

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
им. Н. С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*на правах рукописи*

**Мягкова Кристина Зурабовна**

**Влияние деформации в матрице из пластичного металла на  
механические свойства полимерных композиционных материалов**

*1.4.7 – высокомолекулярные соединения*

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор

Баженов С.Л.

**Москва – 2023**

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....</b>                                                                                   | <b>4</b>  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                    | <b>5</b>  |
| <b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>                                                                                | <b>10</b> |
| <b>1.1. Деформация.....</b>                                                                                             | <b>10</b> |
| <b>1.1.1. Понятие пластической деформации .....</b>                                                                     | <b>10</b> |
| <b>1.1.2. Природа пластического течения .....</b>                                                                       | <b>16</b> |
| <b>1.1.3. Методы изменения механических свойств материалов .....</b>                                                    | <b>19</b> |
| <b>1.1.3.1 Плунжерная экструзия .....</b>                                                                               | <b>26</b> |
| <b>1.1.3.2. Гидростатическая экструзия.....</b>                                                                         | <b>27</b> |
| <b>1.1.3.3. Равноканальная угловая экструзия .....</b>                                                                  | <b>27</b> |
| <b>1.1.3.4. Равноканальная многоугольная экструзия .....</b>                                                            | <b>28</b> |
| <b>1.1.3.5. Равноканальная Т-образная экструзия .....</b>                                                               | <b>29</b> |
| <b>1.1.3.6. Винтовая экструзия.....</b>                                                                                 | <b>29</b> |
| <b>1.2. Композиционные материалы .....</b>                                                                              | <b>30</b> |
| <b>1.2.1. Деформационные свойства дисперсно-наполненных<br/>        полимерных композиционных материалов .....</b>      | <b>33</b> |
| <b>1.2.2. Механизмы деформирования наполненных композитов .....</b>                                                     | <b>37</b> |
| <b>1.2.3. Влияние концентрации наполнителя на механическое<br/>        поведение композитов.....</b>                    | <b>39</b> |
| <b>1.2.4. Влияние адгезии на механизм разрушения наполненных<br/>        материалов .....</b>                           | <b>46</b> |
| <b>1.2.5. Влияние размера частиц наполнителя на деформационные<br/>        свойства композиционных материалов .....</b> | <b>49</b> |
| <b>2.1. Объекты исследования .....</b>                                                                                  | <b>58</b> |
| <b>2.1.1. Материалы, используемые в работе .....</b>                                                                    | <b>58</b> |
| <b>2.1.2. Получение композиционных материалов.....</b>                                                                  | <b>58</b> |
| <b>2.1.2.1. Наполнители, используемые в работе.....</b>                                                                 | <b>58</b> |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.2.2. Создание композиционных материалов на .....                                          | 61 |
| микрокомпаундере «Даса».....                                                                  | 61 |
| 2.1.3. Прессование пленок .....                                                               | 62 |
| 2.2. Методы исследования .....                                                                | 63 |
| 2.2.1. Механические испытания.....                                                            | 63 |
| 2.2.2. Оптические исследования.....                                                           | 65 |
| 2.2.3. Рентгеноструктурные исследования .....                                                 | 65 |
| 2.3. Разработка метода деформации в матрице из пластичного металла .....                      | 65 |
| 2.3.1 Однородность деформации .....                                                           | 66 |
| 2.3.2. Управление степенью деформации.....                                                    | 67 |
| 2.3.3. Разделение деформационных мод.....                                                     | 68 |
| 2.3.3.1. Трехмерная деформация при растяжении в матрице из пластичного металла .....          | 70 |
| 2.3.3.2. Двухмерная деформация в матрице из пластичного металла .....                         | 70 |
| 2.3.3.3. Трехмерная деформация при сжатии .....                                               | 73 |
| в матрице из пластичного металла .....                                                        | 73 |
| 2.3.4. Выбор металла для методов твердофазной экструзии.....                                  | 74 |
| Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ .....                                                     | 75 |
| Глава 3.1. Влияние деформационной моды на механические свойства индивидуальных полимеров..... | 75 |
| 3.1.1. Влияние ТДР в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров .....  | 75 |
| 3.1.2. Влияние ДД в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров .....   | 76 |
| 3.1.3. Влияние ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров .....  | 85 |
| 3.1.4 Морфологические наблюдения.....                                                         | 91 |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Заключения к главе 3.1.....                                                                                      | 95  |
| Глава 3.2. Влияние деформационной моды.....                                                                      | 98  |
| на механические свойства композиционных материалов.....                                                          | 98  |
| 3.2.1. Влияние ТДС на механические свойства композита на основе Биопола .....                                    | 98  |
| 3.2.2. Влияние деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства композита на основе ПП ..... | 103 |
| 3.2.2.1. Влияние размера частиц $\text{SiO}_2$ на механические свойства изотропного композита.....               | 103 |
| 3.2.2.2. Влияние ТДС на механические свойства композита ПП- $\text{SiO}_2$ в зависимости от размера частиц ..... | 105 |
| 3.2.2.3 Влияние ТДС на механические свойства.....                                                                | 107 |
| композита ПП- $\text{SiO}_2$ 1 об. % .....                                                                       | 107 |
| 3.2.2.4. Влияние деформационных мод на композит ПП- $\text{SiO}_2$ 1 об. % .....                                 | 108 |
| Заклучение главы 3.2.....                                                                                        | 109 |
| ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ.....                                                                                       | 110 |
| Приложение 1 .....                                                                                               | 110 |
| БЛАГОДАРНОСТИ.....                                                                                               | 115 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                             | 116 |

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ПП – полипропилен

ПС – полистирол

РКУЭ – равноканальная угловая экструзия

РКМУЭ – равноканальная многоугловая экструзия

ПЭ – полиэтилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

СКЭПТ – синтетический каучук этиленпропиленовый тройной

$\sigma_y$  – верхний предел текучести

$\sigma_d$  – нижний предел текучести

$\sigma_f$  – инженерная прочность

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

СКИ – синтетический каучук изопреновый

ПЭСП – полиэтилен средней плотности

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

$D_c$  – размер частицы наполнителя

Бионол – Biopoll 1001(модифицированный полибутиленсукцинат)

ПК – поликарбонат

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ТДР – трехмерная деформация при растяжении

ДД – двухмерная деформация

ТДС – трехмерная деформация при сжатии

$\Lambda$  – предварительная степень деформации

$\lambda$  – степень удлинения при растяжении

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы.**

В настоящее время разработано производство очень большого количества полимерных материалов, но лишь их незначительная часть производится в промышленных масштабах. Наладить новые производства стоит значительно дороже, чем изменение свойств в нужном направлении уже производящихся материалов. Наполнение является одним из основных способов модификации полимеров. Целью введения в полимерный материал жестких неорганических частиц обычно является увеличение модуля упругости материала, термостойкости, износостойкости при трении, придания ему специфических свойств: электропроводности [1], магнитных, оптических. Важным направлением в производстве полимерных материалов является придание им огнестойкости, для чего конструируются композиты, где в качестве наполнителей используют антипирены [2]. Полимер наполняют волокнами, более сложными по форме частицами или частицами компактной формы, чтобы получить удовлетворительные по механическим свойствам материалы. Но создание таких композитных материалов иногда сопровождается потерей необходимых механико-прочностных свойств, и они становятся хрупкими. Даже введение упрочняющих добавок в слишком больших количествах приводит к ухудшению механических свойств [3].

Для решения данной проблемы используют пластификацию – в полимер вводят вещества-пластификаторы, которые повышают пластичность и эластичность полимера [4]. Однако введение пластификатора, который решает проблему хрупкости композиционных материалов, при этом иногда изменяет другие эксплуатационно важные свойства материала, таким образом, позволяя получить совершенно другой материал, а не улучшить свойства исходного. Пластификация, как метод производства полимерных материалов с особыми свойствами получила широкое распространение, но при этом остается потребность в создании методов улучшения механических свойств

полимерных материалов, не меняя кардинально их состава. Помимо композиционных материалов проблема хрупкости существует и для многих индивидуальных полимеров. Решение этой задачи связано с изменением деформационного поведения полимерных материалов.

### **Цель работы.**

Основная цель работы заключалась в исследовании влияния деформации в матрице из пластичного металла на деформационное поведение полимерных материалов и композитов на их основе.

### **Основные задачи работы:**

- Изучение влияния деформации в матрице из пластичного металла на механико-прочностные свойства полимеров в зависимости от деформационных мод.
- Исследование влияния деформации в матрице из пластичного металла на поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов в зависимости от деформационных мод.

### **Научная новизна работы.**

Исследовано влияние деформации в матрице из пластичного металла на механико-прочностные свойства полимерных материалов и композитов на их основе.

1. Показано, что частицы малого размера /наночастицы/ по термодинамическим причинам не способны отслаиваться от полимерной матрицы. Критический размер частиц определяется вязкостью адгезионного разрушения, его типичная величина составляет примерно 1 мкм. Существование критического размера определяется тем, что энергия отслоения пропорциональна квадрату диаметра, а высвобождаемая при отслоении упругая энергия пропорциональна кубу диаметра.

2. Деформационное упрочнение полимера определяется ориентацией полимера, а не дополнительным высокоэластичным напряжением сетки упругих зацеплений.
3. Трехмерная деформация при сжатии приводит к сильному деформационному размягчению ПП, ПЭТФ и ПК.
4. Трехмерное деформирование при сжатии Биопола подавляет образование шейки, что как следствие, приводит к исчезновению автоколебаний при растяжении образца.
5. Впервые экспериментально подтверждено, что при отсутствии шейки в матричном полимере дисперсно-наполненный композит пластичен.

#### **Практическая значимость работы.**

Показано, что проведение деформации в матрице из пластичного металла полимеров и наполненных композитов на их основе позволяет подавить хрупкость полимерных изделий, что представляет практический интерес для различных процессов их переработки.

#### **Выносятся на защиту:**

1. Исследование возможностей деформации полимерных материалов в матрице из пластичного металла как метода улучшения их механических свойств. В частности, достижимости равномерной деформации материала с гетерогенным строением, исходно деформирующегося неоднородно; деформируемости хрупких полимерных материалов.
2. Исследовано влияние разных деформационных мод в матрице из пластичного металла на полимеры различной структуры. Установлено, что в результате трехмерной деформации при сжатии образцов наблюдается аномально сильное деформационное размягчение полимера.
3. В работе показано, что частицы нанометрового размера по термодинамическим причинам не способны отслаиваться от полимерной

матрицы. Критический размер частиц наполнителя для ПП определяется вязкостью адгезионного разрушения, и его величина составляет 0.14-0.8 мкм.

4. В работе доказано, что деформационное упрочнение полимера определяется ориентацией полимера, а не дополнительным высокоэластичным напряжением сетки упругих зацеплений.

#### **Личный вклад автора.**

Автор принимал активное участие во всех этапах работы. Участвовал в планировании и выполнении эксперимента, обсуждении и оформлении полученных экспериментальных результатов, исследовании литературных данных.

#### **Достоверность результатов исследования**

В ходе работы были использованы приборы и измерительные средства необходимой точности. Достоверность настоящей работы подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты данной работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень базы данных «Web of Science».

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены в качестве стендовых и устных докладов на 6 российских и международных конференциях: XXVI Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2014 г.); XXII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2015» (Москва, 13 – 17 апреля 2015 г.); V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Москва, 4 – 9 октября 2015 г.); XXIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2017» (Москва, 10 – 14 апреля 2017 г.); X международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев 2017» (Санкт-Петербург, 4 – 7 апреля 2017 г.);

VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 7 – 10 ноября 2017 г.).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации изложены в печатных работах, из них 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science»:

1. The influence of planar orientation on mechanical properties of filled poly (butylene succinate) / **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2019. – Т. 61. – №4. – С. 499-503. (WoS, IF = 1.143).
2. Unstable necking due to deformation softening of poly (butylene succinate) / Kechek'yan A.S., **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – Т. 485. – №3. – С. 317-320. (WoS, IF = 0.638).
3. Strain softening of polypropylene films during biaxial orientation / Kechek'yan A.S., **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – Т. 499. – №1. – С. 67-69. (WoS, IF = 0.638).
4. Effect of the size of particles on their adhesion in composite polypropylene/SiO<sub>2</sub> / **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Kechek'yan A.S., Meshkov I.B., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2021. – Т. 63. – №2. – С. 162-171. (WoS, IF = 1.143).

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 131 странице, включает 72 рисунка, 2 таблицы и 1 приложение. Список литературы состоит из 145 наименований.

## **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1. Деформация**

#### **1.1.1. Понятие пластической деформации**

Деформационное поведение полимеров очень многообразно. Оно может быть хрупким, высокоэластическим или пластичным в зависимости от строения, скорости деформации, температуры и т.д.

При хрупком разрушении деформация при разрыве мала и, как правило, не превышает 1-3%. Диаграмма зависимости растягивающего напряжения от деформации для идеально хрупкого материала имеет линейный вид вплоть до разрушения образца (рисунок 1.1, кривая 1). Полимеры практически не обнаруживают такой строгой линейной зависимости и по мере возрастания нагрузки наблюдается все большая составляющая ползучести. Кривая в этом случае приобретает вид, изображенный на рисунке 1.1 (кривая 2). Хрупкость обычно обнаруживают полимерные стекла, разрушающиеся при критической нагрузке с образованием магистральной трещины. Кристаллические полимеры также могут разрушаться хрупко. В этом случае разрушение происходит чаще всего между кристаллическими образованиями, например, по границам сферолитов или по дефектам самих сферолитов [5].

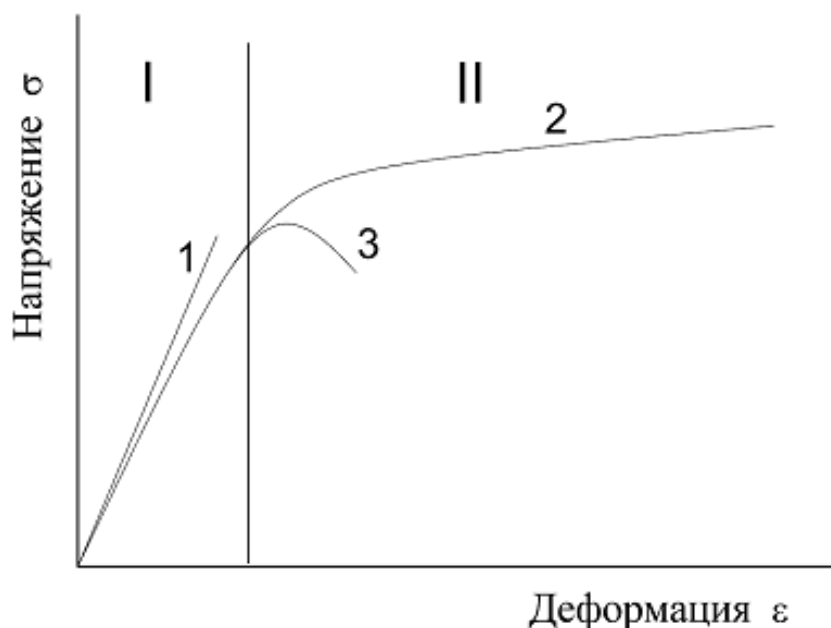


Рисунок 1.1 – Диаграмма напряжения: деформация хрупкого (прямая 1) и пластичного (2) материалов; 3 – разрушение в процессе формирования шейки

Пластическая деформация полимеров может развиваться по нескольким механизмам. При однородном пластическом деформировании деформационная кривая проходит 2 стадии (рисунок 1.1, кривая 2). В области I деформирование является линейно-упругим. Вторая область характеризуется нелинейной зависимостью деформации и напряжения, и необратимостью деформирования. После снятия приложенной нагрузки остается необратимая деформация, которая называется пластической. Значение деформации при разрыве таких материалов достигает десятков и сотен процентов, что существенно выше, чем для хрупких материалов.

Пластическая деформация полимеров происходит обычно с образованием шейки, путем скачкообразного перехода материала из изотропного в ориентированный материал через узкой зону перехода. При такой пластической деформации полимера напряжение остается постоянным, до тех пор, пока весь материал не перейдет в ориентированное состояние. Разрушение образца происходит только после некоторой деформации

ориентированного полимера. Постоянство процесса определяется непрерывно самовоспроизводящимся фактором, вызывающим локальное разупрочнение полимера в зоне перехода. При значительных скоростях деформирования этим фактором может стать теплота деформации, приводящая в зоне перехода к значительным повышениям температуры. При этом теплообмен с окружающей средой может приобрести характер автоколебаний, в результате которых стационарность процесса нарушается и шейка может распространяться скачками [6-10].

Также шейка может разрушиться в самом начале своего формирования в результате непрочности образующегося ориентированного полимера, так называемое квазихрупкое разрушение [11]. При этом общее удлинение образца небольшое, что вполне соответствует хрупкому разрушению. В некоторых случаях шейка развивается до больших удлинений, но разрушение происходит до перехода полимера в ориентированное состояние.

На рисунке 1.2 показана диаграмма растяжения полимера. Область I, до точки А (верхний предел текучести) соответствует упругой деформации. Образование шейки, зарождающейся в точке А, происходит по ниспадающей части диаграммы между точками А и В.

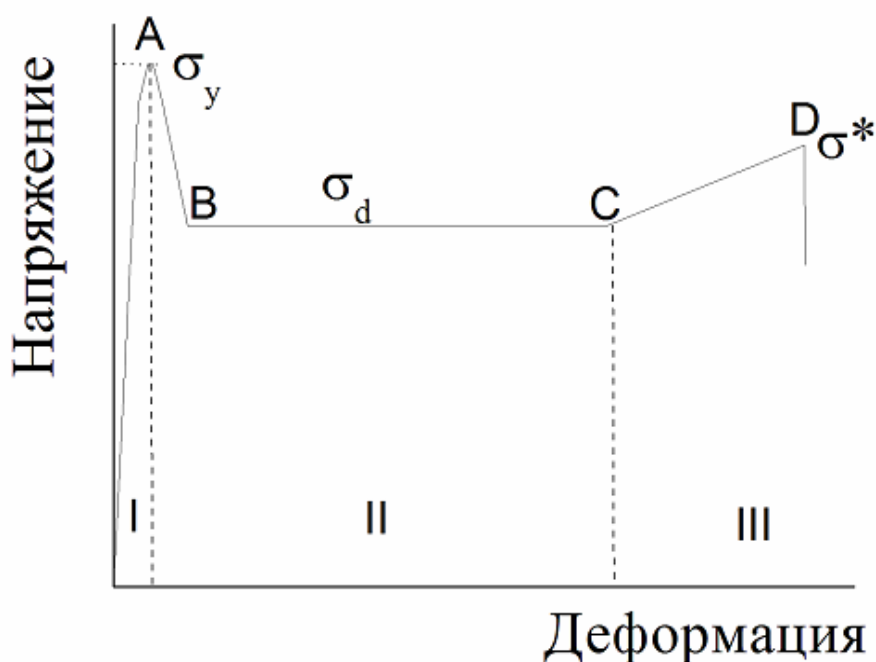


Рисунок 1.2 – Диаграмма напряжение-деформация полимера, деформирующегося путем распространения шейки:  $\sigma_y$  – верхний предел текучести;  $\sigma_d$  – нижний предел текучести;  $\sigma^*$  – предел прочности

Область II между точками B и C называется нижним пределом текучести (рисунок 1.2). В этой, второй, стадии по мере распространения шейки пластическое деформирование локализуется в переходной зоне между шейкой и неориентированной частью полимера, и нагрузка при этом остается постоянной (рисунок 1.3). В области, следующей за точкой C, после перехода образца в ориентированное состояние он постепенно удлиняется, а его толщина постепенно уменьшается. Данный этап называют третьей стадией деформирования (III область между точками C и D на рисунке 1.2). На этой стадии однородного деформирования напряжение постепенно возрастает и происходит ориентационное упрочнение образца.

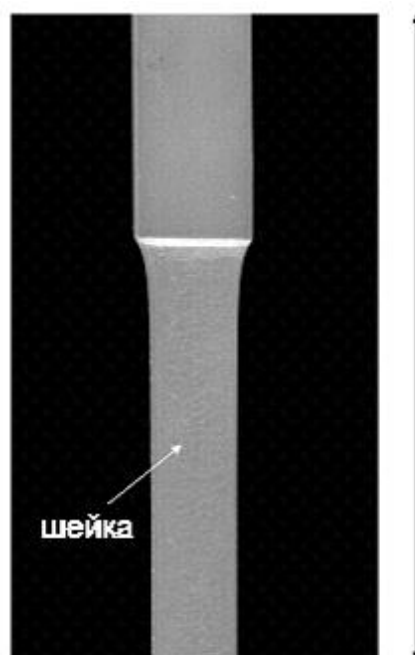


Рисунок 1.3 – Оптическая фотография деформированного образца с шейкой (стрелка указывает направление растяжения)

В зависимости от строения молекулярной цепи (атактическое или регулярное) полимеры могут образовывать кристаллические или аморфные тела. Полимеры с атактическим строением цепи, например, полистирол, полиметилметакрилат, при любых условиях образуют аморфные стекла, разрушающиеся, как правило, хрупко. Регулярные полимеры образуют кристаллические тела, но при быстром охлаждении расплава могут образовывать аморфные стекла, которые способны к пластической деформации. К последним относятся некоторые виды полиэфиров, например, полиэтилентерефталат и широко используемый полиэтиленсукцинат (ПЭТФ). Данные полимеры в аморфном состоянии обычно деформируются с образованием шейки с четкой выраженной зоной перехода, а в закристаллизованном состоянии хрупки. На рисунке 1.4 изображены деформационные кривые ПЭТФ в двух состояниях – кристаллическом и аморфном [12].

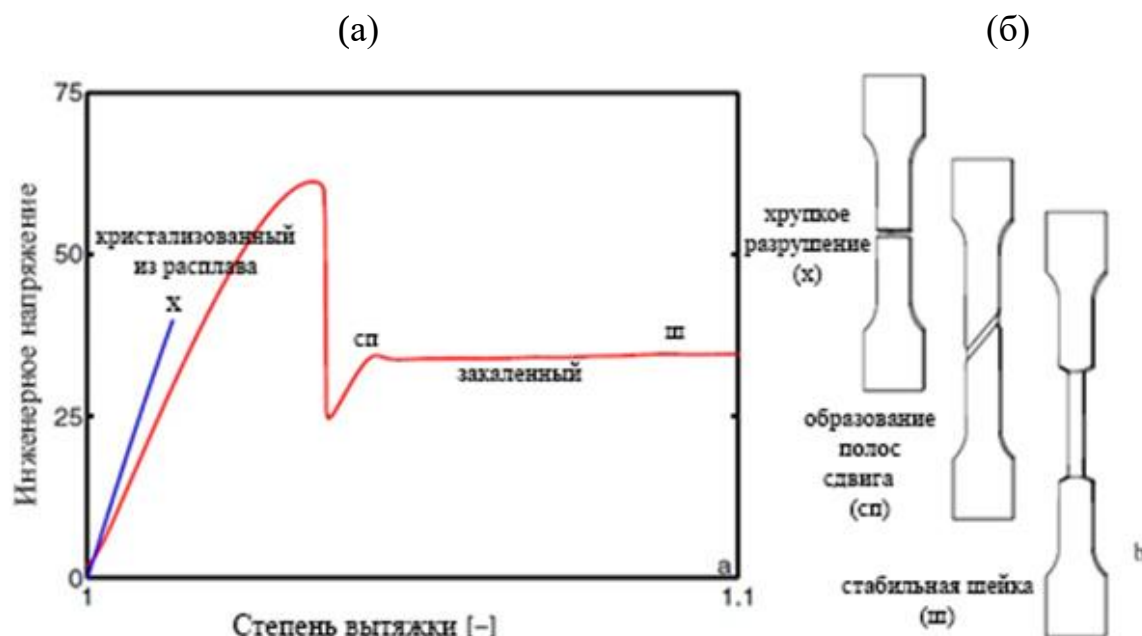


Рисунок 1.4 – (а) Поведение при разрушении аморфного ( $X_c=0\%$ ) и кристаллизованного из расплава ( $X_c=42,7\%$ ) ПЭТФ при растяжении.

(б) Схематическое представление деформированных образцов: хрупкое разрушение кристаллического ПЭТФ; полосы сдвига, образующиеся после верхнего предела текучести; стабильная шейка для закаленного ПЭТФ [12]

Многие полимеры обладают изменчивой надмолекулярной структурой: могут образовывать материалы с различной степенью кристалличности, надкристаллитных образований различной формы зависящие от условий их кристаллизации. Так, например, изотактический полипропилен (ПП) при медленном охлаждении расплава образует хрупкий крупносферолитный материал с размером сферолитов порядка несколько сотен микрометров. В случае же быстрого охлаждения расплава – практически бесструктурный материал. Картина рентгеновской дифракции подобного полимера представляет собой слабое гало и механические свойства во многом похожи на свойства аморфных полимеров – деформируется на сотни процентов и образует хорошо выраженную шейку.

### 1.1.2. Природа пластического течения

В нагруженном твердом теле пластическая деформация возникает и развивается последовательно на разных масштабных уровнях. Потеря устойчивости на микроуровне создает условия для возникновения и развития более крупных очагов неоднородности и, соответственно, потери сдвиговой устойчивости на последующих масштабных уровнях [13].

На *микроуровне* зарождение деформации в полимерных телах происходит на локальных микроскопических областях неоднородности структуры, которые служат концентраторами напряжений, вызывающих первичный микроскопический сдвиг, приводящий к появлению микропластичности [13-15].

Механизм и морфология сдвига зависят от строения полимерного тела. В кристаллических и частично кристаллических полимерах возможно зарождение и развитие дислокаций в кристаллической компоненте, что не исключает перемещение цепных фрагментов в аморфной компоненте. Пластические деформации на микроуровне исключительно трансляционные.

В аморфных (стеклообразных) твердых полимерах такими первичными элементарными на микроуровне носителями пластической деформации становится накопление мелкомасштабных локальных сдвигов, так называемые незавершенные сдвиги [15-19]. Сдвиги в стеклах неспособны к перемещению, в отличие от первичных сдвигов в кристаллических телах способных к скольжению по решетке. В дальнейшем, с ростом внешнего напряжения, происходит накопление мелкомасштабных локальных сдвигов. Таким образом реализуется деформационный микроуровень пластичности в нековалентных связях [15, 17-19].

На следующем уровне общей деформации твердого тела, *мезоуровне* пластичности реализуются процессы следующего по масштабу уровня. Возникают дислокационные ансамбли, формирующие диссипативные

субструктуры, пластическое течение приобретает вихревой характер. На этом деформационном уровне, называемом мезоуровень 1, появляется мода пластического течения по типу «сдвиг + поворот», основная особенность мезоуровня 1. В полимерах характерны повороты блоков мозаики, повороты и изгибы ламелей.

При деформации полимеров возникают специфические осложнения, вызванные существованием межкристаллитной аморфной компоненты, отсутствующей в низкомолекулярных поликристаллах уникальной структурой (складки, проходные цепи). Совместная и согласованная деформация аморфной и кристаллической компоненты приводит к деформационному стеснению в обеих фазах и к значительным особенностям последующей деформации материала.

Плотность дислокаций в кристаллах увеличивается по мере роста внешнего напряжения и макроскопической деформации образца. Достижение их критической концентрации приводит к потере сдвиговой устойчивости в локальных зонах отдельных кристаллов и поликристаллического образца в целом. Зоны потери устойчивости более протяженны, чем пластические области уровней микро- и мезоуровня 1. Повороты делают возможными перестройки структуры не только в кристаллографических, но и в произвольных направлениях решетки. Данный уровень пластической деформации – мезоуровень 2.

На мезоуровне 2 формируются новые типы дефектов: дисклинации, микродвойники, различные полосовые структуры. Трехмерные элементы становятся основными носителями пластической деформации на мезоуровне 2. На этом уровне в частично кристаллических полимерах происходят деформация сферолитов, повороты и трансляции групп ламелей, возникают полосы и группы полос сдвига в сферолитах и ламелях. В стеклообразных полимерах наблюдается интенсивное слияние элементарных

мелкомасштабных сдвигов [17-19], развиваются макрополосы сдвига, сравнимые по размерам с размерами образца [20].

*Макроуровень деформации* суммирует вклады в макроскопические процессы деформации и разрушения микро- и мезоуровней [13,15]. На этом уровне проявляются свойства и интегральные характеристики образца как целого. Микро- и мезопроцессы допустимые при данных внешних напряжениях развиваются в материале совместно, дополняя друг друга и конкурируя между собой. Таким образом понимание механизмов пластичности частично кристаллических полимеров, основанное на анализе деформационных кривых весьма сложно. Решение этой задачи невозможно без глубокого анализа структурных изменений на микроуровне.

На последней стадии пластической деформации происходит потеря устойчивости течения на масштабе всего образца. Обычно в материале возникают макрополосы деформации, которые как правило проходят через все поперечное сечение образца. Данные процессы — это проявление неустойчивости пластической деформации, которые могут привести к образованию шейки на макроуровне, а на микроуровне к кавитации и крейзам.

Для макрополос и шейки очень характерны локализованные материальные повороты. Различие в скорости разных сопряженных полос приводит к возникновению больших поворотных моментов в шейке, т.е. проявлению деформационной аккомодации поворотного типа и фрагментации материала на мезомасштабном уровне. При исчерпании возможностей фрагментации через аккомодационные процессы возникают магистральные трещины и разрушение материала на части. Описанные выше стадии общего процесса деформации протекая последовательно проявляются в стадийности диаграмм  $\sigma - \epsilon$  [13,15,21,22].

В гибкоцепных частично кристаллических полимерах по мере накопления деформации обычно выделяют три стадии, отражающие морфологические

перестройки в материале [23-27]: 1) деформация сферолитов, 2) превращение морфологии из сферолитной в фибриллярную и 3) деформация фибриллярной структуры. Часто первые две стадии трудно разделить.

### **1.1.3. Методы изменения механических свойств материалов**

К настоящему времени разработано несколько методов твердофазной экструзии материалов, которые позволяют перерабатывать хрупкие материалы, в том числе и в твердом состоянии.

Первые попытки обработки твердых материалов путем продавливания и прессования при комнатной температуре были сделаны американскими исследователями в начале XX века. В работах [28,29] авторами было показано, что многие вещества при высоком гидростатическом давлении обнаруживали повышение пластичности. Это относилось даже к таким хрупким материалам, как мрамор и песчаник.

Однако систематическое и обширное исследование действия давления на механические свойства было сделано Бриджменом. Именно в его работах [30], которые стали впоследствии классическими, осуществлена холодная экструзия твердых тел. В своих работах Бриджмен показал, что металлы при экструзии с использованием высоких давлений стремятся к большому увеличению ковкости, а после снятия давления сталь остается относительно ковкой, даже если она была предварительно упрочнена. В ходе работ он выявил также, что большинство кристаллических материалов под действием высоких давлений приобретают пластичность. Все вышеописанные опыты были выполнены Бриджменом при комнатной температуре.

В статье [31] впервые исследовали твердофазную экструзию полимерных материалов. Данная работа посвящена главным образом гидроstaticкой экструзии металлов, но в ней также описаны некоторые эксперименты по гидроstaticкой экструзии пластиков. В ходе работы было замечено, что некоторые полимеры могут быть продавлены при

комнатной температуре при весьма умеренных давлениях (полиэтилен при 1780 кг/см<sup>2</sup>, а продукт Halon – T.F.E. при 460 кг/см<sup>2</sup>). Количественные определения свойств, полученных экструдатов, авторы работы не проводили.

Также в работе [30] Бриджмен исследовал действия давления на полимеры. В ходе работы он нашел, что температура стеклования повышалась при приложении давления. Позже подобное было замечено Патерсоном в своей работе [32], где он также изучал действие давления на модуль упругости. Аналогичные исследования проводились в работе [33]. В этих двух последних работах было показано, что увеличение давления приводит к увеличению модулю Юнга и предела текучести, а в случае аморфных полимеров возрастает пластичность.

Более детальное и широкое исследование процесса холодной экструзии с исследованием свойств получаемого экструдата было предпринято Уордом [34]. В работе автор применил два типа оборудования для экструзии под высоким давлением. В оборудовании для гидростатической экструзии давление передавалось от плунжера к образцу через жидкость. Данный тип оборудования использовался для экспериментов на хрупких полимерах, в этом случае прилагалось противодействие, что предохраняло образец от разрушения. В других случаях использовалась экструзия плунжером, в котором плунжер надавливал непосредственно на образец. Автором в данной работе изучался широкий круг полимеров: полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, 6,6 – нейлон, полиоксиметилен, поливинилхлорид, полифенилоксид, политетрафлуороэтилен.

При переработке полимеров в твердом состоянии важную роль играет пластическая (называемая также вынужденно-эластической) деформация, носящая обратимый характер. Данная деформация в полимерах формируется под воздействием высоких механических напряжений. После прекращения нагружения полимера, при температуре ниже  $T_c$ , пластическая деформация остается неподвижной и полимерное тело не может восстановить свою прежнюю форму. В случае же когда полимер нагревают до  $T_c$ , подвижность

сегментов восстанавливается и деформированное полимерное тело пытается восстановить свои исходные параметры [34,35].

Атактические полимеры при любых условиях образуют хрупкие стекла. При этом такие хрупкие полимерные стекла при действии давления со сдвигом (прокатка, твердофазная экструзия, прессовка и пр.) часто приобретают способность к существенным деформациям при дальнейшем растягивании. Так, например, сдавливание хрупкого полистирола (ПС) до достижения пластической деформации придает ему способность к последующей пластической деформации при вытягивании. На рисунке 1.5 показаны деформационные кривые исходного литого полистирола, диаграмма сжатия и диаграмма растяжения после предварительно деформированного полимера [36].

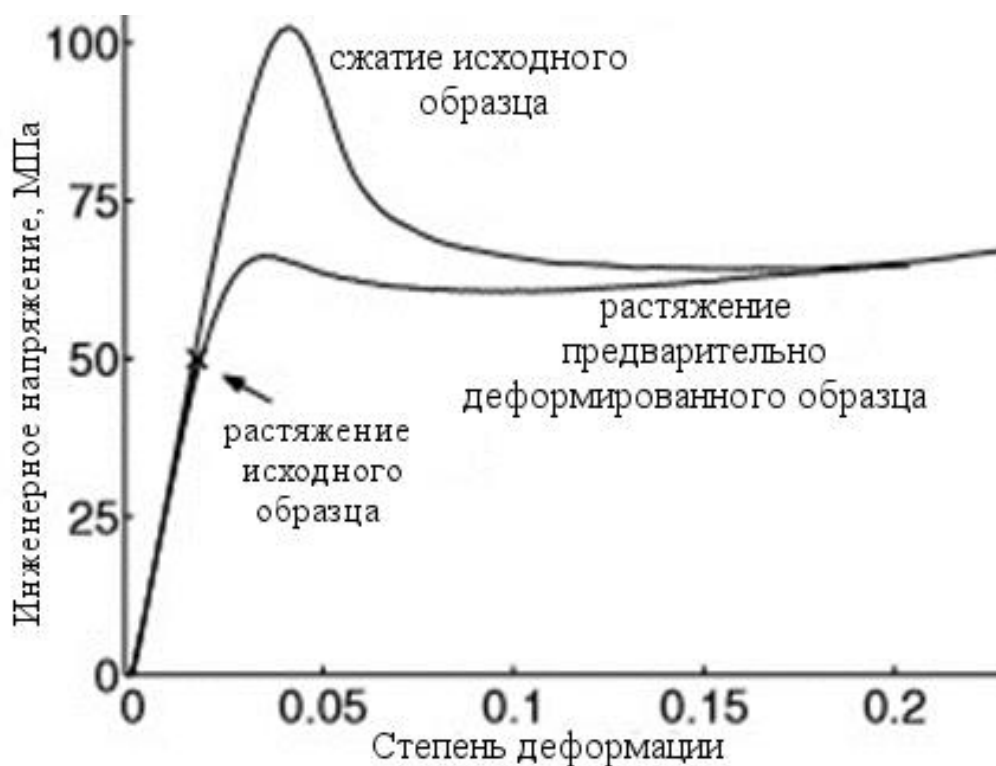


Рисунок 1.5 – Деформация ПС при растяжении, сжатии и при растяжении предварительно деформированного образца

При твердофазной прокатке также наблюдается улучшение механических свойств. Данный метод не применяется для практических целей, но в течение ряда лет в этой области проводились исследования.

Авторы работы [37] производили прокатку изотактического полипропилена при разных температурах и условиях прокатки. В ходе работы были обнаружены пространственные изменения морфологии в различных областях по сечению и неоднородность деформации. Обнаруженные данные несколько затрудняют трактовку результатов, вследствие чего авторы ограничились приближенными выводами: «похоже, что молекулярная ориентация уменьшается с увеличением упругого последействия при прокатке при повышенной температуре».

При использовании прокатки в ограниченном канале в работах [38,39] результаты несколько лучше. В работе [38] авторами применяется прокатка с ограничением бокового расширения материала при прокатке. На рисунке 1.6 представлены два вала, один из которых имеет углубление-канавку, в которое плотно входит кольцевой выступ другого вала. Данный прием сочетает в себе прокатку и деформацию в мертвом канале. Благодаря данному методу можно получить материал более прочный, чем при прокатке без ограничений.

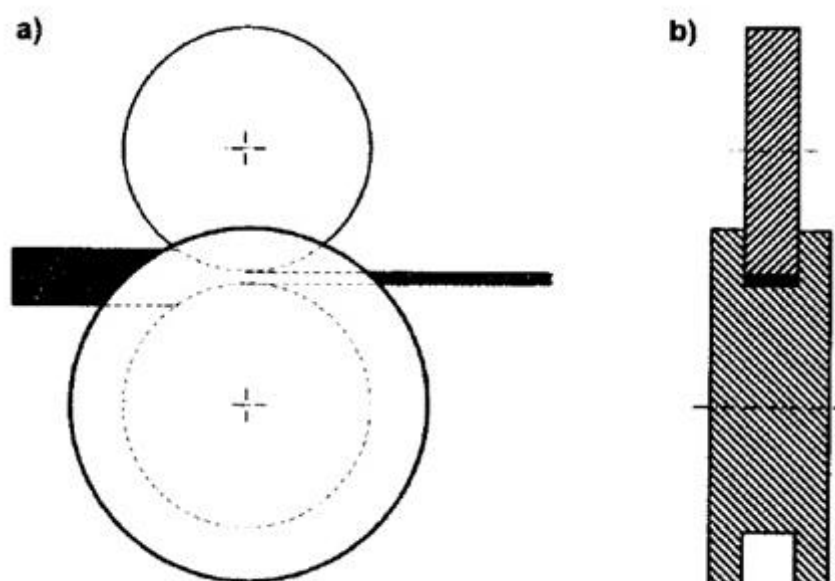


Рисунок 1.6 – Схема, иллюстрирующая принцип прокатки с боковыми ограничениями

В работе [39] исследовали механизм пластической деформации полипропилена путем прокатки между двумя роликами, прослеживая таким образом изменение свойств в очаге деформации от входа к выходу. В ходе работы было изучено поведение упруго возврата, молекулярной ориентации, кристалличности и микроструктуры. На начальной стадии прокатки упругая составляющая возросла до 17%, затем в течение следующей стадии снижалась по мере того как степень прокатки возрастала. В результате конечная упругая составляющая была равна 10%. Как показано на рисунке 1.7 пластическая деформация развивается на поверхности образца раньше, чем во внутреннем слое. С возрастанием степени прокатки распространялась деформация поверхностного слоя, что в свою очередь приводила к высокой молекулярной ориентации и разрушению кристаллитов. Помимо этого, пластическая деформация происходила по всему сечению образца, но при этом наибольшая молекулярная ориентация и разрушение кристаллитов происходило вблизи поверхности, а наименьшая в глубинной части полимера.

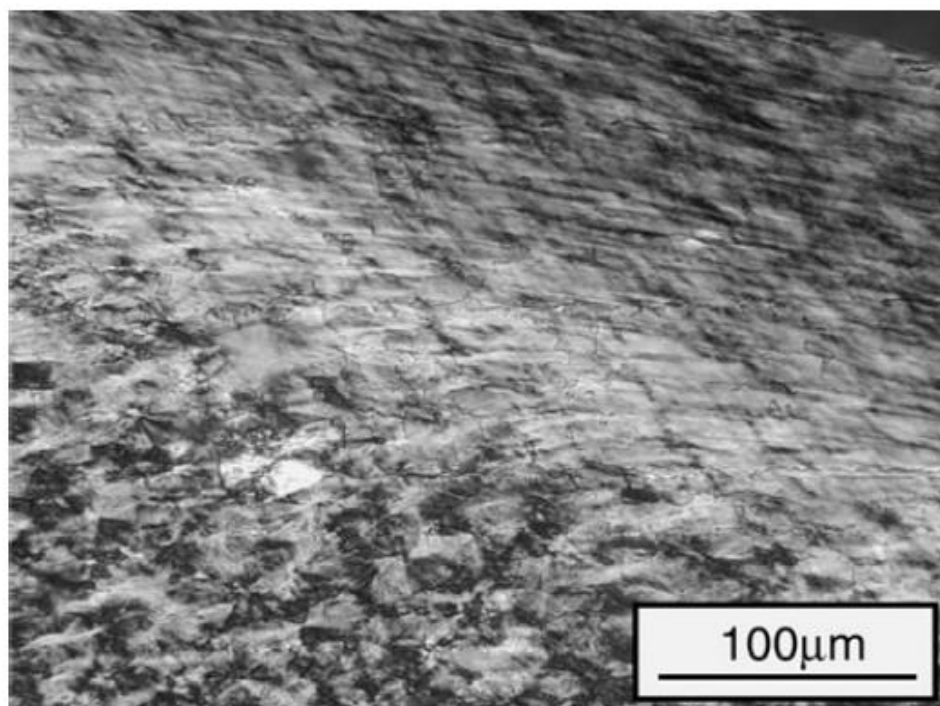


Рисунок 1.7 – Деформированная поверхность при  $L=3$  мм ( $L$  – длина очага деформации)

Твердофазная деформация полипропилена исследовалась и с помощью так называемого «мертвого» канала [40], который представляет собой канал прямоугольного сечения, где боковые стенки не позволяют образцу, вдавливаемому плунжером, перемещаться в направлении перпендикулярном удлинению (рисунок 1.8).

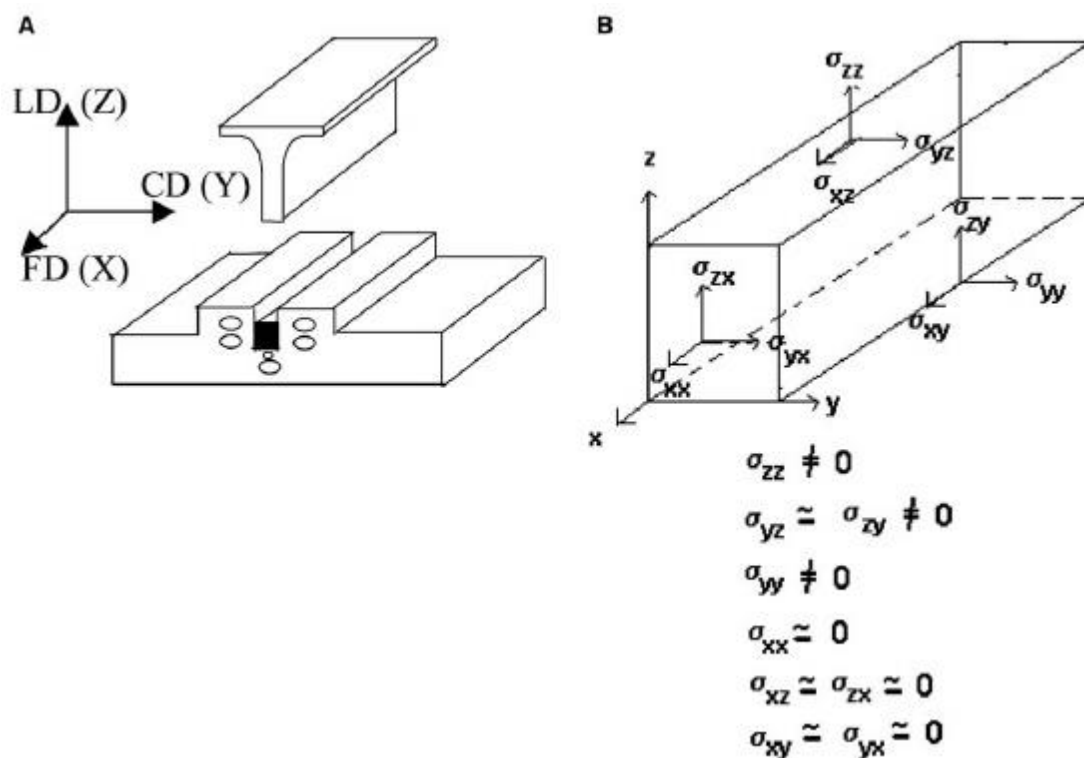


Рисунок 1.8 – (А) Мертвый канал и плунжер, (В) Геометрия образца и соответствующие компоненты напряжения

В работе [40] авторами исследовалась плоскостная деформация полипропилена, деформированная с применением «мертвого» канала с разными степенями деформации и при разных температурах. В работе наблюдали изменение плотности, механических и термомеханических свойств.

Плоскостное раздавливание («мертвый» канал) вместе с одноосным раздавливанием использовали в работе [41]. В данной работе исследовали полиэтилентерефталат и полиэтилентерефталат гликоль в широком интервале скоростей деформации ( $0,005 - 1\text{с}^{-1}$ ) и температур. Для уменьшения трения использовали смазку WD-40. На рисунке 1.9 видно закругление углов, что позволяет сделать вывод, что применение смазки недостаточно для необходимого снижения трения.

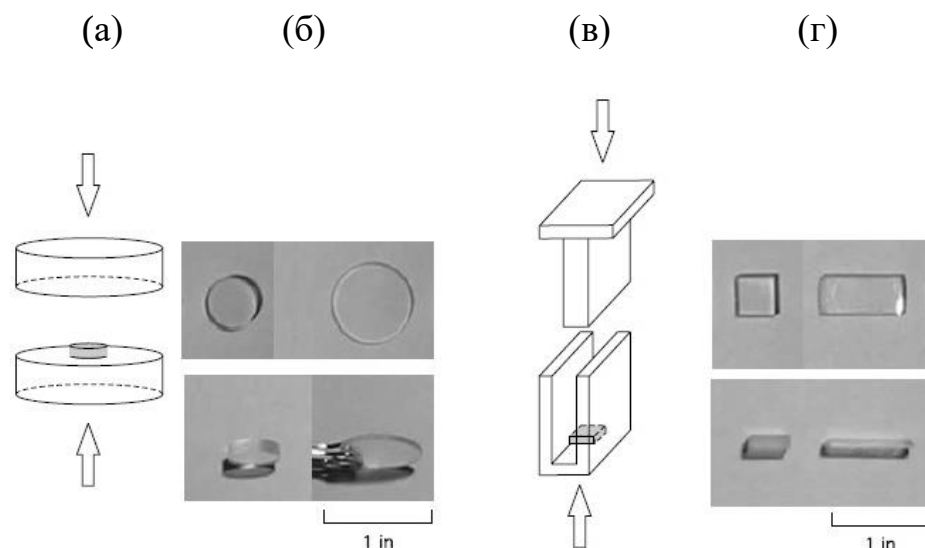


Рисунок 1.9 – (а) Схема эксперимента с одноосным сжатием, (б) образец до и после одноосного сжатия, (в) схема эксперимента деформации в мертвом канале, (г) образец до и после деформации в мертвом канале

В последние годы значительный интерес вызывает экструзия, основанная не на вытяжке материала, а на его простом сдвиге. Данные методы относятся к числу способов интенсивной пластической деформации.

### 1.1.3.1 Плунжерная экструзия

Данный метод впервые предложен в работе [42]. В основе метода лежит изменение геометрии поперечного сечения материала при продавливании через фильеру под действием давления, передаваемого через плунжер. В работе полимер предварительно термически кристаллизовали перед входом в фильеру. Благодаря данному методу можно получить ориентированный материал с круглым или прямоугольным сечением. В случае материала с прямоугольным сечением велика неоднородность образца вблизи углов, что требует более точного подбора параметров процесса для получения сплошного экструдата без трещин. Введение смазки [43] и наложение ультразвуковых колебаний в зоне осуществления экструзии [44] дает хороший эффект.

### **1.1.3.2. Гидростатическая экструзия**

В данном методе давление передается экструдирваемой заготовке через жидкость. Преимуществом данного метода является равномерность прикладываемого давления и то, что тонкий слой жидкость находится между образцом и стенками матрицы, что значительно уменьшает трение. В работе [45] при использовании гидростатической экструзии увеличивают диаметр трубчатой заготовки для получения термоусадочных трубок. Разные схемы реализации данного метода описаны в патентах [46-48]. Одной из самых интересных схем, является [47], в котором используется схема с противодавлением. В этом случае приемный канал заполнен жидкостью, находящейся под давлением, меньшим, чем в том, из которого экструдирруется заготовка.

### **1.1.3.3. Равноканальная угловая экструзия**

В 1972 году разработан способ переработки материалов – равноканальная угловая экструзия (РКУЭ), обеспечивающая простой однородный сдвиг материала [49]. В данном методе осуществляется экструзия материала через рабочий канал постоянного сечения, но имеющий поворот. Для того чтобы снизить растягивающее напряжение в заготовке, авторами работ [50,51], был предложен способ осуществления РКУЭ с противодавлением. Главным недостатком данного метода является очень высокое трение заготовки о стенки канала, тогда как достоинством является возможность встраивать его как стадию многостадийного процесса. В результате у образцов повышается пластичность, но при этом снижается предел текучести и модуль упругости [52]. Данный эффект усиливается, если экструзия проводится циклически и зависит от схемы повторного продавливания.

### 1.1.3.4. Равноканальная многоугловая экструзия

Схема циклической обработки методом РКУЭ была реализована в методе равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ). В процессе РКМУЭ заготовка продавливается через несколько пар каналов одного диаметра, расположенных под некоторыми отличными от нуля углами, друг относительно друга (рисунок 1.10).

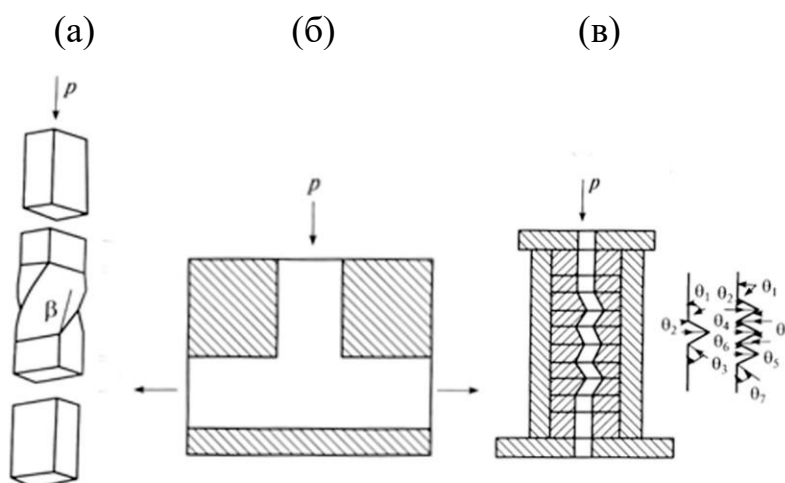


Рисунок 1.10 – Схемы экструзии: (а) Винтовая, (б) Т-образная и (в) многоугловая экструзия

В результате чего, даже при однократном проходе заготовки через канал, существенно возрастает значение накопленной деформации. Происходит значительная перестройка структуры экструдированного материала, РКМУЭ способствует формированию определенного ориентационного порядка и увеличению кристалличности. В работе [53] изучено поведение аморфно-кристаллических полимеров, при помощи РКМУЭ. В ходе эксперимента выявлено, что значительно возросла микротвердость образца, однако авторами отмечается сильная неоднородность этой величины вдоль поперечного сечения образца. Свойства средней части образца остались практически неизменными, по сравнению с первоначальным состоянием.

### 1.1.3.5. Равноканальная Т-образная экструзия

Данный вид экструзии (рисунок 1.10 б) заключается в том, что заготовка продавливается из первого канала во второй, обладающий равным сечением, но расположенный под прямым углом к первому [54-57]. В результате такой экструзии на аморфно-кристаллических полимерах наблюдается упрочняющий эффект, [58], однако получить экструдат с хорошими свойствами в результате экспериментов не удалось, автор делает предположение о том, что эффект может быть достигнут, если экструзию проводить при температуре выше 373 К.

### 1.1.3.6. Винтовая экструзия

Данный метод (рисунок 1.10 а) состоит в том, что образец призматической формы подавливают через призматические каналы, разделенные между собой участками, имеющими винтовую форму [59]. Особенность метода заключается в том, что образец испытывает большую пластическую деформацию, при этом сохраняя исходную формы сечения образца. Это позволяет проводить многократную экструзию, основной целью которой является накопление значительной деформации. Метод может применяться для получения ультрамелкокристаллической структуры в металлах, а также для твердофазной модификации полимеров. Винтовая экструзия аморфно-кристаллических полимеров позволяет получать образец с выраженным градиентом свойств вдоль поперечного сечения экструдата [60]: деформационно упрочненной поверхностью и пластичной серединой.

Благодаря методам твердофазной экструзии можно получить изделия из хрупких и плохо деформируемых материалов, но которые имеют способность к пластическому деформированию. Положительные моменты данного метода — это сокращение времени на переработку, упрощение самой технологии: нет необходимости в дорогом и сложном оборудовании. При этом сам процесс экологически чистый и энергосберегающий. Все эти важные моменты делают

метод твердофазной экструзии очень ценным для получения изделий из композиционных материалов, полимерных композитов и др.

В течение последних десятилетий разрабатывались методы воздействия давления со сдвигом на твердые композиционные материалы на основе полимеров с целью улучшения их механических свойств. Используются различные приемы: прямая экструзия, прессование, плоскостное продавливание в мертвом канале, прокатка. Однако все перечисленные методы имеют общий недостаток – неоднородность деформации, неизбежную при указанных способах механического воздействия, что существенно снижает эффективность вышеописанных приёмов.

## **1.2. Композиционные материалы**

Развитие современной техники требует разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами. При этом многие из известных в настоящее время натуральных и искусственных материалов уже не отвечают возрастающим требованиям. Открытие принципиально новых материалов — явление крайне редкое, указывает на то, что большая часть «простых» материалов уже открыта, и значительных достижений в этом направлении ждать не приходится. Следовательно, основным направлением в разработке новых материалов в настоящее время является создание и усовершенствование композиционных материалов.

Основными преимуществами композитов перед традиционными видами материалов являются:

- особенное сочетание свойств (прочностных, деформационных, упругих, электрических, фрикционных, теплофизических и др.), чего нельзя добиться для «простых» материалов;
- возможность управления свойствами композитов в широком диапазоне простым изменением их состава и условий производства [61].

В полимерных композитах, наполненных дисперсионными наполнителями, основным элементом является матрица, подвергающаяся механической нагрузке. Введение, рассредоточенного числа частиц обычно заключается в увеличении модуля упругости материала [62, 63]. Дисперсные наполнители также используется для улучшения теплофизических характеристик, оптической прозрачности, электрических и магнитных свойств, для уменьшения износа при трении и для снижения воспламеняемости материала [64-71] .

Развитие дисперсно-наполненных полимерных композитов происходило тремя этапами. Первый этап начался в середине XX века и был связан с производством ракетного топлива, состоявшего из твердых частиц пороха, которые были связаны между собой каучуковой матрицей и тогда же появились первые испытания на разрушение полимерных композитов. Следующий этап произошёл в 70-х годах прошлого столетия и здесь композиты разрабатывали из термопластичный матрицы, наполненной твёрдыми частицами. Здесь стоит отметить, что разрушение композитов на основе термопластичный матрицы существенно отличается от композитов на основе эластичной матрицы. В конце 1980-х годов полимерные матрицы стали наполнять не микро, а наночастицами – это третий этап развития дисперсно-наполненных полимерных композитов. Те закономерности, которые характерны для композитов, наполненных микрочастицами, соответствуют и к нанокомпозитам [72-76].

Одной из первоначальных целей введения наполнителя в полимерную матрицу было удешевление материала при использовании недорогого наполнителя. Но достичь данного эффекта удастся не всегда, так как особенность данного процесса – это высокие производственные расходы на диспергирование частиц, смешение полимерной матрицы и наполнителя, которые часто превосходят первоначальную стоимость сырья.

Для того чтобы получить композиционные материалы высокой прочности нужно передать высокую способность нагрузки от полимерной матрицы к наполнителю. Данная способность определяется адгезией матрицы к частицам наполнителя и может быть достигнута за счет: механического сцепления между наполнителем и полимерной матрицей, химического взаимодействия, электростатических сил и ван-дер-ваальсовых взаимодействий [66, 77]. Отсутствие достаточной совместимости между полимерной матрицей и наполнителем сопровождается ухудшением и незначительным возрастанием механических свойств [78, 79].

На адгезию за счет механического сцепления наполнителя и матрицы влияют следующие параметры:

- геометрии поверхности наполнителя;
- химическое строение полимера;
- регулярность молекулярного строения;
- конформационные характеристики;
- разветвленность полимерных цепей.

Помимо этого, на механическую адгезию влияет изменение теплофизических свойств материалов. В частности, при охлаждении композита разница между коэффициентами линейного теплового расширения полимера и наполнителя может привести к образованию остаточных тепловых расширений. Важно заметить, что при отсутствии химических и механических взаимодействий между полимерной матрицей и наполнителем энергия вытягивания наполнителя из полимера зависит от ван-дер-ваальсовых взаимодействий, помогающих создать адгезионную связь.

### **1.2.1. Деформационные свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов**

Одним из недостатков полимерных композиционных материалов является их хрупкость, в результате которой происходит значительное снижение разрушающего удлинения в сравнении с ненаполненным полимером [80]. Вследствие чего важной задачей является создание полимерных композитов, способных сохранить свою пластичность до высоких степеней наполнения.

При растяжении термопластичных полимеров, часто образуется шейка. При деформации наполненных композитов благодаря частицам наполнителя происходит хрупкое, а точнее квазихрупкое разрушение, которое связано с локализацией пластического течения при образовании шейки. При этом локальная деформация в зоне образующейся шейки может достигать нескольких сотен процентов, что может превысит деформацию при разрыве материала и в следствии чего, композит разрушится (рисунок 1.11). При этом большая часть образца остается пластически недеформированной, а полимерный композит является хрупким на микроуровне. Снижение деформации разрыва композита приблизительно в 100 раз в сравнении с ненаполненной матрицей приводит к квазихрупкому разрушению.

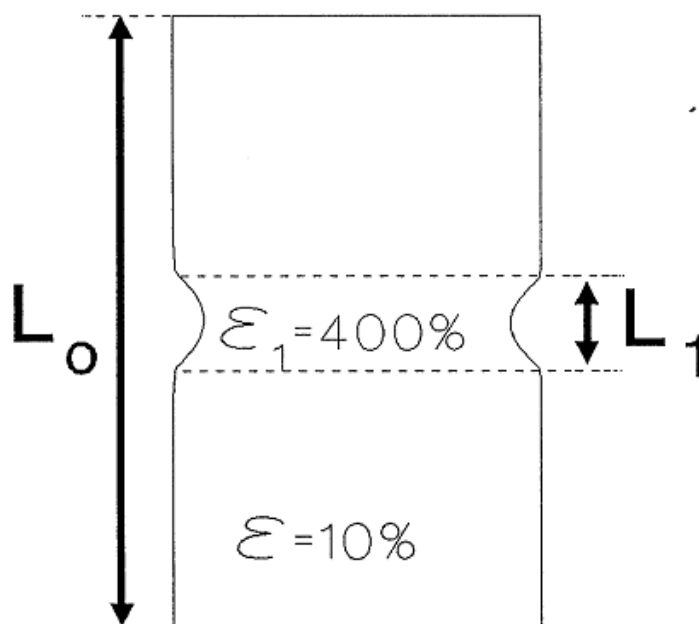


Рисунок 1.11 – Схематический рисунок, иллюстрирующий высокую деформацию полимера в шейке:  $L_0$  и  $L_1$  – длина образца и шейки;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_0$  – деформация материала в шейке и остальной части образца соответственно

При растяжении полимерных композитов с твердым наполнителем появляется шейка, зависимость деформации при разрушении от степени наполнения имеет вид ступеньки (рисунок 1.12). При небольшой степени наполнения происходит постепенное уменьшение деформации при разрушении, которое при достижении критической степени наполнения резко падает. Уменьшение деформации при разрушении происходит вследствие перехода от пластического к хрупкому разрушению. При этом несмотря на практически стократное снижение деформации прочность при этом падает незначительно. А также свойства полимерной матрицы и наполнителя определяют критическую концентрацию наполнителя при переходе от пластического к хрупкому разрушению.

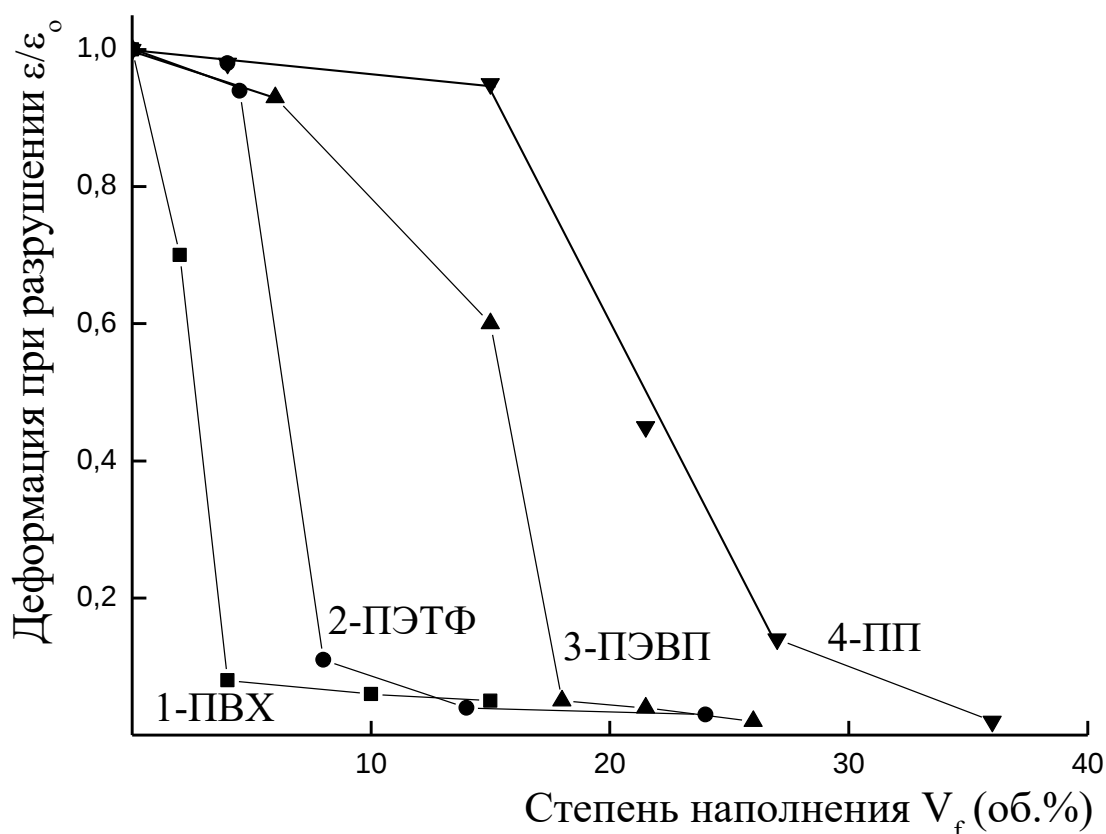


Рисунок 1.12 – Зависимость деформации при разрушении наполненных ПВХ (1), ПЭТФ (2), ПЭВП (3) и ПП (4) от объёмной степени наполнения

В работе [81] было показано, что механические свойства полимерных композитов, наполненных эластичным наполнителем практически аналогично механическому поведению систем, наполненных твёрдыми частицами. При наполнении полимера частицами резины происходит переход от пластического к хрупкому разрушению и при этом происходит резкое снижение деформации при разрушении: от нескольких сотен до десяти процентов.

В ряде работ [82-90] показано, что с увеличением концентрации резины в термопластичных матрицах, в момент формирования шейки происходит изменение механизма деформирования от пластического к квазихрупкому разрушению.

На рисунке 1.13 представлена зависимость относительного удлинения при разрыве от степени наполнения для композиционных материалов, где используется полимерная матрица с верхним пределом текучести, превосходящим прочность при разрыве [76, 80, 91]. На рисунке показано, что при переходе от пластичного к хрупкому разрушению заметно уменьшается относительное удлинение наполненного композита. В области I видно, что при низком содержании наполнителя полимерный композит сохраняет высокую пластичность, а также в этой зоне образуется и растет шейка. Композит становится хрупким со значительно сниженным значением деформации при разрыве при достижении критической степени наполнения. Во II области происходит разрушение композита при формировании шейки, при этом относительная деформация меняется незначительно.

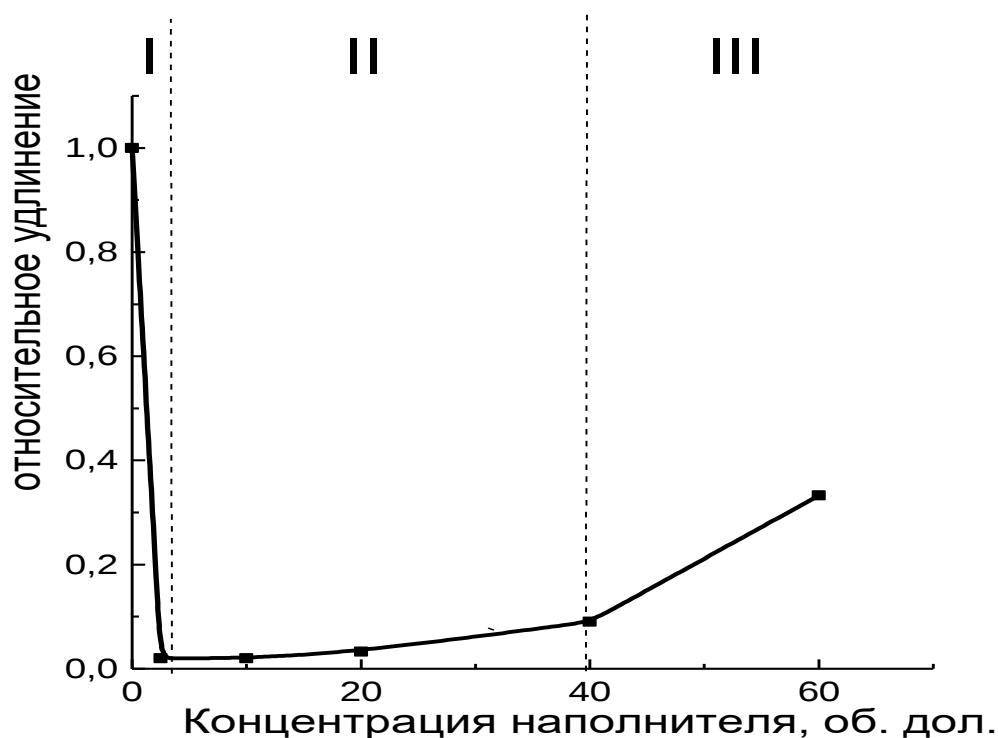


Рисунок 1.13 – Зависимость относительного удлинения при разрыве резинопластов на основе ПЭВП от концентрации частиц резины на основе СКЭПТ. I – образование и рост шейки, II – хрупкий разрыв, III – однородное пластичное растяжение

Область III показывает, что по мере увеличении концентрации наполнителя полимерный композит деформируется однородно, а при достижении некоторой критической концентрации частиц резины, относительное удлинение возрастает.

### **1.2.2. Механизмы деформирования наполненных композитов**

В работе [92] был разработан метод анализа перехода к хрупкому разрушению с последующим развитием в работах [76, 83]. Данный переход, наблюдающийся при изменении степени наполнения в дисперсно-наполненных композитах, заключается в том, что при деформировании полимерного композита рассматривались три противоположенные по механизму процесса, такие как:

- хрупкое разрушение;
- распространение шейки;
- однородное пластическое течение.

Каждый из этих процессов характеризуется своим параметром: в частности, хрупкое разрушение зависит от прочности композита, а формирование шейки и однородное пластическое течение от нижнего и верхнего предела текучести соответственно.

На рисунке 1.14. изображена деформационная кривая пластичного полимера, характеризующаяся следующими параметрами: верхний предел текучести –  $\sigma_y$  (пик на деформационной кривой), нижний предел текучести –  $\sigma_d$  (переход материала в шейку) и прочность –  $\sigma_f$  (напряжение, при котором происходит разрыв материала).

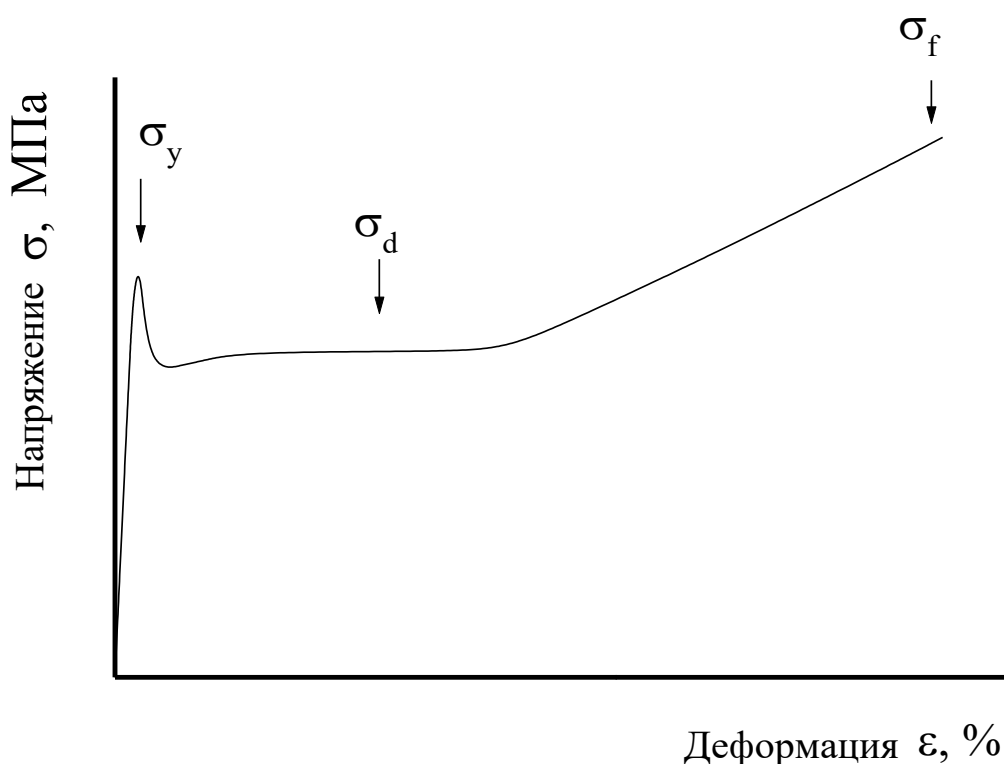


Рисунок 1.14 – Инженерная кривая растяжения пластичного полимера

Минимальный из этих трех параметров определяет процесс деформирования полимерного композита. В случае, когда инженерная прочность ниже пределов текучести, то композит разрушается хрупко. Если нижний предел текучести ниже двух других параметров, то композиционный материал образует шейку в процессе деформирования. Когда же верхний предел текучести ниже прочности и нижнего предела текучести, то композит деформируется без шейки [93,94].

При деформации матрицы путем распространения шейки, при низких концентрациях наполнения, наполнитель не меняет характер деформации полимера и шейка распространяется. В случае увеличения концентрации наполнения прочность композита снижается быстрее нижнего предела текучести и когда сравнивается с последним происходит переход к хрупкому

разрушению. Условием перехода является равенство нижнего предела текучести и прочности композиционного материала [83]:

$$\sigma_d = \sigma_f \quad (1.1).$$

### **1.2.3. Влияние концентрации наполнителя на механическое поведение композитов**

Для описания прочности Смит, в своей работе [95] предложил модель композита, в которой частицы наполнителя сферической формы расположены в узлах регулярной кубической решетки. Благодаря этой модели можно определить зависимость механических характеристик, определяющих механизм дисперсно-наполненных композитов от степени наполнения. Для анализа влияния наполнителя на деформацию при разрыве композиционного материала Нильсен упростил модель Смита. В своей модели он рассмотрел вместо сферической, частицы кубической формы, тоже расположенные в центре регулярной кубической решетки. Также Нильсен рассмотрел разные случаи адгезионной связи между полимерной матрицей и частицами наполнителя. При анализе исследований он предположил, что при плохой адгезии в процессе растяжения частицы наполнителя отслаиваются от полимерной матрицы, а при хорошей адгезионной связи частицы наполнителя не отслаиваются вплоть до разрушения [96,97].

На рисунке 1.15 демонстрируется, влияние частиц наполнителя на прочностные характеристики композитного материала на примере модели Смита-Нильсена. Графическое исполнение данной модели представлено элементарной частицей кубической формы с единичной длиной ребра. В случае модели Нильсена внутри куба расположена кубическая частица, в случае модели Смита – сферическая.

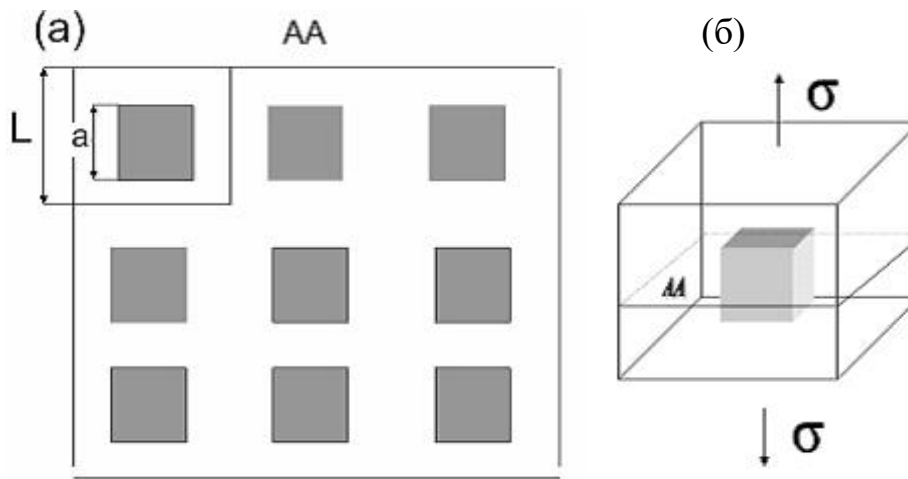


Рисунок 1.15 – Регулярная решетка композиционного материала, предложенная Смитом и Нильсеном (а) и ячейка периодичности в ней (б)

Исходя из теории Смита-Нильсена в процессе растяжения все частицы наполнителя в композиционном материале отслаиваются, образуя поры и как следствие трещины, которые проходят через максимально ослабленную порами плоскость композита. В качестве основной причины образования пор можно выделить высокую деформацию при разрыве. Если нивелировать концентрацию напряжений в области отслоившихся частиц наполнителя, то общий вид формулы можно описать следующим уравнением:

$$\sigma^*_c = \sigma^*_m S_m \quad (1.2),$$

где  $\sigma^*_c$  – растягивающая сила,  $\sigma^*_m$  – напряжение матрицы,  $S_m$  – сечение матрицы.

По мере достижения предела прочности полимерной матрицы происходит разрушение композита. Уравнение для определения прочности композиционного материала  $\sigma_c$  имеет следующий вид:

$$\sigma_c = \sigma_m S_m \quad (1.3),$$

где  $\sigma_m$  – прочность матрицы.

Весь объем частиц в плоскости АА равен  $n\pi a^2$ , где  $n$  – количество частиц,  $a$  – радиус частицы; таким образом площадь матрицы:

$$S_m = 1 - n\pi a^2 \quad (1.4).$$

Выразим площадь матрицы  $S_m$  через объемную долю частиц  $V_f$ . Для этого рассмотрим ячейку периодичности –  $L$ . Количество частиц в  $1 \text{ м}^2$  равно  $n = 1/b^2$  и в этом случае уравнение (1.4) принимает вид:

$$S_m = 1 - \pi a^2/b^2 \quad (1.5).$$

Поскольку объем одной частицы равен  $4\pi a^3/3$ , то их суммарный объем в композите объемом  $1 \text{ м}^3$ :

$$V_f = N4\pi a^3/3 \quad (1.6),$$

где  $N$  количество частиц в  $1 \text{ м}^3$  композита. Данный объем равен объемной доли частиц наполнителя. Количество частиц  $N$  в единице объема равно  $1/b^3$ , то есть  $V_f = 4\pi a^3/3b^3$ , исходя из этого получаем:

$$a/b = (3V_f/4\pi)^{1/3} \quad (1.7),$$

Из уравнения (1.7) получаем:

$$S_m = 1 - \sqrt[3]{\frac{9\pi}{16}} V_f^{2/3} \quad (1.8).$$

Переходя от площади частиц наполнителя  $S_m$  к объемной доле частиц  $V_f$ , уравнение (1.8) имеет вид:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = 1 - \sqrt[3]{\frac{9\pi}{16}} V_f^{2/3} \quad (1.9).$$

Величина  $\sqrt[3]{\frac{9\pi}{16}} \sim 1.21$ , в результате формулы (1.9) принимает вид:

$$\sigma_c/\sigma_m = 1 - 1.21 V_f^{2/3} \quad (1.10).$$

Для частиц кубической формы Нильсен получил аналогичное

выражение:

$$\sigma_c/\sigma_m = 1 - \beta V_f^{2/3} \quad (1.11),$$

где  $\beta=1$ . Формулы (1.10) и (1.11) отличаются лишь значением  $\beta$ , что связано с работы [98] укладываются на прямую, которая соответствует уравнению (1. формой частиц наполнителя, и поэтому его называют «фактором формы».

Уравнения (1.10) и (1.11) получили название «закона двух третей».

На рисунке 1.16 представлено, что экспериментальные результаты по прочности композиционных материалов на основе ПЭНП наполненного частицами СКИ, полученные в ходе 11).

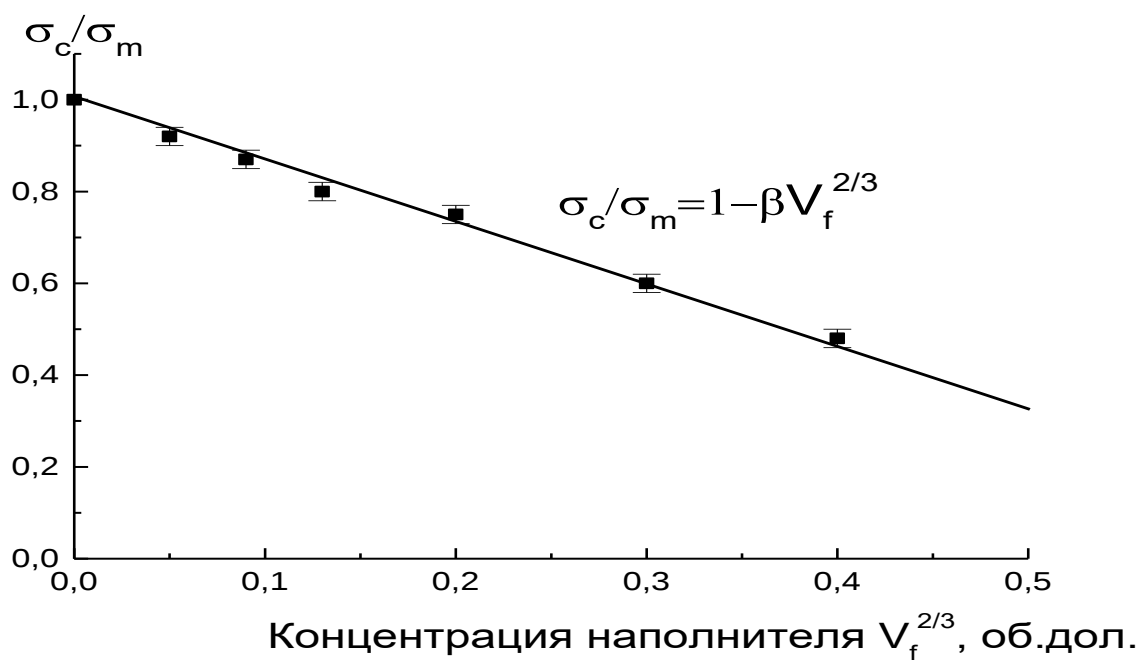


Рисунок 1.16 – Зависимость прочности композита ПЭНП – частицы резины на основе СКИ от объемной доли наполнителя  $V_f^{2/3}$

Опираясь на эту же модель, авторы работы [99] получили подобное уравнение, но для верхнего предела текучести. Для этого полимер, наполняли частицами с плохой адгезией частиц и полимерной матрицы, где первые

отслаиваются, не достигая верхнего предела текучести композиционного материала:

$$\sigma_y/\sigma_{ym} = 1 - \beta V_f^{2/3} \quad (1.12),$$

где  $\sigma_y$  – верхний предел текучести композита,  $\sigma_{ym}$  – верхний предел текучести исходной матрицы.

Вследствие того, что жесткость полимерной матрицы превышает жесткость частиц резины, а пластическое течение полимера начинается при деформации меньше, чем 10 %, то напряжением в частицах, которые не отслоились при испытании можно пренебречь и верхний предел текучести композита тоже можно охарактеризовать уравнением (1.12).

На рисунке 1.17 изображено, что результаты по верхнему пределу текучести композиционных материалов на основе ПЭНП – СКИ полученные в ходе работы [100] совпадают с прямой, рассчитанной по уравнению (1.12).

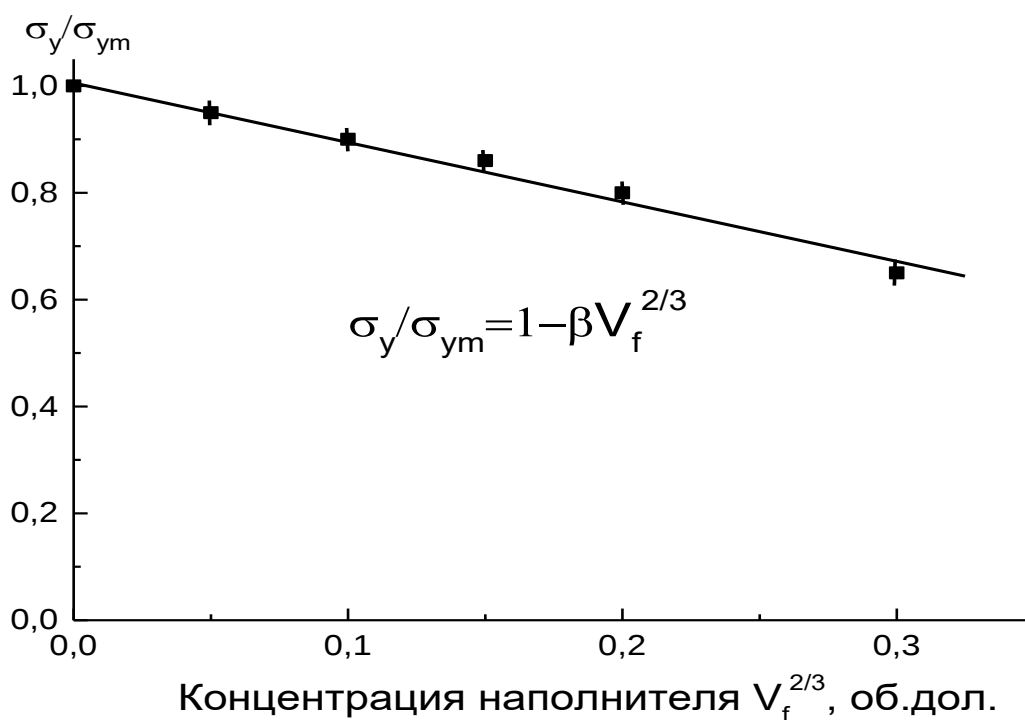


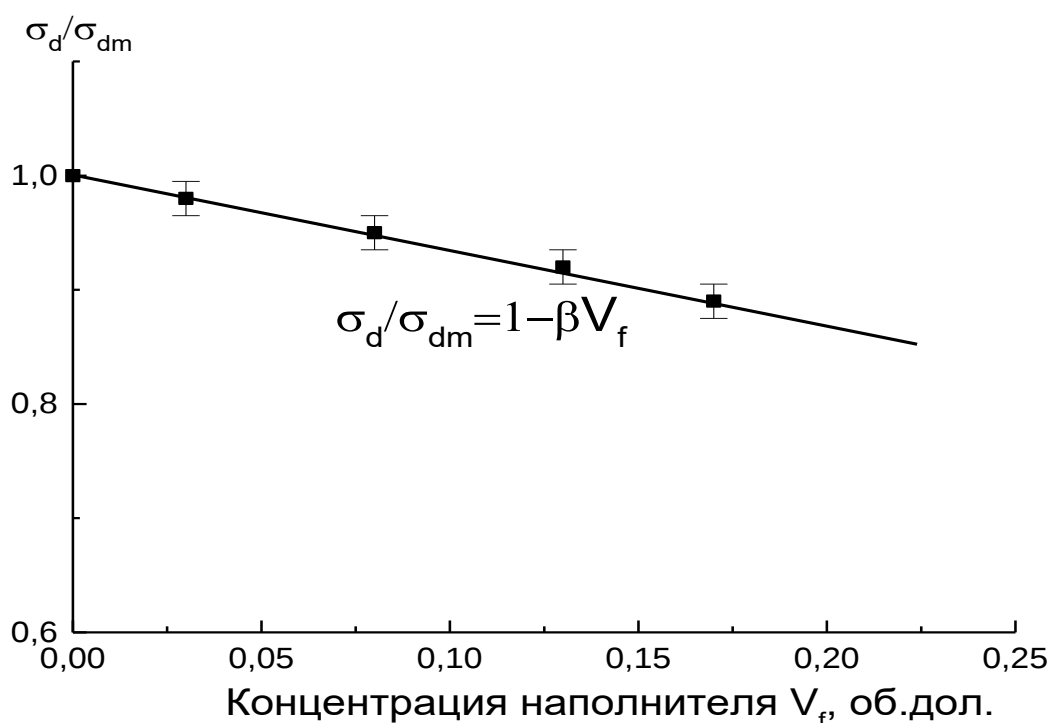
Рисунок 1.17 – Зависимость верхнего предела текучести композита ПЭСП – частицы резины на основе СКИ от объемной доли наполнителя  $V_f^{2/3}$

В работе [101] было выявлено, что для нижнего предела текучести соответствует уравнение:

$$\sigma_d/\sigma_{dm} = 1 - \beta V_f \quad (1.13),$$

где  $\sigma_d$  – нижний предел текучести композита,  $\sigma_{dm}$  – нижний предел текучести исходной матрицы.

Нижний предел текучести также, как и верхний предел текучести зависит от адгезионной связи между частицами наполнителя и полимерной матрицы. Как видно из рисунка 1.18 нижний предел текучести по мере увеличения степени наполнения снижается линейно, в отличие от прочности и верхнего предела текучести.



Рисунке 1.18 – Зависимость нижнего предела текучести композита на основе ПЭНП-ПЭСП (70-30) от объемной доли наполнителя на основе СКИ

На рисунке 1.18 показано, что данные по нижнему пределу текучести композиционных материалов на основе ПЭНП-ПЭСП (70-30) полученные в ходе работы [100, 102] совпадают с данными, рассчитанными по уравнению (1.13).

Влияние частиц наполнителя на верхний и нижний пределы текучести различно. Это можно объяснить тем, что пластическое течение и разрушение происходит в области минимального сечения матрицы, а при распространении шейки напряжение усредняется и нижний предел текучести описывается линейно. Различное влияние наполнителя на прочность и нижний предел текучести композиционного материала приводит к изменению механизма деформации.

В работе [103] исследованы механические свойства полимеризационно наполненных композитов на основе СВМПЭ и дисперсных частиц наполнителя. На рисунке 1.19 показана зависимость деформации при разрыве от объемной доли наполнителя  $\phi$  и видно, что даже при высоких степенях наполнения в композите при растяжении сохраняется способность к деформационному поведению ненаполненного СВМПЭ. При увеличении объёмной доли наполнителя деформация при разрыве постепенно снижается от 270% (для ненаполненного СВМПЭ) до 95% (для композита с  $\phi = 0.57$ ). При последующем повешении степени наполнения до  $\phi = 0.62$  происходит резкое падение деформации при разрыве (до  $\sim 1 - 2\%$ ) и хрупкое разрушение композиционного материала. В следствии чего полимеризационно наполненные композиты способны сохранять свою пластичность до высоких степеней наполнения ( $\phi = 0.57$ ), которые можно сравнить со значениями, характерными для плотной упаковки при укладывании частиц сферической формы сходного размера ( $\phi = 0.524$ ) [104].

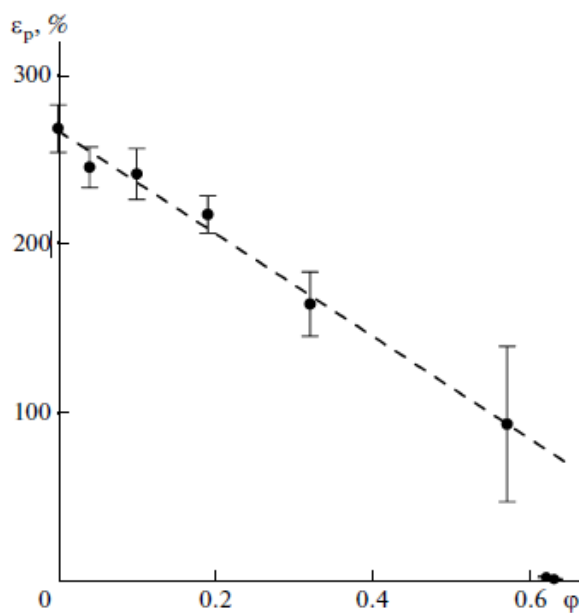


Рисунок 1.19 – Зависимость деформации при разрыве от объемной доли наполнителя для композита СВМПЭ-Al.

Отметим, что метод созкструзии в металлической матрице подавляет неоднородность деформирования полимера, и, соответствующие композиты должны деформироваться пластично, как и композиты на основе СВМПЭ и каучука [104]. Поэтому исследование влияния давления, температуры, степени деформации и т.д. на механические свойства модифицированных наполненных композитов является важно научно-технической задачей.

#### 1.2.4. Влияние адгезии на механизм разрушения наполненных материалов

Важным параметром, определяющим механическое поведение композиционного материала, является качество адгезии между частицами наполнителя и полимерной матрицей. В особенности она влияет на условие перехода композитного материала к хрупкому разрушению. В случае хорошей адгезии между полимерной матрицей и частицами наполнителя до начала пластического течения композита частицы не отслаиваются и нижний предел текучести композита равен нижнему пределу текучести полимерной матрицы

(1.13). Если же адгезия между полимерной матрицей и частицами наполнителя слабая, то частицы отлаиваются полностью до начала пластического течения. При плохой адгезии механическое поведение зависит от того, ниже или выше прочность полимера по сравнению с его верхним пределом текучести. В случае, когда прочность ниже, увеличение степени наполнения инициирует хрупкое разрушение композиционного материала. Если же прочность матрицы выше ее верхнего предела текучести, то увеличение степени наполнителя инициирует переход от распространения шейки к однородному пластическому деформированию.

Критерий перехода к хрупкому разрушению (1.1) наполненных композитов имеет вид  $\sigma_c = \sigma_{dm}$ . Критическую концентрацию наполнителя при переходе к хрупкому разрушению можно определить по формуле:

$$z^* = \frac{\beta R}{3} \left[ 1 - 2 \cos \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\pi}{3} \right) \right] \quad (1.14)$$

где  $R$  – отношение разрывного напряжения к нижнему пределу текучести ненаполненного полимера  $\sigma^*/\sigma_{dm}$ , так называемый коэффициент деформационного упрочнения матричного полимера.

$$\beta = \sqrt[3]{\frac{9\pi}{16}} \approx 1.21 \quad (1.15),$$

$$\alpha = \arccos \left[ 1 - 27(R - 1) / 2\beta^3 R^3 \right] \quad (1.16),$$

$$z^* = \sqrt[3]{V_f^*} \quad (1.17).$$

На рисунке 1.20 показаны, что если прочность матрицы ниже предела текучести, то прочность остается ниже предела текучести и при любой степени наполнения [81, 100]. Поэтому для определения механизма деформирования имеет значение сравнивать всего лишь два параметра –  $\sigma_f$  и  $\sigma_d$ . Если прочность композита ниже нижнего предела текучести, то материал разрушается хрупко, при обратной ситуации при растяжении формируется шейка. Из рисунка 1.20 видно, что при невысоких значениях наполнения прочность выше значений нижнего предела текучести, что характерно при распространении шейки. При

достижении некоторой критической концентрации наполнителя прочность композиционного материала сравнивается с нижним пределом текучести и происходит переход от формирования шейки к квазихрупкому разрушению.

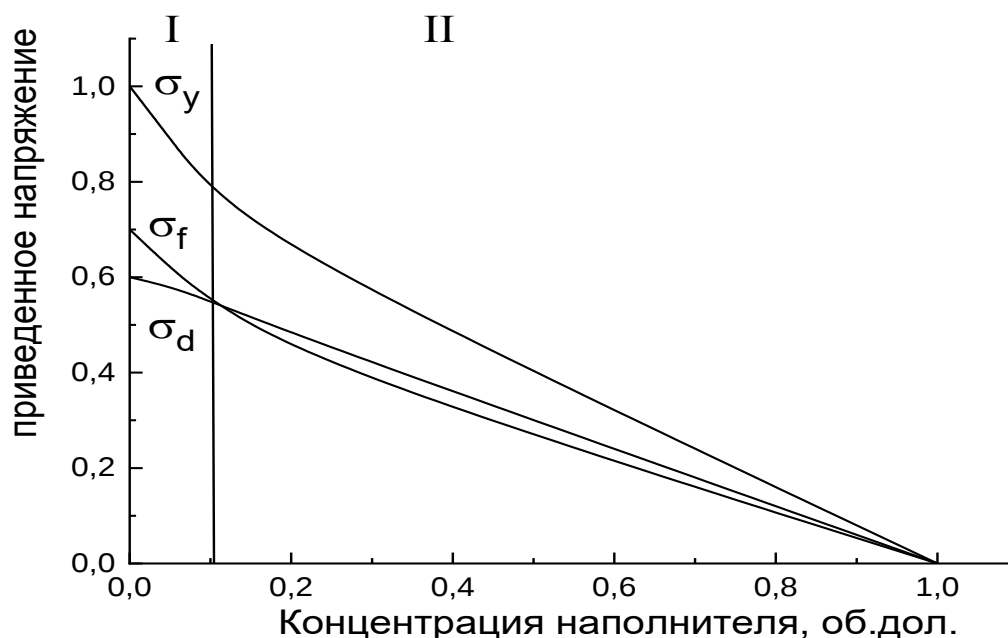


Рисунок 1.20 – Концентрационные зависимости относительной прочности  $\sigma_f$ , верхнего  $\sigma_y$  и нижнего  $\sigma_d$  пределов текучести

Анализ уравнения (1.14) показывает, степень наполнителя увеличивается с ростом отношения  $R$  при пластично хрупком переходе ( $Z^*$ ). Это заключение подтверждается результатами экспериментальных исследований в ряде работ [105-108]. В данных работах наблюдали повешение критической степени наполнения при пластично-хрупком переходе для композиционных материалов на основе полимеров, способных к частичной кристаллизации (ПП, ПВХ, ПЭТФ, ПЭВП и др.) и твердых неорганических частиц при возрастании коэффициента деформационного упрочнения полимерной матрицы.

Для композитов на основе частично-кристаллических полимеров и частиц резин было также замечено увеличение критической степени наполнителя при переходе от пластического к хрупкому разрушению с

возрастанием коэффициента ориентационного упрочнения полимерной матрицы [105].

#### **1.2.5. Влияние размера частиц наполнителя на деформационные свойства композиционных материалов**

На рисунке 1.21 представлена зависимость деформации при разрыве композиционного материала на основе ПЭВП от размера жестких неорганических частиц [109]. К снижению деформации при разрыве приводит, как уменьшению, так и увеличение размера частиц по сравнению с оптимальным диаметром частиц наполнителя. К хрупкому разрушению приводят слишком мелкие частицы наполнителя, в следствии того, что они плохо отлаиваются от полимерной матрицы. При введении крупного размера частиц наполнителя происходит снижение деформации при разрыве, это обусловлено тем, что крупные частицы являются дефектами, которые инициируют преждевременное разрушение материала. Рисунок 1.21 имеет максимум деформационного разрушения при размере частиц наполнителя порядка 10 мкм.

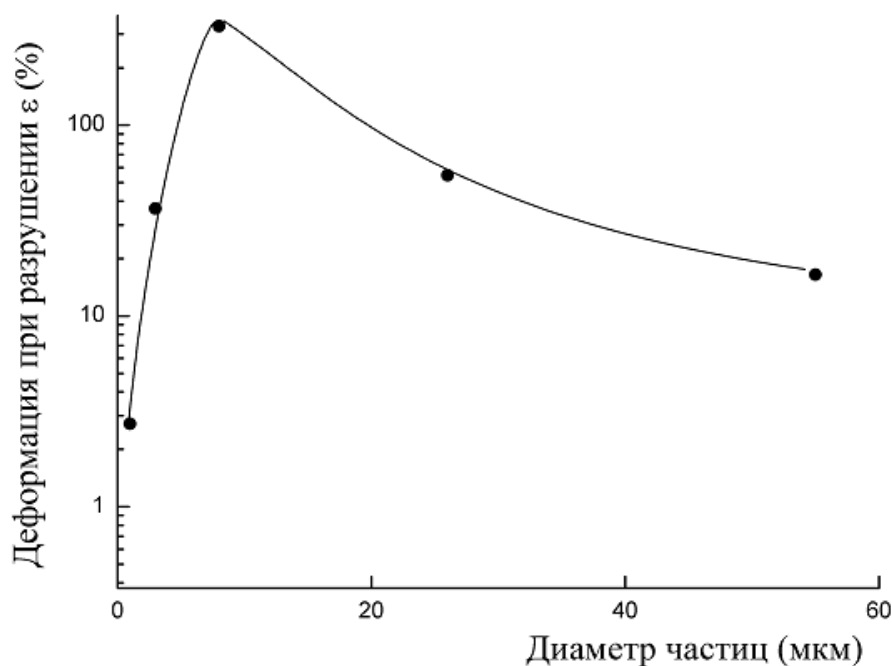


Рисунок 1.21 – Зависимость деформации при растяжении композита на основе ПЭВП от размера жестких неорганических частиц

В работах [109, 110] было обнаружено, что композиционные материалы на основе ПЭНП и ПЭСП, наполненные невысоким содержанием довольно больших частиц резины (размеры частиц 50-600 мкм) начинают разрушаться уже на стадии развития шейки при относительно невысоких значениях деформационного упрочнения. Так, например композиционный материал на основе ПЭСП, наполненный частицами резины уже при  $V_f = 8.5\%$  разрушался квазихрупко на стадии формирования шейки. При этом коэффициент упрочнения исходного ПЭСП равен 1.5. При этом теоритически ухудшение пластических свойств ПЭСП должно было наступить при значительно более высоких степенях наполнения. Для композита на основе ПЭСП, рассчитанная по уравнению величина 38 об. % является критической концентрацией наполнителя при достижении которой происходит переход к квазихрупкому механизму разрушения. Исходя их расчетов, композиционный материал на основе ПЭСП даже с наполнителем, имеющим слабую адгезию к полимерной матрице, должен быть способен к высоким деформациям даже при большой

степени наполнения. Но результаты экспериментальной и теоретической критической степени наполнения значительно различаются.

В работе [106] рассмотрено, что такие свойства композиционных материалов на основе ПЭСП, наполненных большими частицами наполнителя, можно объяснить образованием и ростом пор ромбовидного типа, которые при низких деформациях «разрезают» материал. Пory ромбовидного вида вытянуты по оси растяжения и имеют разные углы в центре и по краям, и при последующей деформации развиваются в двух противоположных направлениях. В результате чего композит разрушается вследствие увеличения ромбовидной поры в перпендикулярном направлении. Рост овальных же пор происходит в основном параллельно оси растяжения композиционного материала и не приводит к хрупкому разрушению.

Авторами [106] было замечено, что поры ромбовидного типа появляются рядом с большими частицами наполнителя, величина которых 200 мкм и выше (рисунок 1.22). В композите, наполненном частицами, величина которых 100-200 мкм, при деформации образцы сначала образуются поры овального типа, которые при дальнейшем растяжении видоизменяются в поры ромбовидного типа. При наполнении полимерной матрицы частицами наполнителя, величина которых не больше 100 мкм, по мере их отслоения или разрушения образуются поры овального, сохраняющие свою форму до полного разрушения материала. Также в ходе работы [106] было обнаружено, что поры ромбовидного типа образуются в переходной зоне формирующейся шейки при растяжении композита. В результате чего деформация композиционного материала довольно мала, и пластичный композит проявляет себя как квазихрупкий материал на макроуровне.

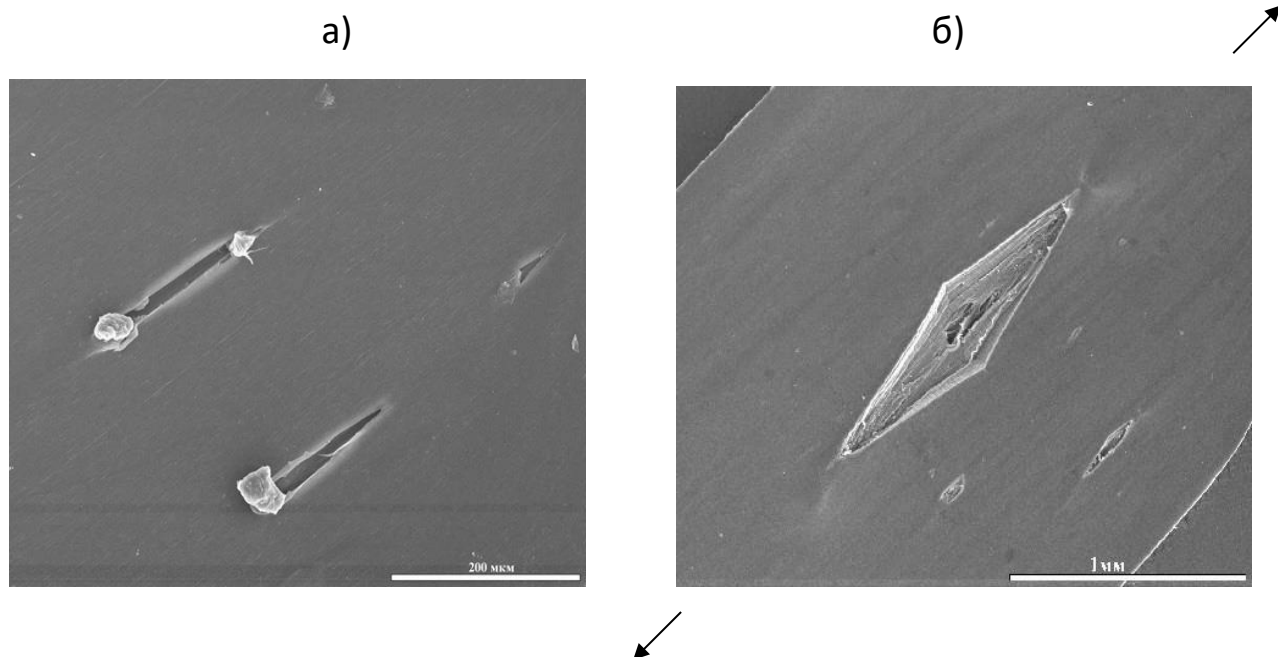


Рисунок 1.22 – СЭМ пор в деформированном ПЭСП наполненного частицами резины (стрелкой указано направление деформации):

а) овальная пора; б) ромбовидная пора

Из выше приведенных работ можно сделать вывод, что в процессе растяжения композиционных материалов есть некое значение критического размера частиц наполнителя, приводящее от появления пор овального типа к появлению ромбовидного. В случае, когда размер частиц наполнителя не достигает критического размера, образуются овальные поры. При достижении же критического размера частиц и выше образуются поры ромбовидного вида.

На рисунке 1.23 схематически показано образование пор. Рядом с мелкими частицами наполнителя (а) образуются овального вида поры, которые по мере растяжения композиционного материала удлиняются, но сохраняют свою овальную форму вплоть до разрушения композита. При наполнении полимерной матрицы среднего размера частицами (б) овальная пора перерастает в пору ромбовидного типа по мере растяжения композита. В случае, когда используются крупные частицы наполнителя (в), то сразу формируются поры ромбовидного вида. Таким образом использование

крупных частиц наполнителя нежелательно, так как они инициируют ромбовидные поры и преждевременное разрушение композиционного материала.

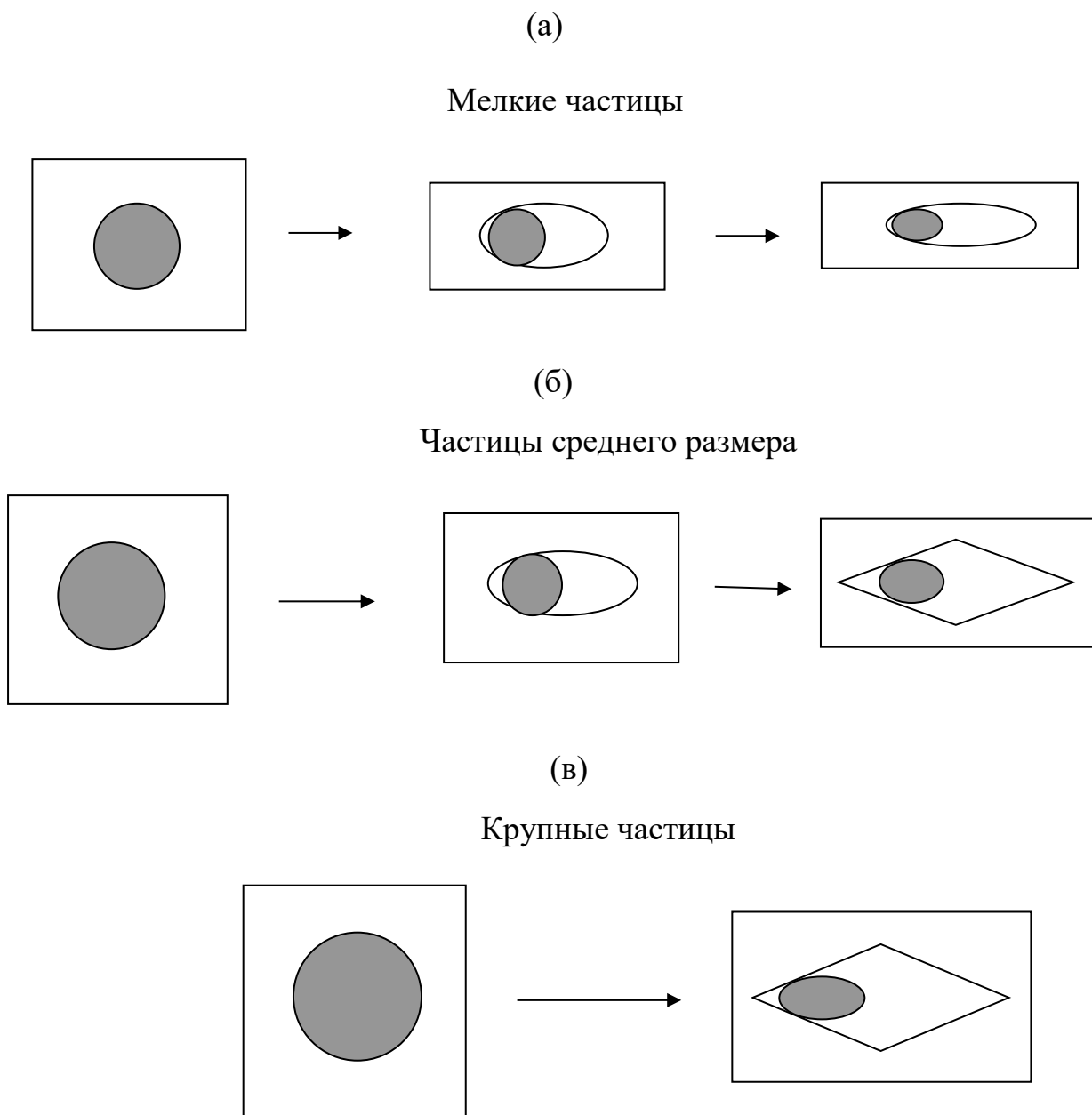


Рисунок 1.23 – Механизм образования пор вблизи малого (а), среднего (б) и большого (в) размеров частиц наполнителя

При последующей деформации поведение пор овального и ромбовидного типа разное. Процесс развития овальной поры происходит в одном направлении – параллельно оси вытяжки. Развитие же ромбовидной поры происходит в трех измерениях – по толщине образца, параллельно и перпендикулярно оси вытяжки композита. Все это приводит к раннему разрушению материала.

В ряде работ [110, 111] поведение ромбовидных пор изучали на примере чистых полимеров с надрезом. В этих работах авторами было замечено, что при низких деформациях искусственно сделанная трещина меняет свою форму – острый угол меняется на закругленный, который схож с видом овальной поры. При последующем деформировании полимера вид трещины меняется: сама трещина расширяется, а верхняя часть трещины из овальной формы трансформируется в клинообразную (рисунок 1.24). Начало роста трещины в соответствии с представлениями линейной механики разрушения, происходит тогда, когда ее раскрытие в верхней части достигает критического значения –  $\delta_c$ , которое не зависит от ее длины [112]. При последующем деформировании образца увеличивается размер трещины, угол которой при этом же остается постоянным.

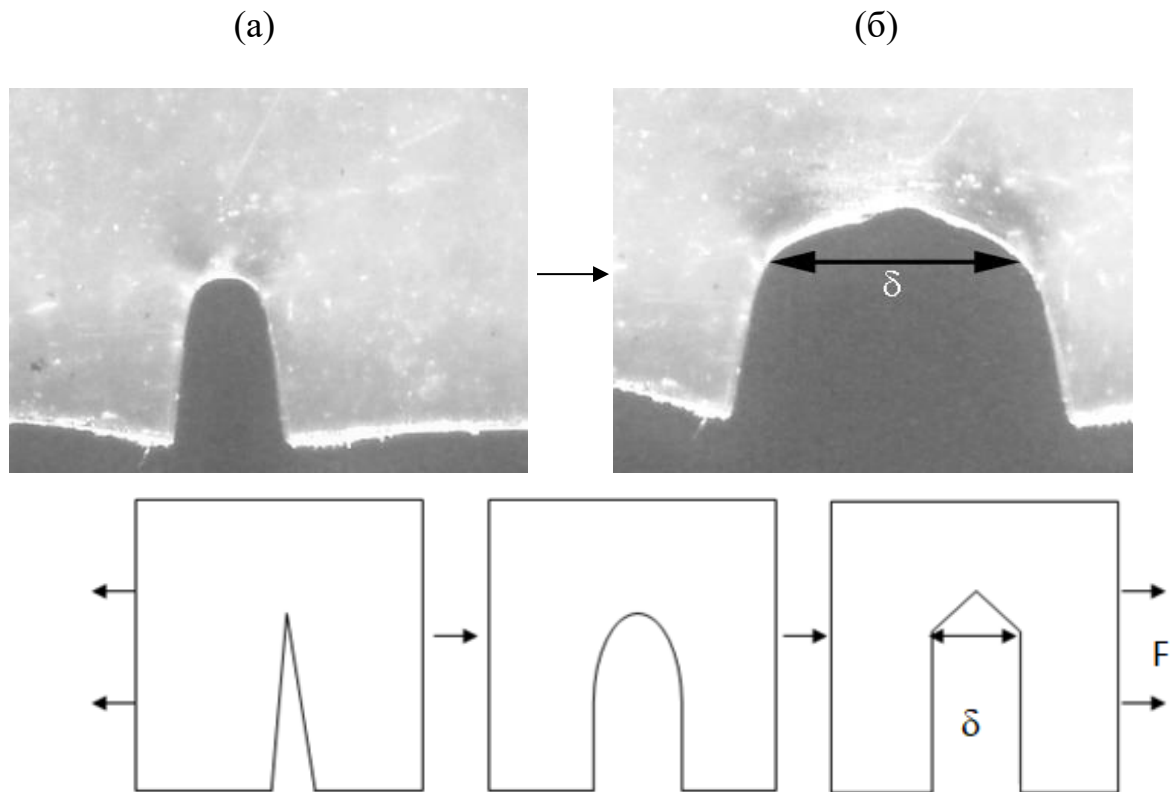


Рисунок 1.24 – Развитие трещины в ПЭВП и схема ее роста: (а) – закругленный кончик трещины, (б) – клинообразный. Направление растяжения горизонтальное. Стрелки указывают рост деформации.

Увеличение 60х

Авторы работы [107] зная критический размер трещины –  $\delta_c$ , попытались определить при каком минимальном размере частиц наполнителя –  $D_c$  появляются поры ромбовидного типа. Пора овального типа появляется либо при отслоении, либо при разрыве частицы наполнителя диаметром  $D$ . Ее длина равна  $L = \lambda D$  (рисунок 1.25), а удлинение – разнице между длиной и начальном размером:

$$\delta = (\lambda - 1)D \quad (1.18),$$

где  $\lambda$  – степень вытяжки полимерной матрицы.

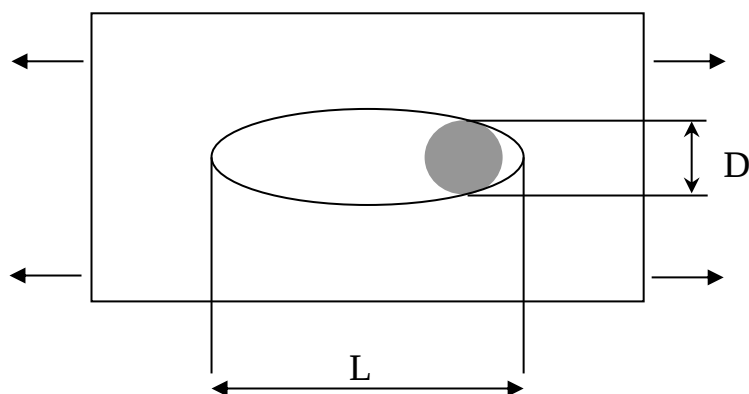


Рисунок 1.25 – Модель поры. L – длина поры; D – диаметр частицы

При растяжении частично-кристаллических полимеров формирование пор происходит при развитии шейки и в этом случае степень вытяжки полимерной матрицы ( $\lambda$ ) равна естественной степени вытяжки полимерной матрицы  $\lambda_{ш}$ .

Преобразование поры овального типа в ромбовидную происходит, когда раскрытие трещины ( $\delta$ ) достигает своего критического значения ( $\delta$ )<sub>с</sub>, то есть выполняется равенство  $\delta = \delta_c$  и ромбовидные поры появляются вблизи частиц критического размера  $D_c$ :

$$D_c = G_{Ic} / \sigma_{ym} (\lambda - 1) \quad (1.19),$$

где  $G_{Ic}$  – вязкость разрушения полимера. Критический размер частиц наполнителя уменьшается с увеличением степени вытяжки. Влияние частиц наполнителя на вязкость разрушения композиционных полимеров исследовано в ряде работ [113-115].

На рисунке 1.26 показано, что уравнение (1.19) хорошо описывает критический размер частиц наполнителя, вблизи которых образуются поры ромбовидного типа [107]. В наполненных композиционных материалах желательно использовать частицы наполнителя, размер которых меньше критической величины  $D_c$ .

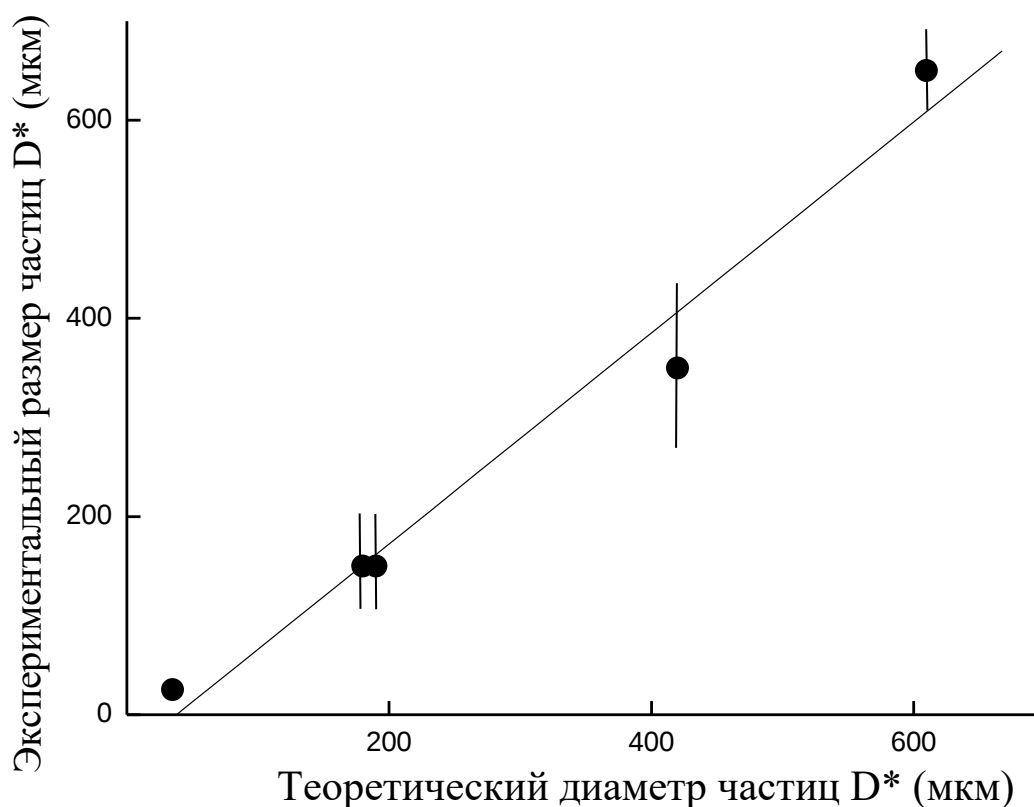


Рисунок 1.26 – Корреляция между экспериментальными и теоретическими значениями критического размера частиц  $D_c$

В результате вышеизложенного стоит отметить, что при отслоении частиц наполнителя большого размера появляются дефекты, изначально имеющих вид пор овального типа, которые при последующем растяжении образца переходят в поры ромбовидного типа. По своему характеру ромбовидные поры являются микротрещиной растущей перпендикулярно направлению деформирования. Также стоит отметить, что в наполненных композиционных материалах лучше всего использовать частицы наполнителя размер, которых не превышает критического размера наполнителя  $D_c$  [108, 116].

## Глава 2. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Объекты исследования

#### 2.1.1. Материалы, используемые в работе

1. Bionolle 1001 фирмы «Showa Denko» - Япония (модифицированный полибутиленсукцинат).

2. Изотактический полипропилен (ПП) марки «PP P030 GP/3» производства ООО «Тобольск-Полимер» (Россия). ПТР при нагрузке 2,16 кг и температуре 230 °С- 3,0 г/10 мин.

3. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – промышленная изотропная пленка-полуфабрикат для производства конденсаторной пленки по МРТУ-6-11-5-64.

4. Поликарбонат (ПК) марки Makrolon (Италия).

5. Композиционный материал на основе ПБС марки Bionolle 1001 и микро-, наночастиц ZnO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>.

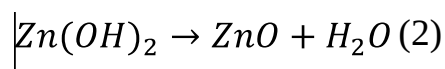
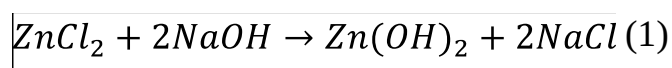
6. Композиционный материал на основе ПП марки «PP P030 GP/3» и частиц SiO<sub>2</sub> четырех типов, различающихся диаметром.

#### 2.1.2. Получение композиционных материалов

##### 2.1.2.1. Наполнители, используемые в работе

В качестве наполнителя для получения композиционных материалов на основе Бионол использовали микро- и наночастицы ZnO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>.

Оксид цинка получали разложением гидроксида цинка в муфельной печи в атмосферном воздухе при температуре ~400 °С (2). Гидроксид цинка получали из хлорида цинка по реакции (1):



При помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000, были получены микрофотографии порошка ZnO (рисунок 2.1). Видно, что порошок состоит из частиц размером порядка 5-15 мкм.

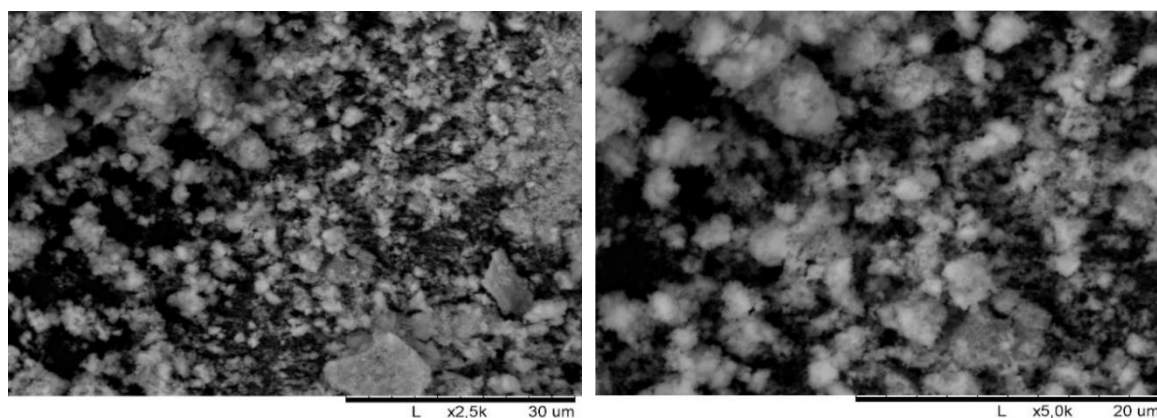


Рисунок 2.1 – Микрофотографии порошка оксида цинка

Порошок оксида железа представляет собой частицы размером 1-5 мкм, которые склонны образовывать агломераты порядка 10-50 мкм (рисунок 2.2).

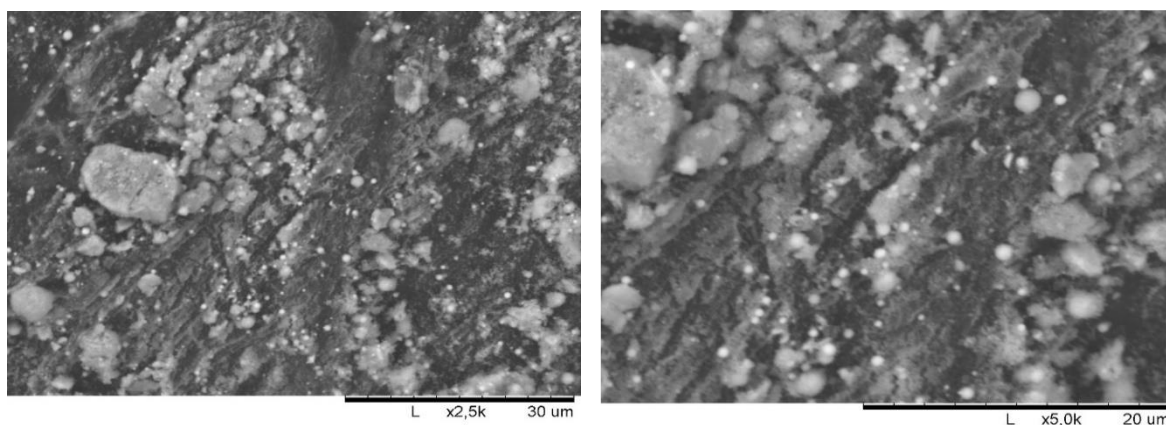


Рисунок 2.2 – Микрофотографии порошка оксида железа

Порошок оксида алюминия представляет собой частицы размером 1-10 мкм (рисунок 2.3).

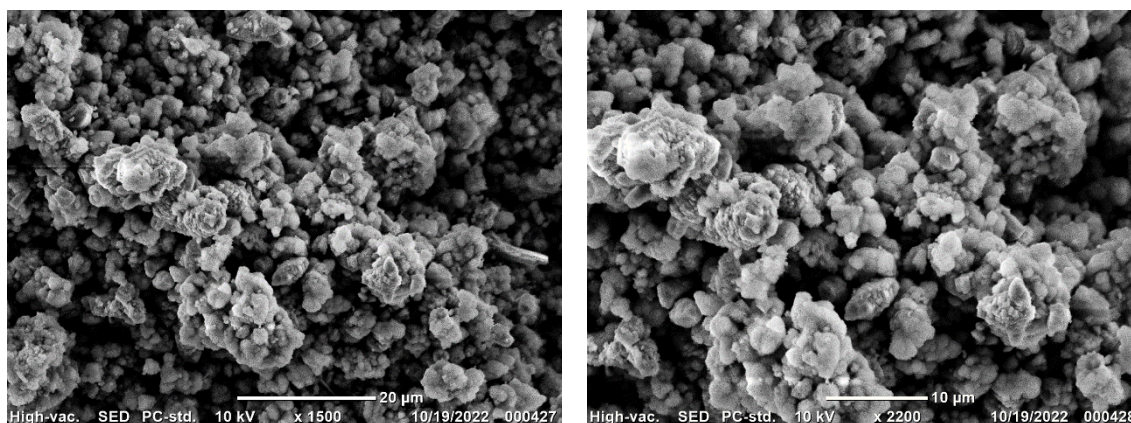


Рисунок 2.3 – Микрофотографии порошка оксида алюминия

В качестве оксида кремния использовали промышленные пористые частицы «Silpearl» размером 15-20 мкм (рисунок 2.5 в).

Мелкодисперсный кристаллический порошок оксида титана с размером частиц порядка 100 нм (рисунок 2.4).

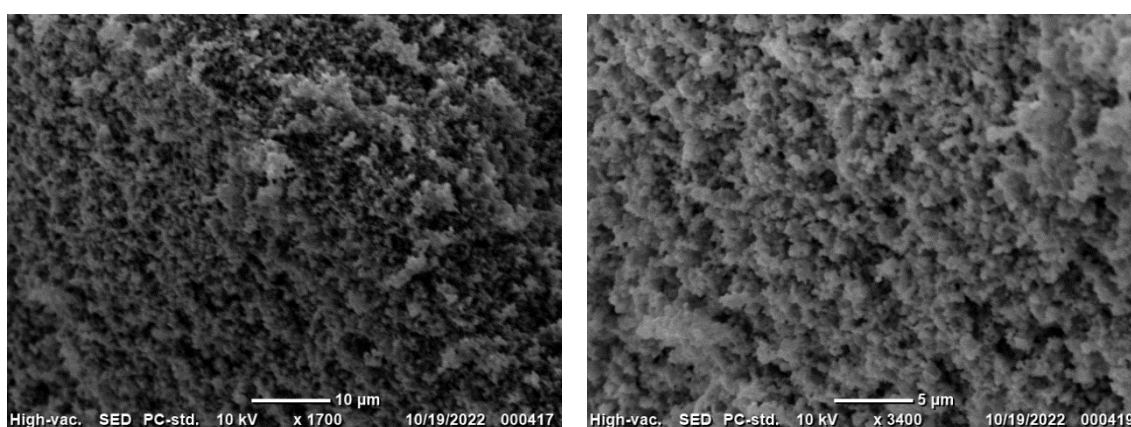


Рисунок 2.4 – Микрофотографии порошка оксида титана

В качестве наполнителя для получения композиционных материалов на основе ПП использовали частицы  $\text{SiO}_2$  четырех типов, разных по размеру (рисунок 2.5). Использовали промышленный аэросил с размером частиц ~10-30 нм и пористые частицы «Silpearl» неправильной формы, размером 15-20 мкм. Также использовали частицы диаметром 0.5-1.0 мкм и 150-200 нм, синтезированные по методике, описанной W. Stöber с соавторами [117].

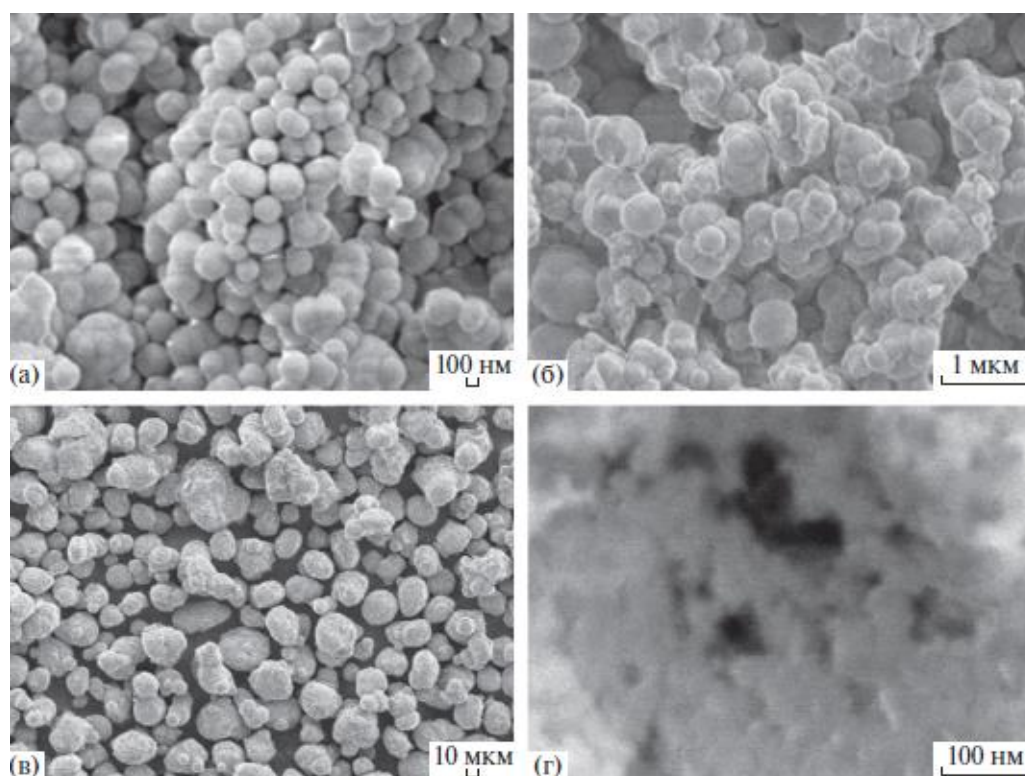


Рисунок 2.5 – РЭМ-изображения синтезированных в работе частиц  $\text{SiO}_2$  размером  $\sim 200$  (а) и  $\sim 500$  нм (б), частиц “Sil-Pearl” размером 15-20 мкм (в) и аэросила  $\sim 30$  нм (г).

#### 2.1.2.2. Создание композиционных материалов на микрокомпаундере «Dasa»

Композит получали путем смешения гранул полимера и наполнителя на микрокомпаундере «Dasa» с рабочим объемом  $4 \text{ см}^3$  с двумя коническими шнеками (рисунок 2.6), расположенными под углом, при вращении которых происходит циклическое перемещение массы расплавленного полимера по каналу. Нагрев рабочей зоны осуществляется с помощью двух нагревателей. Для полного перемешивания смеси требуется около 10 минут, как правило; о его перемешивании можно судить по стабилизации величины осевого усилия, что означает, что смесь стала однородной.



Рисунок 2.6 – Микрокомпаундер «Dasa»

### 2.1.3. Прессование пленок

Установка для прессования представляет собой две разогреваемые прессформы с плоскопараллельными поверхностями, рабочая сторона которых полирована. На них накладывается полиимидная пленка, а посередине прокладывается ограничительное кольцо, высота которого определяет толщину получаемой пленки. Температура измеряется двумя термопарами, введенными в прессформы и регулируется прибором Термодат 11МЗ.

Количество полимера рассчитывали предварительно, с учетом диаметра кольца и толщины необходимой пленки с избытком 10 % по формуле (1.1):

$$m = \rho \frac{\pi d^2 h}{4} 1.1 \quad (2.1),$$

где:

$m$  – масса материала, г

$d$  – диаметр ограничительного кольца, см

$h$  - высота кольца, см

$\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

1,1 – коэффициент при избытке 10 %.

Из гранул полимеров и дробленных стренгов композиционных материалов прессовали пленки толщиной 0.1 мм, под давлением 25 МПа и температуре выше температуры плавления полимера. После выдержки материала под давлением в течение 10 минут, образец вытаскивали на воздух. ПЭТФ использовали в виде изотропных пленок толщиной 0.1 мм.

## **2.2. Методы исследования**

### **2.2.1. Механические испытания**

В дальнейшем проводились испытания изотропных и деформированных в матрице из пластичного металла образцов. Из плоского пленочного образца, с помощью специальной делительной машины изготавливались полоски шириной 2-3 мм. Они испытывались на растяжение со скоростью 10 мм/мин (при длине образца 10-20 мм). Растяжение деформированных образцов производилось в направлении предварительной деформации в матрице из пластичного металла. Полученные результаты усредняли по результатам испытания 5 образцов. ПЭТФ испытывали двумя методиками: для полной деформационной кривой испытания проводили с оттянутыми предварительно кончиками образца, а для начального участка без. Для того чтобы избежать «вытекания» части неориентированного образца из зажимов вследствие их деформации внутри зажима, использовались образцы с предварительно оттянутыми кончиками, как показано на рисунке 2.7. Вытянутые кончики полосок зажимали в захваты испытательной машины. Точность определения удлинения проверяли, по изменению расстояния между метками, предварительно нанесёнными на образец. Результаты измерения деформации, определенной по меткам ( $\epsilon_1$ ) и полученной на основании диаграммы

испытания ( $\varepsilon_0$ ), сравнивали. Полученные значения деформации были близки –  $\varepsilon_1 = 425\%$  и  $\varepsilon_0 = 443\%$ .

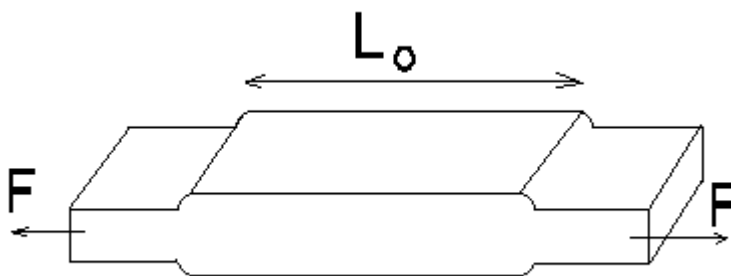


Рисунок 2.7 – Образцы с предварительно вытянутыми кончиками

Для механических испытаний исходных и предварительно деформированных в металлической матрице материалов использовались машины для механических испытаний Shimadzu Autograph AGS 20 kN10 и Hounsfield H1K-S (рисунок 2.8).

Оба прибора обладают высокой точностью и широким диапазоном скоростей перемещения траверсы (от 0,01 до 1000 мм/мин). На машине Shimadzu Autograph AGS 20 kN10 измерения нагрузки производятся от 0,01 н до 10 кН с точностью 0,5 – 1,0 %.



Рисунок 2.8 – Разрывная испытательная машина Shimadzu

### 2.2.2. Оптические исследования

Частицы наполнителей, поверхность деформированных образцов и сколы образцов, полученных в жидком азоте, исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-6000PLUS фирмы «JEOL» (Япония) (рисунок 2.9), а также оптического микроскопа Полам Р-112.



Рисунок 2.9 – СЭМ фирмы «JEOL»

### 2.2.3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования в больших углах рассеяния проводились на рентгеновской станции Bruker NANOSTAR U с двумерным координатным газовым детектором HI-STAR, источником рентгеновского излучения на характеристической линии  $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.542 \text{ \AA}$  и точечной схемой коллимации первичного пучка.

## 2.3. Разработка метода деформации в матрице из пластичного металла

В литературном обзоре отмечено, что многочисленные попытки улучшения механических свойств путем механического воздействия на материал: прокатки, течения в «мертвом канале», твердофазной экструзии при всех значительных успехах, ограничивались побочными эффектами, которые неизбежны при указанных способах механического воздействия, а именно неоднородность деформации, краевые явления.

В настоящей работе использован метод созкструзии в металлической матрице. Этот метод в общем виде заключается в том, что полимерный материал помещается внутри объема пластичного металла, который подвергается деформации: продавливанию через конический насадок, раздавливанию между металлическими дисками, деформации в так называемом «мёртвом канале», в котором ограничение боковыми стенками заставляет материал деформироваться только в двух измерениях. Деформация полимерного материала в этом случае протекает однородно. При обработке хрупких наполненных полимерных материалов, а также материалов, хрупких по своей природе (некоторых стекол, крупнокристаллических полимеров) достигается значительное, иногда очень значительное, улучшение механических свойств: возрастают разрывное напряжение и удлинение, хрупкие до обработки материалы приобретают способность к пластической деформации. Основные достоинства метода будут рассмотрены далее.

### **2.3.1 Однородность деформации**

Известно, что твердые полимеры деформируются крайне неоднородно: с образованием шейки, сдвигов, крейзов и т.д. Все эти неоднородности делают невозможной деформацию твердых полимеров до величины нужной для исследования или практических целей. Ярким примером может служить развитие шейки, скачкообразного перехода полимера из изотропного в ориентированное состояние. В этом случае невозможно получить полимер с деформацией меньшей так называемой естественной степени вытяжки. Между тем, для понимания процесса холодной вытяжки нужно получить полимер в тех промежуточных состояниях, в которых он находится в переходной зоне шейки. Деформируя полимерный образец совместно с пластичным металлом, возможно получить деформацию любой величины.

В данном случае однородность деформации определяется двумя факторами.

1. Металл, используемый в качестве матрицы, деформируется однородно и пластично, в отличие от вязкоупругого полимерного материала, который деформируется крайне неоднородно. При этом металл вынуждает деформироваться полимерный образец совместно с ним.
2. Также в описываемом методе, металл используется не просто в качестве «смазки». Полимерный образец помещается в срединной части металлической матрицы, объем которой значительно превышает размеры образца. И в этой срединной области металл совместно с полимерным образцом деформируется достаточно однородно.

### **2.3.2. Управление степенью деформации**

Также важной особенностью данного метода является возможность получения любой степени деформации в условиях неоднородной деформации, тогда как при простой вытяжке — это невозможно. Все процессы разрушения исходной изотропной структуры и получение новой, ориентированной происходят в узкой зоне перехода — развитии шейки. Исследовать промежуточные состояния полимерного материала в этой зоне представляется крайне затруднительным, практически невозможным вследствие малых размеров переходной зоны и искривленности внутри нее областей одинаковой деформации материала.

Изменяя диаметр фильер или степень прессования, таким образом можно изменить деформацию заключенного внутри металлической матрицы образца и получить материал в тех степенях деформации, в которых он находится, например, внутри переходной зоны шейки.

Часто при простой вытяжке образцы разрушаются по дефектам, не достигая деформации предельно возможной для данного материала. Образец, заключенный в пластичный металл, также может разделиться на фрагменты, которые имеют максимально возможное удлинение, но по меткам, нанесенным на образец, это удлинение можно определить. Таким образом

возможно получить максимально возможное удлинение не данного образца (которое часто определяется дефектами), а данного материала, свойства которого определяются его внутренним строением.

### 2.3.3. Разделение деформационных мод

Изменением конфигурации каналов, по которым течет металл, возможно корректное разделение деформационных мод.

Часто под одноосной вытяжкой понимают любую однонаправленную вытяжку независимо от формы образца. Тем не менее одноосной вытяжкой, то есть той вытяжкой, при которой удлинение по оси приложения силы  $X$  в  $n$  раз, сопровождается уменьшением размеров по осям  $Y$  и  $Z$   $\sqrt[n]{n}$  раз, является только вытяжка образца кругового сечения. При деформации плоского образца, уменьшается главным образом его толщина при существенно меньшем уменьшении ширины. Это различие тем значительнее, чем шире образец (при постоянной толщине). Асимметричность структурных превращений была отмечена еще в пятидесятые годы прошлого столетия [118]. При растяжении образцов, ширина которых существенно больше длины, вклад изменения толщины становится намного существеннее, и деформация приближается к плоскостной. Следовательно, при деформации плоского образца невозможно достигнуть ни одноосной, ни плоскостной деформации. Деформация всегда остается смешанной.

Часто при промышленной переработке полимерных материалов и лабораторных исследованиях приходится иметь дело с плоскими образцами (пластины, пленки). В этом случае простое вытягивание не приводит к одноосной деформации. Удлинение образца компенсируется в основном изменением его толщины, хотя в некоторых случаях главным образом по краям образца, происходит его сужение, даже если используются очень короткие образцы (рисунок 2.10).

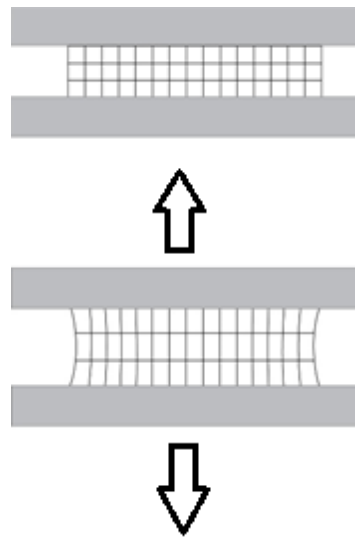


Рисунок 2.10 – Изменение плоского образца при вытяжке (стрелками указано направление вытяжки)

Сечение образца в этом случае приобретает форму искаженного прямоугольника (рисунок 2.11), деформация двухмерная, плоскостная, приближенная к чистому сдвигу.

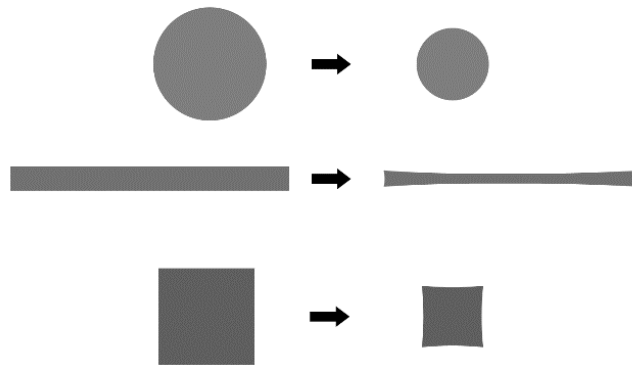


Рисунок 2.11 – Примеры однонаправленной вытяжки образцов различного сечения

### 2.3.3.1. Трехмерная деформация при растяжении в матрице из пластичного металла

Для осуществления трехмерной деформации с одноосной вытяжкой образца используется продавливание образца, заключенного в матрицу из пластичного металла через коническую фильеру кругового сечения (рисунок 2.12). При продавливании происходит удлинение образца по главной оси. Меняя выход конической фильеры возможно получать образцы с разной степенью деформации.

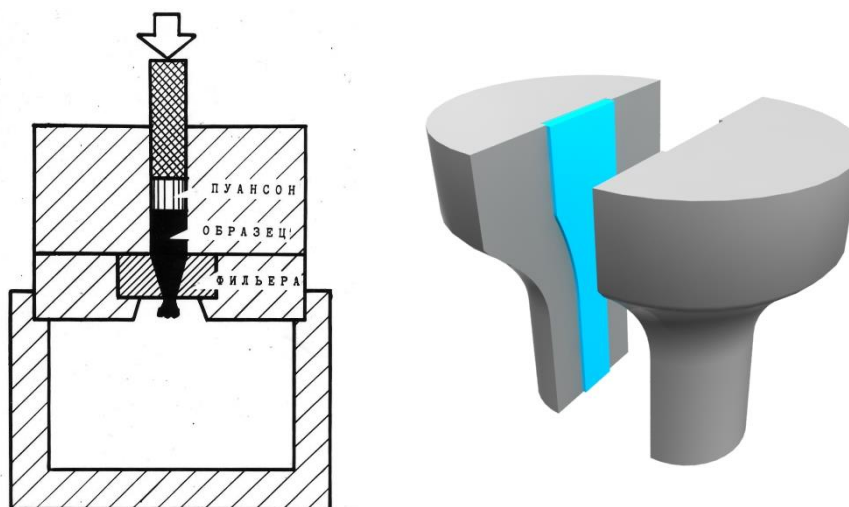


Рисунок 2.12 – приспособление для ТДР в матрице из пластичного металла

### 2.3.3.2. Двухмерная деформация в матрице из пластичного металла

При деформировании пластичной массы в так называемом «мертвом канале» осуществляется двухмерная плоскостная деформация: при удлинении вдоль канала (ось X) в  $n$  раз, во столько же раз уменьшается высота (ось Y). Ширина (ось Z), ограниченная стенками канала, остается неизменной. Помещенный в срединной части образец претерпевает строго плоскостную деформацию. На рисунке 2.13 представлено приспособление для осуществления двухмерной деформации (ДД) в матрице из пластичного металла.

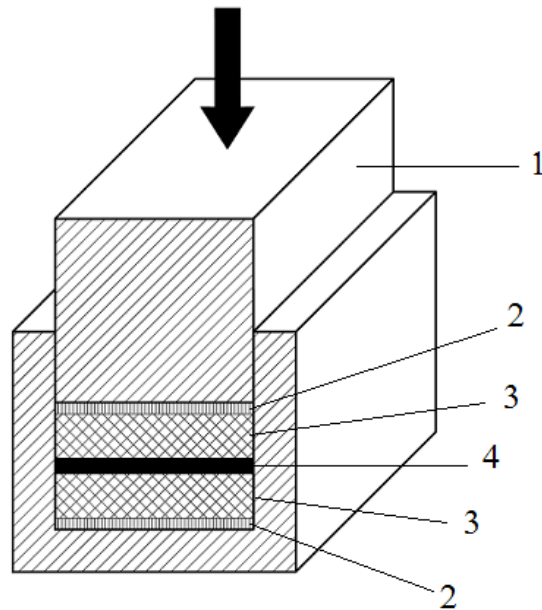


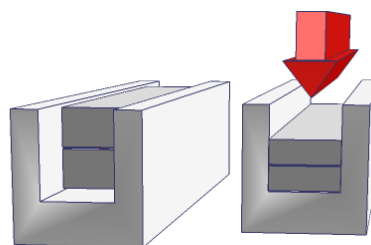
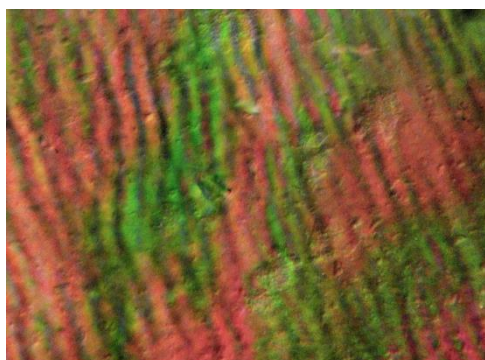
Рисунок 2.13 – приспособление для ДД: 1 – плунжер, 2 – две пленки тефлона, 3 – сплав свинец–олово, 4 – ориентируемый композит

В стальной канал прямоугольного сечения плотно вдвигается стальной плунжер. Под плунжер помещаются два бруска, изготовленных из рабочего металла, между которыми располагается полимерный образец, совпадающий по ширине с брусками. При приложении нагрузки к плунжеру, пластичные металлические бруски, вместе с заключенным в них образцом, деформируются двухмерно: по высоте и длине. Ширина сохраняется постоянной.

При положении плоскости образца перпендикулярно направлению сжатия он удлиняется за счет толщины без изменения ширины (горизонтальное положение, рисунок 2.14). При положении образца параллельно направлению сжатия (вертикальное) он удлиняется за счет ширины без изменения толщины. Необходимо отметить, что в обоих случаях развивается двухмерная плоскостная деформация и свойства материала одинаковы. Различия заключаются в том, что в одном случае плоскость образца параллельна плоскости чистого сдвига, а в другом перпендикулярна, что позволяет удобно исследовать образец в обоих направлениях. Такое расположение позволяет произвести морфологические и структурные

исследования, не прибегая к сложному препарированию (срезы и др.), которое часто оказывается невозможным при использовании очень тонких объектов. На микрофотографиях ПЭТФ видно насколько четко в этом случае реализуется мода чистого сдвига. При рассматривании в направлении перпендикулярном плоскости сдвига (вертикальное положение образца) видны полосы сдвига, а в направлении параллельном плоскости сдвига (горизонтальное положение образца) не видно ничего или, как в приведенном случае, наблюдаются диффузные линии, вероятно – муаровые полосы от линий пересечения полос сдвига.

**горизонтальное положении ДД**



**вертикальное положении ДД**

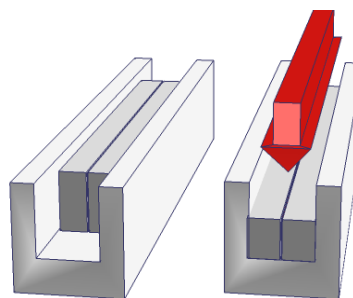
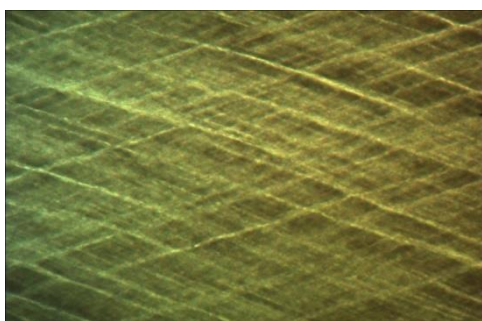


Рисунок 2.14 – Микрофотографии ДД в матрице из пластичного металла  
ПЭТФ в горизонтальном и вертикальном положениях

### 2.3.3.3. Трехмерная деформация при сжатии в матрице из пластичного металла

При прессовке пластичных дисков с заключенным между ними плоским образцом осуществляется трехмерная деформация при сжатии (ТДС), при которой происходит уменьшение размера по главной оси.

На рисунке 2.15 представлена схема приспособления ТДС полимерных образцов в матрице из пластичного металла. Образец помещается между двумя дисками из пластичного металла, которые сдавливаются двумя стальными отполированными до зеркала плитами. Между пластичными дисками и плитами прокладываются листы из тефлона. Промышленная пленка тефлона обладает некоторой текстурой вдоль направления резки, поэтому каждая прокладка состоит из двух листов тефлона, расположенных перпендикулярно друг другу относительно направления резки. Величина деформации определяется высотой ограничительного кольца. Сдавливание осуществляется гидравлическим прессом.

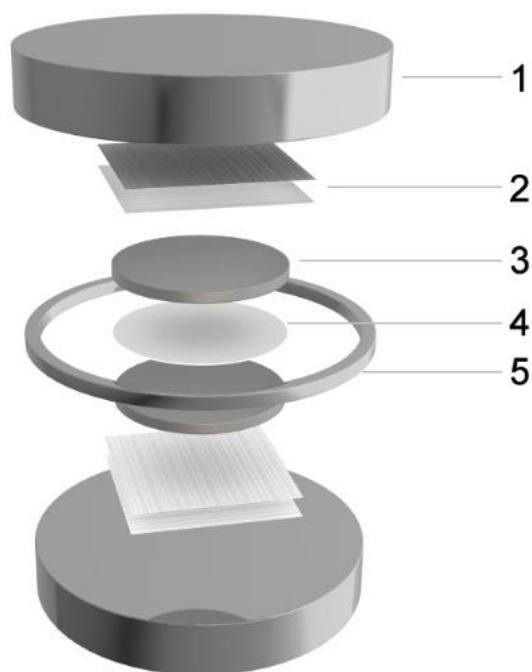


Рисунок 2.15 – Приспособление для ТДС в матрице из пластичного металла: 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый композит, 5 – стальное ограничительное кольцо.

#### **2.3.4. Выбор металла для методов твердофазной экструзии**

Особенно важным этапом работы был выбор металла. Металл, служащий в качестве матрицы, должен быть пластичным (его температура рекристаллизации должна лежать ниже температура эксперимента). При этих условиях металл можно подвергнуть любой деформации без нарушения сплошности. Обладая пластичностью, он не должен быть слишком мягким, так как в этом случае давление на образец может оказаться недостаточным, а сила сцепления между металлом и образцом окажется меньше прочности образца. В этом случае будет происходить проскальзывание. Из доступных металлов этими требованиями обладают свинец и олово. Но они имеют и ряд недостатков. Оба металла - крупнокристаллического строения, поэтому их деформация неоднородна, а на полимерном образце остаются отпечатки в виде рельефа. Свинец, кроме того, излишне мягок, легко окисляется и сильно загрязняет соприкасающиеся с ним предметы, что нежелательно, учитывая его токсичность.

Экспериментально установили, что вполне удовлетворяет вышеизложенным требованиям, сплав этих двух металлов, свинца и олова в соотношении один к одному.

Этот сплав обладает хорошим отношением жесткости к пластичности и мелкокристаллической структурой.

## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### Глава 3.1. Влияние деформационной моды на механические свойства индивидуальных полимеров

#### 3.1.1. Влияние ТДР в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров

Первым объектом был выбран мелкосферолитный ПП, полученный путем охлаждения расплава при комнатной температуре на воздухе. При этих условиях кристаллизация ПП происходит с образованием мелких сферолитов (единицы микрометров).



В этом разделе показано влияние метода деформации в матрице из пластичного металла – ТДР – на механическое поведение мелкосферолитного ПП. ТДР, наиболее распространённый вид деформации в практике исследований и переработки полимерных материалов. При ТДР мелкосферолитного ПП в матрице из пластичного металла наблюдается деформационное упрочнения полимера, которое возрастает по мере увеличения степени деформации (рисунок 3.1).

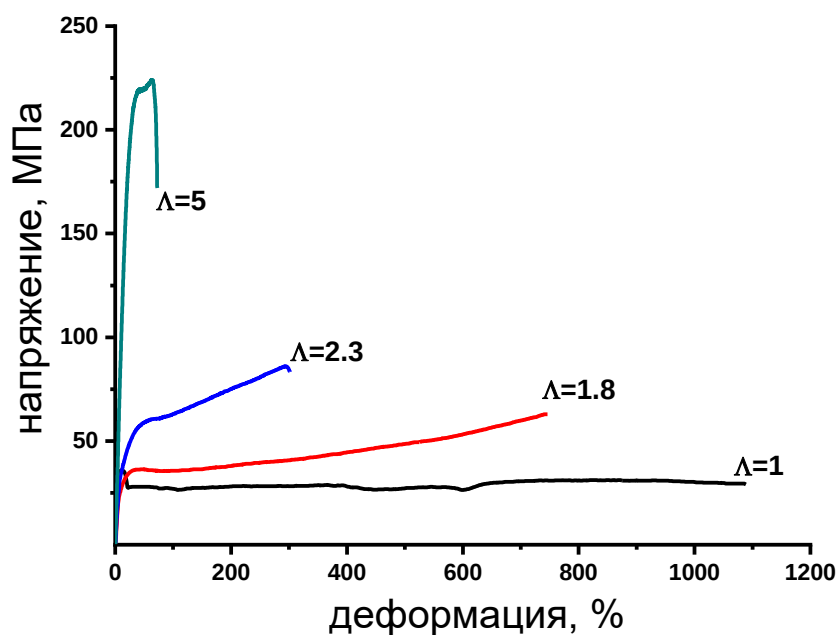
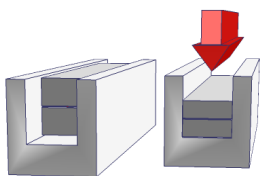


Рисунок 3.1 – Деформационные кривые изотропного и ТДР в матрице из пластичного металла ПП

### 3.1.2. Влияние ДД в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров



В настоящей главе описывается исследование влияния другого метода деформации в металлической матрице – ДД – на механические свойства тех же полимеров. На рисунке 3.2 показано влияние ДД на ПЭТФ – стекло, которое способно кристаллизоваться. Образец располагали в горизонтальном и вертикальном положениях в металлической матрице. Изотропный полимер деформируется путём распространения шейки. В кончиках образцов, зажатых в испытательной машине, шейка уже сформирована, и деформирование происходит путём ее распространения вдоль образца. В результате зуб текучести на кривых отсутствует. При распространении шейки инженерное напряжение постоянно, и на диаграмме напряжение – деформация наблюдается «плато». Длина образца увеличивается за счёт сокращения изотропной части полимера, а в области перехода в шейку уменьшается поперечное сечение. После перехода всего образца в шейку деформирование становится однородным и наблюдается рост напряжения. Увеличение ДД в матрице из пластичного металла приводит к сокращению протяжённости «плато» и возрастанию наклона конечного участка деформационной кривой. Это означает, что уменьшается степень вытяжки в шейке и усиливается ориентационное упрочнение. Так из рисунка 3.2 видно, что при ДД в матрице из пластичного металла при  $\Lambda \sim 2.6$  в горизонтальном или вертикальном положениях образца, шейка не образуется и полимер деформируется однородно.

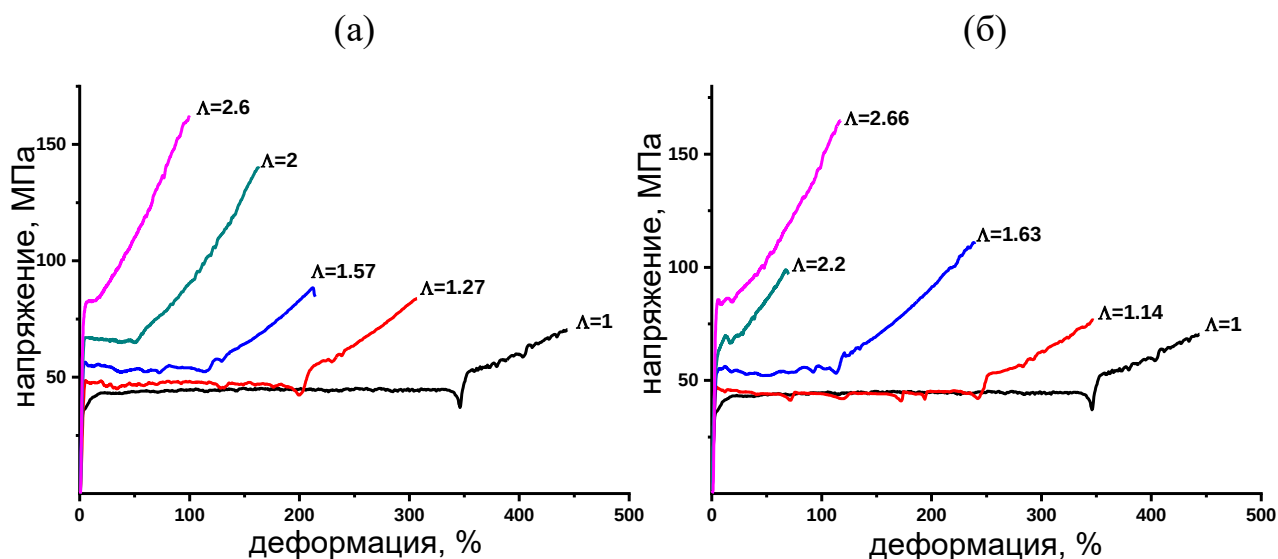


Рисунок 3.2 – Диаграммы деформирования изотропного и ДД в матрице из пластичного металла ПЭТФ. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) положения

По мере увеличения степени деформирования наблюдается увеличение деформационного упрочнения. Это можно объяснить тем, что при ДД в металлической матрице развивается ориентация. Также по мере увеличения степени ДД возрастает прочность, которая практически пропорциональна  $\Lambda$ , что видно из рисунка 3.2. Диаграммы при двух положениях ДД очень похожи. Единственное различие – предел текучести, после деформирования образца, расположенного в вертикальном положении в металлической матрице, немного ниже, чем в горизонтальном положении (рисунок 3.3).

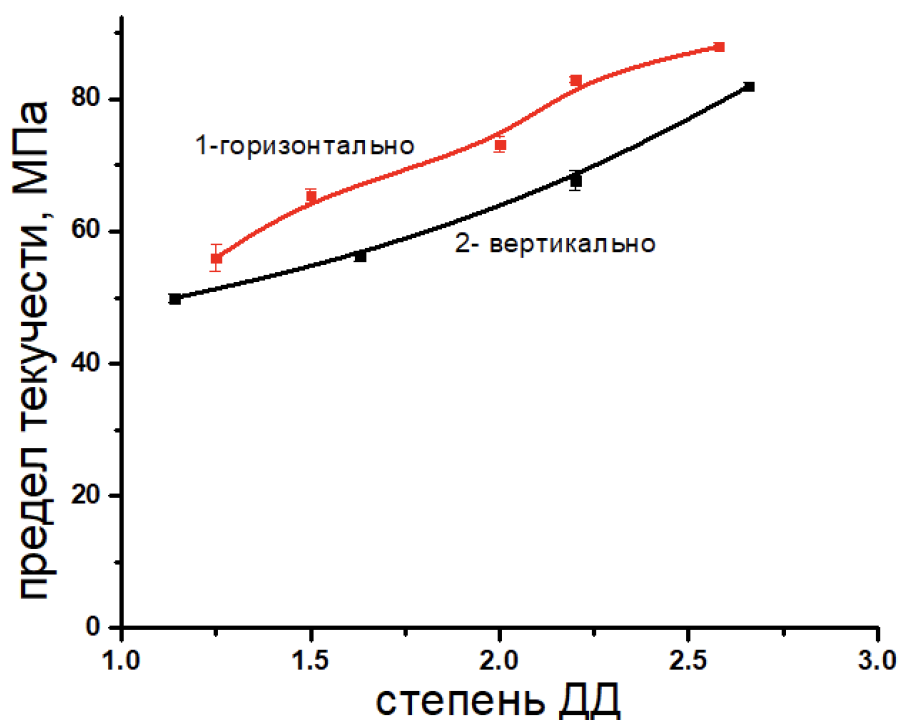


Рисунок 3.3 – Зависимость нижнего предела текучести ПЭТФ при ДД

1- горизонтальном и 2-вертикальном положениях

На рисунке 3.4 (а) представлены зависимости истинного напряжения от суммарной вытяжки ДД ПЭТФ, при расположении образца в горизонтальном положении в матрице из пластичного металла. Испытания проводились по двум методикам, описанным в экспериментальной части. Из рисунка видно, что зависимости истинного напряжения от суммарной вытяжки (произведение степени деформации в металлической матрице на степень вытяжки при испытании) на стадии однородного пластического течения укладываются на единую мастер-кривую. Это означает, что деформация в матрице из пластичного металла полимера и последующее растяжение в испытательной машине эквиваленты или почти эквиваленты. Деформировать образец в четыре раза – это практически то же самое, что предварительно деформировать его в два раза в металлической матрице, а потом растянуть еще в два раза с помощью испытательной машины. Это позволяет с помощью

экструзии исследовать поведение полимера при деформациях, развитию шейки.

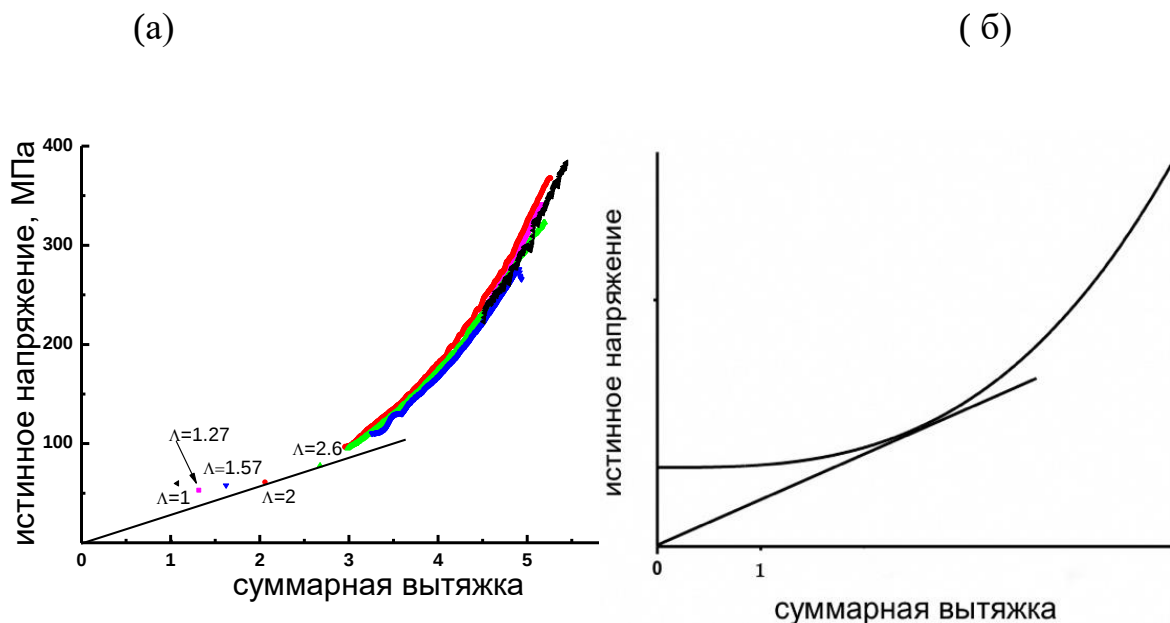


Рисунок 3.4 – (а) Зависимость истинного напряжения от суммарной вытяжки ДД ПЭТФ в горизонтальном положении; (б) схематическая диаграмма Консидера

Отметим, что предел текучести в интервале степеней удлинения  $\Lambda$  от 1 до 2 (отдельные точки на рисунке) определяли по методике, отличной от получения сплошной части кривых. В этом случае шейка заранее не создавалась. Испытывались ленточные образцы постоянного сечения, позволяющие определить предел текучести из максимального напряжения в зубе текучести. Предел текучести деформированного в матрице из пластичного металла ПЭТФ ниже, чем изотропного. После начала пластического течения дальнейшее деформирование облегчено и происходит при более низком напряжении. Это "истинное деформационное размягчение" – эффект, противоположный деформационному упрочнению. Явление напоминает трение скольжение, когда стронуть тело труднее, чем продолжать

скольжение. Деформационное размягчение связано с образованием полос сдвига. При этом одни авторы утверждают, что в полосах экспериментально наблюдается снижение плотности и повышение свободного объёма [119], а другие - что плотность полос сдвига повышена [120-123].

Критическая степень вытяжки перехода от распространения шейки к однородному деформированию определяется решением дифференциального уравнения [124]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Lambda} = \frac{\Sigma}{\Lambda} \quad (3.1)$$

Решение этого уравнения может быть найдено графически при помощи диаграммы Консидера [125], схематически показанной на рисунке 3.4 б). Строится зависимость истинного напряжения  $\Sigma$  от степени вытяжки  $\Lambda$ , и левая часть уравнения (3.1) представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой  $\Sigma(\Lambda)$ , а правая часть – тангенс наклона отрезка, соединяющего начало системы координат и точку кривой  $\Sigma(\Lambda)$ . Поэтому решение уравнения (3.1) определяется точкой касания прямой, проходящей через начало системы координат ( $\Lambda = 0$ ), и кривой  $\Sigma(\Lambda)$ . Если абсцисса точки касания  $\Lambda^*$ , то при  $\Lambda > \Lambda^*$  деформирование является устойчивым и шейка не появляется, а при  $\Lambda < \Lambda^*$  образуется шейка. Отметим, что деформационное размягчение полимера обеспечивают наличие касательной и, соответственно появление шейки. На рисунке 3.4 а) из начала системы координат проведена касательная к кривой  $\Sigma(\Lambda)$ . Касание наблюдается при  $\Lambda^* = 2.3-2.4$ , что объясняет отсутствие шейки при  $\Lambda_0 = 2.6$ .

На рисунке 3.5 приведена зависимость истинного напряжения  $\Sigma$  от куба степени вытяжки  $\Lambda^3$ . Зависимость спрямляется, и может быть описана формулой:

$$\Sigma = \Sigma_0 + K\Lambda^3 \quad (3.2),$$

где  $K = 2.18$  МПа – константа, характеризующая скорость деформационного упрочнения и  $\Sigma_0 = 43$  МПа. Соответственно, величина  $\Sigma_0 + K = 45$  МПа – это предел текучести неориентированного полимера. Экспериментальный предел текучести несколько выше и равен 60 МПа.

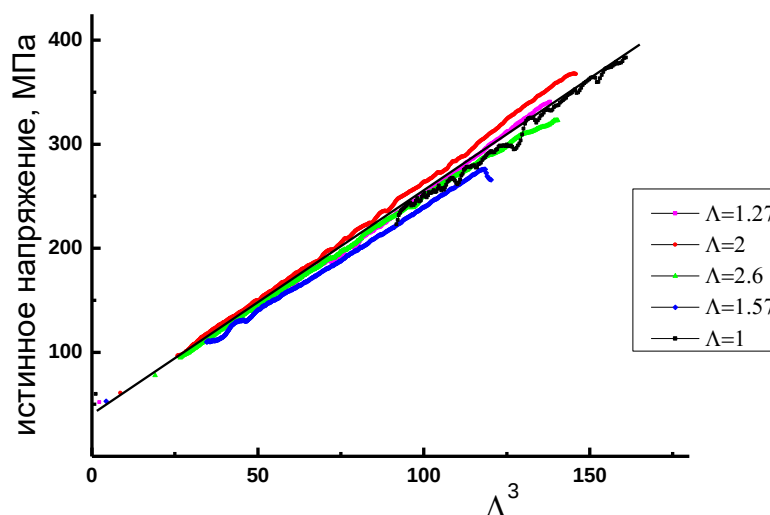


Рисунок 3.5 – Зависимость истинного напряжения от куба степени вытяжки  $\Lambda^3$

Из зависимости (3.2) можно определить критическую степень вытяжки при переходе от шейки к однородному деформированию. Эта степень вытяжки определяется решением уравнения (3.1). Подставляя (3.2) в уравнение (3.1), имеем:

$$3K\Lambda^{*2} = \frac{\Sigma_0}{\Lambda^*} + K\Lambda^{*2} \quad (3.3)$$

и

$$\Lambda^* = \sqrt[3]{\frac{\Sigma_0}{2K}} \quad (3.4).$$

Для  $K = 2.18$  МПа и  $\Sigma_0 = 43$  МПа получаем  $\Lambda^* = 2.14$ . Экспериментально переход наблюдается при  $\Lambda^* \approx 2.6$ . Отметим, что при данной величине  $\Sigma_0$  (близкой к пределу текучести) критическая степень вытяжки определяется константой  $K$ , т.е. скоростью деформационного упрочнения.

На рисунке 3.6 показано изменение ширины и толщины ДД в матрице из пластичного металла ПЭТФ, при горизонтальном и вертикальном положениях. При деформировании плёнки в горизонтальном положении изменяется ее толщина, ширина же остаётся постоянной. Соответственно, при последующем растяжении таких образцов в испытательной машине длина возрастает за счёт уменьшения ширины, а толщина меняется мало. И наоборот, при ДД в металлической матрице плёнки, расположенной в вертикальном положении в канале образец удлиняется за счёт уменьшение ширины, а толщина постоянна. При последующем растяжении уменьшается толщина образцов при практически неизменной ширине. По сути, испытание образца, удлинённого в вертикальном положении в канале эквивалентно поперечному испытанию плёнки после ДД полимера расположенного горизонтально в канале.

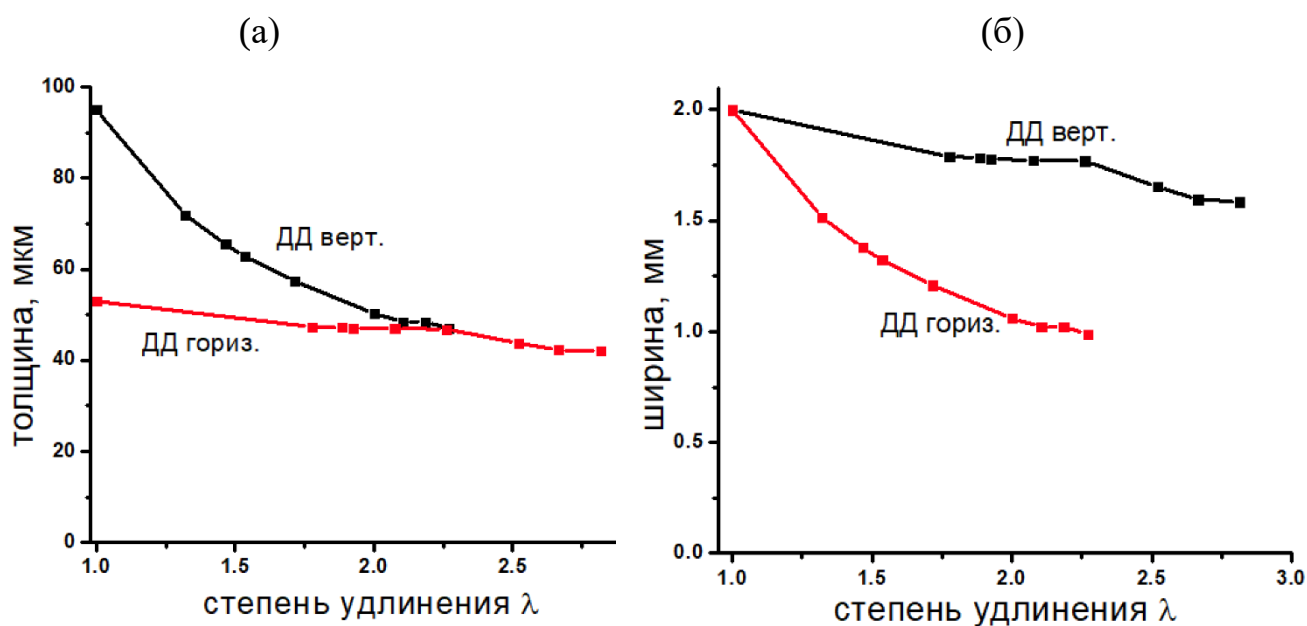
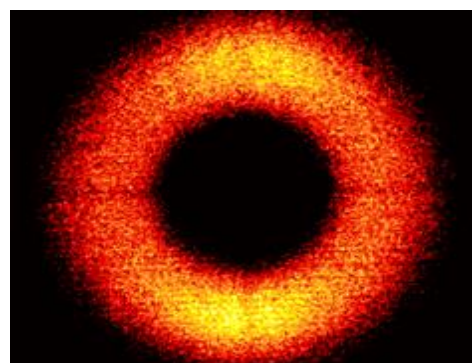
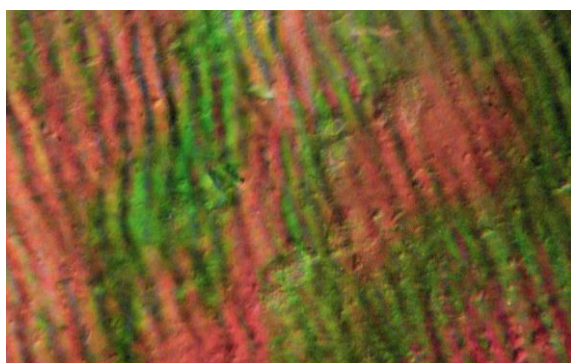


Рисунок 3.6 – Изменение толщины (а) и ширины (б) ПЭТФ, ДД в матрице из пластичного металла со  $\Lambda = 1.8$  при горизонтальном и вертикальном расположении

На рисунке 3.7 показано как меняется структура ПЭТФ при ДД в горизонтальном и вертикальном положениях при кратности деформации в матрице из пластичного металла  $\Lambda = 1.82$ . В вертикальном положении наблюдается четкая сетка сдвигов (под углом в  $21.5 \pm 2$  градусов, что соответствует деформации  $\Lambda = 1.82$  при аффинном преобразовании угла 43 градуса). Сдвиги видны только в вертикальном положении ДД, тогда как в горизонтальном положении видны лишь, так называемые муаровые полосы. Фоторентгенограммы выполнены в двух взаимно перпендикулярных положениях регистрируют приблизительно одинаковую степень ориентации.

#### Горизонтальное положение ДД



#### Вертикальное положение ДД

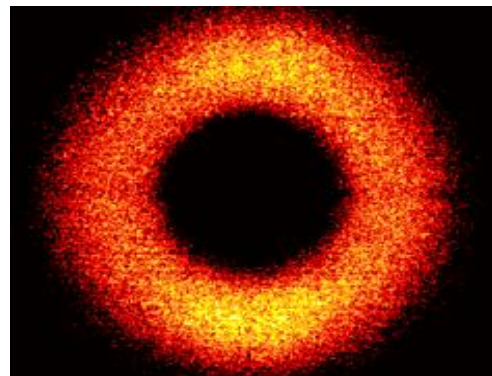
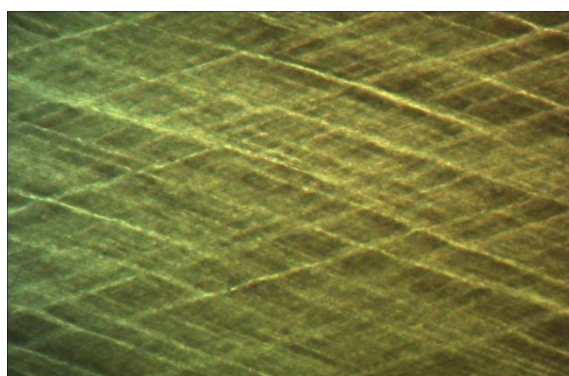


Рисунок 3.7 – Микрофотографии и фоторентгенограммы ДД в матрице из пластичного металла ПЭТФ с кратностью деформирования

$\Lambda = 1.82$ , при горизонтальном и вертикальном положениях

Следующим этапом было исследовать влияние ДД в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров с другой структурой. Для этого были выбраны аморфный ПК и мелкосферолитный ПП. На рисунке 3.8 и рисунке 3.9 изображены деформационные кривые ДД в матрице из пластичного металла ПП и ПК с разными степенями вытяжки. При ДД наблюдается деформационное упрочнение ПП при повышении степени вытяжки в матрице из пластичного металла, как и для ПЭТФ (рисунок 3.8). При невысоких степенях ДД наблюдается небольшое деформационное размягчение.

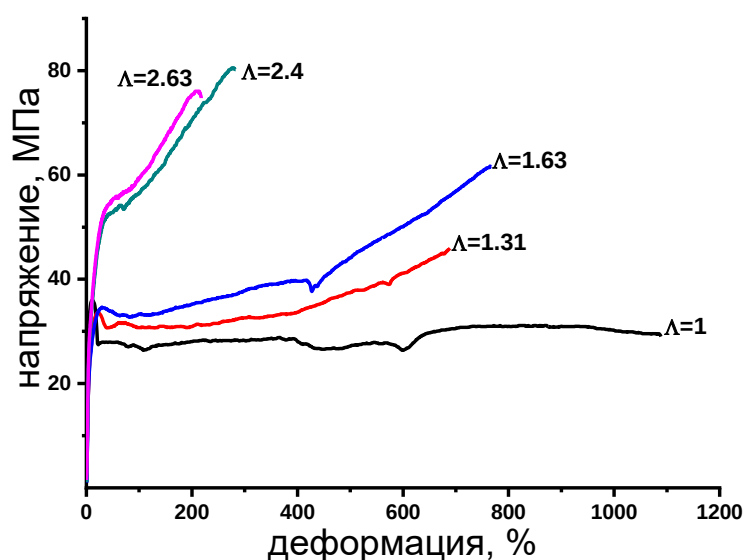


Рисунок 3.8 – Деформационные кривые изотропного и ДД в матрице из пластичного металла ПП (горизонтальное положение)

На рисунке 3.9 показаны аналогичные деформационные кривые ПК. Отметим, что при деформации в матрице из пластичного металла ПК (рисунок 3.9) наблюдается незначительный рост инженерной прочности, не соответствующий обычному росту прочности при таком увеличении степени ДД. Например, в ПЭВП, ПЭНП [126] и ПЭТФ [127] инженерная прочность пропорциональна степени предварительной вытяжки:

$$\sigma = \sigma_0 \Lambda \quad (3.5),$$

где  $\sigma_0$  – прочность неориентированного полимера.

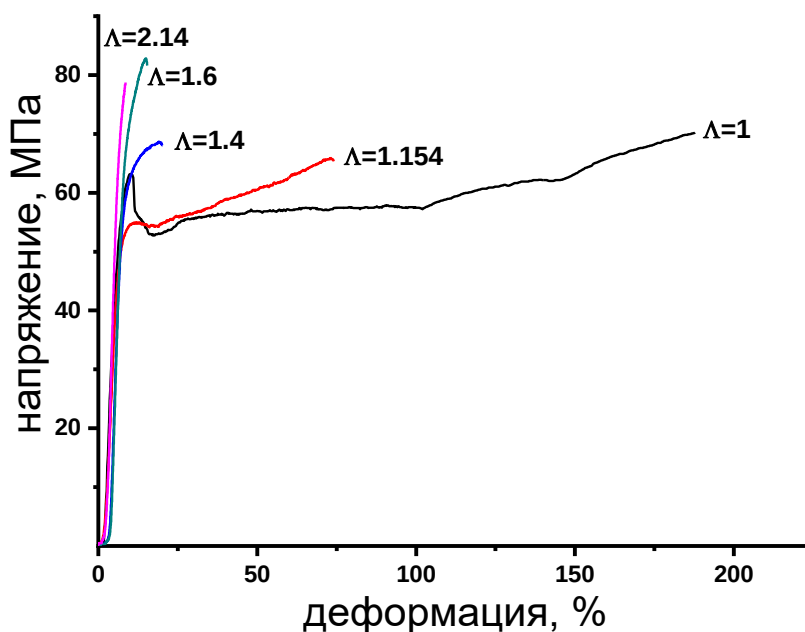
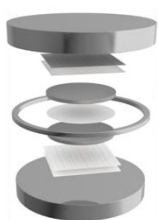


Рисунок 3.9 – Деформационные кривые изотропного и ДД в матрице из пластичного металла ПК (горизонтальное положение)

### 3.1.3. Влияние ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров



В этом разделе показано влияние третьего метода деформации в матрице из пластичного металла – ТДС (рисунок 2.15). На рисунке 3.10 представлены деформационные кривые ПП, предварительно деформированного при различных степенях ТДС. Изотропный ПП имеет выраженный предел текучести, который по мере увеличения степени ТДС в матрице из пластичного металла постепенно сглаживается [128]. При достижении кратности  $\Lambda=1.7$ , деформация становится макрооднородной, и шейка исчезает.

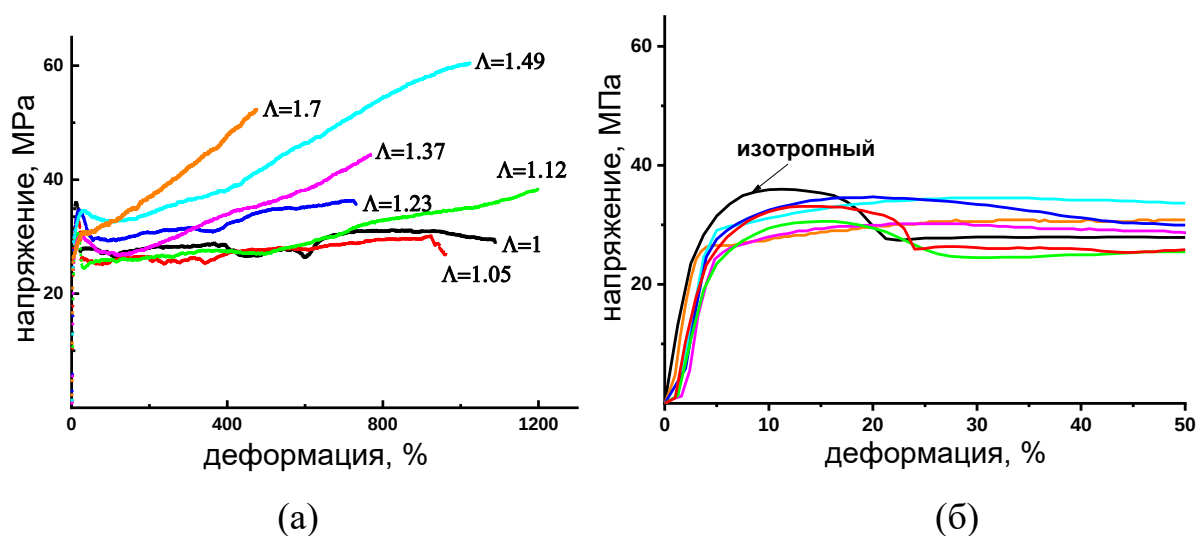


Рисунок 3.10 – Деформационные кривые изотропного и ТДС в матрице из пластичного металла ПП (а); увеличенная область начала деформационных кривых (б)

На рисунке 3.11 представлена зависимость истинного напряжения от суммарной вытяжки (произведение степени деформации в металлической матрице на степень вытяжки при испытании). ТДС изменяет вид начального участка деформационной кривой. При небольшой степени деформации в матрице из пластичного металла образцы имеют широкий зуб текучести, но с повышением степени ТДС до  $\Lambda=1.37$ , 1.49 и 1.7 на кривых появляется излом, который связан с началом пластического течения полимера.

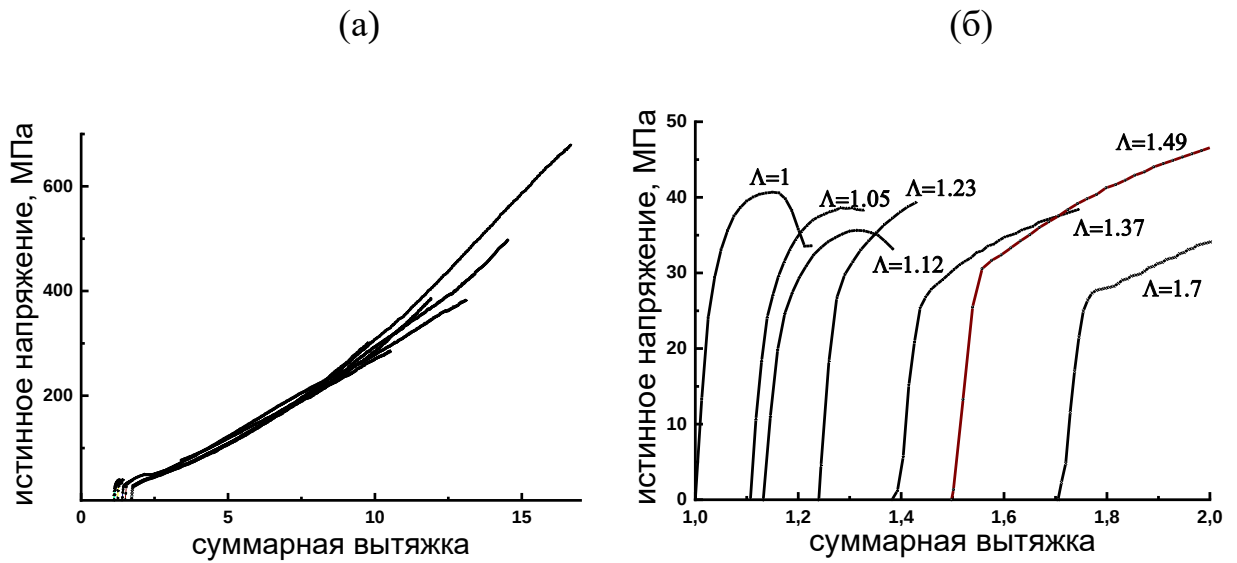


Рисунок 3.11 – Зависимость истинного напряжения от суммарной вытяжки для ПП (а); увеличенная область начала деформационных кривых (б)

На рисунке 3.12 представлена зависимость истинного предела текучести ПП от степени ТДС в металлической матрице. Заметно, что деформация в матрице из пластичного металла приводит к снижению предела текучести приблизительно на 30%.

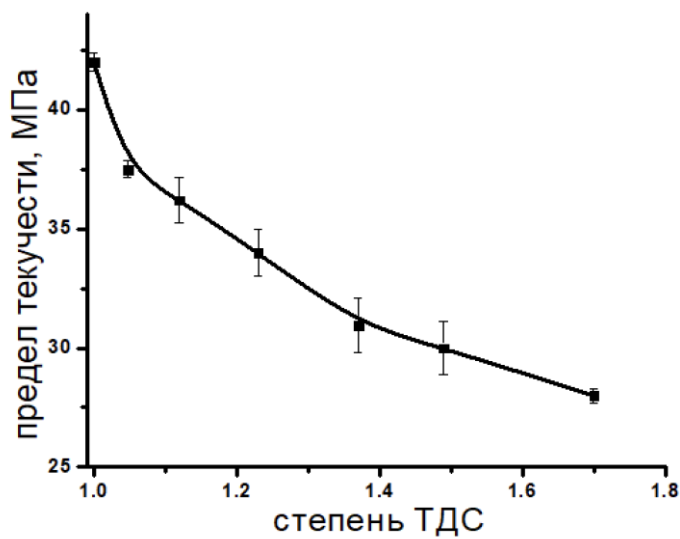


Рисунок 3.12 – Зависимость истинного предела текучести ПП от степени ТДС

При ТДС наблюдается деформационное размягчение ПП. Его можно объяснить тем, что деформация в матрице из пластичного металла происходит трехмерно, формируя соответствующие полосы скольжения. Эти полосы служат каналами деформации при последующем механическом испытании, образец ориентируется по уже сформированным в металлической матрице полосам скольжения.

Следующим этапом было исследовать влияние ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства полимеров с другой структурой. На рисунке 3.13 и рисунке 3.14 изображены деформационные кривые ТДС в матрице из пластичного металла ПК и ПЭТФ с разными степенями вытяжки. При ТДС наблюдается деформационное размягчение ПК и ПЭТФ, как и для ПП. Отметим, что ПК при ТДС ведёт себя аномально и в нём не наблюдается рост инженерной прочности при увеличении степени деформации в матрице из пластичного металла.

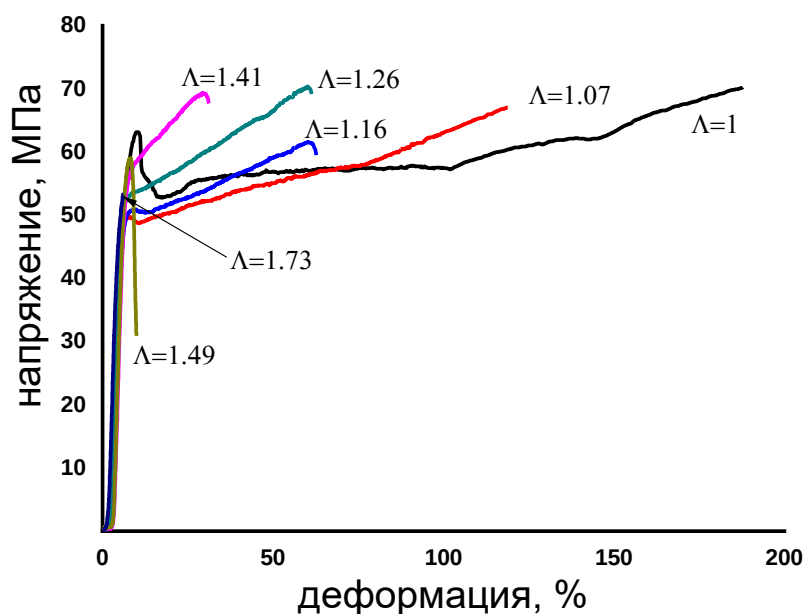


Рисунок 3.13 – Деформационные кривые изотропного и ТДС в матрице из пластичного металла ПК

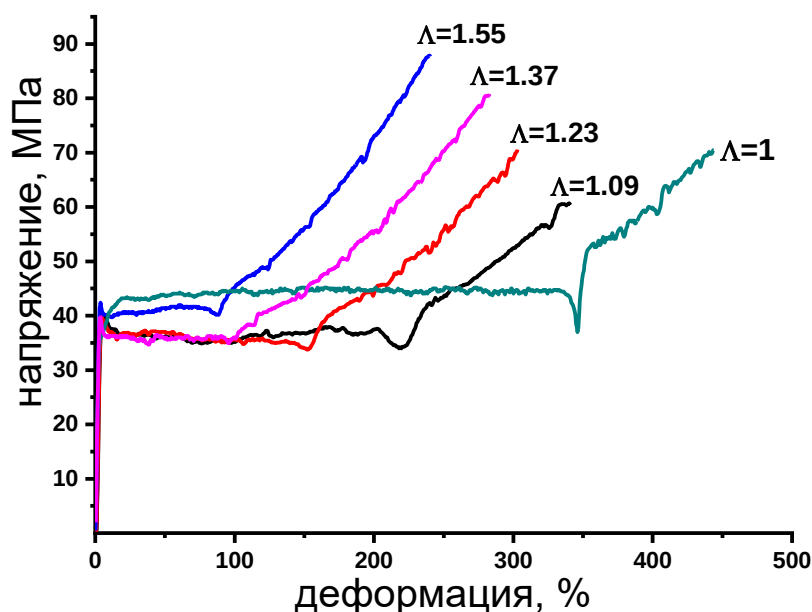


Рисунок 3.14 – Деформационные кривые изотропного и ТДС в матрице из пластичного металла ПЭТФ

Из вышеизложенного материала, можно сделать вывод, что ТДС вызывает размягчение аморфного ПК, аморфного, но способного кристаллизироваться ПЭТФ и кристаллического ПП. Заметим, что деформационное размягчение ПП при ТДС необычно, так как оно вообще нехарактерно для кристаллических полимеров. Таким образом ТДС вызывает деформационное размягчение полимеров независимо от их структуры. Аномально в этом отношении ведет себя Бионол при ТДС, здесь не наблюдается деформационного размягчения.

На рисунке 3.15 изображены деформационные кривые Бионولا. Как и для других полимеров, для Бионولا отмечается изменение начального участка деформационной кривой при ТДС [129]. При растяжении изотропного образца Бионولا наблюдается переход материала в шейку по автоколебательному механизму. Деформация неустойчива, происходит путем чередования скачков и остановок фронта шейки (рисунок 3.15). По мере распространения шейки

вдоль образца, при очередном скачке происходит разрушение пленки. При степени деформации  $\Lambda=1.4$  и  $2.07$  образец деформируется однородно по всей длине, не образуя шейки. В результате влияние ТДС в матрице из пластичного металла подавила две неустойчивости деформирования: 1) подавлено образование шейки и 2) подавлено возникновение автоколебаний при её развитии. Но при этом не произошло деформационного размягчения, как для ТДС ПП, ПЭТФ и ПК. Причина этого необычного поведения связана, вероятно, с особыми, уникальными механическими свойствами Биопола. В первую очередь аномально высокого времени релаксации [130].

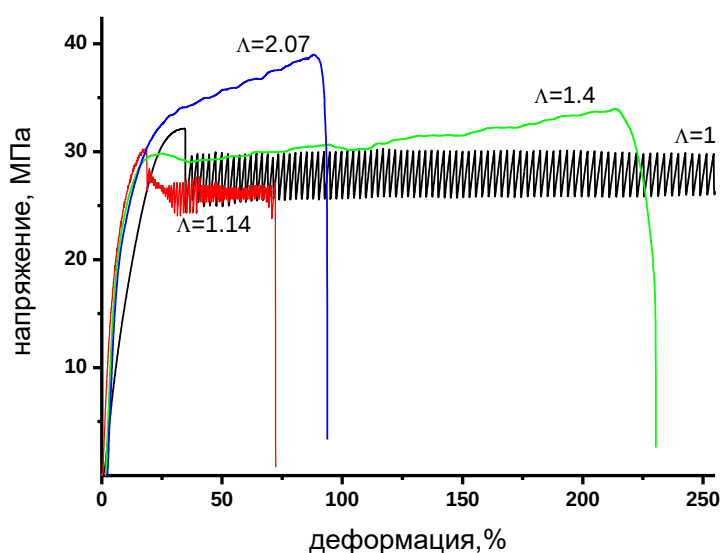


Рисунок 3.15 – Диаграммы деформирования изотропного и ТДС в матрице из пластичного металла Биопола

К сожалению, возможность исследовать влияние ДД и ТДР на Биополе была утеряна, так как данный полимер исчез с рынка, а имеющийся в наличии со временем деструктировал.

### 3.1.4 Морфологические наблюдения

Проводились электронномикроскопические исследования (СЭМ) образцов изотропного и деформированного материала. Исследовали скол образца, полученный при температуре жидкого азота, поверхность которого напыляли золотом. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе.

Поверхности сколов изотропных ПЭТВ и ПП не обнаруживают каких-либо структурных образований. В случае аморфного стеклообразного ПЭТФ (рисунок 3.16 а) это вполне ожидаемо. На поверхности сколов изотропного ПП, построенного из сферолитов диаметром 2мкм, (рисунок 3.16 б) они не наблюдаются, хотя оптические микроскопические исследования фиксируют их наличие.

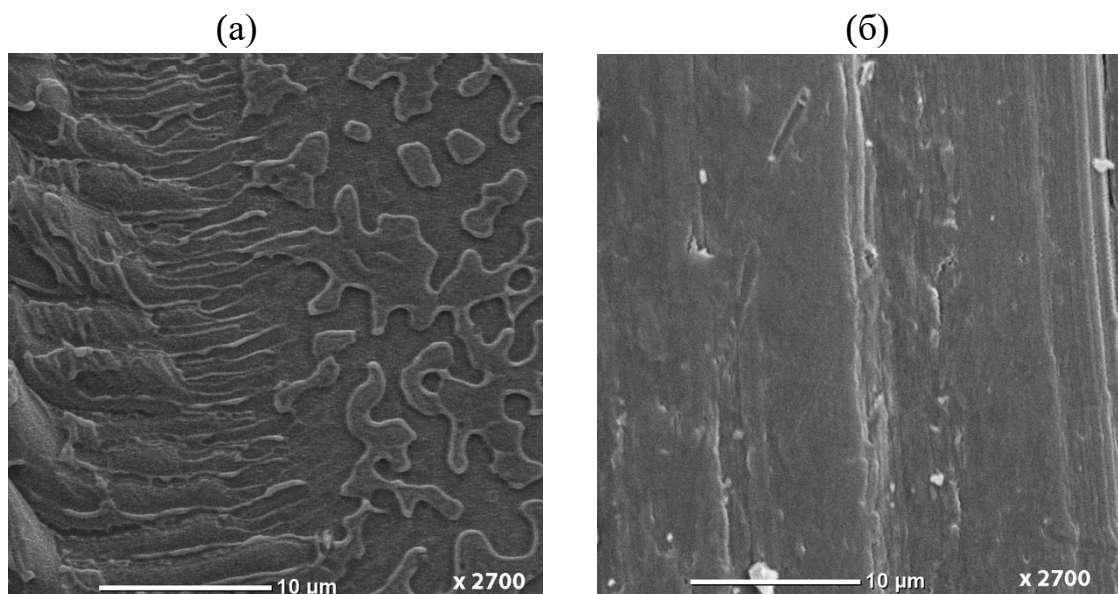


Рисунок 3.16 – СЭМ сколов изотропных ПЭТФ (а) и ПП (б)



При ТДР в матрице из пластичного металла ПЭТФ (рисунок 3.17 а) деформационные сдвиги хорошо проявляются. При ТДР ПП они выражены слабее (рисунок 3.17 б). Степень ТДР в обоих случаях  $\Lambda \sim 1.7$ .

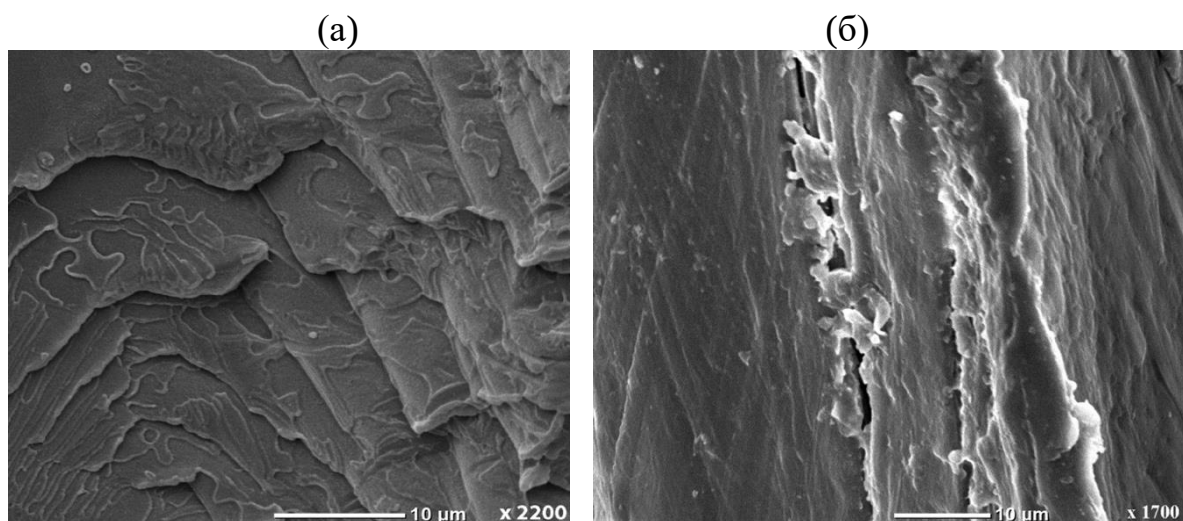
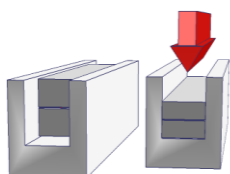


Рисунок 3.17 – СЭМ сколов ТДР в матрице из пластичного металла ПЭТФ (а) и ПП (б), степень деформации  $\Lambda \sim 1.7$



При ДД в матрице из пластичного металла ПЭТФ (рисунок 3.18 а) наблюдаются сдвиги под углом приблизительно 45 град. Отмечается плоскостное расслоение, что вызвано вероятно двухмерностью деформации. При ДД ПП (рисунок 3.18 б) расслоение выражено значительно сильнее и сдвиги заметны лишь по краям образовавшихся лепестков. Степень ДД в обоих случаях  $\Lambda \sim 1.7$ .

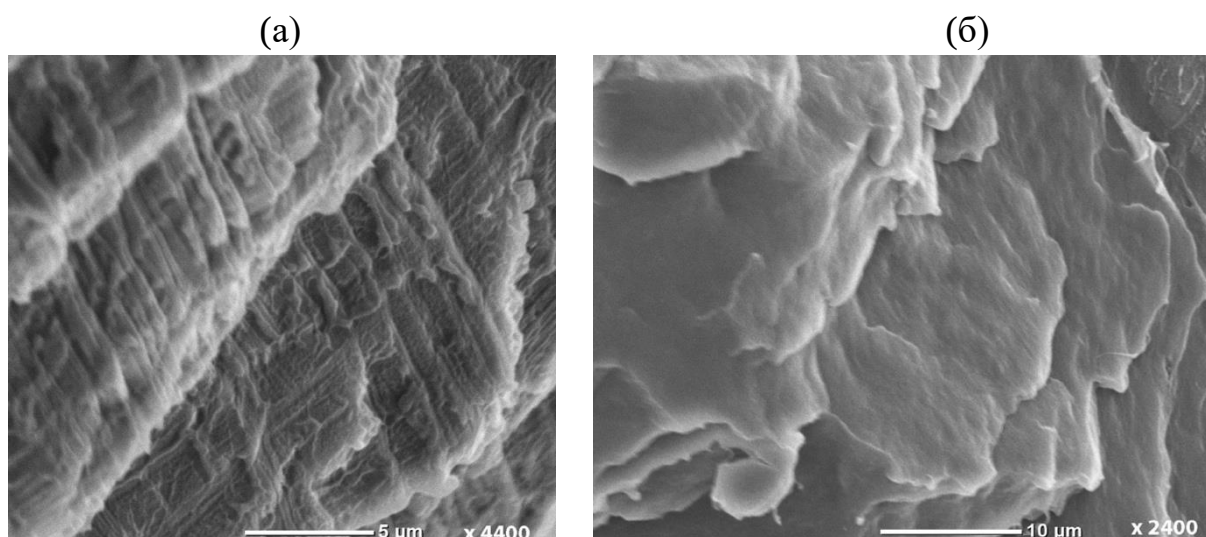
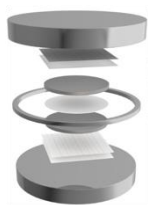


Рисунок 3.18 – СЭМ сколов ДД в матрице из пластичного металла ПЭТФ (а) и ПП (б), степень деформации  $\Lambda \sim 1.7$



ТДС в матрице из пластичного металла ПЭТФ приводит к расслоению материала в направлении далеко от 45 градусов (рисунок 3.19). В отличие от рассмотренных выше случаев происходит разделение элементов значительно более мелкие, на рисунке 3.19 (б) можно различить элементы толщиной 0,2 мкм (200 нм) и менее. Степень деформации  $\Lambda \sim 1.7$ .

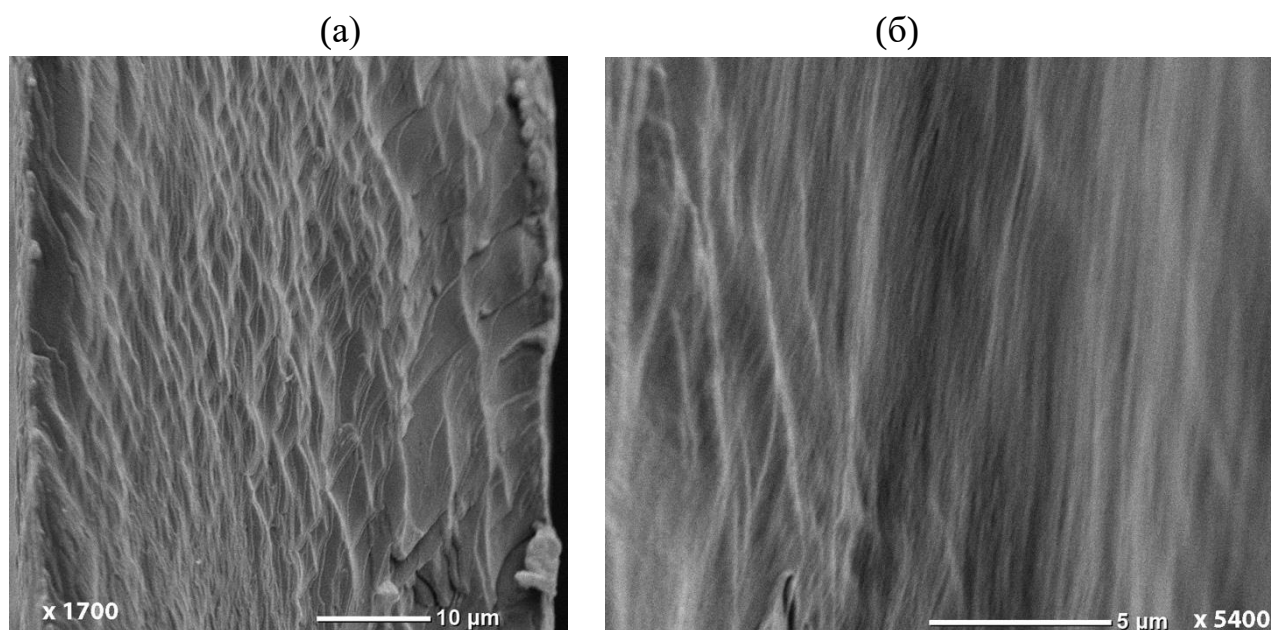


Рисунок 3.19 – СЭМ сколов ТДС в матрице из пластичного металла ПЭТФ. Степень деформации  $\Lambda \sim 1.7$ .

Подобная картина наблюдается и при ТДС в матрице из пластичного металла ПП (рисунок 3.20).

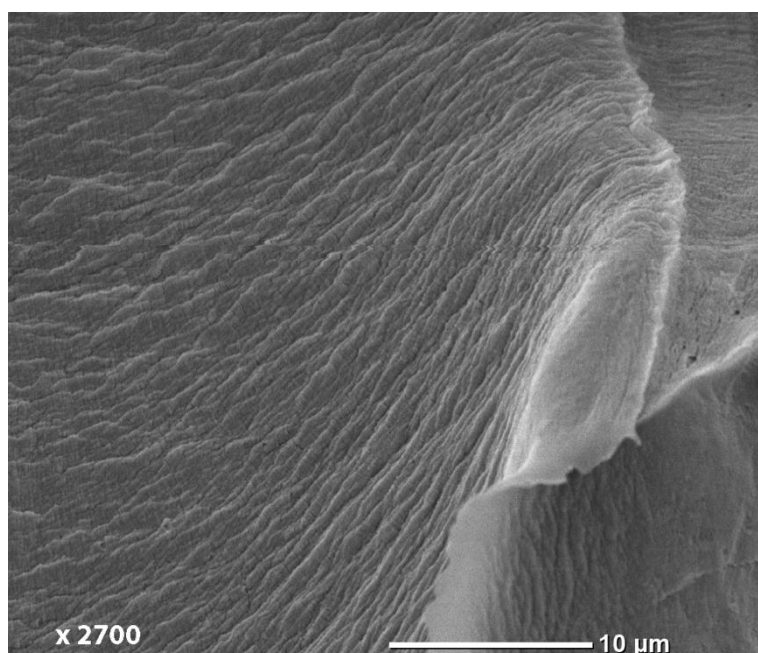


Рисунок 3.20 – СЭМ сколов ТДС в матрице из пластичного металла  
ПП. Степень деформации  $\Lambda \sim 1.7$

На основании РЭМ наблюдений можно заключить, что морфология деформированного материала зависит главным образом от деформационной моды и, в меньшей степени, от природы полимерного объекта. При ТДР и ДД наблюдаются полосы (плоскости) сдвига в соответствии с ожиданиями, основанными на известных представлениях о напряженном состоянии тела в этих случаях. Некоторые различия в случаях ПЭТФ и ПП связаны, вероятно, с различием надмолекулярной структуры: сдвиги в полимерном стекле, однородном на надмолекулярном уровне развиваются строго по направлению максимальных касательных напряжений, а в неоднородном сферолитном материале в некоторой степени зависят от этой неоднородности.

В случае ТДС наблюдается расслоение материала на тонкие, нанометрового уровня элементы. Это необычное явление требует отдельного изучения и не является предметом исследования в настоящей работе.

### Заключения к главе 3.1.

Завершая главу 3.1. можно сделать наблюдение, что при трёхмерной деформации при сжатии (ТДС), индивидуальных полимеров с разной структурой, происходит сильное деформационное размягчение, в отличие от ДД и ТДР, при которых деформационное размягчение слабее. В случае ТДС значительное размягчение наблюдается даже в аморфно-кристаллическом ПП, хотя раньше считалось, что размягчение наблюдается лишь в аморфных полимерах. Исключение составляет ПБС в силу своих особенных свойств.

В литературе обсуждались два механизма деформационного упрочнения полимеров. Согласно первому, возрастание напряжения текучести обусловлено сеткой зацеплений и связано с появлением дополнительного напряжения, необходимого для растяжения этой сетки [131]:

$$\Sigma = nkT(\Lambda^2 - 1/\Lambda) \quad (3.6)$$

Здесь  $n$  – концентрация цепей в сетке.

Это объяснение деформационного упрочнения соответствует термину «вынужденная высокоэластичность», введённому Каргиным. Особенностью этого объяснения упрочнения является то, что экспериментальные данные часто спрямляются в координатах теории высокоэластичности  $\Sigma - (\Lambda^2 - 1/\Lambda)$  [131, 132]. Недостатком её является неясность, почему в стеклообразном полимере напряжение может описываться формулой теории высокоэластичности.

Оценим концентрацию  $n$  цепей в сетке, при которой будет достигаться упрочнение, наблюдаемое на рисунке 3.8 на примере ПЭТФ. При возрастании  $\Lambda$  от 3 до 5 истинное напряжение  $\Sigma$  увеличивается примерно на 220 МПа. Оценивая концентрацию цепей  $n$  по формуле (3.6), для такого увеличения  $\Sigma$  при комнатной температуре  $T$  концентрация цепей  $n$  должна быть равна  $3,3 \cdot 10^{27}$ . Молекулярная масса  $MM$  звена терефталата с химической формулой  $C_{10}O_4H_{10}$  равна 194. Масса единицы объёма (плотность) полимера равна  $\rho = N \cdot MM \cdot m$ , где  $N$  – количество мономерных звеньев в единице объёма

полимера и  $m = 1.66 \cdot 10^{-27}$  кг – атомная единица массы. Исходя из плотности ПЭТФ  $\rho$ , равной  $1330 \text{ кг/м}^3$ , количество мономерных звеньев  $N$  оценивается как  $4.1 \cdot 10^{27}$ . Это число очень близко к требуемой концентрации цепей  $n$  в сетке. Таким образом, для достижения наблюдаемого упрочнения цепь в сетке должна состоять примерно из одного звена терефталата. Это противоречит здравому смыслу. Иными словами, сетка зацеплений не может обеспечить наблюдаемое сильное деформационное упрочнение.

Модуль упругости в теории высокоэластичности описывается формулой  $E = 3nkT$ . Эта теория не предполагает роста модуля упругости в процессе растяжения.

Второе объяснение упрочнения состоит в ориентации полимерных макромолекул [133]. В отсутствие ориентации предел текучести и модуль упругости полимера лимитируются слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В процессе деформации в испытательной машине или в матрице из пластичного металла происходит постепенный переход, при котором начинают работать сильные ковалентные связи в ориентированных молекулах. Данная работа подтверждает, что за деформационное упрочнение ответственна именно ориентация. В частности, деформация в матрице из пластичного металла приводит к изменению ориентации полос сдвига (рисунок 3.9). Сдвиговые напряжения при растяжении описываются формулой:

$$\tau = \frac{\Sigma \sin 2\theta}{2} \quad (3.7),$$

где  $\theta = 21.5^\circ$  – угол между полосами сдвига на рисунке 3.9. Уменьшение этого угла при неизменном сдвиговом напряжении текучести  $\tau$  требует роста растягивающего напряжения  $\Sigma$ . Вторым аргументом в пользу этого механизма упрочнения является увеличение модуля упругости после деформации в металлической матрице (рисунок 3.21). Модуль упругости описывается линейной функцией:

$$E = E_0 + E_1(\Lambda - 1) \quad (3.8),$$

где  $E_0 = 1.35$  ГПа и  $E_1 = 1.4$  ГПа. В теории высокоэластичности модуль постоянен.

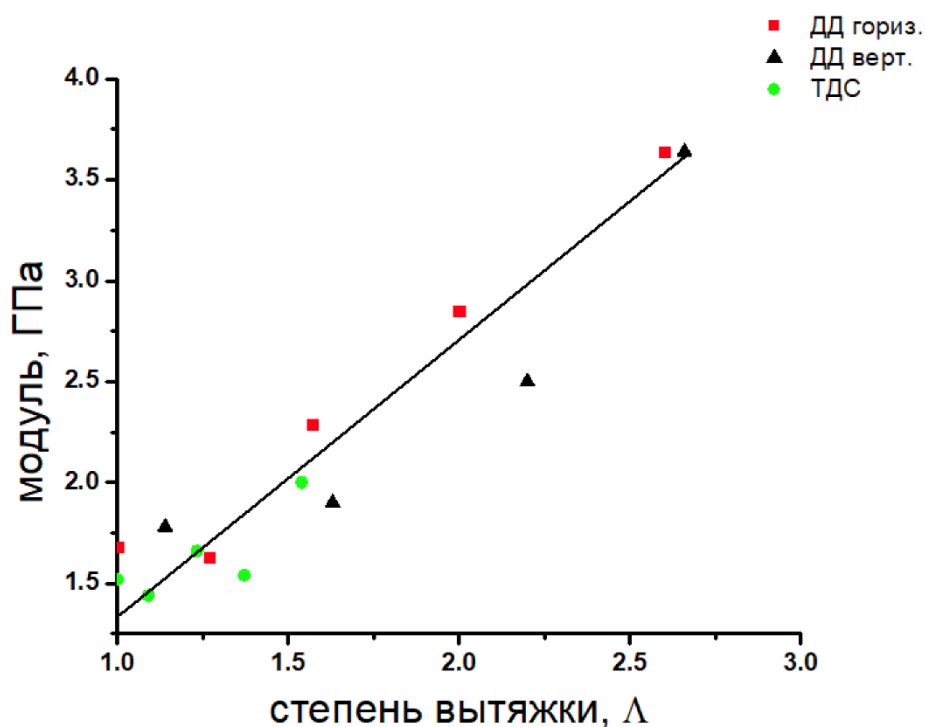


Рисунок 3.21 – Зависимость модуля упругости от степени вытяжки  $\Lambda$  при ДД в горизонтальном и вертикальном положениях и ТДС ПЭТФ

Отметим также, что предварительная деформация полимера в матрице из пластичного металла изменяет вид диаграмм деформирования. При нагружении изотропного ПЭТФ наблюдается максимум нагрузки при деформации 7-10%, как показано на рисунке 3.22. При деформации в матрице из пластиночного металла ПЭТФ, деформация в пределе текучести снижается. Это снижение особенно значительно в случае ТДС. Длительную нелинейную часть диаграммы связывают с так называемой анэластической деформацией, которая обратима, но при нагрузке-разгрузке проявляется в виде гистерезиса. Связывают этот вид деформации с незаконченными микросдвигами [134]. Деформирование плёнки в матрице из пластичного металла серьезно снижает эту деформацию, и течение начинается при более низкой деформации.

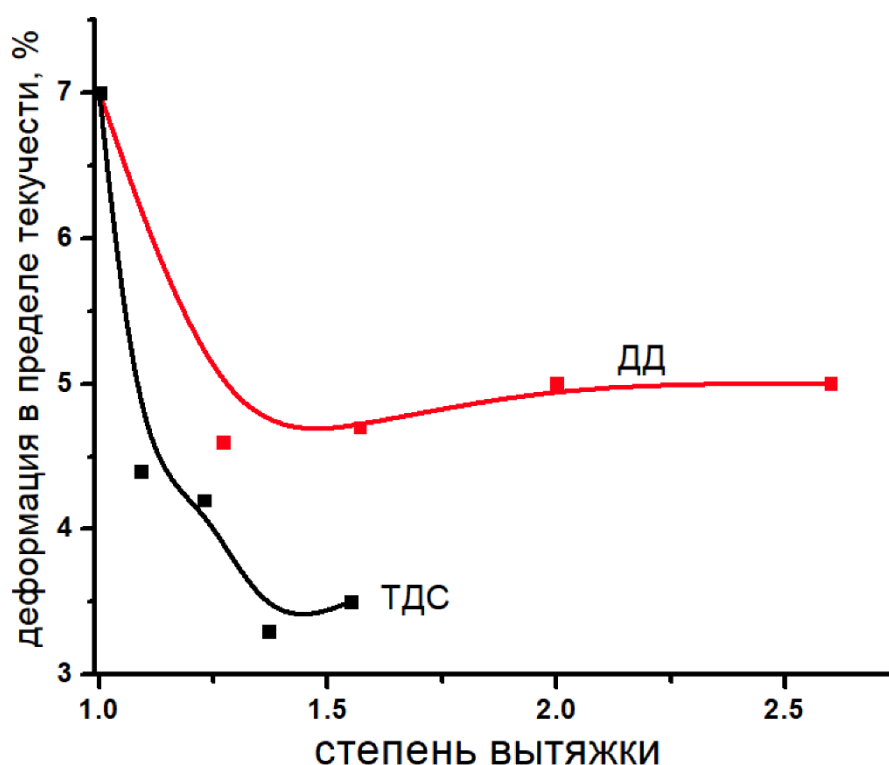


Рисунок 3.22 – Зависимость деформации в пределе текучести от степени ТДС и ДД ПЭТФ

## Глава 3.2. Влияние деформационной моды

### на механические свойства композиционных материалов

Так как метод разработанный А.С. Кечекияном новый, то нами было принято решение исследовать влияние деформации в металлической матрице, не только на механические свойства индивидуальных полимеров, но и композитов на их основе.

#### 3.2.1. Влияние ТДС на механические свойства композита на основе Бианола



Для начала мы решили посмотреть, как влияет ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства композита Бионол-ZnO в зависимости от концентрации наполнителя [129]. На рисунке 3.23 (а) представлены зависимости деформации при разрушении изотропного и ТДС композита Бионол-ZnO от объемной доли наполнения, со степенью деформации  $\Lambda=1.6$ . На кривой изотропного

композита видно, что он становится хрупким при степени наполнения  $V=5$  об. %. Последующее увеличение концентрации наполнителя практически не влияет на разрушающую деформацию, что обусловлено неустойчивым пластическим деформированием полимера, из-за чего частицы, являющиеся дефектами, приводят к хрупкому разрушению полимерного материала. Деформированный в матрице из пластичного металла композит Бионол-ZnO остается пластичным до  $V=10$  об. %. Также наблюдается увеличение модуля упругости ТДС композита при наполнении 10 об. % (рисунок 3.23 б).

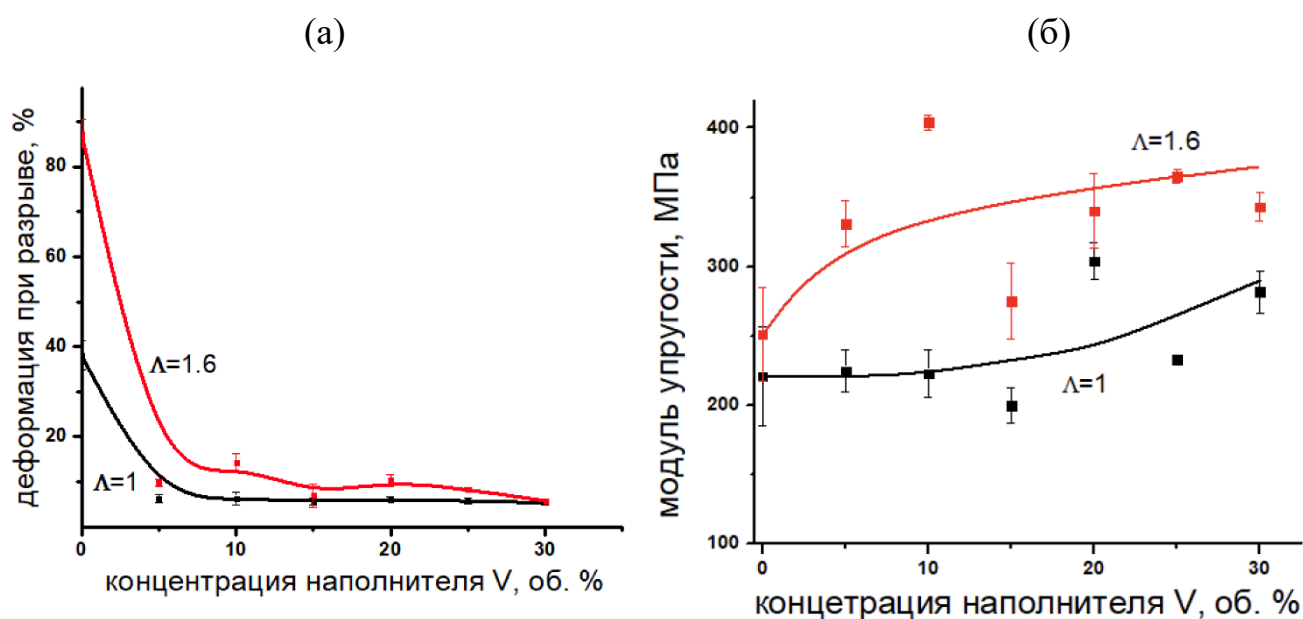


Рисунок 3.23 – Влияние объемной доли частиц на разрушающую деформацию (а) и модуль упругости (б) изотропного и ТДС композита Бионол-ZnO со степенью деформации  $\Lambda = 1.6$

Степень критического наполнения можно определить по формуле:

$$V_f^* = \left( \frac{\sigma_m - \sigma_{dm}}{1,21\sigma_m} \right)^{3/2} \quad (3.9),$$

где  $\sigma_m$  и  $\sigma_{dm}$  - прочность и нижний предел текучести ненаполненной полимерной матрицы.

Бионол не обнаруживает деформационного упрочнения, и по формуле (3.9) степень критического наполнения составляет 0 об. %, чем объясняется

хрупкое поведение изотропного композита уже при 5 об. %. Таким образом, метод ТДС в матрице из пластичного металла позволяет повысить механические свойства композита Бионол-ZnO до наполнения 10 об. %. Выше наполнения 10 об. % механические свойства композита практически не изменяются.

При наполнении частицами ZnO матрицы, весьма чувствительной к влиянию дефектов и подвергнутой ТДС в матрице из пластичного металла возможно получить пластичный композит. Для подтверждения этого вывода, Бионол наполняли частицами, разными по структуре и адгезии к полимерной матрице – FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Результаты этих испытаний приведены в таблице 3.1. Разрушающая деформация зависит от типа частиц, но при этом, при ТДС в матрице из пластичного металла ( $\Lambda = 1.6$ ) композит становится пластичным во всех случаях.

Таблица 3.1 – Деформация при разрыве Бионола наполненного микро- и наночастицами наполнителей. Степень ТДС в матрице из пластичного металла  $\Lambda = 1.6$

| Частицы                        | Размер частиц | Степень наполнения, % | Деформация при разрыве, % $\Lambda=1$ | Деформация при разрыве, % $\Lambda=1.6$ |
|--------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| Бионол                         | —             | 0                     | 160                                   | 265                                     |
| FeO                            | 10–20 нм      | 25                    | 8                                     | 125                                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 5–10 мкм      | 15                    | 7                                     | 92                                      |
| TiO <sub>2</sub>               | 100 нм        | 20                    | 4                                     | 33                                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1–10 мкм      | 15                    | 3                                     | 22                                      |
| ZnO                            | 40–100 нм     | 25                    | 7                                     | 13                                      |

Еще одним этапом работы было исследование влияния разных степеней ТДС на композит Биопола, наполненного 10 об. % частиц ZnO. Данная концентрация была выбрана как предкритическая степень наполнения для Биопола, при котором в охрупченном полимере еще сохраняется возможность очень незначительной пластической деформации. В изотропном композите, частицы инициируют хрупкое разрушение уже при деформации 7% ( $\Lambda=1$ ) (рисунок 3.24). При деформации в матрице из пластичного металла  $\Lambda=1.58$  и выше, композит становится пластичным. Здесь, как и для ненаполненного Биопола (рисунок 3.15) наблюдается деформационное упрочнение при ТДС в матрице из пластичного металла. Но стоит отметить, что данный эффект нестандартен и обусловлен изменением механизма разрушения полимерной матрицы Биопола.

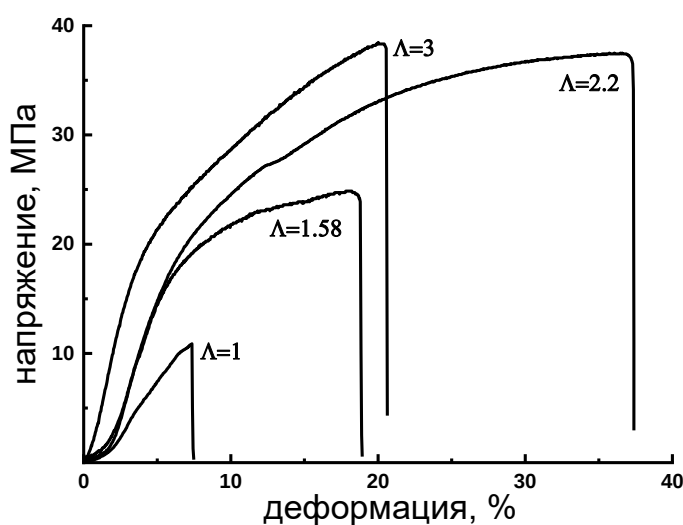


Рисунок 3.24 – Диаграмма ТДС Биопола, наполненного 10 об. % частиц ZnO

На рисунке 3.25 представлена зависимость деформации при разрыве от степени предварительной ТДС изотропного Биопола и композита на его основе. Особенностью поведения этого полимера при малых степенях удлинения является то, что он разрушается в процессе распространения

шейки. Это так называемое неустойчивое распространение шейки. Образец может разрушиться как в начале распространения, так и при больших деформациях в конце распространения. По этой причине дисперсия разрывного удлинения очень большая. Снижение деформации при разрыве наблюдается при больших значениях степени предварительной деформации. Это объясняется тем, что удлинение Биопола при растяжении постоянно и равно произведению степени удлинения каждого последующего растяжения на степень предварительной деформации [126]. Вследствие этого с повышением степени предварительной ориентации в металлической матрице, разрушающая деформация уменьшается.

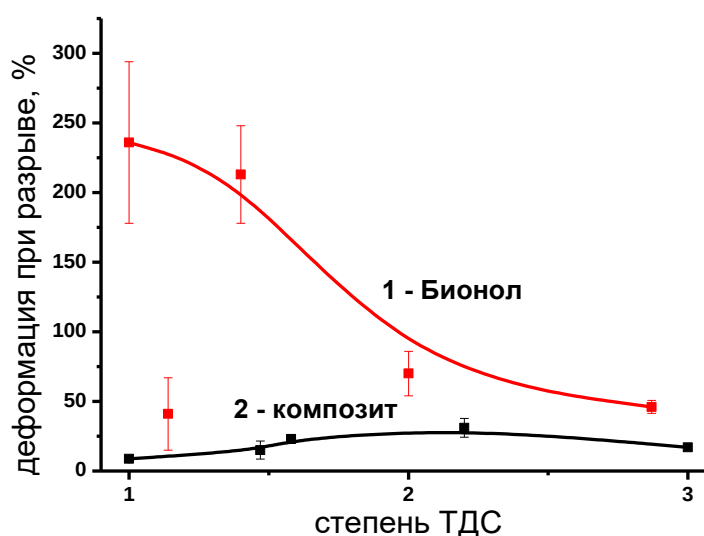


Рисунок 3.25 – Зависимость деформации при разрыве Биопола (1) и Биопол-ZnO 10 об. % (2) от степени ТДС

На кривой 2 рисунка 3.25 показана разрушающая деформация композита, изменяющаяся аналогично ненаполненному Биополю. При небольших значениях предварительной степени ТДС композит хрупко рвется, но при повышенных ( $\Lambda > 2$ ) становится пластичным, что и приводит к

возрастанию деформации при разрыве. Снижение разрушающей деформации композита обусловлено снижением деформируемости матрицы.

### **3.2.2. Влияние деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства композита на основе ПП**

В качестве полимерной матрицы использовали мелкокристаллический ПП. Здесь в качестве наполнителя был выбран один тип наполнителя -  $\text{SiO}_2$ , но с разным размером частиц.

#### **3.2.2.1. Влияние размера частиц $\text{SiO}_2$ на механические свойства изотропного композита**

Для начала было исследовано влияние размера частиц  $\text{SiO}_2$  на механические свойства изотропного композита на основе ПП. На рисунке 3.26 (а) продемонстрировано деформационное поведение композитов, содержащих 1 об. % частиц  $\text{SiO}_2$  разного размера [135]. Все изотропные кроме ПП, наполненного частицами размером  $\sim 20$  мкм обнаруживают пластическое поведение, особенно в случае частиц размером 200 нм, где разрывное удлинение достигает  $\sim 1000\%$ . Механические свойства композитов, наполненных наночастицами  $\text{SiO}_2$  размером 200 и 500 нм сходны, поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать композит, наполненный 200 нм частицами. Композит, наполненный частицами  $\sim 20$  мкм, разрушается хрупко. Снижение деформации при разрыве при увеличении размера частиц наполнителя обусловлено тем, что крупные частицы являются дефектами, которые инициируют преждевременное разрушение полимерного материала. Известно, что частицы, размер которых больше некоторого критического значения, определяющегося вязкостью разрушения полимера, вызывают рост трещин [106, 110]. В случае ПП критический размер частиц составляет  $\sim 20$  мкм [110].

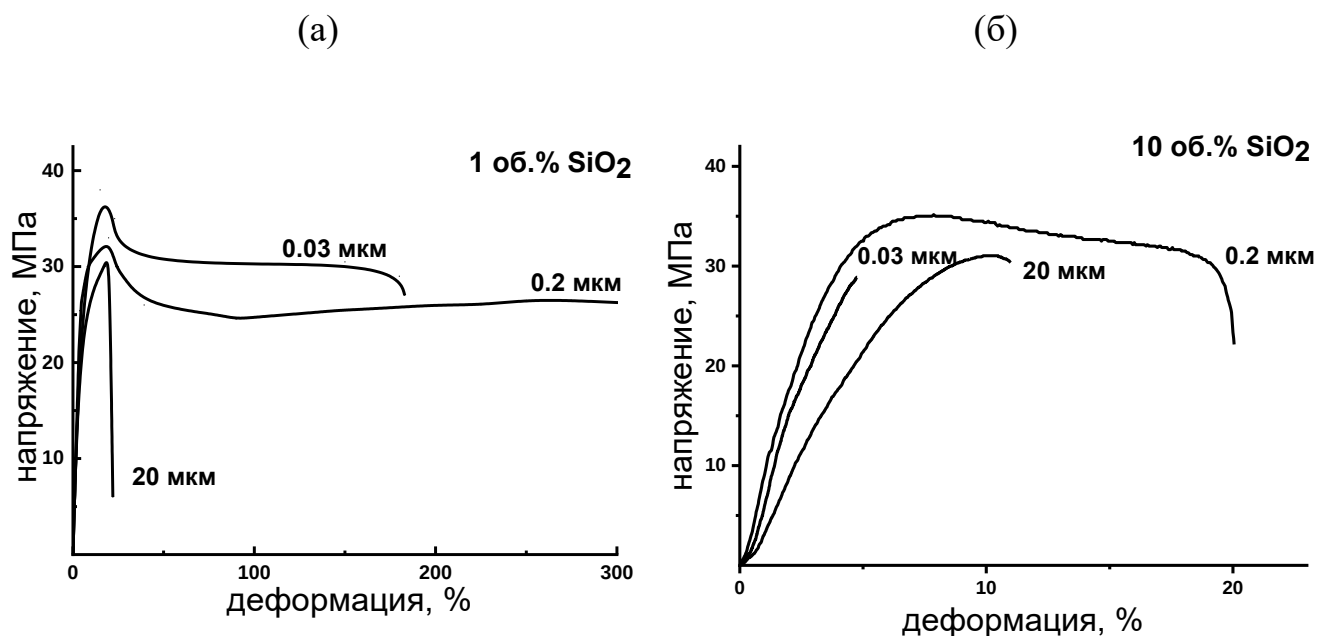


Рисунок 3.26 – Деформационные кривые композитов, содержащих 1(а) и 10 (б) об. % SiO<sub>2</sub> наполненных частицами размером ~20 мкм, ~200 нм, ~30 нм

При повышении концентрации SiO<sub>2</sub> до 10 об. % все композиты разрушаются при формировании шейки до выхода на нижний предел текучести (рисунок 3.26 б). В результате чего, деформация при разрыве падает в ~50-100 раз по сравнению с композитом, наполненным 1 об. % SiO<sub>2</sub>. Как уменьшение, так и увеличение размера частиц наполнителя в сравнении с оптимальным диаметром приводит к хрупкому разрушению при наполнении 10 об. %. Частицы размером 20 мкм являются дефектами, а мелкие частицы плохо отслаиваются от полимерной матрицы, что тоже способствует хрупкому разрушению. Критическая степень наполнения ПП, рассчитанная по формуле (3.9) составляет  $V_f^*=0.046$ , где  $\sigma_m=32$  МПа и  $\sigma_{dm}=27$  МПа. Экспериментально только композиты, наполненные наночастицами размером ~200 нм, сохраняют наибольшую деформацию при разрыве при наполнении 10 об. %. Так как цель была рассмотреть, как влияют на полимер частицы разного размера наполнителя, то дальнейшее увеличение степени наполнения не имело смысла.

В таблице 3.2 представлено влияние размера частиц  $\text{SiO}_2$  на модуль упругости изотропного композита ПП- $\text{SiO}_2$ , со степенью наполнения 1 и 10 об. %. Здесь видно, что модуль композиционного материала выше, чем у полимерной матрицы. По мере увеличения размера частиц наполнителя этот эффект снижается. В работе [136] установлено, что размер частиц в композите ПС, наполненного частицами стекла, оказывает влияние на модуль упругости. Данный эффект можно объяснить изменением морфологии полимера вблизи поверхности частиц. Частичное отслоение наполнителя до достижения предела текучести также может привести к снижению модуля упругости, что характерно для неполярных ПП и ПЭВП, обладающих слабой адгезией к неорганическим наполнителям размером  $\sim 10$  мкм [103].

Таблица 3.2 – Влияние размера частиц  $\text{SiO}_2$  на модуль изотропного композита ПП- $\text{SiO}_2$  со степенью наполнения 1 и 10 об. %

| Размер частиц $\text{SiO}_2$ , мкм                   | 0   | 0.03 | 0.2 | 20.0 |
|------------------------------------------------------|-----|------|-----|------|
| Модуль упругости, МПа<br>ПП- $\text{SiO}_2$ 1 об. %  | 550 | 790  | 950 | 780  |
| Модуль упругости, МПа<br>ПП- $\text{SiO}_2$ 10 об. % | 550 | 900  | 860 | 570  |

### 3.2.2.2. Влияние ТДС на механические свойства композита ПП- $\text{SiO}_2$ в зависимости от размера частиц



Следующей частью работы было исследование влияния ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства композита ПП- $\text{SiO}_2$  10 об. % в зависимости от размера частиц наполнителя. Данная концентрация наполнителя выбрана с целью показать влияние ТДС, где в изотропном состоянии композита пластическое поведение практически отсутствует. На рисунке 3.27 показано, что все ТДС

композиты ПП-SiO<sub>2</sub> приобретают пластичность. Напряжение предела текучести зависит от размера частиц. Так в случае микрочастиц, размером ~20 мкм, композит уже при небольших деформациях демонстрирует повышение напряжения в сравнении с ненаполненным ПП. Из этого следует, что частицы усиливают полимер, что возможно лишь в случае адгезионной связи. При этом при повышении деформации наклон деформационной кривой снижается, что свидетельствует о постепенном отслоении частиц от полимерной матрицы. При деформировании композита в матрице из пластичного металла, частицы не инициируют рост трещин.

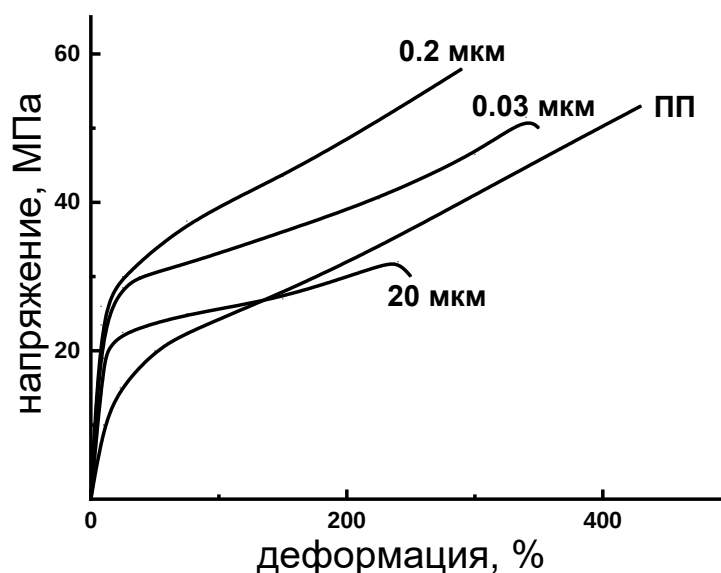


Рисунок 3.27 – Деформационные кривые ТДС композита ПП-SiO<sub>2</sub> 10 об. % с разным размером частиц. Для сравнения приведена кривая ТДС ПП.

Степень деформации в матрице из пластичного металла  $\Lambda = 1.5$

В диссертации выведен энергетический критерий (приложение 1), позволяющий определить критерий отслоения частиц:

$$R > E_m G / 4\sigma^2 \quad (3.9),$$

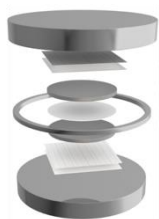
где  $E_m$  – модуль упругости полимерной матрицы,  $G$  – энергия образования одного квадратного метра новой поверхности, т.е. вязкость адгезионного

разрушения. Этот критерий похож на критерий Гриффита [133], описывающий начало роста трещины.

Исходя из формулы (3.9) частицы меньше критического значения  $R^* = E_m G / 4\sigma^2$  отслоиться не могут, тогда как крупные частицы, наоборот, отслаиваются. Вязкость разрушения композита ПП-SiO<sub>2</sub> можно оценить из вязкости разрушения стекла, которая равна 6 Дж/м<sup>2</sup> [138]. Очевидно, что для композита ПП-SiO<sub>2</sub> вязкость в разы меньше, но если считать, что она лежит в пределах от 1 до 6 Дж/м<sup>2</sup>, то критический размер частиц наполнителя оценивается как 0.14 – 0.8 мкм.

По-другому ведут себя композиты на основе наполнителя, частицы которого размером ~200 нм (рисунок 3.27). При пластическом течении наночастицы усиливают полимер, в отличие от микрочастиц. Это говорит о том, что частицы не отслаиваются вплоть до разрушения и ведут себя подобно наночастицам сажи в резине. После введения наночастиц возрастает предел текучести, что замечалось и раньше [139-142], но мы наблюдаем упрочнение даже при развитом течении композиционного материала. В случае же частиц размер которых ~30 нм, напряжение вначале деформационной кривой выше, чем в чистом полимере, но при больших деформациях наклон кривой начинает снижаться, что говорит скорее всего об агрегации частиц. Наиболее интересные механические свойства показывает композит, наполненный наночастицами ~200 нм, поэтому в дальнейшем исследуются свойства композита на основе этих частиц.

### 3.2.2.3 Влияние ТДС на механические свойства композита ПП-SiO<sub>2</sub> 1 об. %



Еще одним важным этапом работы было исследовать влияние степени ТДС на механические свойства композита ПП-SiO<sub>2</sub> 1 об. %, с размером частиц ~200 нм. На рисунке 3.28 видно, что при ТДС в матрице из пластичного металла на начальном участке деформационной кривой наблюдается деформационное размягчение.

Такое же деформационное размягчение мы наблюдали и для ненаполненного ТДС ПП (рисунок 3.10).

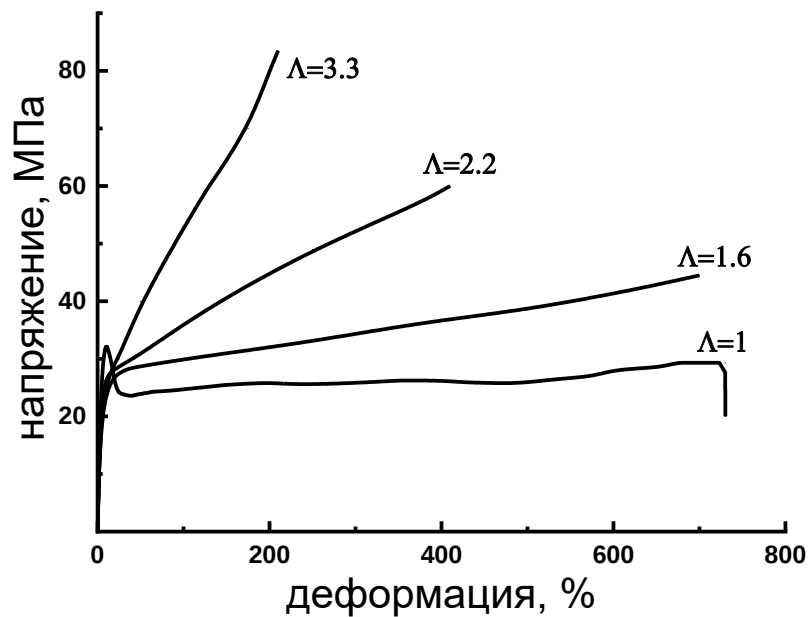


Рисунок 3.28 – Деформационные кривые изотропного и ТДС композита ПП-SiO<sub>2</sub> 1 об. %, с размером частиц ~200 нм

На деформационных кривых прослеживается снижение предела текучести ТДС композитов ( $\sigma \sim 28$  МПа), в сравнении с изотропным композитом ( $\sigma \sim 34$  МПа). Предел текучести снизился примерно на 20%, намного ниже, чем в случае ненаполненного ПП.

#### 3.2.2.4. Влияние деформационных мод на композит ПП-SiO<sub>2</sub> 1 об. %

Следующим важным этапом было исследовать влияние ДД и ТДР в матрице из пластичного металла на механическое поведение этого же композита. Заметно, что введение наполнителя приводит к увеличению разрывной прочности композита (рисунок 3.29). И здесь, как и для индивидуальных полимеров видно, что при ДД и ТДР наблюдается деформационное упрочнение.

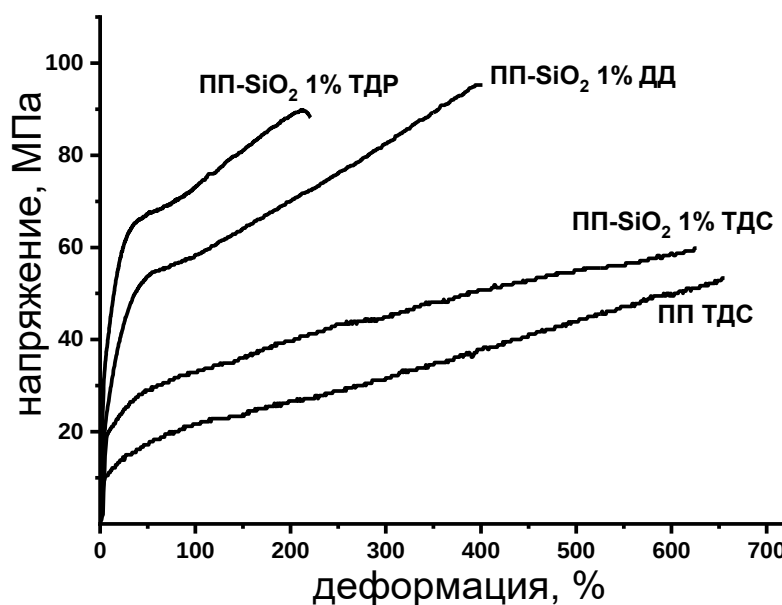


Рисунок 3.29 – Деформационные кривые ТДС ( $\Lambda=2.2$ ), ДД ( $\Lambda=2.5$ ), ТДР ( $\Lambda=2.6$ ) композита ПП-SiO<sub>2</sub> 1 об. %, с размером частиц  $\sim 200$  нм. Для сравнения приведена деформационная кривая ТДС ПП ( $\Lambda=2.2$ )

### Заключение главы 3.2.

- При ТДС наблюдается деформационное размягчение композита на основе ПП, а при ДД деформационное упрочнение. Данный результат, замеченный вначале для индивидуальных полимеров, не случаен. Исключение составляет Бионол и композиты на его основе.
- Увеличение размера частиц наполнителя приводит к их отслаиванию.
- Выведен энергетический критерий, определяющий критерий отслоения частиц. Показано, что наночастицы размером меньше критического не способны отслаиваться от матрицы.

## ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Впервые показано на основании систематических наблюдений, что деформация в матрице из пластичного металла является эффективным методом подавления хрупкого разрушения полимеров и наполненных композитов.
2. Выявлено, что при уменьшении размера частиц  $\text{SiO}_2$  наблюдается изменение адгезионного поведения частиц наполнителя. Впервые показано, что мелкие частицы по термодинамическим причинам не способны отслаиваться от полимерной матрицы. Критический размер частиц для ПП оценивается как 0.14-0.8 мкм.
3. В работе показано, что в полимерах, разрушающихся на стадии возникновения и развития шейки, деформация в матрице из пластичного металла приводит к стабилизации роста шейки и, как следствие, к устойчивому пластичному деформированию.
4. Впервые показано, что в результате ТДС полимеров различной структуры наблюдается аномально сильное деформационное размягчение, даже в аморфно-кристаллическом ПП. Исключение составляют Бионол и композиты на его основе.
5. В работе впервые установлено, что деформационное упрочнение полимера определяется в основном его ориентацией, а не дополнительным высокоэластичным напряжением сетки упругих зацеплений.

## Приложение 1

Для того чтобы объяснить влияние размера частиц на их отслоение можно применить энергетический подход [135]. Для этого рассмотрим одну шарообразную частицу радиусом  $R$ , которая адгезионно-связана с упругой матрицей. По мере того, как частица отслаивается в процессе растяжения, матрица вблизи частицы разгружается (рисунок П.1), и энергия упругой деформации уменьшается. При этом отслоение приводит также к образованию новой поверхности, что тоже требует энергии. Отслоение частиц энергетически выгодно тогда, когда уменьшается общая энергия системы. Если предположить, что частица отслаивается от полимерной матрицы на половину своей площади, как и показано на рисунке П.1, то площадь половины шара  $S = \frac{2}{3} \pi R^2$ , а энергия отслоения равна:

$$W_d = \frac{2\pi}{3} G R^2 \quad (\text{П.1}),$$

$G$  – энергия образования одного квадратного метра новой поверхности, т.е. вязкость адгезионного разрушения.

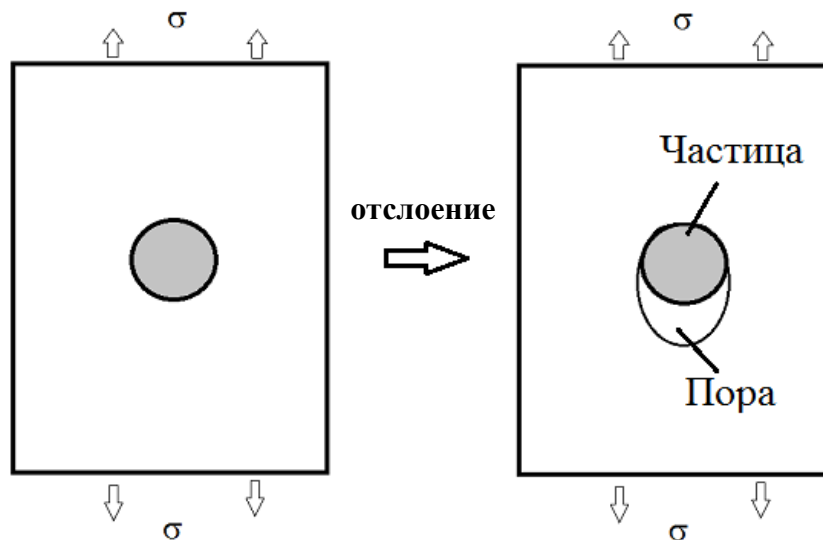


Рисунок П.1 – Отслоение адгезионно-связанной частицы от матрицы под нагрузкой и образование поры

После этого определим, как изменятся упругая энергия по мере отслоения твердой шарообразной частицы от упругой матрицы. Энергия полимерной матрицы с адгезионно-связанной частицей наполнителя обнаружена ранее в рамках теории упругости. Воспользуемся решением Кернера, который из упругой энергии рассматриваемой задачи определил модуль упругости композита, наполненного шарообразными частицами. В своем решении Кернер пренебрегал взаимодействием упругих полей частиц, что соответствует большому расстоянию между ними. Решение Кернера имеет вид [143]:

$$E_c = \frac{E_f A_k + B_k}{E_m A_k + B_k} E_m \quad (\text{П.2}),$$

где

$$A_k = \frac{\varphi}{(7-5\mu)E_m + (8-10\mu)E_f} \quad (\text{П.3}),$$

$$B_k = \frac{1-\varphi}{15(1-\mu)} \quad (\text{П.4}),$$

где  $\varphi$  – объёмная доля частиц,  $E_m$  и  $\mu$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона матрицы и  $E_f$  – модуль упругости частиц. Для  $\varphi \ll 1$  линейным разложением (П.2) в ряд получаем:

$$E_c = \frac{A_k(E_f - E_m)}{B_k} E_m \quad (\text{П.5}).$$

В этой формуле  $A_k$  пропорционально  $\varphi$ , а влиянием доли частиц на  $B_k$  в линейном приближении можно пренебречь:

$$E_c = \left[ 1 + \frac{15(1-\mu)(E_f - E_m)}{(7-5\mu)E_m + (8-10\mu)E_f} \varphi \right] E_m \quad (\text{П.6}),$$

Или:

$$E_c = (1 + \alpha \varphi) E_m \quad (\text{П.7}),$$

где  $\alpha = \frac{15(1-\mu)(E_f - E_m)}{(7-5\mu)E_m + (8-10\mu)E_f}$  – константа. После отслоения частицы модуль

упругости также описывается формулой (П.6), но в этом случае  $E_f = 0$  – модуль упругости поры. Аналогично, записываем:

$$E_c = (1 - \alpha_p \varphi) E_m : \quad (\text{П.8}),$$

где  $\alpha_p = -\frac{15(1-\mu)}{(7-5\mu)}$  – константа. Определим изменение упругой энергии при отсутствии внешней работы, т.е. при постоянной деформации. Плотность упругой энергии  $\rho = \varepsilon^2 E_c / 2$  и уменьшение упругой энергии  $\Delta U_c$  при отслоении частицы равно  $\Delta U_c = (\alpha - \alpha_p) \varphi \Omega$ , где  $\Omega$  – объем материала с частицей. Произведение  $\varphi \Omega$  – это объем частицы  $\frac{4}{3} \pi R^3$  и полное изменение энергии при отслоении частицы равно:

$$\Delta U = -\frac{2\pi R^3 (\alpha - \alpha_p) \varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3} G R^2 \quad (\text{П.9}).$$

Для ПП  $E_m = 0.55$  ГПа и  $\mu = 0.36$  [144], а для кварца  $E_f = 70$  ГПа [145]. На рисунке П.2 представлена зависимость параметров  $\alpha$ ,  $-\alpha_p$  и разницы  $\alpha - \alpha_p$  от коэффициента Пуассона матрицы  $\mu$  при  $E_m = 0.55$  ГПа и  $E_f = 70$  ГПа. В интервале  $\mu = [0, 0.5]$  этот параметр очень близок к четырём. Считая  $\alpha - \alpha_p = 4$ , получаем:

$$\Delta U = -\frac{8\pi R^3 \varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3} G R^2 \quad (\text{П.10}).$$

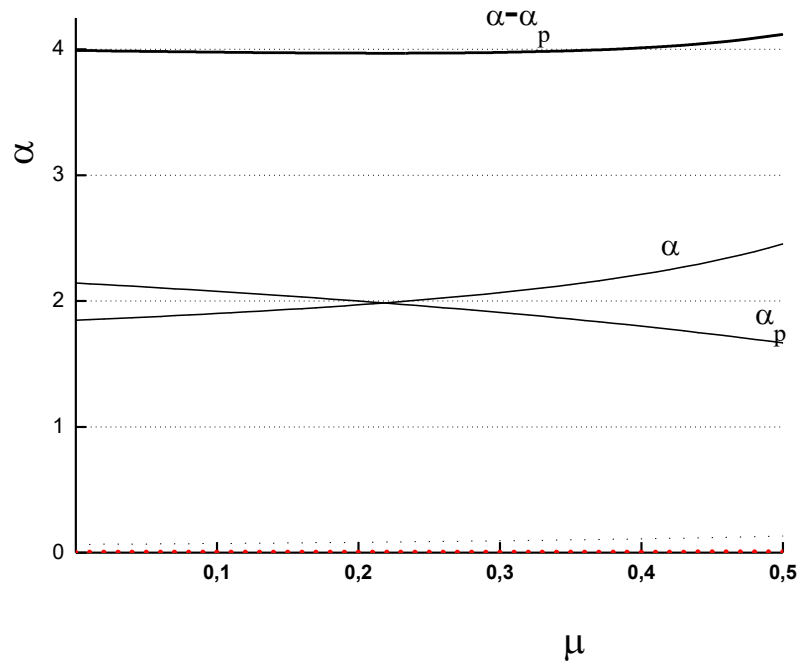


Рисунок П.2 – Зависимость параметров  $\alpha$ ,  $-\alpha_p$  и разницы  $\alpha - \alpha_p$  от коэффициента Пуассона матрицы  $\mu$

Энергетически отслоение возможно, если уменьшается общая энергия системы. Переходя от деформации к напряжению, из условия  $\Delta U < 0$  имеем:

$$\sigma > \sqrt{\frac{E_m G}{4R}} \quad (\text{П.11}).$$

Это условие сходно с критерием Гриффита [132], описывающего начало роста трещины. Критерий отслоения записывается в виде:

$$R > \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (\text{П.12}).$$

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает безграничную благодарность Кечекьяну Александру Степановичу за переданные знания и практические навыки, а также за огромное терпение и помощь при написании работы.

Автор благодарит научного руководителя Баженова Сергея Леонидовича за помощь в работе, объяснение и обсуждение некоторых теоретических вопросов, и ценные консультации по интерпретации результатов работы.

Автор благодарит Мешкова Ивана Борисовича за синтез частиц наполнителя, используемых в работе.

Автор выражает признательность всем сотрудникам лаборатории структуры полимеров за отклик и помощь в решении самых разнообразных вопросов!

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Упрочненные электропроводящие композиционные материалы на основе реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена и углеродных наноразмерных наполнителей / В. Сергеев, А. Кечекьян, Е. Голубев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 1-2. – С. 40-48.
2. Трудногорючие электропроводящие композиционные материалы на основе полиэтилена / Ю.М. Евтушенко, Г.П. Гончарук, Ю.А. Григорьев [и др.] // Перспективные материалы. – 2021. – № 5. – С. 65-75.
3. Точин В.А. Концентрационная зависимость деформационных характеристик композиций полиэтилена высокой плотности с дисперсными наполнителями / Точин В.А., Щупак Е.Н., Туманов В.В. // Механика композитных материалов. – 1984. – № 4. – С. 635-639.
4. Козлов П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров / Козлов П.В., Папков С.П. // Химия. – 1982. – С. 223.
5. Kausch H.H. Polymer fracture / Kausch H.H. // Springer-Verlag. – 1978. – С. 332.
6. Marshall I. The cold drawing of high polymers / Marshall I., Thompson A.B. // Proceedings of the Royal Society. – 1954. – V. 221. – P. 541-557.
7. Fager L.O. Neck propagation in polymers with adiabatic heat generation / Fager L.O., Bassani J.L. // Mechanics of Materials. – 1990. – V. 9. – № 3. – P. 257.
8. Barenblatt G. I. Self-Oscillating neck properties in polymers / Barenblatt G. I. // USSR Academy of Sciences, Mechanics of Solids. – 1970. – № 5. – P. 121-131.
9. Kase S. Neck propagation as a shock wave / Kase S., Chang M. // Rheologica Acta. – 1990. – V. 29. – № 1. – P. 46-59.
10. Bazhenov S. Theory of self-oscillating neck propagation in polymers. / Bazhenov S., Koval'Chuk E. // Polymer Science. Series A. – 2008. – V. 50. – № 3. – P. 328-334.

11. The ductile to quasi brittle transition of particulate-filled thermoplastic polyester / J. X. Li, M. Silverstein, A.Hiltner [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – V. 52. – № 2. – P. 255-267.
12. Deformation and Failure in Semi-Crystalline Polymer Systems / Prof. Dr. Ir. H.E.H. Meijer, Dr. Ir. L.E. Govaert, Ir. R. Schellekens [et al.] // Eindhoven: Eindhoven University of Technology. – 2002. – P. 51.
13. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики / Панин В.Е. // Физическая мезомеханика. – 1998. – Т. 1. – № 1. – С. 5-22.
14. McMahon C.J. Microplasticity / Ed. by McMahon C.J. // New York. – Wiley. – 1968. – С. 427.
15. Панин В.Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под ред. Панина В.Е. // Наука. – 1990. – С. 251.
16. Perez Jo. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers / Perez Jo. // A.A. Balkema. – 1998. – С. 303.
17. Deng D., Agron A.S. Yips // Phyl. Trans. Roy Soc. London. – 1989. – A 329. – P. 613.
18. Koteliayrski M.Y. Molecular dynamics simulation of virification and plastic deformation of a two-dimensional lennard-jones mixture / Kotelyanski M.I., Mazo M.A., Oleinik E.F., Grivtson A.G. // Physica Status Solidi. – 1991. – V. 166. – P. 25.
19. Мазо М.А., Олейник Э.Ф. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Товбика Ю.К. // Наука. – 1996. – С. 296.
20. Bowden P.B. The yield behavior of glassy polymers / Bowden P.B. // The Physics of Glassy Polimers. – 1973. – P. 279-339.
21. Коротаев А.Д. Активация и характерные типы дефектных субструктур мезоуровня пластического течения высокопрочных материалов / Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П. // Физическая мезомеханика. – 1998. – Т. 1. – № 1. – С. 23.

22. Макаров П.В. Подход физической мезомеханики к моделированию процессов деформации и разрушения / Макаров П.В. // Физическая мезомеханика. – 1998. – Т. 1. – № 1. – С. 61.
23. Lin L. Structure and plastic deformation of polyethylene / Lin L., Argon A.S. // Journal of Materials Science. – 1994. – V. 29. – № 2. – P. 294.
24. Haudin J.-M. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials / Haudin J.-M. // Les Editor de Physique. – 1982. – P. 291.
25. Марихин В.А. Надмолекулярная структура полимеров / Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Химия. – 1977. – С. 240.
26. Петерлин А. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиффери А., Уорд И. Л. // Химия. – 1983. – С. 205.
27. Peterlin A. Plastic Deformation of polymers / Peterlin A. // Marcel Dekker. – 1971. – P. 299.
28. Kármán, Th. von Strength tests under pressure from all sides / Kármán, Th. Von // Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. – 1911. – V. 55. – P. 1749-1759.
29. R. Boker The mechanics of plastic deformation in crystalline bodies / R. Boker // Dissertation. Tech. Hochschule zu Aachen. – 1914.
30. P.W. Bridgman Stidies in Large Plastic Flow and Fracture / P.W. Bridgman // McGrawHill. – 1964. – P. 362.
31. H. Li. D Pugh, A.H. Low // Journal Institute of Metals. – 1964. – V. 93. – P. 201.
32. M.S. Paterson Effect of pressure on young's modulus and the glass transition in rubbers / M.S. Paterson // Journal of Applied Physics – 1964. – V. 35. – № 1. – P. 176-179.
33. S.B. Ainbinder Effect of hydrostatic pressure on mechanical properties of plastics / S.B. Ainbinder., M.G. Lake, I.Yu. Maiors // Polimer Mechanics – 1965. – V. 1. – № 1. – P. 50-55.

34. I.M. Ward. The mechanical properties of solid polymers / I. M. Ward, P. R. Pinnock // *British Journal of Applied Physics*. – 1966. – V. – 17. – P. 1-31.
35. Г.С. Баронин Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько // *Машиностроение*. – 2002. – С. 319.
36. H.G.H. Melick Deformation and failure of polymer glasses / H.G.H. Melick // *Eindhoven: Eindhoven University of Technology*. – 2002. – P. 121.
37. Takuya M. Effect of rolling temperature on microstructure and tensile properties of polypropylene / Takuya M., Jianhui Q., Xueli W. // *Polymer engineering and science*. – 2013. – V. 53. – № 12. – P. 2573-2581.
38. Bartczak Z. Deformation of high-density polyethylene produced by rolling with side constraints. I. Orientation behavior // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 86. – № 6. – P. 1396-1404.
39. Plastic deformation mechanism of crystalline polymer materials during the rolling process / Qiu J., Murata T., [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 48. – № 5. – P. 1920-1931.
40. Samios D. Investigation of the large plastic deformation of iPP induced by plane strain compression: Stress–strain behavior and thermo-mechanical properties / Samios D., Shinichi T., Denardin Elton L.G. // *International Journal of Plasticity*. – 2006. – V. 22. – № 10. – P. 1924-1942.
41. Dupaix R.B. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG) / Dupaix R.B., Boyce M.C. // *Polymer*. – 2005 – V. 46. – № 13. – P. 4827-4838.
42. Southern J.H. The properties of polyethylene crystallized under the orientation and pressure effects of a pressure capillary viscometer / Southern J.H., Porter R.S. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1970. – V. 14. – № 9. – P. 2305-2317.
43. Pat. 5169587 US, B29C 47/82. Process for extruding large oriented polymer shapes / G.J. Courval // *Publ.* 08.12.1992.

44. Pat. Appl. 0023973A1 US, C08J 3/28. Process extruding solid state polymer using ultrasound and device therefore / Y. Han, S. Park, D. Kim [et.al.] // Publ.01.02.2007.
45. А.с. 1434667 СССР, 4В29С 47/88. Способ получения восстанавливающих форму при нагревании полимерных профильных изделия / И.Ю. Хануков, С.А. Цыганков, Г.Д. Мясников, А.В. Соломенцев // Оpubл. 08.04.1986.
46. Pat. 5096654 US, B29B 11/12. Solid phase deformation process / G. Craggs, A.K. Powell, I.M. Ward // Publ. 17.03.1992.
47. Pat. 4938913 US, B29C 67/24. Solid phase deformation process / I.M. Ward, B. Parsons, J.B. Sahari // Publ. 03.07.1990.
48. А.с. 1696310 СССР, В29С 43/22. Устройство для гидростатического прессования проволоки из спиральной заготовки из полимерного материала / Б.И. Берсенеv, В.М. Шепель, В.А. Белошенко [и др.] // – Оpubл. 07.12.1991.
49. Сегал В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. // Навука і техніка. – 1994. – С. 232.
50. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Валиев Р.З., Александров И.В. // Академкнига. – 2007. – С. 398.
51. Рааб Г.И. Особенности напряженно-деформированного состояния при равноканальном угловом прессовании с продавливанием / Рааб Г.И., Макарычев К.Н., Валиев Р.З. // Физика и технология высоких давлений. – 2005. – V. 15. – № 1. – С. 72-80.
52. Weon J.I. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite / Weon J.I., Sue H.J. // Polymer. – 2005. – V. 46. – № 17. – P.6325-6334.
53. Белошенко В.А. Модификация кристаллизующихся полимеров с использованием равноканальной многоугловой экструзии / Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. // Физика и технология высоких давлений. – 2005. – V. 15. – № 1. – С. 107-111.

54. Макушок Е.М. Самоорганизация деформационных процессов / Макушок Е.М. // Навука і техніка. – 1991. – С. 272.
55. Schazle W. Transverse extrusion of a collar on solid steel bodies / Schazle W. // Wire. – 1984. – V. 34. – № 2. – P. 71-74.
56. Pale J.A. Recent developments in tooling, machines and research in cold forming of complex parts / Pale J.A., Shivpyri R., Altan T. // Journal of Materials Processing Technology. – 1992. – V. 33. – № 1-2. – P. 1-29.
57. Balendra R. Injection forging: engineering and research / Balendra R., Qin Y. // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – V. 145. – № 2. – P. 189-206.
58. Белошенко В.А. Твердофазная экструзия полимеров / Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н // Наукова Думка. – 2008. – С. 144.
59. Бейгельзимер Я.Е. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии / Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Сынков С.Г. // Физика и технология высоких давлений. – 1999. – V. 9. – № 3. – С. 109-111.
60. Белошенко В.А. Твердофазная экструзия полиамида, осуществляемая при простом сдвиге / Белошенко В.А., Возняк А.В., Возняк Ю.В. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 51. – № 8. – С. 1473-1480.
61. Kalistratova L.F. Ordering of the amorphous phase as one of the characteristics of the supramolecular structure of an amorphous-crystalline polymer / Kalistratova L.F., Egorova V.A. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – V. 10. – № 4. – P. 933-938.
62. Forental G. A. Physicomechanical characteristics of an elastomeric composite containing silicon oxide nanoparticles with account of interface layer / G. A. Forental, S. B. Sapozhnikov, A. A. Dyakonov // Mechanical of Composite Materials. – 2015. – V. 51. – № 3. – P. 341-346.

63. Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers / Levyts'kyi V. E., Masyuk A. S., Bialopiotrowicz T. [et al] // *Materials Science*. – 2018. – V. 54. – P. 48-54.
64. Kupchishin A. I. Study on the physical and mechanical properties of composites based on polyimide and polycarbonate / A. I. Kupchishin, B. G. Taipova, A. A. Kupchishin, B. A. Kozhamkulov // *Mechanical of Composite Materials*. – 2015. – V. 51. – № 1. – P. 115-118.
65. Charde S. J. Influence of functionalized calcium carbonate nanofillers on the properties of melt-extruded polycarbonatecomposites / S. J. Charde, S. S. Sonawane, S. H. Sonawane, S. Navin // *Chemical Engineering Communications*. – 2018. – V. 205. – № 4. – P. 492-505.
66. Amirchakhmaghi S. The effect of surface treatment of alumina nanopar- ticles with a silane coupling agent on the mechanical properties of polymer nanocomposites / S. Amirchakhmaghi, A. Alavi Nia, G. Azizpour, H. Bamdadi // *Mechanical of Composite Materials*. – 2015. – V. 51. – № 3. – P. 347-358.
67. Structure and mechanical properties of a dispersedly filled transparent polycarbonate / Danilaev M. P., Bogoslov E. A. [et al] // *Mechanical of Composite Materials*. – 2019. – V. 55. – № 1. – P. 53-62.
68. Effect of functional disperse fillers on mechanical properties of fibrous polymeric composite materials / Moskalyuk O. A., Tsobkallo E. S. [et al] // *Fibre Chemistry*. – 2018. – V. 50. – № 3. – P. 209-214.
69. Structure and optic properties of the nanocomposites based on polypropylene and amorphous silica nanoparticles / Ramazanov M. A., Shirinova H. A. [et al] // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2021. – P. 1-13.
70. Theoretical and experimental investigation of the particle size distribution and magnetic properties of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites / Ramazanov M. A., Shirinova H. A. [et al] // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2019. – P. 1-13.
71. Elasto-elastic composite materials with a polymer matrix based on ultrafine iron and polyethylene / Kabirov Y.V., Sidorenko E. N. [et al] // *Letters Materials*. – 2021. – V. 11. – № 1. – P. 17-21.

72. Смирнов Ю. Н. Формование изделий из композиционных материалов / Смирнов Ю. Н., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А. [и др.] // Пластические массы. – 1985. – № 11. – С. 41-43.
73. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. / Бакнелл К.Б. // Химия. – 1981. – С. 328.
74. Гольдман А.Я. Совместимость полиэтилена низкой плотности с некоторыми каучуками / Гольдман А.Я., Поляков Ю.С., Курбатова И.В., Сибирякова Н.А. // Пластические массы. – 1972. – № 7. – С. 17-19.
75. Грауэр Е.М. Материалы на основе полиэтилена и отходов производства изделий из латекса. / Грауэр Е.М., Лебедева Е.Д., Ениколопова Н.Б. [и др.] // Пластические массы. – 1988. – № 5. – С. 23-24.
76. Bazhenov S.L. Fillers: their effect on the failure modes of plastics / Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 1998. – P. 252-259.
77. Effect of adhesion between submicron filler particles and a polymeric matrix on the structure and mechanical properties of epoxy-resin-based compositions / O. Y. Bogomolova, I. R. Biktagirova [et al] // Mechanical of Composite Materials. – 2017. – V. 53. – № 1. – P. 117-122.
78. Simonov-Emelyanov I.D. The construction of structures in dispersion-filled polymers and the properties of composite materials / Simonov-Emelyanov I.D. // International Polymer Science and Technology. – 2015. – № 9 – 10. – P. 29 – 36.
79. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite / Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D. [et al] // American Scientific Journal. – 2016. – V. 4 – № 4. – P. 60 – 65.
80. Точин В.А. Концентрационная зависимость деформационных характеристик полиэтилена высокой плотности с дисперсными наполнителями / Точин В.А., Щупак Е.Н., Туманов В.В. // Механика композит. материалов. – 1984. – № 4. – С. 635.

81. Серенко О.А. Влияние характеристик ПЭНП на деформационные свойства резинопластов / Серенко О.А., Авинкин В.С., Крючков А.Н., Будницкий Ю.М. // Пластические массы. – 2000. – № 9. – С. 12-13.
82. Серенко О.А. Деформационные свойства полиэтилена средней плотности, наполненного частицами резины / Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45. – № 5. – С. 759-766.
83. Bazhenov S. Ductility of filled polymers / Bazhenov S., Li J.X., Hilnter A., Baer E. // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – V. 52. – № 2. – P. 243-254.
84. Saujanya C. Strucyur and properties of PP/CaSO<sub>4</sub> composite. Part III: Effect of the filler grade on properties / Saujanya C., Radhakrishnan S. // Journal Materials Science. – 2000. – V. 35. – № 9. – P. 2319-2322.
85. Щупак Е.Н. Влияние характеристик полиэтилена на свойства композиции / Щупак Е.Н., Точин В.А., Телешов В.А. // Пластические массы. – 1987. – № 1. – С. 6-8.
86. Bardan B.M. High-density polyethylene filled with modified chalk / Bardan B.M., Galeski A., Kryszewski M. // Journal of Applied Polymer Science. – 1982. – V. 28. – № 10. – P. 3669 - 3681.
87. Chacko V.P. Tensile properties of CaCO<sub>3</sub> – filled polyethylenes / Chacko V.P., Farris R.J., Karasz F.E. // Journal of Applied Polymer Science. – 1983. – V. 28. – № 9. – P. 2701-2713.
88. Liang J.-Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particulate filled poly(propylene): A review / Liang J.-Z. // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – V. 83. – № 7. – P. 1547-1555.
89. Соловьев Е.М. Основные направления использования измельченного вулканизата / Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю. // Каучук и резина. – 1994. – № 4. – С. 36-46.
90. Павлов В.В. Структурные изменения пленок ПЭТФ под действием прокатки / Павлов В.В., Власов С.В., Кулезнев В.Н. [и др.] //

Высокомолекулярные соединения - Серия А. – 1986. – Т. 28. – № 8. – С. 1609-1613.

91. Баженов С.Л. Механизмы разрушения и прочность полимерных композиционных материалов / Баженов С.Л., Тополкараев В.А., Берлин А.А. // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34. – № 5. – С. 536-544.

92. Берлин А.А. Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования / Берлин А.А., Тополкараев В.А., Баженов С.Л. // Сборник научных трудов ФТИ. – 1987. – С. 240.

93. Баженов С.Л. Влияние концентрации частиц резины на механизм разрушения наполненного полиэтилена высокой плотности / Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И. [и др.] // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 4. – С. 637-647.

94. Van Melick H.G.H. Prediction of brittle-to-ductile transitions of polystyrene / Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Meijer H.E.H. // Polymer. – 2003. – V.44. – № 2. – P. 457-465.

95. Smith T.L. Volume Changes and Dewetting in Glass Bead-Polyvinyl Chloride Elastomeric Composites Under Large Deformations / Smith T.L. // Transactions of The Society of Rheology. – 1959. – V. 3 – № 1. – P. 113-136.

96. Nielsen L.E. Journal of Applied Polymer Science. – 1966. – V. 10. – P. 97.

97. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Нильсен Л.Е. // Химия. – 1978. – С. 312.

98. Гончарук Г.П. Механические свойства модифицированных резинопластов на основе полиэтилена низкой плотности и порошков резины / Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Серенко О.А., Крючков А.Н. // Каучук и резина. – 1999. – № 2. – С. 9-12.

99. Nicolais L. Stress-Strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region / Nicolais L., Narkis M. // Polymer Engineering and Science. – 1971. – V. 11. – № 3. – P. 194.

100. Серенко О.А. Прочность и предел текучести композита полиэтилен – резина / Серенко О.А., Гончарук Г.П., Авинкин В.С. [и др.] // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 8. – С. 1399-1404.
101. Баженов С.Л. Влияние концентрации наполнителя на нижний предел текучести полимерных композитов / Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Ошмян В.Г., Серенко О.А. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 545-549.
102. Гончарук Г.П. Деформация при разрыве полиэтилена низкой плотности, наполненного частицами резины / Гончарук Г.П., Серенко О.А., Никитин П.А., Баженов С.Л. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 8. – С. 1374-1379.
103. Тополкараев В.А. Влияние размера включений на структурную организацию и деформационное поведение наполненного полиэтилена высокой плотности / Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л. [и др.] // Механика композитных материалов. – 1987. – № 4. – С. 616.
104. Баженов С. Л. О разрушении композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и дисперсных частиц алюминия / Баженов С. Л., Гринев В. Г., Кудинова О.И., Новокшенова Л.А. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2010. – Т. 52. – № 5. – С. 833-840.
105. Серенко О.А. Влияние температуры на деформационное поведение композита на основе полипропилена и частиц резины / Серенко О.А, Гончарук Г.П., Ракитянский А.Л. [и др.] // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2007. – Т 49. – № 1. – С. 71-77.
106. Серенко О.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно-наполненном композите / Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 46-72.
107. Насруллаев И.Н. Влияние размера частиц наполнителя на характер разрушения полимерного композита / Насруллаев И.Н., Серенко О.А.,

- Баженов С.Л. // 3 Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004». – Москва. – 2004. – Т. 2. – С. 302.
108. Серенко О.А. Влияние температуры на механизм разрушения композита полиэтилен – резина / Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н. [и др.] // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2003. – Т. 45. – № 11. – С. 1900-1908.
109. Серенко О.А. Деформативность дисперсно-наполненных композитов при хрупком разрушении / Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 387. – № 3. – С. 329-332.
110. Баженов С.Л. Критерий появления ромбовидных пор в дисперсно-наполненных полимерах / Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин А.А. // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 393. – № 3. – С. 336-339.
111. Серенко О.А. Свойства композитов с дисперсным эластичным наполнителем / Серенко О.А., Будницкий Ю.М., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Пластические массы. – 2003. – № 1. – С. 18-21.
112. Леонов М.Я. Элементы теории хрупкого разрушения / Леонов М.Я. // Прикладная механика и техническая физика. – 1961. – № 3. – С. 85.
113. Stearic Acid as Interface Modifier and Lubricant Agent of the System: Polypropylene/Calcium Carbonate Nanoparticles / Hernandez Y., Lozano T. [et al] // Polymer Engineering and Science. – 2019. – V. 51. – № 3. – P. 373.
114. San B. Optimization of carbon black polymer composite microstructure for rupture resistance / San B., Waisman H. // Journal of Applied Mechanics. – 2016. – V. 84. – № 2. – P. 021005.
115. Sandeep N. Tripathi Polyolefin/graphene nanocomposites: a review / Sandeep N. Tripathi, G. S. Srinivasa Rao, Ajit B. Mathur, Rakshvir Jasra // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – № 38. – P. 23615.
116. Серенко О.А. Влияние деформационного упрочнения на свойства композита с эластичным наполнителем / Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 3. – С. 547-555.

117. Stöber W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / Stöber W., Fink A., Bohn E. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1968. – V. 26. – P. 62-69.
118. Bonart R. Kristall- und Kolloidstrukturen beim Dehnen und Verstrecken / Bonart R. // *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für polymere*. – 1969. – V. 231. – P. 438-358.
119. Al. Al. Berlin Modeling of plastic deformation of glasses in creeping and stress relaxation regimes / Al. Al. Berlin, M. A. Mazo, I. A. Strel'nikov, and N. K. Balabaev // *Polymer Science. – Series D*. – 2015. – V. 8. – № 2. – P. 85–91.
120. K. Friedrich Craze and shear bands in semi-crystalline thermoplastics / K. Friedrich // *Advances in Polymers Sciences*. – 1983. – V. 52/53. – P. 225-274.
121. Brady T. E. Yielding behavior of glassy amorphous polymers / Brady T. E., Yeh G. S. Y. // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – V. 42. – № 12. – P. 4622-4630.
122. McCarthy S. P. Diffuse shear banded zones of blends of polystyrene and poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenylene oxide) / McCarthy S. P., Rogers C. E. // *Polymer Engineering and Science*. – V. 27. – № 9. – P. 647-652.
123. Brady T. E. Similarity between craze morphology and shear-band morphology in polystyrene / Brady T. E., Yeh G. S. Y. // *Journal of Materials Science*. – 1973. – V. 8. – № 8. – P. 1083-1094.
124. Эшби М. Конструкционные материалы: полный курс / Эшби М., Джонс Д. // Изд. дом Интеллект. – 2010. – С. 672.
125. Considere M. Die Anwendung von Eisen und Stahl bei Constructionen / Considere M. // 1888.
126. Тюнькин И. В. Влияние малой предварительной ориентации на механизм деформирования полимеров и композитов: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация кандидата химических наук / Тюнькин Игорь Вячеславович // Институт физической химии РАН. – 2011. – С. 170.

127. Влияние предварительной прокатки на механические свойства полиэтилентерефталата / Баженов С.Л., Ефимов А. В. и др. // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2015. – Т. 57. – № 3. – С. 230.
128. **Monakhova (Myagkova) K.Z.** Strain softening of polypropylene films during biaxial orientation / Kechek'yan A.S., Monakhova (Myagkova) K.Z., Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – Т. 499. – №1. – С. 67-69. (WoS, IF = 0.638).
129. **Monakhova (Myagkova) K.Z.** The influence of planar orientation on mechanical properties of filled poly (butylene succinate) / Monakhova (Myagkova) K.Z., Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2019. – Т. 61. – №4. – С. 499-503. (WoS, IF = 1.143).
130. **Monakhova (Myagkova) K.Z.** Unstable necking due to deformation softening of poly (butylene succinate) / Kechek'yan A.S., Monakhova (Myagkova) K.Z., Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – Т. 485. – №3. – С. 317-320. (WoS, IF = 0.638).
131. Haward R.N. The adiabatic fracture of thermoplastic fibres / *Haward R.N.* // Journal Material Science – 2003. – V. 38. – P. 2155-2160.
132. Haward R.N. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics / Haward R.N., Thackray G. // Mathematical and Physical Sciences. – Series A. – 1968. – V. 302. – № 1471. – P. 453-472.
133. Dupaix R.B. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG) / Dupaix R.B., Boyce M.C. // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 4827-4838.
134. Олейник Э.Ф. Пластичность частично кристаллических гибкоцепных полимеров на микро- и мезоуровнях / Олейник Э.Ф. // Высокомолекулярные соединения – Серия С. – 2003. – Т. 45. – № 12. – С. 2137-2264.
135. **Monakhova (Myagkova) K.Z.** Effect of the size of particles on their adhesion in composite polypropylene/SiO<sub>2</sub> / Monakhova (Myagkova) K.Z., Kechek'yan A.S., Meshkov I.B., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2021. – Т. 63. – №2. – С. 162-171.

136. Vollenberg P.H.T. Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments / Vollenberg P.H.T., Heikens D. // *Polymer*. – 1989. – V. 30. – № 9. – P. 1656-1662.
137. Griffith A.A. Proceedings of the First International Congress on Applied Mechanics // Delft – 1924 – P. 55.
138. Hatty V. Fracture toughness, fracture strength, and stress corrosion cracking of silicon dioxide thin films / Hatty V., Kahn H., Heuer A.-H. // *Journal of microelectromechanical systems*. – 2008. – V. – 17. – № 4. – P. 943.
139. Liu H.-Y. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy / Liu H.-Y., Wang G.-T., Mai Y.-W., Zeng Y. // *Composites. – Part B: Engineering*. – 2011. – V. 42. – № 8. – P. 2170-2175.
140. Chen C. Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties / Chen C., Justice R. S., Schaefer D. W., Baur J. W. // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – № 11. – P. 3805-3815.
141. Mahrholz T. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes / Mahrholz T., Stängle J., Sinapius M. // *Composites. – Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – V. 40. – № 3. – P. 235-243.
142. Islam S. The effect of nanoparticles percentage on mechanical behavior of silica-epoxy nanocomposites / Islam M. S., Masoodi R., Rostami H. // *Journal of Nanoscience*. – 2013. – V. 2013. – № 2. – P. 1-10.
143. Курин С.В. Полимерные композиты с высокими упруго-прочностными характеристиками / Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Бобрышев А.А. // *ПГУАС*. – 2016. – С. 124.
144. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Poisson%20Table.html>
145. Кадобнова Н.В. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова / Кадобнова Н.В., Братковский А.М. // *Энергоатомиздат*. – 1991. – С. 46-85.