокомпозиты на основе пластифицированного полиэфируретана и ультрадисперсных алмазов // Высокомогл. соединения. 2004. Т.46А, №9. С. 1558–1569.
156. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные материалы на основе органоглин // Пласт. массы. 2004. №12. С. 45–50.
157. Sun J., Francis L.F., Gerberich W.W. Mechanical properties of polymer-ceramic nanocomposite coatings by depth-sensing indentation // Polym. Eng. Sci. 2005. V.45, N2. P. 207–216.
158. Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K. et al. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content // Polym. Eng. Sci. 2004. V.42, N9. P. 1919–1927.
159. Chitnis S.R., Sharma M.M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts // React Funct. Polym. 1997. V.32, N1. P. 93–115.
160. Xia K., Wu X., Honma T., Ringer S.P. Ultrafine pure aluminium through back pressure equal channel angular consolidation (BP-ECAC) of particles //

- J. Mater. Sci. 2007. V.42, N4. P. 1551–1560.
161. Nakashima K., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. Development of a multi-pass facility for equal channel angular pressing to high total strains // Mater. Sci. Eng. 2000. V.281A, N1–2. P. 82–87.
 162. Segal V.M., Reznikov V.I., Drobyshevskiy A.E., Kopylov V.I. Plastic working of metals by simple shear // Russ. Metall. 1981. V.1. P. 99–105.
 163. Iwahashi Y., Wang J., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials // Scripta Mater. 1996. V.35, N2. P. 143–146.
 164. Segal V.M. Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion // Mater. Sci. Eng. 2003. V.345A, N1–2. P. 36–46.
 165. Beyerlein I.J., Tome C.N. Analytical modeling of material flow in equal channel angular extrusion (ECAE) // Mater. Sci. Eng. 2004. V.380A, N1–2. P. 171–190.
 166. Aour B., Zaïri F., Gloaguen J.M., Naït-Abdelaziz M., Lefebvre J.M. Numerical investigation on equal channel angular extrusion process of polymers // Comput. Mater. Sci. 2006. V.37, N4. P. 491–506.
 167. Zaïri F., Aour B., Gloaguen J.M., Naït-Abdelaziz M., Lefebvre J.M. Numerical modeling of elastic-viscoelastic equal channel angular extrusion process of a polymer // Comput. Mater. Sci. 2006. V.38, N1. P. 202–216.
 168. Zaïri F., Aour B., Gloaguen J.M., Naït-Abdelaziz M., Lefebvre J.M. Influence of the initial yield strain magnitude on the materials flow in equal channel angular extrusion process // Scripta Mater. 2007. V.56, N2. P. 105–108.
 169. Aour B., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Ahmani O.R., Lefebvre J.M. A computational study of die geometry and processing conditions effects on equal channel angular extrusion of a polymer // Int. J. Mechan. Sci. 2008.

V.50, N3. P. 589–602.

170. Zaïri F., Aour B., Gloaguen J.M., Naït-Abdelaziz M., Lefebvre J.M. Steady plastic flow of a polymer during equal channel angular extrusion process: experimental and numerical modeling // *Polym. Eng. Sci.* 2008. V.48, N5. P. 1015–1021.
171. Aour B., Zaïri F., Boulahia M., Naït-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Lefebvre J.M. Experimental and numerical study ECAE deformation of polyolefins // *Comput. Mater. Sci.* 2009. V.45, N3. P. 646–652.
172. Aour B., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Lefebvre J.M. Finite element analysis of plastic strain distribution in multipass equal channel angular extrusion process of HDPE // *J. Manuf. Sci. Eng.* 2009. V.131, N3. P. 524–534.
173. Aour B., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Lefebvre J.M. Analysis of polypropylene deformation in a 135° equal channel angular extrusion die: experiments and three-dimensional finite element simulation // *Key Eng. Mater.* 2010. V.424. P. 71–78.
174. Білошенко В.О., Возняк А.В., Возняк Ю.В. Властивості аморфно-кристалічних полімерів після рівноканальної багатокуткової екструзії // *Хімічна промисловість України.* 2010. №1. С. 42–44.
175. Semiatin S.L., Delo D.P., Shell E.B. The effect of material properties and tooling design on deformation and fracture during equal channel angular extrusion // *Acta Mater.* 2000. V.48, N8. P. 1841–1851.
176. Bowen J.R., Gholinia A., Roberts S.M., Prangnell P.B. Analysis of the billet deformation behaviour in equal channel angular extrusion // *Mater. Sci. Eng.* 2000. V.287A, N1. P. 87–99.
177. Oh S.J., Kang S.B. Analysis of the billet deformation during equal channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng.* 2003. V.343A, N1–2. P. 107–115.

178. Son I.H., Lee J.H., Im Y.T. Finite element investigation of equal channel angular extrusion with back pressure // *J. Mater. Proc. Tech.* 2006. V.171, N3. P. 480–487.
179. Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Y.V. Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V.126, N3. P. 837–844.
180. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
181. Segal V.M. Equal angular extrusion: from macromechanics to structure formation / V.M. Segal // *Mater. Sci. Eng.* 1999. V.271A, N1-2. P. 322 – 333.
182. Сегал В.М. Развитие обработки материалов интенсивной сдвиговой деформацией / В.М. Сегал // *Металлы.* 2004. №1. С. 5 – 14.
183. Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. Твердофазная экструзия полиамида, осуществляемая при простом сдвиге // *Высокомогл. соединения.* 2009. Т.51А, №8. С. 1473–1480.
184. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк А.В., Возняк Ю.В. Новые методы твердофазной модификации полимеров, основанные на деформации простым сдвигом // *ДАН.* 2009. Т.426, №1. С. 56–58.
185. Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. Равноканальная угловая экструзия аморфо-кристаллических полимеров // *Пласт. массы.* 2008. №1. С. 41–43.
186. Варюхин В.Н. Спусканюк В.З., Матросов Н.И. и др. Равноканальная многоугловая экструзия // *Физика и техн. высок. давлений.* 2002. Т.12, N4. С. 31–39.
187. Мороз Л.С. *Механика и физика деформаций и разрушения материалов.* –

Л.: Машиностроение, 1984. – 224 с.

188. Chun B. K., Jinn J. T., Lee J. K. Modeling the Bauschinger effect for sheet metals. Part I: Theory // *Int. J. Plast.* 2002. V.18, N5–6. P. 571–595.
189. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Сынков С.Г. и др. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии // *Физика и техн. высок. давлений.* 1999. Т.9, №3. С. 109–111.
190. Pardis N., Ebrahimi R. Deformation behavior in simple shear extrusion (SSE) as a new severe plastic deformation technique // *Mater. Sci. Eng.* 2009. V.527A, N 1–2. P. 355–360.
191. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater.* 2013. V.61, N 3. P. 782–817.
192. Beygelzimer Y., Varyukhin V., Synkov S., Orlov D. Useful properties of twist extrusion // *Mater. Sci. Eng.* 2009. V.503A, N 1-2. P. 14–17.
193. Beygelzimer Y., Varyukhin V., Kulagin R., Prokof'eva O., Reshetov A. Twist extrusion –technique for structure formation / Ed. G. Hirt and A. E. Tekkaya // *Proc. 10th Int. Conf. Techn. Plast (Aachen, Germany, 25–30 September 2011).* – P. 244–249.
194. Reshetov A., Korshunov A., Smolyakov A. et al. Distribution of mechanical properties by volume in titanium billets processed by twist extrusion // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V.667-669. P. 851–856.
195. Beygelzimer Y., Orlov D., Korshunov A. et al. Properties of twist extrusion: methods and structures // *Solid State Phenomena.* 2006. V.114. P. 69–78.
196. Столяров В.В., Бейгельзимер Я.Е., Орлов Д.В., Валиев Р.З. Измельчение микроструктуры и механические свойства титана, подвергнутого винтовой экструзии и последующей прокатке // *ФММ.* 2005. 99, № 2. С.

92–99.

197. Прокофьева О.В., Возняк Ю.В., Прилепо Д.В. Особенности пластического течения металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации методом плоской винтовой экструзии // Физика и техн. высок. давлений. 2013. Т.23, №1. С. 116–123.
198. Beygelzimer Y., Prilepo D., Kulagin R., Grishaev V., Abramova O. Planar twist extrusion versus twist extrusion // J. Mater. Proc. Tech. 2011. V. 211. P. 522–529
199. Stolyarov V.V., Beigelzimer Y. E., Orlov D. Refinement of microstructure and mechanical properties of titanium processed by twist extrusion and subsequent rolling // Phys Met Metallorg. 2005. V. 99, N 2. P. 92–99.
200. Baltá Calleja F.J. Structure-Microhardness Correlation of Polymers and Blends / F.J. Baltá Calleja. – Kluwer Academic, Dordrecht, 2000. 465 p.
201. Flores A. From the glassy state to ordered polymer structure: A microhardness study / A. Flores, F. Ania, F.J. Balta-Calleja // Polymer. 2009. V.50. P. 729 – 746.
202. Hoffman J. D. Role of reputation in the rate of crystallization of polyethylene fraction from the melt // Polymer. 1982. V.23, N 5. P. 656-670.
203. Haudin J. M., B. Monasse. In Crystallization Mechanisms and Relevant Theories, Ed. by S. Fakirov and A. M. Cunha (Kluwer Academic, Dordrecht, 2000), p. 145.
204. Arakawa T., Nagatoshi F., Arai N. Melting behavior and morphology of drawn nylon 6 // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1969. V.7, N9. P. 1461–1472.
205. Gedde Ulf. W., Mattozzi A. Polyethylene Morphology // Adv. Polym. Sci. 2004. V.169. P. 29–73.
206. Microhardness of Polymers, Ed. by F. J. Balta Calleja and S. Fakirov (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000).

207. Bartczak Z., Lezak E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression // *Polymer*. 2005. V.46, N16. P. 6050–6063.
208. Bartczak Z., Kozaneski M. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress–strain behavior // *Polymer*. 2005. V.46, N16. P. 8210–8221.
209. Kazmierczak T., Galeski A., Argon A. S. Plastic deformation of polyethylene crystals as a function of crystal thickness and compression rate // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 8926–8936.
210. Физические методы исследования материалов / [Шубин А.А., Высоцкий Ю.Б., Погребняк В.Г., Горбань О.А.]. Донецк: ДонГУЭТ, 2004. 240с.
211. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Dudarenko G.V. Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene // *J.Appl. Polym. Sci.* 2013. V.127, N2. P. 1317–1386.
212. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V.54, N3. P. 531–539.
213. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V., Mikhal'chuk V.M. A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation // *Polym. Sci. - Series A*. 2014. V.56, N3. P. 269–274.
214. Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Прохоренко С.В. Эволюция биаксиально ориентированной структуры в кристаллизующихся полимерах при равноканальной многоугловой экструзии // *Полімерний журнал*. 2014. Т.36, N2. С. 154–160.
215. Патент України на винахід №105947, МПК (2014) В29С 43/02 47/00 47/54 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-

- кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № а201210189; Заявл.27.08.2012; Опубл. – 10.07.2014. Бюл. № 13.
216. Патент РФ на винахід RU (11) 2527782(13) С1 Процесс изготовления упрочненных прутковых изделий из аморфно-кристаллических полимеров. / Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 11.01.2013; опубл. - 10.09.2014. Бюл. № 25.
217. Mohanraj J., Morawiec J., Pawlak A., Barton D. C., Galeski A., Ward I. M. Orientation of polyoxymethylene by rolling with side constraints // *Polymer*. 2008. V.49. P. 303–316.
218. Zhorin V. A., Kiselev M. R., Roldugin V. I. The enthalpy of melting of the polymer in certain mixtures reached 300 J/g // *Polym. Sci., Ser. B*. 2001. V.43. P. 199-214.
219. Chen X., Galeski A., Michler G. H. Morphological alteration of polyamide 6 subjected to high plane-strain compression // *Polymer*. 2006. V.47. P. 3171–3185.
220. Bershtein V. A., Egorov V. M. *Differential Scanning Calorimetry in Polymer Physics and Chemistry* (Khimiya, Leningrad, 1990) [in Russian].
221. Egorov V. M., Boiko Yu. M., Marikhin V. A. Specific features of the melting of poly(ethylene terephthalate) after its thermal and mechanical treatment // *Polym. Sci., Ser. A*. 2009. V.51. P. 891–897.
222. Xia Z., Hartwig T. Oriented crystallization in polymers // *J. Macromol. Sci. B*. 2004. V.43. P. 385–391.

223. Xia Z.Y., Sue H.J., Reiker T. P. Morphological Evolution of Poly(ethylene terephthalate) during Equal Channel Angular Extrusion Process // *Macromolecules*. 2000. V.33. P. 8746–8755.
224. Xia Z., Sue H. J., Hsieh A. J., Huang J. W. Dynamic mechanical behavior of oriented semicrystalline polyethylene terephthalate // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2001. V.39. P. 1394–1403.
225. Choy C.L., Chen F.C., Young K. Negative thermal expansion in oriented crystalline polymers // *J. Polym. Sci.* 1981. V.19B, N1. P. 335–352.
226. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. Новые методы твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров // *Материалы 4-ой Международной конференции HighMatTech*. 2013. Киев, Украина. С. 279.
227. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers // *At a book European Workshop Polymer Science at nanoscale*. 2013. Iasi, Romania. P.83–88.
228. Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak Yu.V. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers // *At a book 2014 International Conference on Material Science and Material Engineering “MSME2014”*. 2014. Chicago, Illinois, USA. P. 158–162.
229. Choy C.L., Chen F.C., Ong E.L. Anisotropic thermal expansion of oriented crystalline polymers // *Polymer*. 1979. V.20, N10. P. 1191–1198.
230. Hornbogen E. An uni-directional invar-effect in stretched PTFE // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. V.1, N4. P. 179–181.
231. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Prokhorenko S.V. Invar effect in extruded crystallizable polymers // *Doklady Phys. Chem.* 2013. V.449, N2. P. 88–90.

232. Orchard G.A.J., Davies G.R., Ward I.M. The thermal expansion behaviour of highly oriented polyethylene // *Polymer*. 1984. V.25, N8. P. 1203–1210.
233. Bozec Y.Le., Kaang S., Hine P.J., Ward I.M. The thermal-expansion behaviour of hot compacted polypropylene and polyethylene composites // *Comp. Sci. Tech*. 2000. V.60, N1. P. 333–344.
234. Suljovrujic E. The influence of molecular orientation on the crosslinking/oxidative behaviour of iPP exposed to gamma radiation // *Eur. Polym. J*. 2009. V.45, N7. P. 2068–2078.
235. Mohanraj J., Morawiec J., Pawlak A., Barton D.C., Galeski A., Ward I.M. Orientation of polyoxymethylene by rolling with side constraints // *Eur. Polym. J*. 2008. V.49, N2. P. 303–316.
236. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Effects of equal-channel, multiple-angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers // *J. Appl. Polym. Sci*. 2015. V.132, N27. 42180.
237. Godovsky Y. K. Thermomechanics of polymers // *Adv. Polym. Sci*. 1986. V.76. P. 31-38.
238. Kung T., Li J. Recovery processes in amorphous polymers // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 1986. V.24. P. 2433–2442.
239. Li H., Huang, C., Huang X. J. Structure and properties of polypropylene/high-density polyethylene blends by solid equal channel angular extrusion // *Appl. Polym. Sci*. 2014. V.131. 39759.
240. Beloshenko V., Voznyak Yu., Beygelzimer Y., Estrin Y., Kulagin R. Severe plastic deformation of polymers // *Mater. Transactions*. 2019. V.60, N7. P. 1192–1202.
241. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Novokshonova L.A., Grinyov V.G., Krashennnikov V.G. Processing of polypropylene-organic montmorillonite nanocomposite by equal channel multiangular extrusion //

- Inter. J. Polym. Sci. 2016. V.2016. 8564245.
242. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu., Novokshonova L.A., Grinyov V.G. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites // *Comp. Sci. Techn.* 2017. V.139. P. 47–56.
243. Beloshenko V.A., Voznyak Yu., Voznyak A.V., Savchenko B. New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites // *Composites Part B.* 2017. V.112. P. 22–30.
244. Beloshenko V.A., Vozniak I., Voznyak A.V., Savchenko B. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene – multiwalled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation // *Polym. Eng. Sci.* 2019. V.59. P. 714–723.
245. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites // *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)”*. Lviv, 2016. P. 269.
246. Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Дмитренко В.Ю., Савченко Б.М. Структура и свойства полимеров и полимерных композитов, модифицированных интенсивной пластической деформацией // *Матеріали V Наукової конференції “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” НАНСИС*. 2016. Київ. С.48.
247. Beloshenko V.A., Beygelzimer Y.E., Voznyak Yu.V., Konstantinova T.E., Savchenko B.M. Synthesis of hybrid polymer composites by combination of fused deposition modeling and severe plastic deformation // *At a book Fifth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials*. 2017. Lisbon, Portugal. P.34.

248. Kasaliwal G.R., Pegel S., Gödel A., Pötschke P., Heinrich G. Influence of material and pro-cessing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melt // *Polymer*. 2010. V.51. P. 2708–2720.
249. Hoseini A.H.A., Arjmand M., Sundararaj U., Trifkovic M. Significance of interfacial interaction and agglomerates on electrical properties of polymer-carbon nanotubes nanocomposites // *Mater. Des.* 2017. V.125. 126134
250. Ary Subagia I.D.G, Kim Y., Tijing L.D., Kim C.S., Shon H.K. Effect of stacking sequence on the flexural properties of hybrid composites reinforced with carbon and basalt fibers // *Compos Part B*. 2014. V.58. P. 251-258.
251. Mortazavian S., Fatemi A. Effect of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites // *Compos Part B*. 2015. V.72. P. 116–29.
252. Oleinik E.F. Plasticity of Semicrystalline Flexible-Chain Polymers at the Microscopic and Mesoscopic Levels // *Polymer Science - Series C*. 2003. V.45, N1. P. 17–117.
253. Brooks N.W., Duckett R.A., Ward I.M. Investigation into double yield points in polyethylene // *Polymer*. 1992. V.33, N9. P. 1872–1880.
254. Sığuiġla R., Darras O. Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading // *J. Mater. Sci.* 1994. V.29. P. 5342–5352.
255. Gaucher M. V., Sığuiġla R. Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated Processes // *Macromolecules*. 1997. V.30. P. 1158–1167.
256. Bazhenov S.L., Keчек'yan A.S. A rigid excitation of mechanical oscillations upon necking in poly(ethylene terephthalate) fibers // *Polymer Science - Series A*. 2002. V.44, N4. P. 386–392.
257. Beloshenko V. Solid-state extrusion / V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, Yu.

- Voznyak // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition, with a foreword by Dr. K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon University. 2015. P. 1–16.
258. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V., Reshidova I.Yu., Naït-Abdelaziz M., Zairi F. Equal-channel angular extrusion of polymers // J. Polym. Res. 2013. V.20, N12. 322.
259. Белошенко В.А. Структурная модификация полимерных материалов методами твердофазной экструзии / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк // Saarbrucken: LAPLAMBERT Academic Publ. 2014. 222 с.
260. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. Specific features of plastic flow of biaxially oriented flexible-chain semicrystalline polymers // Doklady Phys. Chem. 2014. V.457, N2. P. 117–119.
261. Phillips A., Zhu P., Edwards G. Simple Shear Deformation of Polypropylene via the Equal Channel Angular Extrusion Process // Macromolecules. 200. V.39. P. 5796–5803.
262. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Evolution in concepts concerning the mechanism of plasticity in solid polymers after the 1950s // Polymer Science - Series A. 2007. V.49, N12. P. 1302–1327.
263. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V. Microhardness of oriented semicrystalline polymers // Mater. Sci. 2013. V.49, N1. P. 110–116.
264. Tabor D. G. Liquids and Solids. – Glasgow: Bell & Bain Ltd., 1969. 281 p.
265. Ivankova E., Vasilieva V., Myasnikova L., Marikhin V., Henning S., Michler G.H. Comparison of structure formation upon drawing of gel-cast and melt-crystallised UHMWPE films // e-Polymers. 2002. V.44, N1. P. 605–618.
266. Дубникова И.Л., Петросян А.И., Тополкараев В.А. и др. Исследование влияния характеристик исходных компонентов и структурной однородности на пластические свойства полимеризационно

- наполненного ПЭВП // Высокомол. соединения. 1988. Т.30А, N11. С. 2345–2354.
267. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. Трение и износ. 2007. Т.28, N5. С. 500 – 524.
268. Briscoe B.J., Ni Z. The friction and wear of γ -irradiated polytetrafluoro ethylene // *Wear*. 1984. V.100. P. 221 – 292.
269. Burroughs B.R., Blanchet T.A. Factors Affecting the Wear of Irradiated UHMWPE // *Tribol. Trans.* 2001. V. 44, N2. P. 215 – 223.
270. Pooley C., Tabor D. Friction and molecular structure: the behaviour of some thermoplastics // *Proc. R. Soc. (London) A*. 1972. V.329. P. 251 – 274.
271. Myo M., Sujeet K. S. Molecular Orientation, Crystallinity, and Topographical Changes in Sliding and their Frictional Effects for UHMWPE Film // *Tribol. Lett.* 2009. V.34. P. 133 – 140.
272. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Kupreev A.V. Tribological properties of an antifriction polymer modified by severe plastic deformation // *Doklady Chem.* 2016. V.466, N2. P. 25–28.
273. Белошенко В.А., Возняк Ю.В. Модификация структуры и свойств антифрикционных термопластов равноканальной многоугловой экструзией // *Материалы Международной научно-технической конференции “Полимерные композиты и трибология”*. 2013. Гомель, Беларусь. С.54.
274. Suh N. The delamination theory of wear // *Wear*. 1973 V.25, N1. P. 111 – 124.
275. Yamaguchi Y. Chapter 3 Improvement of Lubricity// *Tribology series*. 1990. V.16. P. 143 – 155.
276. Herrera-Ramirez L.C., Castell P., Fernandez-Blazquez J.P., Fernandez A. How do graphite nanoplates affect the fracture toughness of polypropylene composites // *Comp. Sci. Technol.* 2015. V.111. P. 9–16.

277. Hornbogen E. An uni- directional invar-effect in stretched PTFE // *J. Mater Sci. Let.* 1982. V.1. P. 179–181.
278. Choy C.L., Chen F.C., Ong E.L. Anisotropic thermal expansion of oriented crystalline polymers // *Polymer.* 1979. V.20. P. 1191–1198.
279. Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal T.L. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets // *Carbon.* 2007. V.45. P. 1446–1452.
280. Gao X., Isayev A.I., Zhang X., Zhong J. Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites // *Compos. Sci. Technol.* 2017. V.144. P. 125–138.
281. Jawaid M., Abdul Khalil H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review // *Carbohydr Polym.* 2011.V. 86. P. 1–18.
282. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // *Compos Part B Eng.* 2015. V.73. P. 166–80.
283. Botev M., Betchev H., Bikiaris D., Panayiotou C. Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V.74. P. 523–531.
284. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., Rutledge G. C., Abes J. I., Cohen R. E. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer.* 2003. V.44, N17. P. 4993–5013.
285. Hill R. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 1963. V.11, N5. P. 357–372.
286. Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V.28, N12. P. 1643–1699.

287. Kalaitzidou K., Fukushima H., Askeland P., Drzal L.T. The nucleation effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites // *J. Mater Sci.* 2008. V.43. P. 2895–2907.
288. Li Y., Zhu J., Wei S., Ryo J., Sun L., Guo Z. Poly(propylene)/Grapheme nanoplatelet nanocomposites: melt rheological behavior and thermal, electrical, and electronic properties // *Macromol. Chem. Phys.* 2011. V.212. P. 1951–1959.
289. Tanniru M., Yuan Q., Misra R.D.K. On significant retention of impact strength in clay-reinforced high density polyethylene nanocomposites // *Polymer.* 2006. V.47. P. 2133–2146.
290. Ma J., Simon G.P., Edward G.H. The effect of shear deformation on Nylon-6 and two types of nylon-6/clay nanocomposite // *Macromolecules.* 2008. V.41. P. 409–420.
291. Khare H.S., Burris D.L. A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion // *Polymer.* 2010. V.51. P. 719–729.
292. Dong X., Lei W., Yuhao T., Chunxia Z., Harkin-Jones E., Yuntao L. Effect of phase transitions on the electrical properties of polymer/carbon nanotube and polymer/graphene nanoplatelet composites with different conductive network structures // *Polym. Int.* 2018. V.67. P. 227–235.
293. Buldum A., Lu J.P. Contact resistance between carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2001. V.63. P. 161–403.
294. Kasaliwal G.R., Pegel S., Göldel A., Pötschke P., Heinrich G. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate // *Polymer.* 2010. V.51. P. 2708–2720.
295. Kaiser R. Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V.4. P. 1–49.

296. Li C., Thostenson E.T., Chou T.W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.91. 223114.
297. Makuuchi K., Cheng S. In *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, p 321.
298. Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Киселев В.А. Свойства аморфно-кристаллических полимеров, модифицированных равноканальной многоугловой экструзией и радиационным облучением // *Пластические массы*. 2013. Т.10. С. 13–18.
299. Voznyak Yu.V. The Effect of radiation treatment on mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers processed by severe plastic deformation // *Macromol. Res.* 2017. V.25, N1. P. 38–44.
300. Bershtein V. A., Egorov V. M. Kemp T. J. In *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*, Ellis Horwood Ltd, 1994, p 272.
301. Beloshenko V.A., Beygelzimer Y.E., Voznyak Yu., Savchenko B.M., Dmitrenko V.Y. Reinforcing effect caused by equal channel multiple angular extrusion of polymers manufactured by the FDM process: Experimental investigation and mathematical modeling // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V.135, N4. 45727.
302. Nielsen L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1974.
303. Kung T., Li J. Recovery processes in amorphous polymers // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1986. V.24. P.2433-2438.
304. Beloshenko V. A., Zamotayev P. V., Mityukhin O. P., Slobodina V. G. The plastic constraint factor and mechanical properties of a high-density polyethylene/polypropylene on impact loading // *High Pressure Phys. Tech.* 1995. V.5. P. 43-48.

305. Патент на корисну модель №47520 Україна, МПК (2006) В29С 43/02 47/00 Спосіб виготовлення пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів з градієнтом властивостей за перетином / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Синков О.С.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 07.08.2009; опубл. – 10.02.2010. Бюл. №3.
306. Патент на корисну модель №73964 Україна, МПК (2012) В29С 43/02 47/00 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Прилепо Д.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u201204453; заявл. 09.04.2012; опубл. –10.10.2012. Бюл. № 19.

ДОДАТОК

(список власних праць)

1. Белошенко В.А. Структурная модификация полимерных материалов методами твердофазной экструзии / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк // Saarbrücken: LAPLAMBERT Academic Publ. 2014. 222 с.
2. Beloshenko V. Solid-state extrusion / V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, Yu. Voznyak // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition, with a foreword by Dr. K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon University. 2015. P. 1–16.
3. Beloshenko V.A. Equal-channel angular extrusion of polymers / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, I.Yu. Reshidova, M. Naït-Abdelaziz, F. Zairi // Journal of Polymer Research. 2013. V.20, N12. 322.
4. Beloshenko V. Severe plastic deformation of polymers / V. Beloshenko, Yu. Voznyak, Y. Beygelzimer, Y. Estrin, R. Kulagin // Materials Transactions. 2019. V.60, N7. P. 1192–1202.
5. Beloshenko V.A. Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Polymer Engineering and Science. 2010. V.50, N5. P. 1000–1006.
6. Beloshenko V.A. Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V.126, N3. P. 837–844.
7. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, G.V. Dudarenko // Journal of Applied Polymer Science. 2013. V.127, N2. P. 1317–1386.
8. Beloshenko V.A. Microhardness of oriented semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak // Materials Science. 2013. V.49, N1. P. 110–116.
9. Beloshenko V.A. Invar effect in extruded crystallizable polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko // Doklady Physical

Chemistry. 2013. V.449, N2. P. 88–90.

10. Прокофьева О.В. Особенности пластического течения металлических и полимерных материалов при интенсивной пластической деформации методом плоской винтовой экструзии / О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23, N1. С. 116–123.

11. Белошенко В.А. Свойства аморфно-кристаллических полимеров, модифицированных равноканальной многоугловой экструзией и радиационным облучением / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, В.А. Киселев // Пластические массы. 2013. Т.10. С. 13–18.

12. 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, Yu.V. Voznyak // Polymer Engineering and Science. 2014. V.54, N3. P. 531–539.

13. Beloshenko V.A. A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, V.M. Mikhal'chuk // Polymer Science - Series A. 2014. V.56, N3. P. 269–274.

14. Beloshenko V.A. Specific features of plastic flow of biaxially oriented flexible-chain semicrystalline polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // Doklady Physical Chemistry. 2014. V.457, N2. P. 117–119.

15. Белошенко В.А. Эволюция биаксиально ориентированной структуры в кристаллизующихся полимерах при равноканальной многоугловой экструзии / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко // Полімерний журнал. 2014. Т.36, N2. С. 154–160.

16. 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, Yu.V. Voznyak // Journal of Applied Polymer Science. 2015. V.132, N27.

42180.

17. Beloshenko V.A. Processing of polypropylene-organic montmorillonite nanocomposite by equal channel multiangular extrusion / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov, V.G. Krashennnikov // *International Journal of Polymer Science*. 2016. V.2016. 8564245.

18. Beloshenko V.A. Tribological properties of an antifriction polymer modified by severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, A.V. Kupreev // *Doklady Chemistry*. 2016. V.466, N2. P. 25–28.

19. Beloshenko V.A. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu. Voznyak, L.A. Novokshonova, V.G. Grinyov // *Composites Science and Technology*. 2017. V.139. P. 47–56.

20. Beloshenko V.A. New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites / V.A. Beloshenko, Yu. Voznyak, A.V. Voznyak, B. Savchenko // *Composites Part B*. 2017. V.112. P. 22–30.

21. Voznyak Yu.V. The Effect of radiation treatment on mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers processed by severe plastic deformation / Yu.V. Voznyak // *Macromolecular Research*. 2017. V.25, N1. P. 38–44.

22. Beloshenko V.A. Reinforcing effect caused by equal channel multiple angular extrusion of polymers manufactured by the FDM process: Experimental investigation and mathematical modeling / V.A. Beloshenko, Y.E. Beygelzimer, Yu. Voznyak, B.M. Savchenko, V.Y. Dmitrenko // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. V.135, N4. 45727.

23. Beloshenko V.A. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene – multiwalled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, I. Vozniak, A.V. Voznyak, B. Savchenko //

Polymer Engineering and Science. 2019. V.59. P. 714–723.

24. Патент на корисну модель №47520 Україна, МПК (2006) В29С 43/02 47/00 Спосіб виготовлення пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів з градієнтом властивостей за перетином / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Возняк А.В., Возняк Ю.В., Синков О.С.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 07.08.2009; опубл. – 10.02.2010. Бюл. №3.

25. Патент на корисну модель №73964 Україна, МПК (2012) В29С 43/02 47/00 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Бейгельзімер Я.Ю., Прилепо Д.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u201204453; заявл. 09.04.2012; опубл. – 10.10.2012. Бюл. № 19.

26. Патент України на винахід №105947, МПК (2014) В29С 43/02 47/00 47/54 Процес виготовлення зміцнених пруткових виробів з аморфно-кристалічних полімерів / Білошенко В.О., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № a201210189; Заявл.27.08.2012; Опубл. –10.07.2014. Бюл. № 13.

27. Патент РФ на винахід RU (11) 2527782(13) С1 Процесс изготовления упрочненных прутковых изделий из аморфно-кристаллических полимеров. / Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В.; заявник та патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України - № u200810288; заявл. 11.01.2013; опубл. - 10.09.2014. Бюл. № 25.

28. Белошенко В.А. Модификация структуры и свойств антифрикционных термопластов равноканальной многоугольной экструзией / В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк // Материалы Международной научно-технической конференции “Полимерные композиты и трибология”. – 2013. – Гомель, Беларусь. – С.54.

29. Белошенко В.А. Новые методы твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк // *Материалы 4-ой Международной конференции HighMatTech.* – 2013. – Киев, Украина. – С. 279.
30. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // *At a book European Workshop Polymer Science at nanoscale.* – 2013. – Iasi, Romania. – P.83–88.
31. Beloshenko V.A. Equal-channel multiple angular extrusion – an effective method of a structural modification of crystallized polymers / V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Voznyak // *At a book 2014 International Conference on Material Science and Material Engineering “MSME2014”.* – 2014. – Chicago, Illinois, USA. – P. 158–162.
32. Beloshenko V.A. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites / V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak // *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)”.* – Lviv, 2016. – P. 269.
33. Белошенко В.А. Структура и свойства полимеров и полимерных композитов, модифицированных интенсивной пластической деформацией / В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, В.Ю. Дмитренко, Б.М. Савченко // *Матеріали V Наукової конференції “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” НАНСИС.* – 2016. – Київ. – С.48.
34. Beloshenko V.A. Synthesis of hybrid polymer composites by combination of fused deposition modeling and severe plastic deformation / V.A. Beloshenko, Y.E. Beygelzimer, Yu.V. Voznyak, T.E. Konstantinova, B.M. Savchenko // *At a book Fifth international conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials.* – 2017. – Lisbon, Portugal. – P.34.