

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Возняк Юрій Васильович



УДК 539.2: 544.2: 544.022

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

01.04.19 – фізика полімерів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис
Роботу виконано в Донецькому фізико-технічному інституті імені
О.О. Галкіна Національної академії наук України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Білошенко Віктор Олександрович,
Донецький фізико-технічний інститут імені
О.О. Галкіна НАН України, м. Київ, директор

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
академік НАПН України
Шут Микола Іванович,
Національний педагогічний університет імені
М.П. Драгоманова, завідувач кафедри загальної
та прикладної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Мамуня Євген Петрович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН
України, провідний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор
Ковальчук Олександр Васильович,
Київський національний університет технологій
та дизайну, завідувач кафедри фізики

Захист відбудеться «___» _____ 2020 р. о ___ годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних
сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел.
(044) 292-01-42, факс (044) 292-40-64

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії
високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48)

Автореферат розісланий «___» _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І.М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 (ПД), 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. ПД широко застосовується для формування наноструктурних станів в металах, де призводить до фрагментації зеренної структури і формування висококутових границь. В полімерних матеріалах процеси ПД 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 ПД; 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 інституту 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 багатокуткової екструзії (РКБКЕ), 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 РКБКЕ, 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 ПД за рахунок їх комбінації з іншими способами обробки, зокрема, радіаційним опроміненням.

7. Встановити кореляції між різними механічними характеристиками

полімерів для ПД-модифікованих матеріалів.

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

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

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 ПД 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 (СЕМ) 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 ПД 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 біаксіально 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 ізолій 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 РКБКЕ 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 імплантати, 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 приймав 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. Купреєв 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, зокрема, 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено інформацію про особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації.

У першому розділі проведено огляд та критичний аналіз існуючих методів ПД. Розглянуто особливості реалізації цих методів, еволюцію структури та пов'язані з нею зміни фізико-механічних властивостей аморфно-кристалічних,

аморфних полімерів та полімерних композитів. На підставі аналізу літературних даних обґрунтовано мету і сформульовано завдання досліджень.

У другому розділі представлено характеристики матеріалів та опис методів отримання та дослідження зразків. Використовували поліетилен низької та високої густини (ПЕНГ, ПЕВГ), надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ), поліпропілен (ПП), поліоксиметилен (ПОМ), поліамід 6 (ПА6), політетрафторетилен (ПТФЕ), поліетилентерефталат (ПЕТ), полікарбонат (ПК), поліметилметакрилат (ПММА), сополімер акрилонітрилу з бутадієном та стиролом (АБС), глікольмодифікований поліетилентерефталат (ПЕТ-Г), композити поліолефінів з вуглецевими нанопластинами (ВНП) та нанотрубками (ВНТ), поліпропілен з органічно модифікованим монтморилонітом (ОММТ) та лінійний поліетилен низької густини з базальтовими волокнами (ЛПЕНГ/БВ). Вихідні зразки одержували методами екструзії розплаву та пошарового накладання розплаву (FDM процес). ІПД реалізовували за допомогою методів рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ), гвинтової екструзії (ГЕ) та плоскої гвинтової екструзії (ПГЕ) (рис.1).

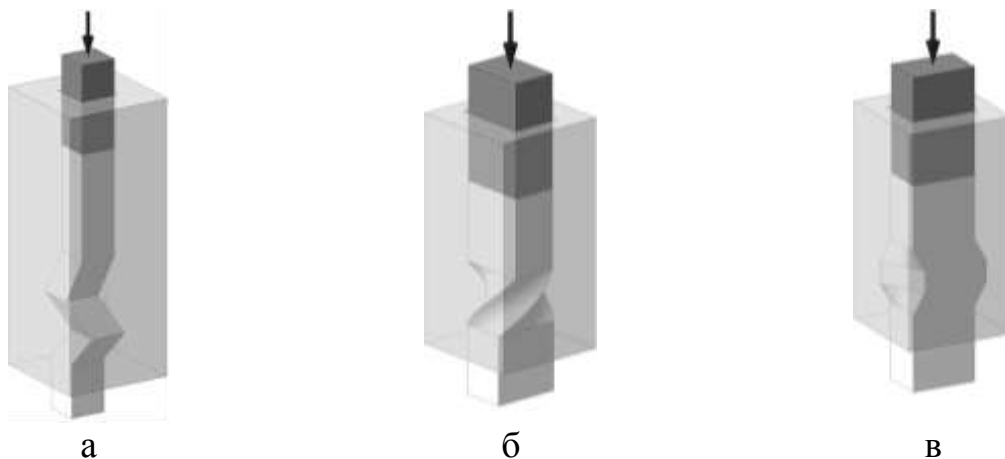
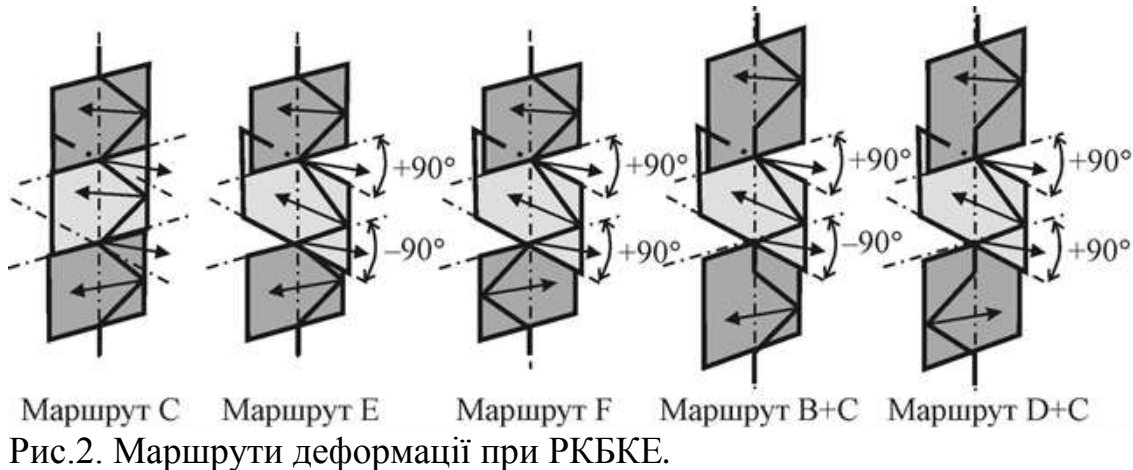


Рис.1. Основні схеми ІПД: РКБКЕ (а), ГЕ (б), ПГЕ (в).

Варіювались основні параметри процесів ІПД: температура екструзії T_e , швидкість екструзії V_e , інтенсивність деформації $\Delta\Gamma$ та величина накопиченої деформації ε . РКБКЕ здійснювали шляхом проштовхування заготовки через регульовану кількість пар каналів однакового поперечного перерізу (рис.1а), що забезпечувало можливість варіації значень накопиченої деформації за один цикл процесу. Виявлено, що циклування (збільшення числа циклів екструзії) з метою накопичення пластичної деформації є малоефективним внаслідок перебігу релаксаційних процесів між циклами екструзії. РКБКЕ здійснювали з інтенсивністю деформації $\Delta\Gamma = 0.35, 0.54$ і 0.83 і величиною накопиченої деформації $\varepsilon = 0.8-11.4$. Зміну положень площин зсуву та напрямку розташованих в них векторів (напрямок) зсуву виконували за допомогою реалізації різноманітних маршрутів деформації, що здійснювалися поворотом деформуючих каналів щодо вертикальної осі (рис.2).

Встановлено, що РКБКЕ полімерів з меншою молекулярною масою потребує докладання меншого тиску за однакових значень ε . Характерною відмінністю РКБКЕ є реалізація ефекту Баушінгера, який значно послаблюється при багаторазових циклічних навантаженнях. У випадку маршрутів РКБКЕ, коли знакозмінна деформація відбувається в одній площині, при однаковому ступені деформації ослаблення ефекту Баушінгера є більшим, ніж для маршрутів РКБКЕ, що реалізують знакозмінні деформації у взаємно перпендикулярних площинах.



Показано, що збільшення діаметра і довжини заготовок обумовлює зниження максимального тиску РКБКЕ і більш однорідний розподіл мікротвердості по перетинах екструдатів. Такий вплив масштабного фактора пов'язаний зі зменшенням впливу так званих "мертвих" або "застійних" зон, що знаходяться в кутах перетину каналів.

Процес ГЕ являв собою проштовхування призматичної заготовки через матрицю з гвинтовим каналом (рис.1б). Особливістю ГЕ є наявність чотирьох деформаційних зон з можливістю плавної зміни інтенсивності деформації в кожній зоні. Деформація в зонах, розташованих на початку і наприкінці гвинтової ділянки матриці, відбувається за схемою простого зсуву у площині, перпендикулярній до осі ГЕ. Зона, розташована в гвинтовій частині матриці, охоплює основний об'єм зразка. Деформація в ній являє собою простий зсув в подовжній площині, що обертається навколо осі екструзії. Деформація в зоні уздовж контуру перерізу зразка являє собою також інтенсивний простий зсув.

Головна відмінність ПГЕ (рис.1в) від ГЕ полягає в тому, що у схемі ПГЕ дві протилежні стінки матриці плоскі. Це дозволяє управляти умовами контактного тертя в осередку деформації (зменшувати частку поверхні з пасивним тертям) і тим самим впливати на характер пластичної течії полімеру.

Приведено також опис схем комбінованого впливу на матеріал ПД і радіаційного опромінення та методів постдеформаційної обробки.

У третьому розділі розглянуто вплив ПД методом РКБКЕ на еволюцію структури аморфно-кристалічних, аморфних полімерів, нанокомпозитів та

волокнистих композитів.

Методами електронної мікроскопії та ширококутового рентгенівського розсіювання показано, що РКБКЕ на мікрорівні утворює біаксіально орієнтовані структури, які відрізняються за ступенем розвитку сітки переплетених фібрил. Зміна маршрутів деформації (положень площин і напрямків деформації простим зсувом) веде до зміни просторового розташування (ротації) сітки переплетених фібрил відносно повздовжньої осі екструдату (рис.3).

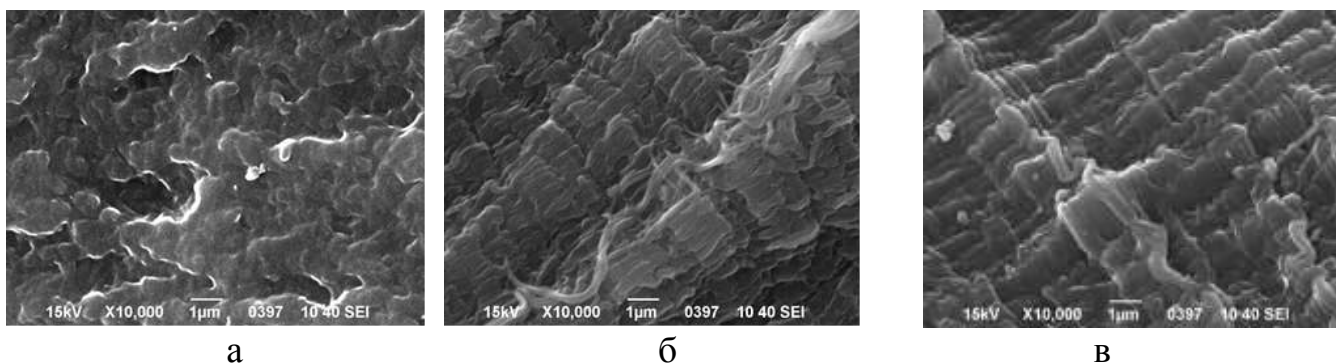


Рис.3. СЕМ зображення, що представляють структуру ПЕВГ до (а) і після РКБКЕ: маршрут С (б), маршрут Е (в). Напрямок екструзії - горизонтальний.

В табл.1 наведені значення кутів переважних орієнтацій фібрил φ_1 , φ_2 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 забезпечує зростання частки орієнтованих полімерних ланцюгів. Для більшості маршрутів деформації кількість фібрил, орієнтованих уздовж домінуючих напрямків орієнтації, збігається (табл.1). Однак можливе також формування сітки переплетених фібрил, де орієнтація фібрил переважає в одному з двох напрямків, наприклад, при реалізації маршруту С (табл.1).

Трансформація структури на мікрорівні також супроводжується формуванням дефектних границь шляхом концентрації різних конформаційних дефектів (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.4). Останній факт, зокрема, сприяє збереженню пластичності.

Структурні трансформації на мікрорівні обумовлюють активацію трансформацій на нанорівні шляхом утворення більш досконалих кристалітів (за даними ДСК) і формування кристалітів високого ступеня безперервності (згідно з даними дилатометрії). Ініційована ПД еволюція кристалічної фази спостерігалася для низки аморфно-кристалічних полімерів (ПЕВГ, ПА6, ПОМ).

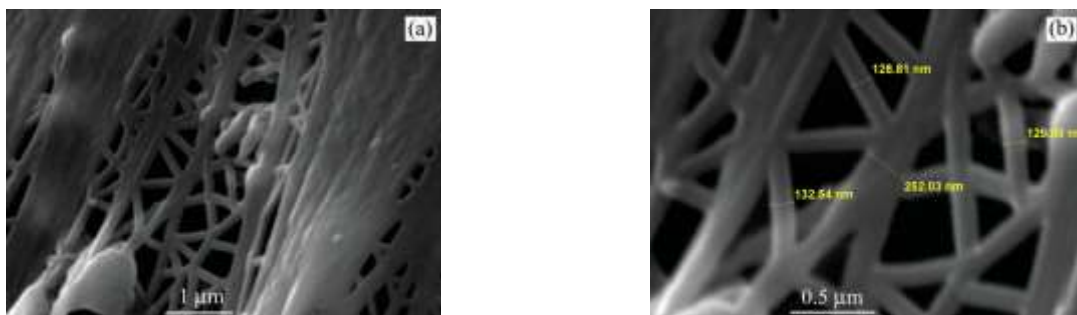


Рис. 4. СЕМ зображення сплєтених фібрил ПЄВГ після РКБКЄ, маршрут С. Напрямок екструзії - горизонтальний.

Таблиця 1

Вплив маршрутів ПД на орієнтацію полімерних ланцюгів

Маршрут деформації	ε	Кути переважних орієнтацій фібрил		Частка орієнтованих полімерних ланцюгів, %	
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
ПЄВГ					
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

Термограми деформованих полімерів демонструють додатковий високотемпературний пік плавлення (рис.5). Наявність дублету плавлення на кривих ДСК для ПД-модифікованих полімерів свідчить про утворення кристалічних структур двох типів, які відрізняються ступенем досконалості кристалітів. Початок, максимальна і кінцева температури для обох піків плавлення збільшуються зі збільшенням величини накопиченої деформації. Також зростають ступені кристалічності χ_c і товщини кристалітів l_c (табл. 2).

Виявлено, що більш високі значення температури плавлення T_{inl} обумовлені утворенням у ПД-модифікованих полімерів більших кристалітів, ніж у вихідних полімерів. Це відбувається в результаті руйнування найтонших кристалітів та/або індукованої деформацією кристалізації. Зі збільшенням ε збільшується частка більших кристалітів, їх ступінь досконалості та

зменшується дисперсія товщини кристалітів, про що свідчать збільшення площі і зменшення напівширини другого (високотемпературного) піка плавлення, а також його зсув в бік високих температур.

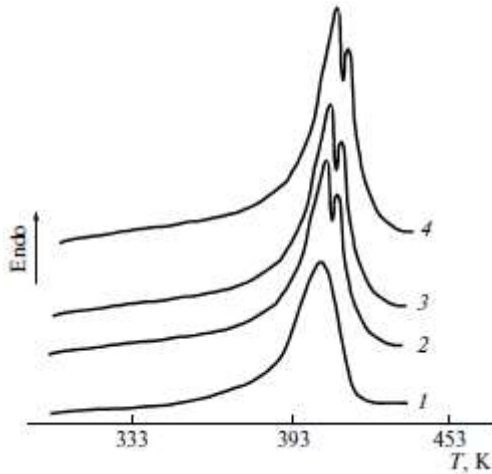


Рис. 5. Криві ДСК ПЕВГ до (1) та після ШД: $\varepsilon = 4.4$ (2), 6.7 (3), 9.1 (4). Маршрут Е.

Для всіх досліджених полімерів нагрівання зразків з різними швидкостями V не змінюють картини залежності параметрів піка від накопиченої пластичної деформації або маршруту деформації. Лінійні співвідношення T_{inl} ($V^{1/2}$) і незмінність співвідношення площин піків плавлення зі зміною V вказують на те, що нагрівання в даному діапазоні температур не призводить до структурної перебудови в полімерах. Натомість ці факти підтверджують припущення про фізичні фактори, що обумовлюють появу двох температур плавлення.

Таблиця 2

Вплив ШД на термічні та структурні характеристики ПЕВГ

Маршрут деформації	$T_{1\ true}$, К	$l_{1\ c}$, нм	$\Delta T_{1\ true}$, К	L_1^* , нм	$T_{2\ true}$, К	$l_{2\ c}$, нм	$\Delta T_{2\ true}$, К	L_2^* , нм	χ_c
Вихідний	395	16	32	17.2	-	-	-	-	0.63
$\varepsilon=6.7$									
С	403	19	30	22.8	406	25	19	75.3	0.70
Е	404	21	28	25.2	407	27	17	91.9	0.75
F	404	21	27	25.2	407	27	17	94.5	0.75
$\varepsilon=6.3$									
В+С	405	22	24	28.6	408	30	15	108	0.76
Д+С	405	25	22	33.3	409	30	15	111	0.77
$\varepsilon=9.1$									
С	406	22	27	26.9	407	27	14	104.2	0.74
Е	407	27	24	32.3	408	34	12	123.6	0.78
F	407	27	24	32.3	408	34	12	124.7	0.78
$\varepsilon=8.5$									
В+С	407	27	20	34.4	409	34	10	129.0	0.78
Д+С	408	30	18	36.6	410	39	8	155.8	0.82

Екстраполяція залежностей T_{inl} ($V^{1/2}$) до $V=0$ дозволила визначити істинні температури максимумів піків $T_{i\ true}$, ширини діапазонів плавлення $\Delta T_{i\ true}$ та обчислити на їх основі параметр внутрішньої кооперативності плавлення $\nu_i = 2R (T_{i\ true})^2 / \Delta T_{i\ true} \Delta H$.

Помноживши v_i на довжину мономерної одиниці, можна обчислити параметр L^*_i , що характеризує лінійні розміри макромолекулярних утворень. L^*_1 для вихідного полімеру є близьким до l_{1c} , тобто аморфний прошарок незначно впливає на плавлення кристалічної фази. Для екструдатів L^*_1 є більшим, ніж l_{1c} , у 1.2-1.4 рази. Це свідчить про наявність в аморфному прошарку певної кількості частково розтягнутих ланцюжків, які беруть участь у плавленні ламелей. Значення L^*_2 , які в 3-4 рази більші за l_{2c} , характеризують другий пік плавлення і вказують на утворення великої кількості розтягнутих прохідних ланцюжків, що беруть участь у формуванні так званих "подвійних" або "потрійних" складок. Частка останніх збільшується при збільшенні ε . Таким чином, ці результати демонструють, що обробка РКБКЕ генерує два типи мікрофібрил, які відрізняються за ступенем досконалості кристалітів. У першому з них з'являється велика кількість кристалітів, що містять подвійні або потрійні складки, тобто випрямлені ділянки ланцюгів, що проходять через дві або три ламелі, включно з транс-ділянками між ними. У другого типу мікрофібрил практично немає кристалічних утворень з випрямленими відрізками макромолекули, які проходять через сусідні кристаліти. Зміна величини накопиченої пластичної деформації дає можливість змінювати як частку подвійних чи потрійних складок, так і ступінь досконалості кристалітів.

За даними ширококутового рентгенівського розсіювання, ДСК, СЕМ запропоновано схему трансформування структури полімеру під час ПД методом РКБКЕ, яка передбачає формування так званих макро- і мікрофібрилярних структур і наявність розтягнутих прохідних молекул. Макрофібрили утворюються шляхом деформації вихідних сферолітів. Довжина макрофібрил залежить від розміру вихідних сферолітів або пачок ламелей. Мікрофібрили утворюються внаслідок деформації кристалічних ламелей. Залежно від розташування розтягнутих прохідних молекул розрізняють міжмакрофібрилярні та міжмікрофібрилярні розтягнуті молекули. Вони орієнтовані у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Мікрофібрили містять кристаліти зі складеними ланцюгами, які відрізняються за товщиною кристалічної ламелі. Більші кристаліти з'єднані більшою кількістю міжмікрофібрилярних розтягнутих молекул. Ступінь досконалості кристалітів, їх кількість і вміст прохідних молекул залежать від величини накопиченої деформації: при збільшенні ε об'ємний вміст і ступінь досконалості кристалітів зростають разом із часткою розтягнутих прохідних молекул, що беруть участь у формуванні подвійних або потрійних складок.

Формування біаксіально орієнтованих макро- і мікрофібрилярних структур та фазові переходи обумовлюють набуття ПД-модифікованими полімерами унікальної комбінації високих значень міцності та пластичності. На прикладі типових гнучколанцюгових аморфно-кристалічних полімерів (ПА6, ПЕВГ, ПП, ПЕТ) показано, що відповідальним за збереження їх високого рівня пластичності є двошійковий механізм пластичної течії (рис.6). Запропоновано механізм перебудови структури при розтягуванні двовісноорієнтованого

кристалічного полімеру. На ранній стадії (до моменту початку пластичної деформації) кристалічні ламелі ковзають одна відносно другої під час деформації аморфної фази (має місце міжламелярний зсув, міжламелярне розділення, коли прохідні молекули розтягуються або стискаються, а також обертання пачок ламелей). У момент формування першої шийки кристалічні ламелі, що орієнтовані в напрямках, близьких до напрямку розтягування, починають переміщуватися таким чином, що вони вирівнюються вздовж напрямку розтягування. Наявний рівень напружень є недостатнім для залучення до процесу деформації ламелей, які орієнтовані в перпендикулярному напрямку. Подальше розтягування веде до збільшення напружень і активації процесу переорієнтації цих ламелей, що супроводжується появою другої шийки.

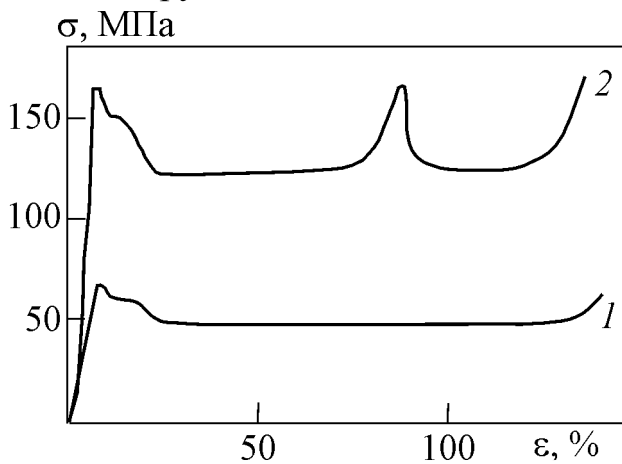


Рис.6. Залежності напруження-деформація для вихідного ПА6 (1) та після РКБКЕ (2), маршрут D+C.

Таким чином, послідовне залучення відповідних груп орієнтованих ламелей в процес пластичної течії є відповідальним за збереження пластичних характеристик на рівні, близькому до рівня вихідних полімерів. Максимальна пластичність (деформації плинності ε_n і руйнування ε_p) властива полімерам з найбільшою кількістю ламелей, рівномірно розподілених вздовж і перпендикулярно напрямку розтягування.

У випадку ПА6 збережені після ІПД високі значення пластичності можуть бути обумовлені і переходом кристалітів α -форми в кристаліти γ -форми, які мають більший запас пластичності. Зокрема, у нього спостерігається посилення ваги плеча з частотою 976 см^{-1} при смузі 959 см^{-1} , що вказує на збільшення кількості фрагментів CONH з характерною орієнтацією для γ -фази, а також появляється на рентгенограмі рефлекс при $2\theta = 21.5^\circ$, що характеризує γ фазу.

У випадку аморфних полімерів (ПММА, ПК, ПЕТ-Г, АБС) ІПД, реалізована методом РКБКЕ, веде на нанорівні до активації Т-Г переходів та збільшення концентрації витягнутих, більш енергетичних G-конформерів зі збільшенням величини накопиченої пластичної деформації. Результати ДСК показують, що досліджені полімери після ІПД демонструють появу додаткового ендотермічного піка за температури на $10\text{-}15^\circ\text{C}$ вище температури склування T_g вихідного полімеру.

За незмінним положенням першого (низькотемпературного) ендотермічного піку положення другого ендотермічного піка зміщується в бік високих

температур та зростає його площа за збільшенням ε . При цьому у випадку ПММА та ПК співвідношення площ піків для ПК демонструють переважну концентрацію G-конформерів в порівнянні з концентрацією T-конформерів, на відміну від ПММА. Цей факт свідчить про кращу орієнтаційну здатність полімерних ланцюгів ПК порівняно з ПММА.

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

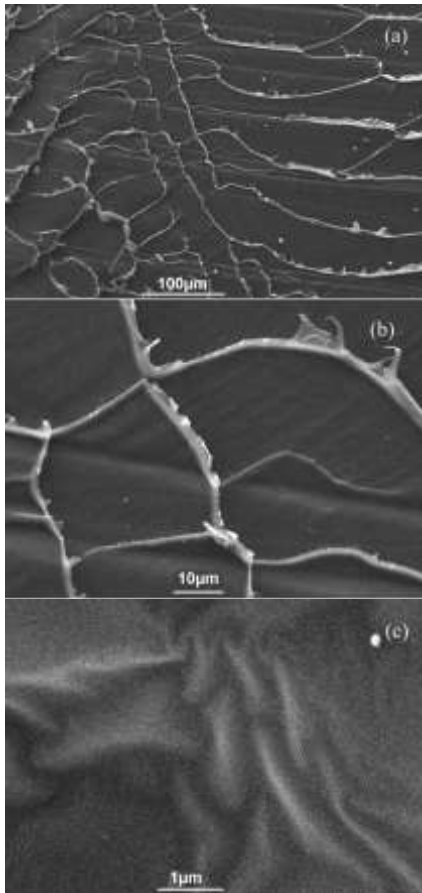


Рис.7. СЕМ зображення ПК (а, б) і ПММА (в), оброблених РКБКЕ.

Результати дилатометрії та вимірювання густини також показали, що ІПД спричиняє покращення молекулярного та/або сегментального пакування. СЕМ дослідження (рис.7) та спостережуваний Z-подібний характер руйнування при ударних випробуваннях демонструють, що на мікрорівні під дією ІПД 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.

У випадку полімерних нанокомпозитів ІПД ініціює як зміни в морфології нанонаповнювача, так і структурні перетворення полімерної матриці. ІПД обумовлює інтеркаляцію полімеру в тактоїди нанонаповнювача (ОММТ, ВНП) з наступною ексfolіацією частинок нанонаповнювачів і утворенням шарів, що складаються з кількох індивідуальних

частинок нанонаповнювача (рис.8). Спостерігається збільшення характеристичного співвідношення та ступеня орієнтації частинок

нанонаповнювачів $S = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Phi_i - \bar{\Phi})^2 / N}$, де Φ_i - фактична орієнтація частинок

нанонаповнювачів ($0^\circ \leq \Phi \leq 90^\circ$), $\bar{\Phi}$ - середня орієнтація частинок нанонаповнювачів. Формування біаксиальної молекулярної орієнтації полімерних кристалітів супроводжується біаксиальною орієнтацією кристалів

нанонаповнювачів. В свою чергу збільшення питомої площі контакту між нанонаповнювачем і полімерною матрицею внаслідок процесу ексфоціації забезпечує посилену міжфазну взаємодію і активацію процесу орієнтації полімерного ланцюга, індукованого орієнтацією нанонаповнювача. З ростом величини накопиченої деформації реєструється менша різниця в напрямках переважних орієнтацій цих кристалів.

Трансформація структури на мікрорівні супроводжується також заліковуванням мікропор на границі наповнювач-матриця, яке веде до додаткового посилення міжфазної адгезії, що в свою чергу сприяє подальшому підвищенню ефективності процесу ексфоціації нанонаповнювачів.

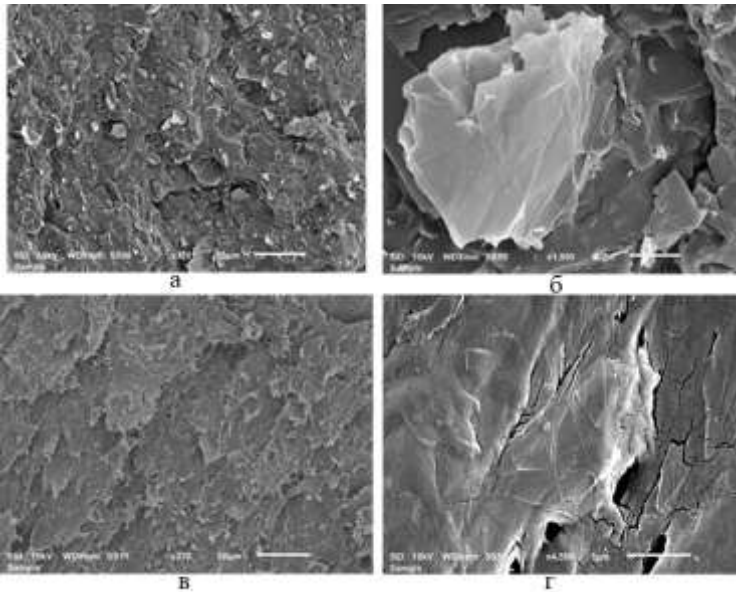


Рис.8. СЕМ зображення поверхні композиту ПП-10 мас.% ВНП до (а,б) та після ПД (в,г).

ТЕМ дослідження показують зменшення середньої відстані між наночастинками порівняно з вихідним станом, що може свідчити про формування більшого вмісту перехідних шарів між наповнювачем і полімерною матрицею в ПД-модифікованих композитах.

На прикладі ВНТ показано, що зменшення частки великих агломератів наповнювача (200-300 нм) і збільшення вмісту малих агрегатів (менших 100 нм) з ростом величини накопиченої пластичної деформації є результатом одночасної реалізації двох

механізмів дезінтеграції агломератів ВНТ - розриву та ерозії. Механізм дезінтеграції агломерату розривом обумовлює відрив частинок наповнювача з поверхні агломератів під дією деформації зсувом. У той же час, якщо розпад агломерату контролюється ерозійним механізмом, тоді частинки наповнювача відшаровуються полімером з поверхні агломератів. Цей процес відбувається шляхом переміщення полімерних ланцюгів над поверхнею агломератів і тому він має більш тривалий часовий масштаб порівняно з механізмом розриву. Порівняльний аналіз СЕМ та ТЕМ мікрофотографій виявив, що у діапазоні малих деформацій (до $\epsilon=4.4$) основним механізмом розпаду агломератів є розрив, в той час, як механізм ерозії превалює в області високих деформацій ($\epsilon=4.4-8.5$).

Причиною активації обох механізмів розпаду агломератів може бути вплив простого зсуву під високим тиском (500-800 МПа) і знакозмінний характер пластичної деформації при РКБКЕ. З одного боку, високий тиск забезпечує

хороший контакт між полімером і поверхнею агломератів. З іншого боку, здійснюється ефективна передача зсуву. Деформація зсуву і знакозмінний характер деформації полегшують перемішування матеріалу.

Деструкція агломератів ВНТ і більш однорідний їх розподіл обумовлюють формування 3D-перколяційної сітки ВНТ. Щільність сітки ВНТ збільшується в 1.2 (5 мас.% ВНТ) та 1.3 (10 мас.% ВНТ) рази. Збільшення концентрації ВНТ в композитах не призводить до зниження ступеня дисперсії ВНТ (рис. 9,10). Зі зростанням накопиченої пластичної деформації підвищення ступеня дисперсії ВНТ стає більш вираженим. Цей факт обумовлений тим, що високий тиск нівелює ефект зростання в'язкості розплаву зі збільшенням концентрації наповнювача, який утруднює рух наповнювачів в середині матриці і перешкоджає їх дисперсії.

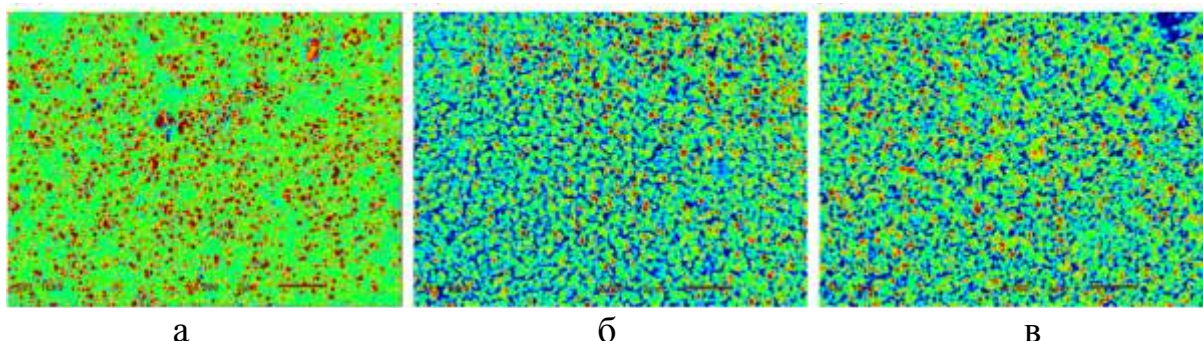


Рис. 9. СЕМ структури ЛПЕНГ/10 мас.% ВНТ. $\varepsilon=0$ (а), 4.4 (б), 8.5 (в).

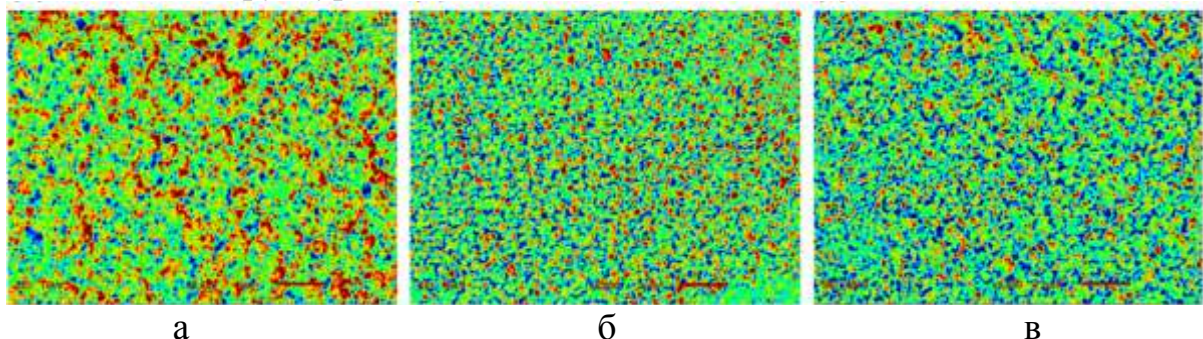


Рис. 10. СЕМ структури ЛПЕНГ/20 мас.% ВНТ. $\varepsilon=0$ (а), 4.4 (б), 8.5 (в).

ІПД може 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 хорошу 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 з базальтовими волокнами. Рис.11 демонструє, що ПД веде до утворення фібрилярної структури в ЛПЕНГ, що супроводжується інкапсуляцією БВ за допомогою фібрил ЛПЕНГ. Інкапсуляція, ймовірно, пов'язана з формуванням волокон ЛПЕНГ і переорієнтацією БВ в процесі РКБКЕ. БВ в основному розташовуються паралельно і перпендикулярно поздовжньої осі зразка. У порівнянні з довільною орієнтацією, двовісна орієнтація БВ є більш сприятливою для ефективного розсіювання енергії.

Як у випадку полімерних нанокомпозитів, так і гібридних волокнистих композитів, формування на мікрорівні фібрилярної полімерної структури під дією ПД методом РКБКЕ супроводжується формуванням більш досконалих і більших за товщиною кристалітів (нанорівень) і збільшенням ступеня кристалічності (макрорівень). 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.

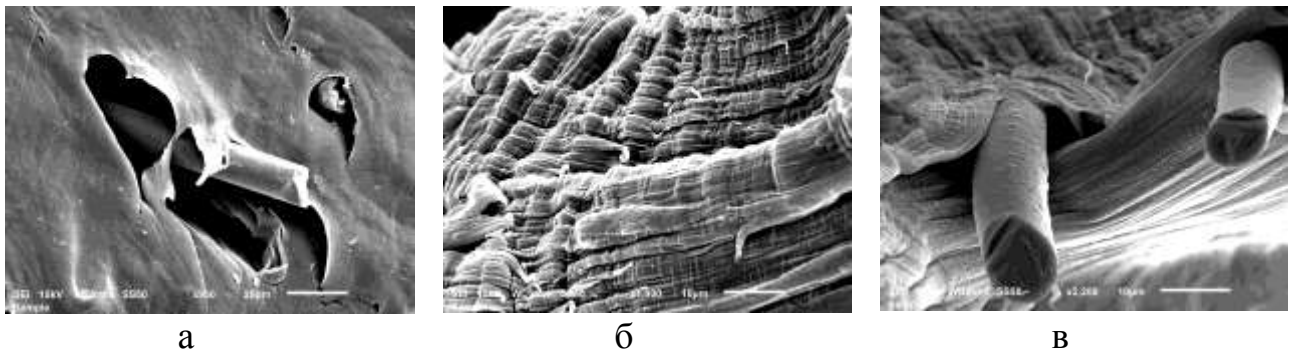


Рис.11. СЕМ зображення поверхні руйнування вихідного композиту ЛПЕНГ/БВ (а) та ПД-модифікованих ЛПЕНГ (б) та ЛПЕНГ/БВ (в).

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

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

- низької анізотропії твердості;
- високої пластичності (на рівні вихідного полімеру);
- високої термічної стійкості, що забезпечує збереження підвищених механічних властивостей в порівнянні з вихідними зразками навіть після тривалого відпалу за температур, близьких до $T_{пл}$;
- покращених міцнісних та зносостійких властивостей у поєднанні з

збереженими антифрикційними і пластичними властивостями на рівні вихідного матеріалу;

- двовісного “інварного” ефекту, що характеризується дуже низькими значеннями відносного подовження зразків $\Delta l/l_0$ в широкому діапазоні температур.

Вивчення впливу інтенсивності і величини накопиченої деформації на механічні властивості аморфно-кристалічних та аморфних полімерів показало, що з ростом $\Delta\Gamma$ і ε спостерігається збільшення мікротвердості, яка вимірюється в поздовжньому і поперечному перетинах екструдата. Дисперсія і анізотропія мікротвердості $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$, де \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel - середні значення мікротвердості в поперечному і поздовжньому перетинах екструдатів, зменшуються. Підвищуються густина γ , модуль пружності E і границя міцності σ_p при випробуваннях на стискання і розтяг. Величина ефекту, що досягається, залежить від морфології і молекулярної маси M_w полімеру, маршруту деформування. У табл. 3 наведено як приклад значення низки характеристик ПЕВГ та НВМПЕ у вихідному стані і після ІПД при максимальній інтенсивності деформації $\Delta\Gamma = 0.83$.

Таблиця 3

Вплив РКБКЕ, маршрут С на густину і механічні властивості ПЕВГ та НВМПЕ

ε	$M_w \cdot 10^{-6}$	γ , г/см ³	ΔH	\bar{H}^\perp	\bar{H}^\parallel	E	σ_p	ε_p , %
				МПа				
0	0.5	0.966	0.06	36	38	400	28	650
	1.0	0.962	0.06	30	32	220	22	520
	2.0	0.942	0.04	46	48	690	38	12.6
6.7	0.5	0.971	0.15	136	160	1200	90	605
	1.0	0.970	0.18	96	118	625	64	450
9.1	0.5	0.974	0.13	152	175	1350	95	600
	1.0	0.970	0.15	105	124	690	65	448
	2.0	0.950	0.07	58	62	900	54	11.5

Жорсткість і міцність НВМПЕ з молекулярною масою $M_w = 2 \cdot 10^6$ в результаті ІПД підвищуються незначно, в той час як у ПЕВГ, що характеризується більш низькими молекулярними масами ($M_w = 0.5 \cdot 10^6$ і $1 \cdot 10^6$) вони зростають у декілька разів. Це пов'язано з конкуренцією процесів зміцнення, обумовлених формуванням орієнтованої структури, і знеміцнення, що викликається руйнуванням макромолекулярних ланцюгів. Дослідження впливу ІПД на характер молекулярно-масового розподілу ПЕВГ ($M_w = 1 \cdot 10^6$) показало, що ІПД зумовлює часткову механодеструкцію полімерних ланцюгів і призводить до появи низькомолекулярного піка, який з ростом накопиченої деформації зміщується в бік менших молекулярних мас. Криві молекулярно-

масового розподілу розширюються за рахунок формування низькомолекулярних фракцій, збільшується полідисперсність. Оскільки у випадку ПЕВГ ефект від орієнтації макромолекулярних ланцюгів в процесі ПД домінує над їх руйнуванням, спостерігається підвищення пружних та міцнісних характеристик. Для гранично високих молекулярних мас, як у НВМПЕ, ефективна витяжка ланцюгів обмежується наявними прохідними молекулами і ланцюжковими зачепленнями, які зв'язують їх та рвуться при деформації. В результаті досягається незначне підвищення жорсткості і міцності НВМПЕ.

Поведінка пластичних характеристик в процесі ПД, що здійснюється РКБКЕ, відрізняється від спостережуваної при використанні традиційних схем пластичної деформації, для яких характерне безперервне зниження пластичності з ростом величини накопиченої деформації. Для полімерів, модифікованих ПД, починаючи з певних значень ε , величини деформації плинності ε_n і руйнування ε_p виходять на постійний рівень або збільшуються, наближаючись до значень недеформованих зразків, в залежності від обраного маршруту формування.

Поява біаксіального “інварного” ефекту пов’язана з формуванням двовісно орієнтованих структур та кристалітів високого ступеня неперервності вздовж цих напрямків. В табл. 4 наведені значення коефіцієнту лінійного теплового розширення (КЛТР) для зразків, вирізаних вздовж відповідних напрямків переважної орієнтації фібрил φ_1 і φ_2 . Видно, що величини КЛТР у багато разів менше таких, отриманих для недеформованих полімерів, і наближаються до значень, характерних для інварних сплавів.

Таблиця 4

Вплив РКБКЕ на полімерів

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

Слід зазначити, що встановлена поведінка температурних залежностей відносного подовження характерна для екструдатів, деформованих за досить великих $\Delta\Gamma$ ($\Delta\Gamma = 0.83$). За малих інтенсивностей деформації спостерігається екстремальна зміна $\Delta l/l_0$. В цьому випадку з ростом $\Delta\Gamma$ і ε відзначається збільшення абсолютного значення $\Delta l/l_0$ в точці екстремуму, а його положення зміщується в бік більших температур.

ПД методом РКБКЕ також сприяє одночасному покращенню трибологічних параметрів (знижуються коефіцієнт тертя та лінійна інтенсивність зносу,

зростає допустимий тиск в зоні трибоконтакту). Відомо, що введення наповнювачів дозволяє знизити лінійну інтенсивність зносу, підвищити допустимий тиск в зоні трибоконтакту, але при цьому різко збільшується коефіцієнт тертя. Модифікація радіаційним випромінюванням також покращує трибологічні властивості полімерів за рахунок зшивання полімерних ланцюгів. Однак, цей спосіб є неефективним для полімерів, які знеміцнюються під впливом радіації.

На прикладі ПА6, який широко використовується як полімерний матеріал з низьким коефіцієнтом тертя, показано, що РКБКЕ призводить до зменшення коефіцієнта тертя на 15-20%. У той же час лінійна інтенсивність зносу падає на три порядки. Крім того, допустимий тиск в зоні трибоконтакту збільшується вдвічі. Низькі значення лінійної інтенсивності зносу спостерігаються і за підвищених температур, що свідчить про покращену термостабільність ІПД-модифікованого ПА6. ІПД сприяє також зменшенню величини його водопоглинення з 8.5 до 4.0%. Це пов'язано зі збільшенням частки кристалічної фази, а також зменшенням обсягу мікрodefектів, доступних для заповнення вологою.

У аморфних полімерів під дією ІПД мікротвердість, модуль пружності, границя міцності і ударна в'язкість α 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 ІПД, що здійснювалася РКБКЕ, є підвищення міцності та ударної в'язкості незалежно від напрямку навантаження. Як відомо, одночасно орієнтовані структури характеризуються підвищеними міцнісними властивостями і зниженою ударною в'язкістю при наблизенні напрямку деформації до напрямку орієнтації і навпаки. У разі РКБКЕ формування двовісної орієнтації дозволяє одночасно збільшити як міцність, так і ударну в'язкість аморфних полімерів, незалежно від напрямку навантаження (табл.5).

Таблиця 5

Вплив РКБКЕ на механічні властивості полімерів

Полімер (обробка)	γ , г/см ³	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	α , кДж/м ²	
					з надрізом	без надрізу
ПК						
недеформований після ІПД	1.198	2.1	70	98	8.2	не
	1.214	2.6/2.5	87/82	106/105	15.6/14.2	руйнується
ПММА						
недеформований після ІПД	1.192	2.8	59	4.0	1.4	16.2
	1.206	3.64/3.59	78/70	6.2/6.0	2.30/2.17	26.9/25.0

маршрут D+C/F (зміна маршруту ІПД веде до ротації сітки орієнтованих фібрил, тоді як напрямок деформації залишається постійним)

Фібрили (товщиною 100-200 нм), орієнтовані уздовж напрямків переважних орієнтацій, утворюють сітку фізичних вузлів, що є ефективними стопорами розвитку тріщин, які легко розвиваються вздовж сформованих взаємно перпендикулярних площин зсуву. Збільшення ε призводить до підвищення концентрації вузлів (щільності сітки) і сприяє збільшенню ударної міцності модифікованих полімерів.

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 наноаповнювачем, який характеризується більшим характеристичним співвідношенням, що забезпечує кращу адсорбційну взаємодію (показано на прикладі двох типів вуглецевих нанопластин: xGnP (5) і xGnP (10), що мають відповідно l/d 100 та 200).

У табл. 6 наведені значення модуля Юнга, границі міцності, подовження при розриві, ударної в'язкості композитів лінійний поліетилен низької густини-вуглецеві нанотрубки (ЛПЕНГ/ВНТ) з різною концентрацією ВНТ до та після ПД.

Таблиця 6

Механічні властивості композитів ЛПЕНГ/ВНТ

Матеріал	ε	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	α , кДж/м ²
ЛПЕНГ	0	192	12.2	220	30
	8.5	287±19	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	140	137

Збільшення модуля Юнга пов'язано з введенням ВНТ і здатністю перенесення навантаження з полімерних ланцюгів на нанотрубки. Збільшення границі міцності обумовлено покращеною адгезією ЛПЕНГ до поверхні нанотрубок, яка покращує здатність до перенесення навантаження між ЛПЕНГ і ВНТ. Ті ж самі процеси відповідають за збільшення ударної в'язкості композитів. Подовження при розриві зменшується зі збільшенням концентрації ВНТ, оскільки утворення великих агломератів ВНТ обмежує здатність до деформації полімерних ланцюгів, що знаходяться між ними. Краща дисперсія ВНТ в умовах ПД зменшує дію цього обмежувального ефекту. Покращення пластичності також пов'язано з частковим загоєнням пор у ПД модифікованих композитах. ПД композитів ЛПЕНГ/ВНТ обумовлює більш високі модуль

Юнга, границю міцності, ударну в'язкість і подовження при розриві порівняно з вихідними композитами. Це пов'язано з формуванням орієнтованої структури та утворенням більш однорідної сітки ВНТ, що характеризується більш високою дисперсністю частинок ВНТ.

Багаторівнева трансформація структури під дією високого тиску і пластичної деформації встановлює принципову відмінність методу ПД від традиційної твердофазної обробки, наприклад, ультразвукової. В останньому випадку краща дисперсія ВНТ не завжди сприяє підвищенню механічних властивостей. Хоча електропровідність композитів, оброблених ультразвуком, збільшується, механічні властивості погіршуються зі зростанням ступеня дисперсії ВНТ. Це обумовлено тим фактом, що основною причиною відшарування при ультразвуковій обробці є кавітація, яка впливає на міцнісні характеристики.

У випадку електропровідних полімерних композицій на основі дисперсних наповнювачів ПД забезпечує покращення електропровідності без появи анізотропії. Підвищення електропровідності пов'язано з формуванням особливої просторової організації наповнювачів, що утворюють провідну 3D-сітку. У табл.7 наведені значення електричного опору в композитах ЛПЕНГ/ВНТ. Виявлено, що електричний опір зменшується зі збільшенням величини накопиченої деформації, а основним механізмом провідності в модифікованих ПД композитах є металева провідність.

Таблиця 7

Електричний опір композитів ЛПЕНГ/ВНТ

Матеріал	ε	ρ , Ом·см,	
		поперечний	поздовжній
ЛПЕНГ	0	$2.0 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{15}$
ЛПЕНГ/5мас.%ВНТ	0	$1.0 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{10}$
	4.4	$1.3 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$
	8.5	$0.8 \cdot 10^7 / 0.9 \cdot 10^{7*}$	$0.7 \cdot 10^7 / 0.9 \cdot 10^{7*}$
ЛПЕНГ/10мас.%ВНТ	0	$1.2 \cdot 10^7$	$0.9 \cdot 10^7$
	4.4	$0.6 \cdot 10^6$	$0.5 \cdot 10^6$
	8.5	$1.7 \cdot 10^5 / 0.9 \cdot 10^{6*}$	$1.5 \cdot 10^5 / 0.9 \cdot 10^{6*}$

* - відхилення на 45° проти годинникової стрілки від відповідного напрямку

Для композитів також можливе формування “інварного” ефекту. При цьому важливо підкреслити, що структура модифікованої ПД полімерної матриці відіграє провідну роль в значному зниженні КЛТР композитів. Наявність вуглецевого наповнювача тільки додатково зменшує величину КЛТР. Відомо, що введення вуглецевого наповнювача також є методом зниження КЛТР полімерної матриці. Пластинчата форма вуглецевих частинок визначає зменшення КЛТР приблизно на 25% і на 15-20% відповідно паралельно напрямку орієнтації частинок наповнювача і перпендикулярно до нього.

Максимальне зменшення КЛТР (на 65%) досягається при використанні вуглецевих волокон, які характеризуються найбільшим характеристичним співвідношенням і найвищою жорсткістю порівняно з іншими вуглецевими наповнювачами. КЛТР ІПД-модифікованих композитів менше на 300-380% порівняно з вихідними композитами. Тобто зниження КЛТР переважно пов'язано з модифікацією структури полімерної матриці, а не з модифікацією частинок наповнювача або величини міжфазної взаємодії між наповнювачем і матрицею.

В табл. 8 представлені дані випробувань на розтяг композитів ЛПЕНГ/БВ. Додавання БВ в полімерну матрицю приводить до приросту модуля Юнга E і ударної в'язкості α . З іншого боку, зменшуються границя плинності та деформація плинності, що пов'язано зі слабкою адгезією між полярними базальтовими волокнами і неполярним ЛПЕНГ. Відсутність міжфазних зв'язків робить неможливим ефективне перенесення навантаження від матриці до БВ. ІПД сприяє збільшенню як α , E , так σ_n і ε_n . Збільшення E пов'язано з появою полімерних волокон. Приріст α , σ_n , ε_n обумовлено формуванням сітки фізичних зачеплень між БВ і полімерними волокнами, що призводить до збільшення розсіювання енергії, коли БВ витягуються з матриці, та збереження неперервності матриці.

Таблиця 8

Механічні властивості композитів ЛПЕНГ/БВ

Матеріал	E , МПа	σ_n , МПа	ε_n , %	α , кДж/м ²
ЛПЕНГ	190	12.5	34	32
ЛПЕНГ/БВ	228	10.0	21	50
ЛПЕНГ після ІПД	291	15.0	35	46
ЛПЕНГ/БВ після ІПД	370	16.4	42	98

У випадку шаруватих композитів із термодинамічно несумісних полімерів (АБС/ПЕТ, АБС/ПЕТ-Г) ІПД сприяє посиленню міжфазної взаємодії між складовими компонентами та гомогенізації системи. На кривих ДМА замість двох піків, що відповідають переходам в склоподібний стан окремих компонентів, спостерігається один пік, що є свідченням змішуваності двох полімерів. У той же час T_g також зміщується у бік більш високих температур за рахунок орієнтації полімерних ланцюгів отриманої суміші. Аналогічна поведінка спостерігається для залежностей $E'(T)$, $E''(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ (рис.12).

На відміну від існуючих методів посилення міжфазної взаємодії в сумішах з термодинамічно несумісних полімерів, таких як радіаційне або фотохімічне зшивання, або введення компатибілізаторів, ІПД обумовлює цей процес, насамперед через дію високого гідростатичного тиску. Ефект високого гідростатичного тиску, який супроводжує ІПД, полягає також в заліковуванні мікропор в аморфних та аморфно-кристалічних полімерах. Найбільший позитивний зміцнюючий ефект мав місце для полімерів, вихідна структура яких

характеризувалася наявністю великої кількості мікропор, що є місцями зароджування та розвитку крейз в процесі деформації полімеру.

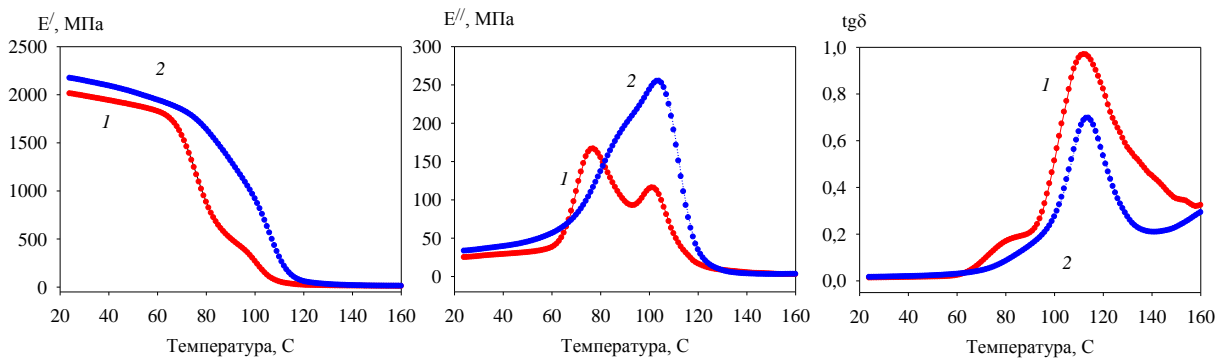


Рис. 12. В'язкопружні властивості зразків ПЕТ/АБС (поздовжня упаковка): вихідний зразок (1), зразок після ІПД (2).

На рис.13 показано вплив ІПД методом РКБКЕ на процес заліковування пор в ПОМ. У вихідного полімеру спостерігається сферична пориста структура (рис. 13а). РКБКЕ, маршрут С, призводить до часткового заліковування пор (рис. 13б). У випадку маршруту Е спостерігається повне їх заліковування (рис.13в).

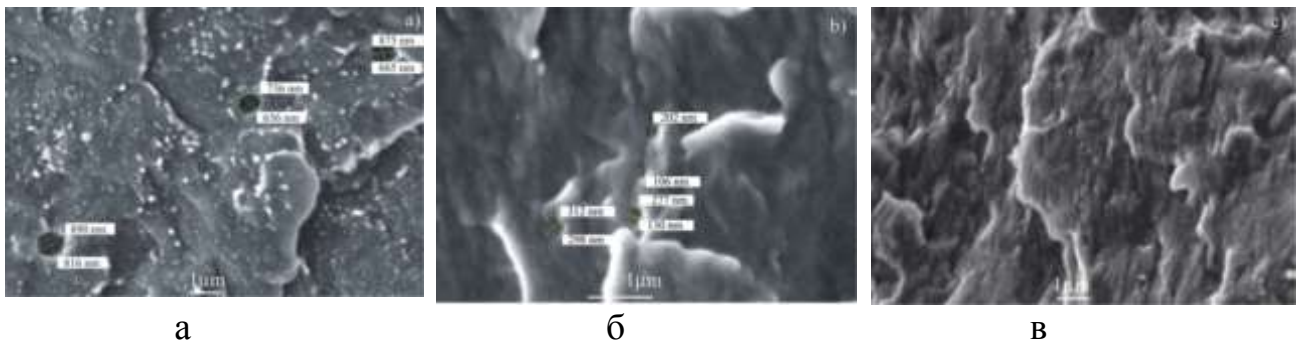


Рис.13. Мікроструктура вихідного ПОМ (а) і після ІПД: маршрут С (б), маршрут Е (в), $\epsilon = 9.1$, поперечні розрізи.

Аналіз гістограм розподілу пор за розмірами 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 $\epsilon=4.4$, видимої пористості в ПОМ в обох перетинах не спостерігається. Слід зазначити, що під час волочіння або гідростатичної екструзії ПОМ заліковування пор не спостерігається, а відбувається їх подовження уздовж напрямку витяжки полімеру. Структурні зміни в ПОМ під час ІПД призводять до підвищення його густини, мікротвердості, модуля пружності в 2-2.6 рази,

границі плинності і границі міцності в 4-5 разів. Деформація при розриві при цьому практично не змінюється.

Встановлено кореляційні залежності між мікротвердістю, границею плинності і модулем пружності ІПД-модифікованих полімерів під дією різних факторів: температури, тиску, радіаційної обробки і т. ін. Розрахунок співвідношення мікротвердості до модуля пружності H/E , яке характеризує пружну поведінку матеріалу (збільшується з ростом пружної складової деформації) показав, що для ІПД-модифікованих полімерів воно становить 0.57, для вихідних – 0.68. Його зменшення після ІПД пов'язано з утоншенням міжламелярних областей і збільшенням товщини кристалічних ламелей, що підтверджують експериментальні значення χ_c та l_c . Зміна співвідношення між характеристиками H і E в результаті ІПД-модифікації структури полімеру корелює з поведінкою співвідношення H/σ_n і свідчить про посилення впливу пластичної складової деформації в загальне значення деформації і про наближення поведінки ІПД-модифікованого полімеру до ідеально пластичного матеріалу.

У п'ятому розділі розглянуто структурні зміни в полімерах при використанні комбінованих методів впливу на матеріал.

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.

Показано, що такий спосіб дозволяє покращити механічні властивості ІПД-модифікованих полімерів, коли подальше збільшення величини накопиченої деформації не призводить до суттєвого покращення механічних характеристик. Зокрема, опромінення електронним пучком з дозою від 10 до 80 кГр полімерів, що здатні зміцнюватися в умовах опромінення, таких як ПЕВГ і ПА6, веде до модифікації сформованої при ІПД фібрилярної структури шляхом утворення сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації. Опромінення підвищує їх термостабільність, пружні та міцнісні характеристики, зберігаючи низькі значення КЛТР. При збільшенні величини поглиненої дози щільність сітки хімічних вузлів зростає в ПЕВГ та ПА6. В результаті також збільшуються пружні та міцнісні характеристики, а пластичність зменшується. Слід відзначити, що у ІПД-модифікованих полімерів сітка фібрил забезпечує щільну упаковку і низьку рухливість ланцюгів як в аморфній частині, так і в кристалітах, що ускладнює поперечне зшивання макромолекул. Як наслідок, індукована опроміненням модифікація механічних властивостей є менш ефективною порівняно з вихідними полімерами. Особливістю полімерів, що знеміцнюються під дією радіації, наприклад, ПТФЕ, є те, що рівень міцнісних параметрів опроміненого ІПД-

модифікованого ПТФЕ залишається вище, ніж рівень неопроміненого вихідного полімеру.

Опромінення впливає також на теплофізичні характеристики досліджених полімерів (табл.9). Воно призводить до зниження температури початку плавлення і ступеня кристалічності та збільшення напівширини піка плавлення. Зміна зазначених параметрів є більш суттєвою при підвищенні дози опромінення. Температури максимуму і кінця піка плавлення практично не змінюються. У випадку опромінених, попередньо підданих ПД полімерів спостерігається схожий характер залежностей температури початку і напівширини піків плавлення від дози опромінення. Однак у ПД-модифікованих ПЕВГ і ПА6 ступінь кристалічності зростає з підвищенням дози радіації (табл.9).

Таблиця 9

Вплив опромінення на характеристики полімерів

Полімер	Доза опромінення, кГр	$T_{1пл}$, К	$T_{2пл}$, К	χ_c	T_g , К	ΔC_p
ПЕВГ	0	403/410	-/412	0.63/0.82	193/210	0.40/0.30
	40	401/409	-/411	0.60/0.84	199/215	0.43/0.24
	80	401/409	-/411	0.59/0.86	203/217	0.45/0.20
ПА6	0	490/505	-/509	0.33/0.65	330/345	0.50/0.34
	40	488/504	-/508	0.30/0.67	334/350	0.52/0.25
	80	488/504	-/508	0.28/0.69	337/355	0.56/0.22
ПТФЕ	0	616/618	-/638	0.56/0.66	390/395	0.06/0.07
	40	610/613	-/633	0.42/0.45	384/385	0.10/0.11
	80	609/613	-/628	0.35/0.43	380/380	0.14/0.12

вихідний/після ПД

Зменшення температури початку плавлення після опромінення аморфно-кристалічних полімерів свідчить про зниження щільності ланцюгів у кристалітах або утворення менших кристалітів через руйнування великих. Утворення менших кристалітів в свою чергу обумовлює збільшення дисперсії товщини кристалітів, що призводить до збільшення напівширини піка плавлення.

Індукована випромінюванням зміна ступеня кристалічності χ_c виникає внаслідок поєднання двох протилежних ефектів: збільшення χ_c , викликане розривом ланцюга, і зменшення χ_c , обумовлене зшиванням на поверхні ламелей. Зменшення χ_c вихідних полімерів, а також ПД-модифікованого ПТФЕ під дією опромінення вказує на часткове руйнування кристалічної фази. У той же час, збільшення χ_c опромінених ПД-модифікованих ПЕВГ та ПА6 пов'язано з переважанням процесу хімічної кристалізації, тобто вбудовування в кристаліт прохідних молекул після їх розриву під дією радіації. У випадку вихідного полімеру частина прохідних молекул, що беруть участь у хімічній кристалізації, нижче, ніж у полімерах після ПД. Тому їх внесок у збільшення

ступеня кристалічності набагато менший за ефект, пов'язаний з руйнуванням кристалічної фази, що призводить до зменшення ступеня кристалічності. Фібрилярна структура, навпаки, характеризується великою кількістю прохідних молекул, тому ефекти розриву ланцюга ведуть до збільшення кристалічності та досконалості кристалічних доменів і зниження ефективності зшивання.

Слід зазначити, що приріст ступеня кристалічності після опромінення ПД-модифікованих ПЕВГ, ПАБ обумовлюється збільшенням об'ємної частки кристалітів меншої досконалості, що підтверджується збільшеною площею низькотемпературного піку плавлення. Площа високотемпературного піка, пов'язаного з утворенням більш досконалих кристалітів, не змінюється в процесі опромінення. У більш досконалих кристалітів їх щільна упаковка і низька рухливість ланцюгів, ймовірно, сприяють рекомбінації макрорадикалів, що супроводжується відновленням вихідних міжатомних зв'язків (ефект клітки), та запобігають повільному зшиванню, яке контролюється дифузією сегментів. У випадку опроміненого ПД-модифікованого ПТФЕ зниження ступеня кристалічності відбувається за рахунок зменшення об'ємної частки як менш, так і більш досконалих кристалітів.

На прикладі шаруватих композитів із ПЕТ, ПЕТ-Г, АБС досліджено вплив напрямку макроскопічної орієнтації шарів у вихідних зразках полімерів на результат дії ПД, що реалізується РКБКЕ (рис.14). Встановлено, що у випадку РКБКЕ скловидного ПЕТ-Г характер упаковки шарів полімеру незначно впливає на T_g . У той же час модуль накопичення E' є значно вищим, а модуль втрат E'' - нижчим у зразків з поздовжнім положенням шарів, ніж при поперечному їх розташуванні.

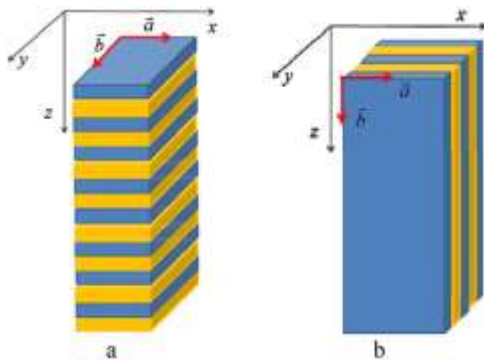


Рис.14. Шаруваті композити двох типів: шари нормальні до осі зразка (а); шари вздовж осі зразка (б).

Механічні втрати, що характеризуються висотою максимуму $tg\delta$, менші в ПЕТ-Г з шарами, розташованими в поздовжньому напрямку. Аналогічні ефекти мають місце також для АБС. Вони обумовлені більш сильною молекулярною орієнтацією у зразках з поздовжньою упаковкою шарів розплаву. Аморфно-кристалічний ПЕТ після ПД також характеризується більш високим значенням E' і більш низьким E'' в разі поздовжньої упаковки шарів. У той же час величина T_g залежить від типу розташування шарів: вона зміщується в сторону високих температур у випадку поперечного пакування.

Для з'ясування причини встановлених вище ефектів розглянуто механіку РКБКЕ. Припущено, що рівномірний простий зсув має місце в кожній зоні зсуву. Вектори \vec{n}_1 і \vec{n}_2 представляють напрямки зсуву, \vec{V}_1 і \vec{V}_2 - швидкості потоку матеріалу в каналах. За відсутності пор або крейз в матеріалі $V_{1z} = V_{2z}$. Таким

чином, z-компонента швидкості є постійною по всьому потоку. Оскільки зсув є лінійним перетворенням, то будь-яке плоске включення всередині зразка залишається плоским після деформації. Знайдено матрицю перетворення S_{12} простого зсуву в довільній зоні зсуву при РКБКЕ:

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

У рамках моделі проаналізовано два випадки, які відповідають експерименту: композити, що характеризуються шарами, упакованими вздовж осі зразка (випадок А) і поперек нього (випадок Б). Положення площини після зсуву тоді буде описано векторами:

Випадок (А)

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

Випадок (Б)

$$\vec{a}' = S_{12}\vec{a} = \left(1, 0, \left(\frac{n_{2x} - n_{1x}}{n_{2z} - n_{1z}}\right)\right), \quad \vec{b}' = S_{12}\vec{b} = (0, 0, 1). \quad (3)$$

Оскільки два канали, які утворюють зсув, не паралельні (вектори \vec{n}_1 і \vec{n}_2 не паралельні), принаймні один з виразів $\left(\frac{n_{2x} - n_{1x}}{n_{2z} - n_{1z}}\right)$ або $\left(\frac{n_{2y} - n_{1y}}{n_{2z} - n_{1z}}\right)$ не дорівнює нулю. У випадку (А), вектори \vec{a} та (або) \vec{b} отримують z компоненти при проходженні зони зсуву. З цієї ж причини шари, перпендикулярні до осі зразка, поступово обертаються в результаті РКБКЕ і орієнтуються вздовж осі. Аналіз випадку (Б) на основі (3) показує, що шари, розташовані вздовж осі зразка, не змінюють орієнтації в ході РКБКЕ. Таким чином, ймовірно, індукована РКБКЕ повторна орієнтація полімерних шарів, спочатку розташованих поперек осі, є причиною спостережуваних змін E' і E'' .

Показано також, як змінюється орієнтація плоских шарів деформованого зразка після проходження n зон зсуву. Очевидно, що матриця перетворення всього маршруту S може бути записана як добуток матриць послідовних зсувів:

$$S = S_{12}S_{23}S_{34}, \quad (4)$$

Тут маршрут визначається ланцюжком векторів. Зазначений вище підхід може бути застосований до довільних маршрутів РКБКЕ, де площини зсуву обертаються приблизно на 0° або 90° .

У шостому розділі розглянуто особливості впливу процесів гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії на властивості полімерів. Показано, що гвинтова екструзія призводить до градієнтного характеру розподілу мікротвердості H та густини γ за поперечним перерізом аморфних та аморфно-кристалічних полімерів (ПЕНГ, ПК) у вигляді концентричних кіл. Накопичення

деформації при циклуванні без проміжного охолодження збільшує H та γ в центральній частині та розширює периферійну область в поперечному перерізі екструдатів з максимальними значеннями H та γ . Циклування з проміжним охолодженням, навпаки, зменшує абсолютні значення H та γ та зберігає градієнтний характер розподілу зазначених характеристик. Структурна модифікація полімерів, обумовлена гвинтовою екструзією, викликає зміни низки інших фізичних показників, зокрема, збільшується T_{nl} .

Плоска гвинтова екструзія забезпечує градієнтний характер розподілу мікротвердості з ізолініями, витягнутими уздовж короткої сторони перерізу. H в центральній зоні - вища і зменшується в напрямку периферії. Абсолютні значення H в поздовжньому перетині екструдатів більше, ніж в поперечному, обидва вони збільшуються при наявності протитиску і зменшенні швидкості екструзії V_e . 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 у випадку плоскої гвинтової екструзії довгомірних заготовок в напівбезперервному режимі.

У сьомому розділі досліджено температурно-часову стабільність стану полімерних матеріалів після ІПД методом РКБКЕ. 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.

Для визначення температур, при яких активуються процеси знеміцнення підданих ІПД полімерів, досліджувався вплив температури відпалу T_{an} на мікротвердість. На рис.15 показано залежності $H(T_{an})$ для ПЕВГ, модифікованого ІПД. На них можна виділити 3 характерні області: I і III, коли нагрів не супроводжується зміною мікротвердості, і II, де спостерігається зменшення H з підвищенням T_{an} . З ростом ε збільшується температура початку падіння мікротвердості і зменшується інтервал температур, в якому відбувається знеміцнення (спад мікротвердості).

Тривала витримка деформованих зразків за температури, що відповідає початку III області на залежності $H(T_{an})$, призводить до подальшого зниження мікротвердості з виходом її значень на постійний рівень, який істотно перевищує такий вихідного полімеру. Термостабільність і рівень мікротвердості, що зберігається після відпалу, у переважно одноосно орієнтованого ПЕВГ (маршрут С) значно нижче, ніж у випадку біаксіально орієнтованих полімерів (маршрути F, D+C) через істотно меншу щільність сітки фізичних вузлів.

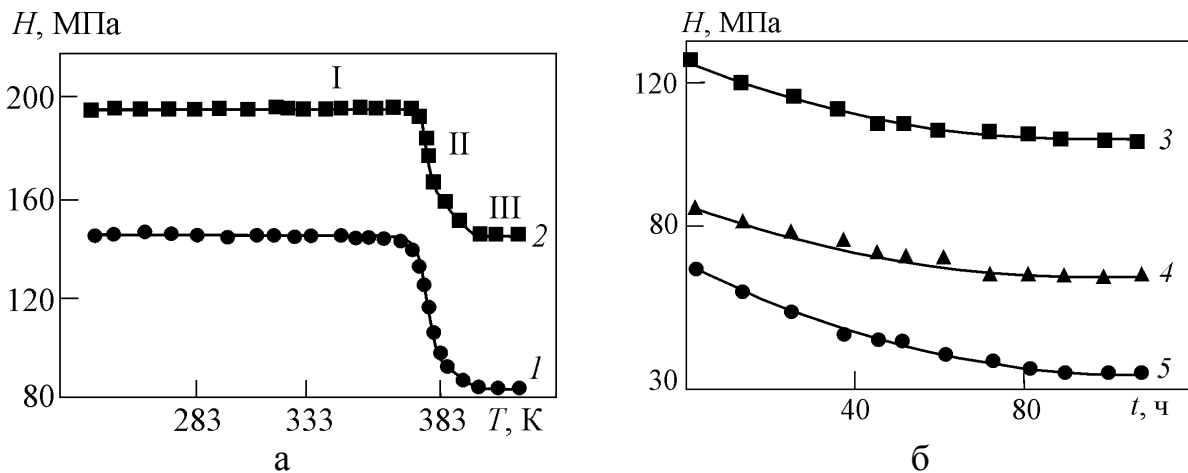


Рис.15. Залежності мікротвердості екструдатів ПЕВГ від температури відпалу (а) і часу відпалу (б). 1 – $\varepsilon = 6.3$, 2–5 – 8.5. $\Delta\Gamma_1 = 0.83$. 1–3 – маршрут D+C, 4 – маршрут F, 5 – маршрут С. H вихідного ПЕВГ – 30 МПа.

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 наноаповнювача у вигляді перколяційної 3D-сітки. У випадку дисперсних електропровідних наноаповнювачів (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 ПД, 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-границя 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 ОСНОВНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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. Krashenninikov // *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 - № а201210189; 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.

АНОТАЦІЯ

Возняк Ю.В. Структурна самоорганізація полімерних матеріалів різної архітектури, індукована інтенсивною пластичною деформацією. – рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 “Фізика полімерів.” Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2020.

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 (ІПД), що реалізується в умовах деформації простого зсуву і високого тиску, виявлення характеру залежності властивостей цих матеріалів від структурного стану, схем, маршрутів та параметрів ІПД.

Показано, що у аморфно-кристалічних полімерів під час ІПД 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 кристалітів полімерної матриці, заліковування мікропор в полімерній матриці та на міжфазній границі та формування перколяційної 3D-сітки наноаповнювача; 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 зі збереженням пластичності на рівні вихідних зразків. Порівняно з останніми, ростуть густина і температура плавлення. Коефіцієнт лінійного термічного розширення як в поперечному, так і в подовжньому перерізах, наближується до значень такого для інварних сплавів. Величина досягнутих ефектів залежить від хімічного складу полімеру, його морфології, молекулярної маси. У ІПД-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 випадку полімерів, що зміцнюються під дією радіації (ПЕВГ, ПАБ) 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 ізоляції 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

Voznyak Y.V. Structural self-organization of polymer materials of different architecture induced by severe plastic deformation. – 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, 2020.

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 and wear resistance with preserved plasticity at the level of initial samples. 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.

АННОТАЦИЯ

Возняк Ю.В. Структурная самоорганизация полимерных материалов различной архитектуры, индуцированная интенсивной пластической деформацией - рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.19 "Физика полимеров." Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2020.

Диссертация посвящена установлению закономерностей формирования и эволюции структур на разных уровнях их организации (нано-, микро- и макромасштаб) в полимерах различного строения (аморфных и аморфно-кристаллических) и композитах различной архитектуры в результате действия интенсивной пластической деформации (ИПД), которая реализуется в условиях деформации простого сдвига и высокого давления.

Показано, что в аморфно-кристаллических полимерах при ИПД методом равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) происходит

многоуровневая самоорганизация структуры, характеризуемая на наноуровне образованием крупных и более совершенных кристаллитов, а также кристаллитов с повышенной степенью непрерывности, на микро- и макроуровне - формированием биаксиальной фибриллярной структуры с повышенной до 1.5 раз долей кристаллической фазы; в аморфных полимерах на наноуровне - улучшением молекулярной и/или сегментальной упаковки и усилением межмолекулярного взаимодействия, на микроуровне - формированием биаксиальной сетки более энергетических G-конформеров; в случае нанокомпозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров на наноуровне - более однородным и лучшим диспергированием частиц наполнителя в полимерной матрице, увеличением их характеристического соотношения, образованием более совершенных полимерных кристаллитов, на микроуровне - ориентацией переходных слоев, кристаллов наполнителя и кристаллитов полимерной матрицы, залечиванием микропор в полимерной матрице и на межфазной границе, формированием перколяционной 3D-сетки нанонаполнителя; на макроуровне - увеличением степени кристалличности.

Выявлено, что структурные преобразования в аморфно-кристаллических полимерах, происходящие в условиях РКМУЭ, обеспечивают биаксиальный “инварный” эффект, уникальное сочетание повышенных значений твердости, прочности и износостойкости при сохранении пластичности на уровне исходных образцов. В ИПД-модифицированных аморфных полимерах достигается одновременное и независимое от направления нагрузки повышение прочностных и пластических характеристик. В случае нанокомпозитов - более высокие физические и механические показатели, улучшенная электропроводность (в случае электропроводящих наполнителей) по сравнению с исходными образцами.

Показана возможность повышения эффективности ИПД при ее комбинировании с радиационным облучением благодаря образованию сетки химических узлов в кристаллической и аморфной фазах и протеканию процесса химической кристаллизации, которые обуславливают повышение термостабильности, упругих и прочностных характеристик и сохранение низких значений коэффициента линейного термического расширения в случае радиационно-упрочняемых полимеров (ПЭВП, ПА6) и менее значительный их спад в случае радиационно-разупрочняемых полимеров (ПТФЭ). Предложены новые подходы к созданию гибридных волокнистых полимерных композитов и градиентных полимерных материалов. Установлено, что варьирование параметров ИПД позволяет управлять величиной достигаемых эффектов.

Ключевые слова: аморфные, аморфно-кристаллические полимеры; полимерные композиты; процессы самоорганизации; интенсивная пластическая деформация; ориентированные, градиентные и гибридные полимерные структуры; физико-механические и функциональные свойства.