

На правах рукописи

АЛОЕВ ВЛАДИМИР ЗАКИЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ОДНООСНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нальчик
2004

Работа выполнена в Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии и в Кабардино-Балкарском государственном университете им Х.М.Бербекова.

Научный консультант заслуженный деятель науки Российской Федерации и Кабардино-Балкарской Республики
доктор химических наук, профессор
Микитаев Абдулах Касбулатович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Прут Эдуард Вениаминович,
доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич,
доктор физико-математических наук,
профессор **Кунижев Борис Иналович**

Ведущая организация институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН

Защита диссертации состоится "24" апреля 2004 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета.

Автореферат разослан "22" марта 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

 Борукаев Т.А.

Общая характеристика работы

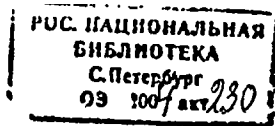
Актуальность работы. Химическая промышленность пластических масс развивается как в направлении получения новых полимерных материалов, так и в направлении создания новых способов их переработки. Разработаны научные основы принципиально новой технологии создания композитных материалов химического (полимеризационного) наполнения, при котором высоконаполненные полимерные композиционные материалы получают непосредственно в процессе синтеза. Такие материалы называют норпластами, или компонорами.

В последнее время значительно повысился интерес многих исследователей к проблеме создания материалов с повышенной прочностью на основе высокоориентированных полимеров. Одним из наиболее перспективных методов получения таких материалов является твердофазная экструзия, при которой осуществляется одновременное воздействие на полимер высокого давления и сдвиговых напряжений. Ранее был предложен новый способ переработки полимерного сырья - плунжерная экструзия порошковой заготовки, основанный на совмещении процессов монолитизации и ориентационной вытяжки. Его применение эффективно для полимеров с высокой вязкостью расплава, когда традиционные высокопроизводительные методы переработки (экструзия расплава, литье) неприемлемы. К таким полимерным материалам относятся сверхвысокомолекулярный полиэтилен и компоноры на его основе. Поэтому важной задачей является исследование структурно-морфологических особенностей и свойств ориентированных компоноров. По существу, эта проблема открывает важную как с теоретической, так и прикладной точек зрения область физики полимеров - исследование взаимосвязи структуры и свойств ориентированных полимерных композитов.

Еще одним важным аспектом процесса получения ориентированных полимерных материалов является ориентационная кристаллизация, т.е. кристаллизация в условиях молекулярной ориентации. Физические свойства полимеров, закристаллизованных в этих условиях, сильно зависят от их структуры, которая, в свою очередь, определяется условием кристаллизации, в частности степенью растяжения макромолекул перед кристаллизацией. Поэтому исследование зависимости структурообразования и свойств закристаллизованных полимеров от степени растяжения макромолекул перед кристаллизацией представляет научный и прикладной интерес.

Малоисследованной областью является также экструзия аморфных стеклообразных (как линейных, так и сетчатых) полимеров. Применение твердофазной экструзии для получения изделий из этих полимеров позволяет получить материалы с рядом важных свойств. Эта проблема также требует детального исследования.

В последнее время в физике конденсированных сред широко используются такие современные физические концепции, как фрактальный анализ, модели



необратимой агрегации и локального порядка. Сочетание этих современных концепций с традиционными экспериментальными методами исследования ориентационных явлений в полимерах позволяет более полно и точно описать картину изменения структуры и свойств полимерных материалов в ориентированном состоянии, т.е. решить упомянутые выше проблемы.

Цель работы заключалась в изучении механизмов формирования структуры и установлении количественной взаимосвязи между молекулярными характеристиками, параметрами надмолекулярной структуры и свойствами одноосно ориентированных полимерных материалов. Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач, основными из которых являются:

- исследование кинетики кристаллизации сшитого аморфного полихлоропрена, растянутого до разных степеней одноосного растяжения;
- исследование структуры и свойств закристаллизованных при разных степенях одноосного растяжения полихлоропрена;
- разработка теоретических соотношений между гибкостью цепи, степенями сшивки, кристалличности и одноосного растяжения в сшитых каркасах;
- выяснение структурных основ скачкообразного изменения структуры кристаллической фазы в одноосно растянутом полихлоропрене;
- анализ структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена и компонентов на его основе, полученных методом твердофазной экструзии;
- получение соотношений структура-свойства для экструдированных материалов при разных степенях экструзионной вытяжки;
- исследование взаимосвязи структуры и свойств аморфных стеклообразных полимеров, полученных методом твердофазной экструзии;
- разработка теоретической модели «деформации макромолекулярного клубка» для описания поведения экструдированных аморфных стеклообразных полимеров.

Для решения поставленных задач использованы методы релаксации напряжения, двойного лучепреломления, диэлектрических потерь, радиотермолюминесценции, вынужденных нерезонансных колебаний, дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической и электронной микроскопии, широко- и малоугловой рентгенодифрактометрии, измерений микротвердости и механических свойств. Применение такого комплекса современных экспериментальных установок и методов обработки экспериментальных данных позволяет считать полученные результаты обоснованными и достоверными.

Научная новизна.

Применение современных физических концепций (кластерная модель аморфного состояния полимеров, фрактальный анализ, модели необратимой агрегации, синергетика деформируемого тела) позволило впервые получить количественные взаимосвязи между молекулярными характеристиками и надмолекулярной структурой, а также между параметрами последней и свойствами ориентированных полимеров.

Впервые показано, что при критической степени растяжения $\lambda_{кр}$ происходит скачкообразное изменение степени кристалличности и аналогичное увеличение начального модуля упругости образцов при растяжении. Установлено, что при $\lambda < \lambda_{кр}$ коэффициент деформационного упрочнения и молекулярная подвижность в закристаллизованных образцах полихлоропрена практически не зависят от степени растяжения λ . При $\lambda > \lambda_{кр}$ коэффициент упрочнения начинает быстро возрастать, а молекулярная подвижность - уменьшаться.

Предложена новая трактовка скачкообразного изменения свойств закристаллизованного полихлоропрена, связанная с переходом от образования кристаллитов из сложенных цепей к образованию кристаллитов смешанного типа.

В рамках фрактального анализа впервые получены теоретические соотношения между фрактальной размерностью структуры полимеров, степенью кристалличности и статистической гибкостью цепи.

Разработаны фрактальные модели скачкообразного изменения структуры кристаллической фазы полихлоропрена, термоусадки экструдатов и формирования межфазных границ полимер-наполнитель в компонентах.

Для объяснения изменений структуры и свойств экструдатов применены подходы синергетики деформируемого твердого тела. Показано, что эти изменения обусловлены спонтанной сменой типа диссипативных структур по мере роста степени вытяжки.

Впервые для описания структуры ориентированных полимерных материалов использованы модели необратимой диффузионно-ограниченной агрегации.

Модель локального порядка (кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров) использована для количественного описания механизма зародышеобразования при кристаллизации, термоусадки и деформационного упрочнения аморфно-кристаллических полимеров.

Предложена теоретическая модель «деформации макромолекулярного клубка» для описания поведения экструдатов аморфных стеклообразных полимеров.

Впервые проведен комплексный анализ структуры ориентированных дисперсно-наполненных полимерных композитов и выявлены факторы, определяющие их свойства.

Практическое значение работы. Разработанные теоретические модели позволили решить ряд прикладных задач, направленных на количественное прогнозирование структуры и свойств ориентированных полимерных материалов. Основными из них являются:

- методика прогнозирования молекулярных характеристик сшитых каркасов как функция степени сшивки и растяжения;
- методика расчета молекулярной степени вытяжки экструдатов как функция структурных характеристик исходных полимерных материалов;
- методика определения критической степени растяжения $\lambda_{кр}$;
- методика расчета предельной степени вытяжки экструдатов;

- методика определения степени кристалличности в процессе ориентационной кристаллизации полимерных материалов.

Разработана комплексная компьютерная программа для прогнозирования и моделирования структуры и свойств ориентированных полимерных материалов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- экспериментально обнаруженное скачкообразное изменение структуры и свойств закристаллизованных образцов полихлоропрена при некоторой критической степени растяжения их до кристаллизации;

- трактовка скачкообразного изменения свойств закристаллизованного полихлоропрена, связанная с переходом от образования кристаллитов го сложенных цепей к образованию кристаллитов смешанного типа.

- модель перехода от моно- к мультимолекулярному зародышеобразованию при кристаллизации в рамках понятий локального порядка;

- трактовка структуры и свойств ориентированных полимерных дисперсно-наполненных композитов;

- фрактальная модель термоусадки;

- описание термоусадки в рамках моделей локального порядка;

- трактовка изменения структуры экструдатов в рамках синергетики деформируемого твердого тела;

- предложенная модель «деформации макромолекулярного клубка».

Личный вклад автора.

Диссертация представляет собой итог самостоятельной работы автора. Автору принадлежит выбор направления работ, постановка задачи, методов и объектов исследования, трактовка и обобщение полученных результатов. Соавторы участвовали в обсуждении теоретических моделей и полученных результатов.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены:

1. На Международных конференциях: «Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ)» (XX, Ялта, 2000); «Уравнения состояния вещества» (XV, Терскол, 2000); «Российские химические дни ХИД-2000» (Красноярск, 2000); «Современные материалы, технологии, оборудование и инструмент в машиностроении» (Киев, 2000); «Высокие давления-2000» (Донецк, 2000); «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (X, Казань, 2001); «Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ)» (XXI, Ялта, 2001); «Актуальные проблемы современной науки» (II, Самара, 2001); «Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, 2001); «3rd European Congress of Chemical Engineering (Dezema)» (Nuremberg, Germany, 2001); «The Polemer Processing Society (PPS 2001)» (Antalya, Turkey, 2001); на 7-й Международной конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты» (Донецк, 2002); на Международной кон-

ференции «Моделирование процессов в синергетических системах» (Улан-Уде-Томск, 2002).

2. На Всесоюзных и Всероссийских конференциях: «Посвященной 60-летию образования СССР и 50-летию ТИТЛП» (Ташкент, 1982); «Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении» (Ворошиловград, 1987); «Новые полимерные композиционные материалы» (Москва, 2000); «Новые химические технологии: производство и применение» (Пенза, 2000, 2002); «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2001-2003); «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2001); «Инновации в машиностроении» (Пенза, 2001, 2002).

3. На региональных и республиканских конференциях: «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве» (Нальчик, 1981-1983); «Полимерные материалы в машиностроении» (Ижевск, 1983); «Физические свойства полимерных материалов и их прогнозирование» (Москва, 1981); «Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных композиций» (Москва, 1982, 1983); «Релаксационные явления в полимерах» (Москва, 1982); «Полимеры в сельском хозяйстве» (Нальчик, 1985); «Технология получения и методы исследования модифицированных полимерных материалов» (Устинов, 1987); «Химики Северного Кавказа - народному хозяйству» (Нальчик, 1989, 1991).

Публикации:

Основные результаты исследований изложены в 75 публикациях. Результаты, полученные автором, обобщены в монографии «Физика ориентационных явлений в полимерных материалах».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 6 глав собственных исследований, выводов, приложения (компьютерная программа), изложенных на 380 страницах, включая 133 рисунка, 12 таблиц и списка цитируемой литературы из 417 наименований.

Содержание работы

Во *введении* рассмотрены общие подходы к описанию структуры и свойств ориентированных полимерных материалов, сформулирована цель работы и основные задачи исследования.

В *первой главе* проведен обзор литературы, охватывающей вопросы ориентационной кристаллизации, фрактального анализа, моделей локального порядка и описание метода твердофазной экструзии полимерных материалов.

В *первом разделе* настоящей главы дан литературный обзор современных представлений о кристаллизации полимеров в неориентированном и ориентированном состояниях. Приводятся основные критерии, касающиеся вопросов ориентационной кристаллизации. Важное место в этом научном направлении занимают работы, выполненные исследователями школы С. Я. Френкеля, из-

ложению основных положений которых в обзоре уделено значительное место. Рассмотрены также теории ориентационной кристаллизации Флори и Криг-баума-Роэ.

Во *втором разделе* главы даны основные положения фрактального анализа применительно к полимерным материалам и кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, основанной на представлении локального (ближнего) порядка структуры. Показана тесная взаимосвязь этих моделей, дополняющих друг друга в описании структуры полимеров.

Вкратце изложены основные положения синергетики деформируемого твердого тела и моделей диффузионно-ограниченной необратимой агрегации.

В *третьем разделе* этой главы рассмотрены технологические и физические основы метода твердофазной экструзии полимерных материалов. Основное внимание уделено описанию направленного воздействия физических (механических) полей на полимеры как перспективного пути создания новых процессов переработки и физико-химическим методам регулирования процессов получения полимерных изделий.

Во *второй главе* дано описание объектов исследования и экспериментальных установок, используемых при исследовании ориентационных явлений в полимерных материалах.

В качестве объектов исследования выбраны: сшитый аморфный каучук (полихлоропрен), аморфно-кристаллический сверхвысокомолекулярный полиэтилен и полимеризационно наполненные композиции на его основе (наполнители - алюминий, каолин, боксит), аморфный стеклообразный линейный полимер (полиарилат) и сетчатые эпоксиполимеры на основе эпоксидной смолы УП5-184-1, отвержденные изометилтетрагидрофтальевым ангидридом. Полихлоропрен исследован при различных степенях растяжения, а остальные полимерные материалы подвергались твердофазной экструзии с различной степенью экструзионной вытяжки.

Экспериментальные методы, использованные в работе, можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы исследования структуры полимерных материалов, а именно двойное лучепреломление, электронная и оптическая микроскопия, малоугловое рассеяние поляризованного света, определение степени кристалличности образцов по их плотности, широко- и малоугловая рентгенодифрактометрия. Ко второй группе методов, определяющих свойства исследуемых материалов, относятся: релаксация напряжения, дифференциально-термический анализ (ДТА), термомеханический анализ, радиотермомолюминисценция, метод вынужденных нерезонансных колебаний, диэлектрический метод, методы определения термоусадки и молекулярной степени вытяжки, механические испытания и измерения микротвердости.

В *заключении* главы дан анализ погрешности измерений и статистическая обработка данных.

В *третьей главе* рассмотрен термодинамический анализ кинетики процес-

са ориентационной кристаллизации, структуры и свойств закристаллизованного при разных степенях одноосного растяжения полихлоропрена.

Кинетику кристаллизации одноосно растянутого полихлоропрена (ПХП) изучали методами релаксации напряжения, двойного лучепреломления и вынужденных нерезонансных колебаний. Полученные экспериментальные результаты показывают, что при любых степенях одноосного растяжения напряжение в одноосно растянутых образцах в процессе кристаллизации уменьшается, а коэффициент двулучепреломления всегда положителен и увеличивается со временем кристаллизации. Подобное изменение напряжения и коэффициента двулучепреломления связано с образованием кристаллов, оси молекул в которых направлены преимущественно вдоль направления растяжения. Изотермы кристаллизации обрабатывались с помощью уравнения Колмогорова-Аврами и определялись показатели этого уравнения n при различных степенях одноосного растяжения λ . Полученные результаты показывают, что с увеличением степени одноосного растяжения показатель Колмогорова-Аврами n уменьшается от 3,4 до ~ 1 , причем в области значений $\lambda = 2 + 3$ меняется характер его изменения (рис. 1), что объясняется переходом от сферолитной к фибриллярной морфологии кристаллической фазы ПХП.

Эти выводы подтверждаются результатами исследований закристаллизованного ПХП методами рентгенодифрактометрии и малоуглового рассеяния поляризованного света. Широкоугольная рентгенодифрактометрия образцов ПХП, закристаллизованных при λ 1, 2, 3 и 4, показала, что при $\lambda = 1$ наблюдается обычная изотропная текстура. При других степенях растяжения образуется с-текстура. Анализ H_v и V_v дифрактограмм показал, что кристаллизация ПХП в нерастянутом состоянии приводит к образованию сферолитных структур. Одноосное растяжение при больших λ приводит к образованию фибриллярных структур, ориентированных вдоль направления растяжения.

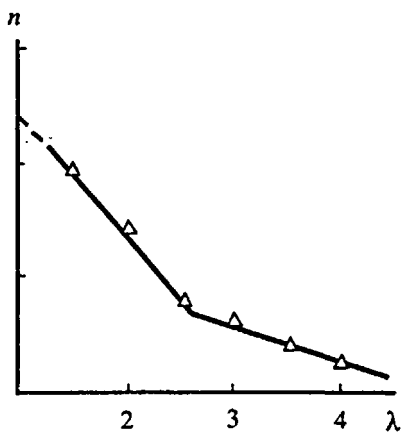


Рис. 1. Зависимость показателя Колмогорова-Аврами n от степени одноосного растяжения λ для ПХП

степени их растяжения λ до кристаллизации. Результаты исследований приведены на рис. 2. Можно видеть, что при некоторой критической степени растя-

Обнаружено самопроизвольное удлинение образцов одноосно растянутого ПХП при кристаллизации и исследована зависимость относительного удлинения ϵ образцов от

жения $\lambda_{кр}$ образцов до кристаллизации происходит скачкообразное увеличение ϵ . До и после $\lambda_{кр}$ величина ϵ уменьшается по мере* роста λ .

Скачкообразные изменения наблюдаются также на зависимостях степени кристалличности K и модуля упругости образцов, закристаллизованных при разных λ , от величины λ . Зависимость $K(\lambda)$ представлена на рис. 2. Можно видеть, что при том же значении $\lambda_{кр}$, что и в предыдущем случае, происходит скачкообразное уменьшение K . При других значениях λ величина K непрерывно растет по мере увеличения λ .

Модуль упругости закристаллизованных образцов определяли по наклону касательной на начальном участке деформационной кривой. Из деформационных кривых определяли также коэффициент упрочнения при пластической деформации образцов ПХП. При некоторой критической степени растяжения $\lambda_{кр}$, совпадающей по величине с наблюдавшейся в других исследованиях, происходит скачкообразное увеличение модуля упругости. Следует отметить, что указанное увеличение модуля упругости имеет место при скачкообразном снижении кристалличности.

Необычно ведет себя и кривая, характеризующая коэффициент деформационного упрочнения при пластической деформации образцов ПХП, закристалли-

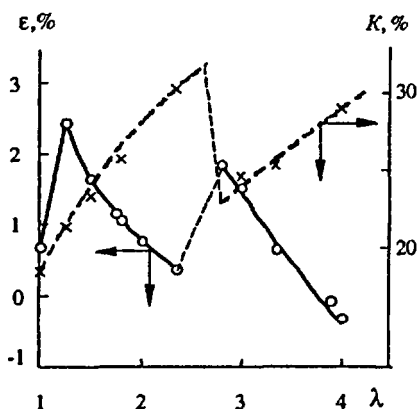


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ϵ и степени кристалличности K одноосно растянутых образцов ПХП от степени их предварительного растяжения λ .

зованных при разных λ . Вначале с увеличением λ коэффициент деформационного упрочнения сравнительно медленно растет, а начиная с критического значения $\lambda_{кр}$ происходит более быстрое его возрастание.

Аналогично ведут себя зависимости температуры стеклования T_g и энергии активации U_c сегментальной подвижности в закристаллизованных при разных λ образцах ПХП как функции λ . Для аморфных образцов T_g и U_c линейно возрастают по мере увеличения λ . Для закристаллизованных же образцов T_g и U_c с увеличением λ вначале очень слабо возрастают, а затем, начиная с некоторого критического значения $\lambda_{кр}$, происходит очень

быстрое их увеличение, причем значительно более быстрое, чем для аморфных образцов. При этом для закристаллизованных образцов значения T_g и U_c всегда больше, чем для аморфных.

Проведенные теоретические исследования показывают, что кристаллизация

ориентированных полимеров может происходить тремя наиболее вероятными способами с образованием:

- 1) кристаллов из сложенных цепей, оси молекул в которых ориентированы преимущественно перпендикулярно направлению растяжения, - КСЦ (\perp);
- 2) кристаллов из сложенных цепей, оси молекул в которых ориентированы практически параллельно направлению растяжения, - КСЦ (\parallel);
- 3) кристаллов без складок, оси молекул в которых также ориентированы преимущественно параллельно направлению растяжения, - КБС;

Первый способ кристаллизации имеет место при меньших растяжениях, второй и третий - при больших. Поэтому при увеличении растяжения макромолекул до кристаллизации возможны, в принципе, несколько типов переходов: переходы КСЦ (\perp)-КСЦ (\parallel), КСЦ (\perp)-КБС и КСЦ (\parallel)-КБС. Первые два типа переходов должны сопровождаться изменением направления осей молекул в кристаллах относительно направления растяжения, при третьем типе перехода направление осей молекул в кристаллах меняться не должно.

Во всех исследованных зависимостях величина $\lambda_{кр}$ одинакова и близка к значению 2,6. При переходе через $\lambda_{кр}$ направление осей молекул в кристаллах относительно направления растяжения, согласно данным рентгенодифрактометрического анализа, не меняется. Оси молекул как до, так и после перехода остаются преимущественно параллельными направлению растяжения. Следует отметить, что $\lambda_{кр}$ находится в той же области значения λ , в которой меняется характер зависимости показателя Колмогорова-Аврами n от λ , т.е. в которой происходит переход от сферолитной к фибриллярной кристаллической морфологии.

Теоретическое описание обнаруженных изменений структуры и свойств ПХП выполнено в рамках термодинамического подхода расчетом изменения свободной энергии системы при свободной кристаллизации. В рамках этого подхода, с учетом изменения свободной энергии системы при кристаллизации, получено следующее уравнение для температуры плавления T_m :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{1 - \frac{2\sigma_n^*}{l\Delta H_m K^*}} \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{k \ln(1-K^*)}{a l \Delta H_m K^*} + 1,5kT \frac{k(K^* m l / t_n)^2 + \langle R^2 \rangle K^* - 2(K^* m l / t_n^*) \langle Z \rangle}{a l \Delta H_m K^* m (1-K^*) l^2} \right\}, \quad (1)$$

где t_n^* и K^* - равновесное число сегментов в поперечном сечении кристалла, относящееся к одной макромолекуле, и степень кристалличности соответственно; σ_n^* - удельная поверхностная энергия кристалла; l - длина сегмента; ΔH_m - теплота плавления кристалла на единицу объема; m - число сегментов между узлами сшивки; T_0 - равновесная температура плавления; k - постоянная Больцмана; a - площадь поперечного сечения макромолекулы; $\langle R^2 \rangle$ - сред-

неквадратичное расстояние между узлами сшивки; $\langle Z \rangle$ - средняя проекция R на направление растяжения.

В рамках этой модели теоретически предсказаны экспериментально наблюдаемые скачки кристалличности K и степени удлинения ε в процессе кристаллизации при критической степени растяжения $\lambda_{кр}$ (рис. 2), а также двукратное увеличение доли КБС при $\lambda_{кр}$.

Таким образом, приведенные в настоящей главе результаты подтверждают наличие скачкообразного изменения структуры и свойств ПХП при некоторой степени растяжения образцов до кристаллизации и показывают, что оно связано с переходом КСЦ(П) - КБС.

Четвертая глава посвящена описанию структуры и свойств одноосно растянутого полихлоропрена в рамках модели локального порядка и фрактального анализа.

Основным постулатом данной главы является понятие «динамический полимерный каркас», т.е. каркаса, статистическая гибкость цепей которого определяется не только химическим строением макромолекулы, но и граничными условиями (например, плотностью сшивки), и условиями испытаний (например, величиной λ). Изменение статистической гибкости цепи, показателем которой является характеристическое отношение C , влечет за собой изменение размеров областей локального порядка (кластеров), поскольку длина входящего в кластер сегмента равна длине статистического сегмента $l_{ст}$, а последняя определяется так:

$$l_{ст} = l_0 C_{\infty}, \quad (2)$$

где l_0 - длина скелетной связи основной цепи.

Следовательно, изменение статистической гибкости цепи предполагается ключевым моментом последующих структурных изменений.

Геометрия, морфология и механизм зародышеобразования и роста кристаллической фазы будут в значительной степени определяться природой гетерофазных флуктуации в аморфном состоянии. Согласно модели Йеха, в расплаве в пределах одной макромолекулы сосуществуют участки цепей с высокой степенью порядка и разупорядоченные участки. Зародышеобразование в этом случае должно происходить по мономолекулярному механизму с образованием кристаллитов со сложными цепями. Другим вариантом гетерофазной флуктуации является кластер, который представляет собой аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ) и состоит из сегментов разных макромолекул. В этом случае зародышеобразование должно происходить по мультимолекулярному механизму с образованием фибриллярных кристаллитов. Критическая длина l^* мультимолекулярного зародыша кристаллизации уменьшается по мере роста λ , тогда как $l_{ст}$ увеличивается по мере роста λ , и следует ожидать, что при достижении критерия $l^* = l_{ст}$ кластер становится мультимолекулярным зародышем и реализуется переход от ламелярной мор-

фологии кристаллической фазы к фибриллярной. Это означает, что указанный выше критерий должен достигаться при $\lambda \approx \lambda_{кр}$.

На рис. 3 приведены теоретические зависимости $l^*(\lambda)$ для полиэтилена низкой плотности (кривые 1-4) и зависимости $l_{ст}(\lambda)$ (кривые 5 и 6 для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и ПХП соответственно), а также указаны вертикальными линиями экспериментальные значения $\lambda_{кр}(\lambda_{кр}^*)$ для ПЭНП и ПХП (прямые 7 и 8 соответственно). Из сравнения этих данных очевидно, что оцененные из критерия $l_{ст} = l^*$ величины $\lambda_{кр}^*$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями этого параметра. Для ПЭНП предполагается кристаллизация в форме КВЦ (экспериментальное значение $\lambda_{кр}^*$ соответствует точке пересечения кривых 4 и 5), а для ПХП — формирование смешанной кристаллической морфологии, где доля фибриллярных (с распрямленными цепями) кристаллитов примерно равна 30 % (экспериментальное значение $\lambda_{кр}^*$ соответствует точке пересечения кривых 1 и 6).

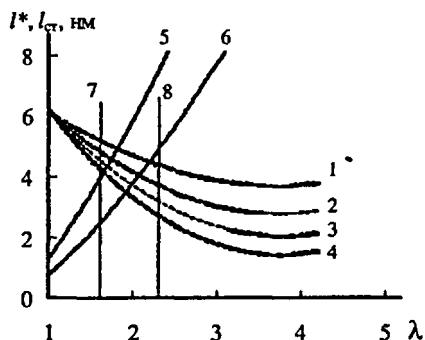


Рис. 3. Зависимости длины критического зародыша l^* (1-4) и длины статистического сегмента $l_{ст}$ (5, 6) от степени растяжения λ для ПЭНП (1-5) и ПХП (6). Прямые 7 и 8 указывают критические значения $\lambda_{кр}^*$ для ПЭНП (7) и ПХП (8)

Отметим, что для ПХП такая оценка носит приближенный характер поскольку кривые 1-4 построены по данным для полиэтилена. Тем не менее данные рис. 3 демонстрируют корректность идентификации кластеров как гетерофазных флуктуаций, которые впоследствии становятся зародышами кристаллической фазы. Из данных рис. 3 также следует, что увеличение экспериментальных значений $\lambda_{кр}^*$ означает снижение доли фибриллярных кристаллитов в смешанной кристаллической морфологии за счет повышения доли КСЦ.

Анализ термодинамических свойств сшитых полимерных каркасов показал рост температуры плавления $T_{пл}$ по мере увеличения λ . Можно предположить, что этот эффект также обусловлен изменением статистической гибкости цепи в процессе растяжения, а именно увеличением $l_{ст}$. Для описания этого предполагаемого эффекта в настоящей работе получено следующее уравнение:

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \left[1 - \frac{2\sigma_r}{\Delta h} \frac{v_c^{1/3}}{0,43\lambda - l_{ст} v_c^{1/3}} \right], \quad (3)$$

где $T_{пл}$ - температура плавления для реального полимерного каркаса; Δh и

$T_{пл}^0$ - энтальпия плавления единицы объема и температура плавления идеального несшитого полимера соответственно; σ_r - удельная торцевая поверхностная энергия; v_c - плотность сшивки.

При выводе уравнения (3) предполагалось наличие вокруг узлов сшивки сферических некристаллизующихся областей радиуса η :

$$\eta = l_{cr} + l^*/2. \quad (4)$$

Кроме того, предполагалось, что в случае гомогенной деформации каркаса эта сферическая область принимает форму эллипсоида вращения с большой осью, ориентированной параллельно направлению растяжения, и ее размер равен $\lambda\eta$.

На рис. 4 приведены зависимости $T_{пл}(\lambda)$ для ПХП. Как показывают данные этого рисунка, допущение изменения формы области радиуса η от сферической до эллипсоида вращения с большим радиусом $\lambda\eta$ и увеличение l_{cr} по мере роста λ дает хорошее соответствие с экспериментом. Условие $l_{cr} = \text{const}$ и неизменности формы радиуса η , т.е. использование в уравнении (4) коэффициента 0,43, а не $0,43\lambda$, дает постоянную величину $T_{пл}$, что не согласуется с экспериментом. Учет изменения формы радиуса η при условии $l_{cr} = \text{const}$ дает за-

вышенные относительно экспериментальных значений $T_{пл}$, как показано на рис. 4 (кривая 2). И наконец, допущение роста l_{cr} по мере увеличения λ при неизменности формы области радиуса η приводит к физически нереальному условию $T_{пл} > T_{пл}^0$.

Кроме того, для оценки $T_{пл}$ ПХП были использованы два классических уравнения - Флори и Кригбаума-Роэ (кривые 3 и 4 соответственно).

Расчет по уравнению Флори при условии переменного l_{cr} дает хорошее соответствие с экспериментом. Уравнение Кригбаума-Роэ, как и ожидалось, дает слишком быстрый рост $T_{пл}$ по мере увеличения λ , не согласующийся с экспериментальными данными.

Отметим, что уравнение Флори получено в предположении фибриллярной морфологии кристаллитов, а уравнение Кригбаума-Роэ - в предположении ла-

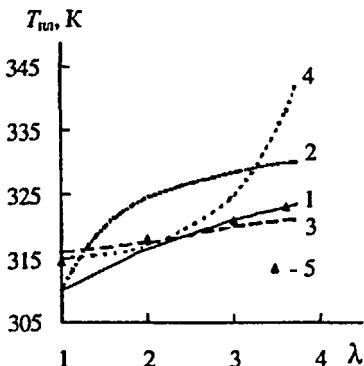


Рис. 4. Зависимости температуры плавления $T_{пл}$ от степени растяжения λ для ПХП. 1 — расчет по уравнению (3) при условии увеличения l_{cr} по мере роста λ ; 2 — расчет по уравнению (3) при условии $l_{cr} = \text{const}$; 3 — расчет по уравнению Флори при условии увеличения l_{cr} по мере роста λ ; 4 — расчет по уравнению Кригбаума-Роэ; 5 — экспериментальные данные

лярной морфологии. В то же время при выводе уравнения (3) никаких допущений относительно морфологии формирующейся в процессе ориентационной

кристаллизации кристаллической фазы не делалось. Как следует из данных рис. 4, зависимость $T_{пл}(\lambda)$, полученная согласно уравнению (3), при $\lambda \geq 2$ располагается между двумя предельными кривыми, соответствующими уравнениям Кригбаума-Роэ и Флори. Это означает, что зависимость $T_{пл}(\lambda)$, полученная по уравнению (3), отвечает смешанному типу морфологии кристаллической фазы, причем по мере роста λ эта зависимость располагается все дальше от зависимости, рассчитанной по уравнению Кригбаума-Роэ, и все ближе к зависимости, рассчитанной по уравнению Флори. Это предполагает увеличение доли фибриллярных кристаллитов по мере роста λ для ПХП. Рассмотрим применение методов фрактального анализа для описания структуры одноосно растянутого ПХП. С этой целью использованы данные для двух каркасов ПХП - с плотной сшивкой (ПХП, $\nu_c = 3,4 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$) и слабо сшитого (ПХП-1, $\nu_c = 0,49 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$). Фрактальная размерность D участка цепи между узлами сшивок ($1 < D \leq 2$) определена из уравнения:

$$\frac{L_c}{l_{cr}} = \left(\frac{R_c}{l_{cr}} \right)^D, \quad (5)$$

где L_c и R_c — длина участка цепи и расстояние между соседними узлами сшивки соответственно.

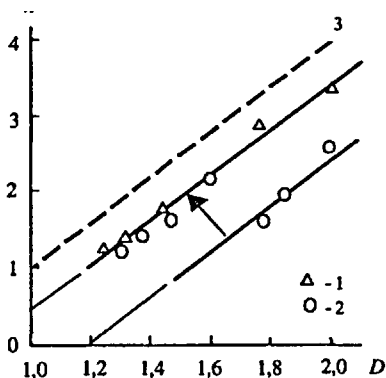


Рис. 5. Зависимости показателя Колмогорова-Аврами n от фрактальной размерности цепи D для ПХП (1) и ПХП-1 (2). Прямая 3 дает предельный вариант зависимости $n(D)$. Стрелкой указан переход зависимости $n(D)$ при изменении механизма зародышеобразования

предполагает, что экспериментальные точки ПХП будут ложиться ниже этой прямой. Как показали приведенные на рис. 5 экспериментальные результаты,

На рис. 5 приведены зависимости показателя Колмогорова-Аврами n от D для двух серий ПХП. Штриховой линией указана предельная теоретическая зависимость, определяемая следующими условиями. При $D = 1$ (цепь полностью вытянута между узлами сшивки) предполагалось $n = 1$, т.е. одномерный рост кристаллов при атермическом зародышеобразовании (одновременном начале роста всех кристаллов). При $D = 2$ (подвижность цепи максимальна и соответствует каучукоподобному состоянию) предполагалась максимальная величина $n = 4$, т.е. трехмерный рост кристаллов при термическом зародышеобразовании (зарождение всех новых кристаллов в процессе кристаллизации). Такое построение теоретической прямой 3

это действительно так, по крайней мере, для ПХП. Для ПХП зависимость $n(D)$ линейна и практически параллельна прямой 3. Это предполагает, что при $D = 2$ имеет место смешанный тип зародышеобразования ($n \cong 3,4$) - атермический и термический с преобладанием первого, приводящий к трехмерному росту кристаллов.

Результаты для ПХП-1 демонстрируют параллельное смещение зависимости $n(D)$ при малых λ ($\lambda < 2$) относительно как прямой 3, так и аналогичной зависимости для ПХП. Экстраполяция зависимости к $D = 2$ дает $n \cong 2,5$, что соответствует двумерному росту кристаллов с типом зародышеобразования, промежуточным между атермическим и термическим. При $\lambda \cong 2$ наблюдается параллельный перенос зависимости $n(D)$ (указан стрелкой на рис. 5), и теперь зависимости $n(D)$ для ПХП и ПХП-1 практически описываются одной прямой. Причина этого переноса очевидна: экстраполяция зависимости $n(D)$ при $\lambda < 2$ к $D = 1$ дает отрицательное значение n , что не имеет физического смысла. Поэтому рост λ и соответствующее уменьшение D должно неизбежно привести к изменению механизма зародышеобразования. Следует также предположить, что в этом случае (при критическом значении степени свернутости цепи β^*) происходит переход от моно-к мультимолекулярному типу зародышеобразования.

Зависимости показателя Колмогорова-Аврами n от фрактальной размерности цепи D приведенные на рис. 5, описываются аналитической зависимостью:

$$D = \frac{6 + n - n_0}{3}, \quad (6)$$

где n_0 - показатель Колмогорова-Аврами для недеформированного полимера (при $D = 2$).

Для оценки β^* использовано уравнение:

$$\beta^* = \frac{3,3(22,8 v_c)^{\frac{8-n_0}{9}}}{22,8^{\frac{8-n_0}{9}}}. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет идентифицировать два фактора, определяющих величину β^* . Во-первых, это плотность сшивки v_c . Увеличение v_c всегда приводит к росту β^* . Это в значительной степени объясняет увеличение β^* в - 7 раз для ПХП по сравнению с ПХП-1 примерно при таком же росте v_c . Вторым фактором являются условия зародышеобразования и кристаллизации для недеформированного полимера.

Уменьшение n_0 означает повышение критической величины D , как следует из графика рис. 5, и уменьшение β^* . Таким образом, снижение мерности роста кристаллов или переход от термического к атермическому типу зародышеобразования, приводящие к снижению n_0 , вызывают уменьшение β^* .

Кинетика кристаллизации описана следующим уравнением:

$$\ln[1/(1-x/K)] = \frac{1}{K} k_n t^{n+1}, \quad (8)$$

где x и K - текущая и конечная степень кристалличности соответственно; k_n - константа скорости кристаллизации; t - время кристаллизации.

Кривые $(1-x)/K(t)$ для ламелярной и фибриллярной морфологии кристаллизации различаются и дают два предельных случая кинетики кристаллизации. Поэтому сравнение кинетических кривых кристаллизации реальных сшитых полимеров позволяет определить тип реализуемой при кристаллизации морфологии. На рис.6 приведены построенные указанным образом кривые $(1-x/K)$ в функции относительного времени кристаллизации $t_{отн.}$. Из этого построения следует, что указанные кривые для ПХП ограничены сверху и снизу предельными теоретическим кривыми кинетики кристаллизации. Иначе говоря, в интервале $\lambda = 1,5 + 4$ в ходе ориентационной кристаллизации ПХП формируется кристаллическая морфология смешанного типа. Однако при небольших степенях растяжения ($\lambda = 1,5 + 2,0$) экспериментальная кривая расположена близко к теоретической кривой 1, описывающей ламелярный рост кристаллитов. Это означает, что при малых λ в процессе ориентационной кри-

сталлизации ПХП преимущественно формируются кристаллиты со сложными цепями. При увеличении λ в интервале $\lambda = 3 + 4$, т.е. - при значениях $\lambda > \lambda_{кр}$, экспериментальная кривая расположена ближе к предельной кривой 2, причем характерно, что экспериментальная кривая качественно является точным отражением теоретической. Это означает, что при достаточно больших λ превышающих $\lambda_{кр}$, в процессе ориентационной кристаллизации ПХП преимущественно формируется кристаллиты фибриллярного типа, или КБС. Отметим также, что константа скорости кристаллизации k_n очень сильно зависит от величины λ :

$$k_n = e^{2,38(\lambda-1)}. \quad (9)$$

Следовательно, применение моделей локального порядка и методов фрак- тального анализа позволяет расширить имеющиеся представления о структуре и свойствах одноосно растянутых сшитых полимеров и получить качественно новые результаты.

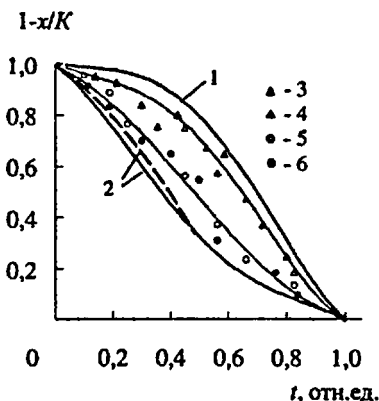


Рис. 6. Зависимости параметра $(1-x/K)$ от относительного времени кристаллизации $t_{отн.}$ 1, 2 - теоретические предельные кривые для ламелярного и фибриллярного роста кристаллитов, - соответственно, 3-6 - экспериментальные кривые при $\lambda = 1,5$ (3), 2 (4), 3 (5) и 4 (6) для ПХП

В пятой главе приведен фрактальный анализ структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена и компонентов на его основе, полученных твердофазной экструзией.

В настоящей работе показано, что фрактальная размерность структуры (2.5d_f3) связана со степенью кристалличности K (определенной широкоугольной рентгенодифрактометрией) для полиэтиленов следующим соотношением:

$$d_f = 2 + K. \quad (10)$$

Анализ экструдированных СВМПЭ и компонентов на его основе СВМПЭ-А1, СВМПЭ-боксит показал, что в процессе твердофазной экструзии структура этих аморфно-кристаллических материалов претерпевает существенные изменения, которые сводятся к следующему.

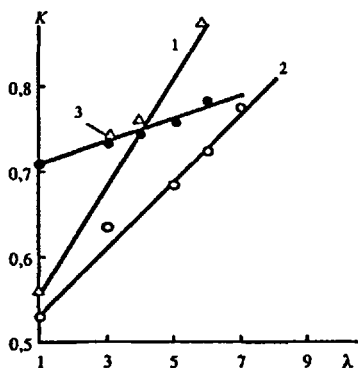


Рис. 7. Зависимости степени кристалличности от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1) и компонентов СВМПЭ-А1 (2), СВМПЭ-боксит (3).

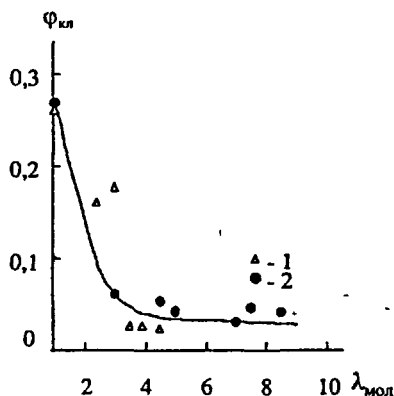


Рис. 8. Зависимость относительной доли кластеров $\phi_{кл}$ от молекулярной степени вытяжки $\lambda_{мол}$ для СВМПЭ (1) и СВМПЭ-боксит (2)

Во-первых, для них наблюдается линейный рост K по мере увеличения экструзионной степени вытяжки λ (рис. 7). Во-вторых, доля областей локального порядка (кластеров) $\phi_{кл}$ резко снижается в интервале $\lambda = 1+3$ и затем остается примерно постоянной и небольшой по абсолютной величине (рис. 8).

Доля рыхлоупакованной матрицы аморфной фазы $\phi_{рм}$ проходит через максимум при $\lambda = 3 + 5$ и затем существенно снижается (рис. 9). Показано, что формирующиеся в процессе ориентационной кристаллизации кристаллиты образуются из рыхлоупакованных областей, т.е. прямого преобразования кластер- кристаллит не происходит. Методом фрактального анализа получено следующее соотношение между размерностями D и d_f :

$$D = \frac{n_{\text{ст}}}{\ln(4-d_f) - \ln(3-d_f)}, \quad (11)$$

где $n_{\text{ст}}$ - число статистических сегментов на участок цепи между кластерами.

Увеличение C_{∞} в процессе ориентационной вытяжки является причиной увеличения K (рис. 7). Аналитически эта взаимосвязь описывается соотношением:

$$C_{\infty} = \frac{2-K}{1-K}. \quad (12)$$

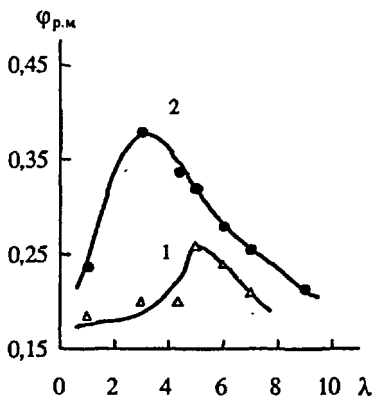


Рис. 9. Зависимости доли рыхлоупакованной матрицы $\Phi_{p.m.}$ от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1) и компонора СВМПЭ-боксит (2)

В рамках фрактального анализа указанные изменения выражаются в резком увеличении фрактальной размерности d_f структуры этих материалов в интервале $X < 3$, а затем величина d_f , по существу, остается постоянной и равной $\sim 2,87$ до $\lambda = 9$ (рис. 10). Для описания этих результатов была использована модель обобщенного диффузионно-ограниченного агрегата (DOA), согласно которой:

$$d_f = \frac{d^2 + \eta(d_w - 1)}{d + \eta(d_w - 1)}, \quad (13)$$

где d - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрак-

Соотношение (12) дает аналитическое описание хорошо известной тенденции: гибкоцепные полимеры кристаллизуются легче, чем жесткоцепные. Отметим также, что это соотношение корректно как для ориентированных, так и для неориентированных полимеров разных классов.

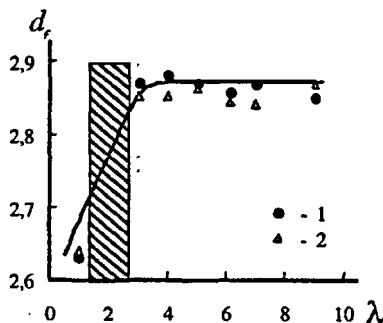


Рис. 10. Зависимости фрактальной размерности d_f от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ-Al (1,3) и СВМПЭ-боксит (2,3). 1, 2 - экспериментальные данные, 3 - расчет по уравнению (13). Заштрихованный интервал показывает область λ , соответствующую смене ДС

тал; η - параметр, характеризующий отношение числа агрегирующихся частиц к числу мест периметра агрегата ДОА, доступных для присоединения указанных частиц.

Оценка параметра η при $d_w = 3,63$ (согласно формуле Аарони-Штауффера) дает $\eta = 0,233$. Полагая, что в процессе экструзии $\eta = \text{const}$ (не зависит от λ), из уравнения (13) получим для экструдатов СВМПЭ и компоноров на его основе (при $d_f = 2,87$ для $\lambda = 3 + 9$) $d_w = 1,89$. Согласно уравнению Аарони-Штауффера величина d_w должна быть $\sim 3,87$, т.е. наложение силового поля в процессе твердой экструзии снижает d_w более чем в два раза. Этот результат полностью согласуется с данными компьютерного моделирования DOA: переход от броуновских траекторий частиц к линейным приводит к росту d_w DOA от 1,73 до 1,95 (для $d = 2$) и от 2,45 до 2,97 (для $d = 3$). И кластеры, и полимерные кристаллы являются диссипативными структурами (ДС). Сравнение графиков рис. 7 и рис. 8 показывает, что в процессе твердофазной экструзии происходит смена типа ДС с областей локального порядка на кристаллические области, причем наиболее сильно этот процесс выражен в интервале $\lambda = 1 + 3$. Поэтому следует предположить, что указанное на рис. 10 резкое увеличение d_f в указанном интервале λ обусловлено спонтанной сменой ДС при достижении критического состояния структуры полимеров в областях кумуляции избыточной энергии, когда формоизменение уже не может быть скомпенсировано изменением объема. Этот вывод подтверждается данными рис. 9, где показано, что величина $\Phi_{p.m.}$ достигает своей максимальной величины для компонора СВМПЭ-боксит ($\sim 0,39$) именно при $\lambda = 3$. Невозможность дальнейшего роста $\Phi_{p.m.}$ определяет смену ДС в процессе твердофазной экструзии. Смена ДС приводит к изменению механизма деформации с хрупкого на вязкий. Характер деформации в рамках мультифрактального анализа определяется величиной корреляционной размерности d_c , контролирующей уровень диссипации энергии: при хрупкой и квазихрупкой деформации $1 < d_c \leq 2$, при вязкой $-2 < d_c \leq 3$.

В рамках такой трактовки оценки интервала λ (λ_m), соответствующего смене ДС, дали значения $\lambda_m = 1,50 + 2,86$, что хорошо согласуется с интервалом изменения d_f (рис. 10).

Связь параметров кластерной модели и фрактальных характеристик дается соотношением:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{p.m.}}{SC_m} \right)^{1/2}, \quad (И)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы полимера ($\text{в } \text{\AA}^2$).

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (13) зависимостей $d_f(\lambda)$, приведенное на рис. 10, показало их хорошее соответствие.

Смена ДС имеет и чисто практический аспект. В случае твердофазной экс-

трузии компоноров она приводит к значительному снижению коэффициента сдвигового запаздывания Φ' (от $\sim 0,78$ до $\sim 0,53$) и, следовательно, снижению модуля упругости E экструдатов согласно уравнению:

$$E = E_{кр} \Phi_{кр} \Phi', \quad (15)$$

где $E_{кр}$ - модуль упругости бездефектного идеального кристалла; $\Phi_{кр}$ - доля непрерывной кристаллической фазы.

Как известно, степень молекулярной вытяжки $\lambda_{мол}$ (для компоноров она корректируется на наличие наполнителя ($\lambda_{мол}^{кор}$)) гораздо лучше отражает состояние ориентированных полимеров, чем экструзионная степень вытяжки λ . Для полиэтиленов получено следующее уравнение, позволяющее произвести теоретическую оценку $\lambda_{мол}$:

$$\lambda_{мол} = \frac{l_{с\tau} \lambda^{\frac{2 \ln \left(\frac{l_{с\tau}}{l_{с\tau}'} \right)}{\ln \left(\frac{l_{с\tau}}{l_{с\tau}'} \right)}}}{R_c}. \quad (16)$$

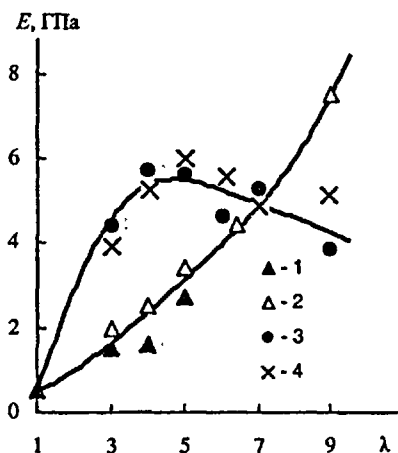


Рис. 11. Зависимости модуля упругости E от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1), ПЭВП (2) и компоноров СВМПЭ - АІ (3), СВМПЭ - боксит (4)

На рис. 11 приведены зависимости $E(\lambda)$ для СВМПЭ, полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и компоноров СВМПЭ-АІ, СВМПЭ-боксит. Неодинаковый характер зависимостей $E(\lambda)$ для полиэтиленов и компоноров также позволяет связать такое поведение E с присутствием наполнителя.

Для полимерных дисперсно-наполненных композитов (в том числе и для компоноров) важным показателем структуры является прочность межфазных границ полимер-наполнитель. В связи с этим по электронным микрофотографиям сколов образцов экс-

трудированных компоноров методом ячеек была определена фрактальная размерность частиц наполнителя d_n . Оказалось, что для используемых наполнителей имеет место вариация d_n в интервале $2,58 + 2,75$ (табл. 1). Для подтверждения фрактальности этой поверхности определен интервал самоподобия, который оказался равен $4,5 + 14,4$ мкм.

Таблица 1

Характеристика компонентов ($\lambda = 5$)

Компонор	d_n	G_{mf} , кДж/м ²	σ_p , МПа
СВМПЭ – Al(OH) ₃	2,75	0,221	20
СВМПЭ – Al	2,64	0,356	40
СВМПЭ – каолин	2,58	0,461	48

Фрактальность поверхности частиц наполнителя означает, что только часть мест этой поверхности M_u может формировать связи с полимерной матрицей. Величина M_u определяется из скейлингового соотношения

$$M_u \sim R_2^{d_u}, \quad (17)$$

где R_2 – радиус частицы наполнителя; d_u – размерность незэкранированной поверхности, определяемая из уравнения:

$$d_u = (d_n - 1) + (d - d_n)/d_w \quad (18)$$

Рассчитанные по уравнению (18) величины d_u равны 1,697; 1,781 и 1,739, а величины M_u (в относительных единицах) – 7,64, 10,61 и 9,0 для каолина, боксита и Al соответственно. При этом величина R_2 принималась равной 50 мкм.

Чтобы учесть взаимосвязь структуры поверхности частиц наполнителя и свойств компонентов, выражаемых параметром $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$, мы нанесли на график нормированную величину $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}/M_u$ как функцию λ (рис. 12). Как следует из данных рис. 12, зависимость $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$ от A для четырех компонентов описывается единственной кривой. Это означает, что величина $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$ пропорциональна M_u , т.е. пропорциональна числу точек контакта наполнителя и полимерной матрицы. Такого соотношения следовало ожидать: ориентироваться могут только те участки цепей, которые имеют точки фиксации с двух сторон (например, два узла сетки макромолекулярных зацеплений). Участок цепи, фиксированный только с одного конца, будет сворачиваться в гауссов клубок.

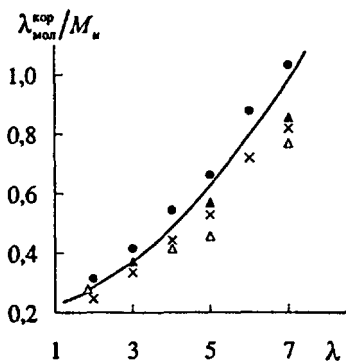


Рис. 12. Зависимость нормализованной степени молекулярной вытяжки $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}/M_u$ от экструзионной степени вытяжки λ для компонентов на основе СВМПЭ (1), СВМПЭ-боксит (2), СВМПЭ-каолин с $\phi_n = 0,15$ (3) и $\phi_n = 0,09$ (4)

Механизм формирования межфазного слоя в компонорах также можно описать в рамках модели ДОА:

$$l_{\text{мф}} \sim N_i^\varepsilon, \quad (19)$$

где $l_{\text{мф}}$ - толщина межфазного слоя; N_i - число частиц в нем; ε — показатель, равный $\sim 1,70$ для осаджений, контролируемых диффузией, и ~ 1 - для ситуаций, где диффузионные процессы не играют сколько-нибудь значимой роли.

Между параметрами ε и d_f существует следующая взаимосвязь:

$$\varepsilon = \frac{1}{1-d+d_f}. \quad (20)$$

Расчет по уравнению (20) дает для контрольных образцов компоненторов, полученных методом горячего прессования ($\lambda = 1, d_f = 2,63$) $\varepsilon = 1,59$ и для экструдатов этих же компоненторов ($\lambda = 3 + 9, d_f = 2,87$) $\varepsilon = 1,14$.

Полученные результаты предполагают, что контролируемый диффузией механизм формирования межфазного слоя в контрольных образцах компоненторов изменяется на механизм, не включающий диффузионных процессов в экструдатах этих же компоненторов.

Таким образом, полученные результаты показывают, что применение методов фрактального анализа, синергетики и моделей локального порядка позволяет расширить аналитический аппарат анализа структуры экструдированных материалов и получить гораздо более полную картину структурных изменений в процессе твердофазной экструзии компоненторов.

В шестой главе даны основные соотношения структуры и свойств исследованных ориентированных полимерных материалов.

Как хорошо известно, величина E для ориентированных полимеров растет по мере увеличения λ ($\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$). Для СВМПЭ и компоненторов на его основе получено следующее соотношение

$$E = 1,2(\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}} - 1,4), \text{ ГПа}. \quad (21)$$

Однако такое соотношение в случае компоненторов справедливо только до $\lambda \leq 5$.

В настоящее время известны три основных типа зависимостей E от объемной степени наполнения Φ_n : при идеальной связи матрицы и наполнителя (случай 1), отсутствии адгезии и наличия силы трения между матрицей и частицами наполнителя (случай 2) и отсутствии адгезии и силы трения (случай 3). Эти зависимости даются в виде функции отношения E и модуля матричного полимера E_m от Φ_n . Для первого случая наблюдается увеличение E/E_m по мере роста Φ_n , второго - слабое повышение, третьего - уменьшение E/E_m . Поскольку в данном случае исследуются зависимости $E(\lambda)$ при постоянном Φ_n , то указанные три типа зависимостей преобразуются в прямые, параллельные оси абсцисс. На рис. 13 для концентрации наполнителей $\Phi_n = 0,15$ и $0,26$ они представлены соответственно в виде штриховых и штрихпунктирных линий. В качестве E_m приняты значения E экструдатов СВМПЭ.

Как следует из данных рис. 13, отношение E/E_m , характеризующее степень адгезии монотонно снижается с ростом λ . Этот результат дает возможность объяснить характер зависимости $E(\lambda)$, наблюдаемый для компоноров. При $\lambda > 5$ адгезионная прочность в системе полимер - наполнитель высока и приближается к идеальной» а

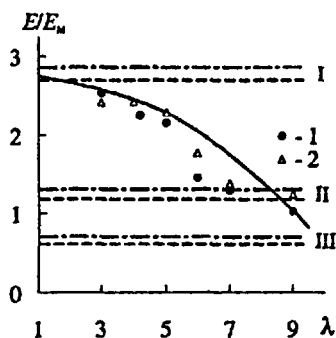


Рис. 13. Зависимость отношения модулей упругости композита и полимерной матрицы E/E_m от экструзионной степени вытяжки λ для компоноров СВМПЭ-А1 (1) и СВМПЭ-боксит (2)

увеличение жесткости компоноров происходит за счет ориентации молекул СВМПЭ при твердофазной экструзии. В случае $\lambda = 7$ адгезия практически отсутствует, хотя и действует сила трения между полимером и частицами наполнителя. И наконец, при $\lambda = 9$ зависимость $E/E_m(\lambda)$ приближается к случаю, когда отсутствует и адгезия, и сила трения между СВМПЭ и наполнителем. Эффект снижения E , вызываемый указанными причинами, превалирует над приростом E , достигаемым ориентационной вытяжкой макромолекул матричного полимера. Отсюда - уменьшение E компо-

ров при больших λ .

Для описания изменения предела текучести σ_T экструдатов с λ использованы дислокационные аналогии. При этом упорядоченные области рассматриваются как дефекты структуры аморфного состояния полимеров. В такой трактовке σ_T можно оценить из уравнения:

$$\sigma_T = \frac{Gb}{2\pi} \sqrt{\rho_d}, \quad (22)$$

где G - модуль сдвига; b - вектор Бюргерса; ρ_d - общая длина макромолекул в упорядоченных областях полимера на единицу объема.

Сравнение теоретических (уравнение (22)) и экспериментальных значений σ_T для СВМПЭ, СВМПЭ-А1 и СВМПЭ-боксит показало их хорошее соответствие.

Другой вариант оценки σ_T показал возможность описания этого параметра с помощью уравнения:

$$\sigma_T = \sigma_T^0 + \sigma_T^{\text{карс}} (1 - 2C_V), \quad (23)$$

где σ_T^0 - предел текучести материала в отсутствии ориентации; $\sigma_T^{\text{карс}}$ - напряжение, обусловленное ориентацией; C_V - доля полостей на межфазной границе полимер-наполнитель.

Сравнение с экспериментальными данными показало корректность такого подхода. Следовательно, величина σ_T определяется вязкоупругими и ориентационными вкладами для СВМПЭ (для него $C_V = 0$). Для компоноров добавля-

ется фактор прочности (целостности) межфазных границ полимер-наполнитель, что типично для полимерных композитов.

Напряжение разрушения σ_p компоноров как функции λ изменяется симбатно E и достигает максимума в области $\lambda \cong 5$. На рис. 14 показано изменение предельной степени вытяжки λ_p , соответствующей разрушению образца в механических испытаниях, в зависимости от λ . Видно, что λ_p увеличивается с ростом λ . Поведение λ_p отличается от традиционно наблюдаемого для ориентированных полимеров, когда увеличение λ уменьшает λ_p вследствие истощения подвижности цепей. Приведенные факты в совокупности с указанными выше дают основание утверждать, что процесс разрушения экструдированных компоноров непосредственно связан с присутствием наполнителей, а именно с нарушением сплошности образцов из-за разрушения межфазных границ полимер-наполнитель и образования множественных микротрещин. При деформировании образцов в процессе механических испытаний происходит агрегация микротрещин, образованных во время экструзии, и его разрушение. В пользу этого механизма свидетельствуют уменьшение E при больших λ (см. рис. 13), падение плотности экструдатов ρ и увеличение λ_p , наблюдаемые при повышении λ , а также результаты исследования поверхностей разрушения оптической микроскопией.

Наличие зависимостей $\rho(\lambda)$ и знание механизма разрушения позволяют использовать методы фрактального анализа для теоретической оценки величины λ_p . Согласно такому подходу:

$$\rho = \rho_0 \lambda_p^{-\alpha}, \quad (24)$$

где ρ_0 - плотность недеформированного материала, а

$$\alpha = d - d_p, \quad (25)$$

где d_p - фрактальная размерность поверхности разрушения, определяемая из уравнения:

$$d_p = \frac{10(1+\nu)}{7-3\nu}.$$

В уравнении (26) ν - коэффициент Пуассона.

На рис. 14 приведена зависимость $\lambda_p(\lambda)$, рассчитанная по уравнению (24). Видно, что получено хорошее соотношение теории и эксперимента, т.е. использование представлений фрактального анализа позволяет адекватно описать процесс разрушения исследуемых материалов. Отметим, что расчет λ_p выполнен по плотности экструдированных образцов, не подвергшихся дальнейшей деформации в механических испытаниях.

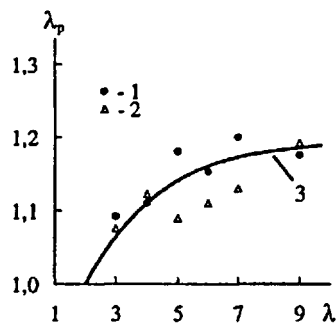


Рис. 14. Зависимость предельной степени вытяжки λ_p от экстразионной степени вытяжки λ для компоноров СВМПЭ-АІ (1, 3) и СВМПЭ-боксит (2, 3); 3 – расчетная зависимость $\lambda_p(\lambda)$, полученная по уравнению (24)

Это означает, что образование микротрещин происходит главным образом при экструзии.

Этот вывод подтверждается полученными в настоящей работе уравнениями для расчета прочности межфазных границ σ_a :

$$\sigma_a = 6,5 \left[\lambda_{\text{мод}}^{\text{кор}} (1 - 2C_V)^2 - 1 \right], \text{ МПа,} \quad (27)$$

из которого следует сильная зависимость σ_a от C_V .

Изменение d_n (табл.1) также приводит к вариации механических свойств экструдатов. Из соотношения Микина следует:

$$G_{\text{мф}} = L_{\text{ср}}^{d_n - 4}, \quad (28)$$

где $G_{\text{мф}}$ - критическая скорость освобождения энергии деформации для межфазных областей; $L_{\text{ср}}$ - усредненный размер образца.

В свою очередь, напряжение разрушения σ_p связано с $G_{\text{мф}}$ соотношением Гриффитса.

Приведенные в табл. 1 величины d_n , $G_{\text{мф}}$ и σ_p для трех компонов (при $\lambda = 5$) показывают корректность рассмотренных оценок.

Как известно, для реальных (физических) фракталов, в отличие от математических, существуют два естественных предельных масштаба фрактального поведения. Нижний предел связан с конечным размером структурных элементов, а верхний - с неравномерным стремлением к пределу d_f как функции линейного масштаба. Для полимеров экспериментально установлено, что их структура является фракталом в интервале линейных масштабов $\sim 3 + 50 \text{ \AA}$. Этот интервал хорошо соответствует границам существования кластерной структуры, где нижним пределом является $l_{\text{сн}}$ а верхним - R_c . В этом случае для термоусадки Ψ ориентированных полимерных материалов можно записать:

$$\Psi = \left(\frac{R_c}{l_{\text{сн}}} \right)^{(d_f' - d_f)/d_f'},$$

где d_f и d_f' - фрактальные размерности структуры полимера до и после ориентации.

Поскольку соотношение $R_c/l_{\text{сн}}$ является коэффициентом автомодельности структуры полимера Λ_i и $\Lambda_i = C_m$, то уравнение (29) можно переписать следующим образом:

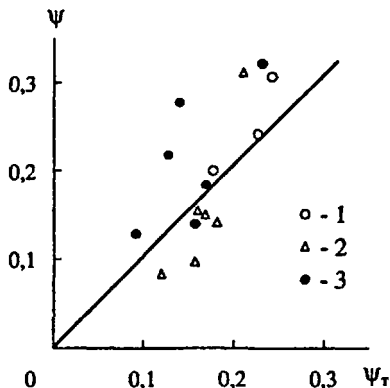


Рис. 15. Соотношение между экспериментальными Ψ и рассчитанными по уравнению (29) Ψ_T значениями термоусадки для СВМПЭ (1) и компонов СВМПЭ-А1 (2), СВМПЭ-боксит (3). Прямая линия соответствует совпадению величин Ψ и Ψ_T

$$\psi = C_{\infty} (d'_f - d_f) / d'_f \quad (30)$$

Следовательно, отмеченное выше увеличение C по мере роста λ является причиной роста функции $\psi(\lambda)$. На рис. 15 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных данных по уравнению (29) величин ψ для СВМПЭ, компоноров СВМПЭ-А1 и СВМПЭ-боксит, из которого следует их удовлетворительное соответствие.

Таким образом, результаты настоящей главы показали, что в случае ориентированных композитов к традиционным факторам, контролирующим свойства ориентированных полимеров, добавляется специфический для композитов фактор - прочность (целостность) межфазных границ полимер-наполнитель.

В *седьмой главе* рассмотрены основные характеристики структуры и свойства аморфных стеклообразных (линейных и сетчатых) полимеров, полученных твердофазной экструзией.

Для аморфных жесткоцепных полимеров ориентационные явления мало исследованы. В то же время полученные рядом исследователей экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что влияние ориентации на поведение аморфных и аморфно-кристаллических полимеров существенно различается. Например, у ориентированных аморфных полимеров, в отличие от аморфно-кристаллических, модуль упругости E может быть ниже, чем у исходного материала, а деформируемость и ударная вязкость могут расти с увеличением λ . Приведенные факты не получили удовлетворительного объяснения.

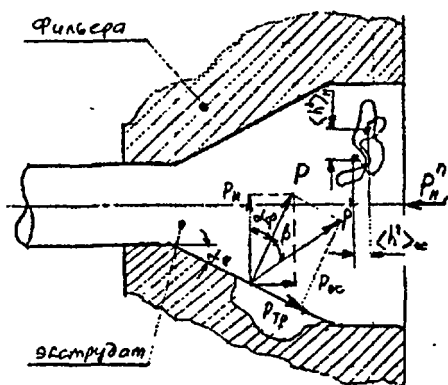


Рис. 16. Схематическое представление системы сил, действующих на полимер в процессе экструзии, и деформированного макромолекулярного клубка

раметров. Рассмотрим влияние экструзии на эти параметры, используя схему,

Расчет предела текучести при растяжении σ_P^P по данным испытаний на изгиб и сжатие для экструдированного выше температуры стеклования T_g полиарилата ДФ-10 показал, что они различаются примерно в 1,52 раза. Предполагается, что это различие обусловлено анизотропией свойств экструдатов: механические характеристики ДФ-10, измеряемые вдоль направления экструзии, отличаются от таковых, измеряемых перпендикулярно направлению экструзии.

Наличие анизотропии механических свойств предполагает соответствующую анизотропию молекулярных и структурных па-

приведенную на рис. 16. Давление полимера P на стенки фильеры вызывает их реакцию, которую можно разложить на две составляющие: P_n (нормальную) и $P_{ос}$ (осевую), зависящих от угла α_ϕ конуса фильеры. Сила P_n вызывает «распушивание» макромолекулярного клубка и увеличение его среднеквадратичного радиуса инерции $\langle r^2 \rangle$, а составляющая $P_{ос}$ сжимает клубок в осевом направлении, уменьшая $\langle r^2 \rangle$. В результате создается конфигурационная (по определению С. Я. Френкеля) анизотропия макромолекулярного клубка.

Описанные выше изменения $\langle r^2 \rangle$ определяют соответствующую вариацию среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle$, которое определяет величину эмпирического уравнения:

$$\sigma_T^2 \approx 1,75 \left(S/C_{\infty} \right)^{1/2}, \text{ МПа.} \quad (31)$$

Другой вариант расчета C_{∞} получен в рамках фрактального анализа:

$$C_{\infty} = \frac{\varphi_{кл}}{S v_{кл} l_0}, \quad (32)$$

где $v_{кл}$ – плотность кластерной сетки зацеплений.

Результаты расчетов C_{∞} по уравнениям (31) и (32) приведены в табл. 2, откуда следует их хорошее соответствие.

Таблица 2

Молекулярные характеристики экструдированного полиарилата ДФ-10

Направление	λ	C_{∞} , уравнение (31)	C_{∞} , уравнение (32)	$\lambda_{мол}$
Параллельно направлению экструзии	2	3,26	3,10	0,89
	3	3,08	2,88	0,99
	4	2,85	3,17	0,89
	5	2,66	3,12	0,83
	6	2,45	3,06	0,78
	7	2,14	2,82	0,72
Перпендикулярно направлению экструзии	2	4,12	3,95	1,33
	3	3,54	3,52	0,91
	4	3,08	3,48	0,81
	5	2,79	2,86	0,76
	6	2,62	2,88	0,80
	7	2,46	2,68	0,67

В рамках синергетики деформированного твердого тела в гл. 5 было получено следующее соотношение для расчета $\lambda_{мол}$:

$$\lambda_{\text{мол}} = \frac{2(1-\nu)l_{\text{ст}}}{(1-2\nu)R_c}. \quad (33)$$

Значения $\lambda_{\text{мол}}$ найденные согласно (33), приведены в табл. 2. Видно, что практически во всех случаях $\lambda_{\text{мол}} < 1$. Следовательно, при экструзии ДФ-10, осуществляемой при $T > T_c$, ориентации молекулярных цепей не происходит.

Теперь, используя полученные результаты, можно объяснить особенности механического поведения экструдированного при $T < T_c$ аморфного полимера. Безусловно, очень важным фактом является отсутствие молекулярной ориентации в экструдатах ДФ-10, которая, как правило, служит отправным пунктом для объяснения поведения ориентированных полимеров. Этому явлению может благоприятствовать ряд причин. Во-первых, при экструзии имеет место механо- и/или термодеструкция, о чем свидетельствует снижение приведенной вязкости ДФ-10 в процессе экструзии. Поэтому, как показано в предыдущей главе, разрывы молекулярных цепей должны затруднить их ориентацию. Во-вторых, благодаря тому, что температура экструзии превышает T_c полимера, в нем отсутствует «замороженный» локальный порядок, области которого служат точками фиксации цепей, а резко усиливающееся при этих условиях проскальзывание (рептация) макромолекул через молекулярные захлесты и уменьшение числа последних делают деформирование макромолекулярных клубков основным механизмом деформации. В-третьих, в расстеклованном состоянии время релаксации полимера очень мало ($\sim 0,05$ с), поэтому экструдат при выходе из фильеры подвергается практически мгновенной релаксации.

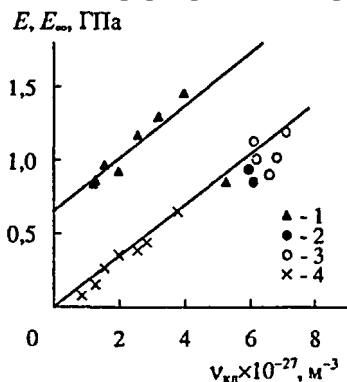


Рис. 17. Зависимости модуля упругости E (1, 2, 3) и релаксационного модуля E_{∞} (4) от плотности кластерной сетки зацеплений $v_{\text{кл}}$ для пленочных образцов ДВ (1, 4) и экструдатов ДВ (2) и ДФ-10 (3)

Этот вывод подтверждается зависимостями E от плотности $v_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений для исходных, экструдированных и отрелаксированных образцов ДФ-10 (рис. 17). Из этого рисунка видно, что зависимости $E(v_{\text{кл}})$ и зависимость релаксационного модуля E_{∞} от $v_{\text{кл}}$ распадаются на две параллельные прямые. Зависимости $E(v_{\text{кл}})$ для экструдатов ДВ, ДФ-10 и $E_{\infty}(v_{\text{кл}})$ ложатся на одну прямую и экстраполируются к $E = 0$ ($E_{\infty} = 0$) при $v_{\text{кл}} = 0$. Это означает, что величины E для этих полимеров полностью обусловлены вкладом кластеров и для них релаксационные процессы, протекающие в

рыхлоупакованной матрице, полностью завершены. В то же время для пленочных образцов ДФ-10 при $v_{\text{кл}} = 0$ $E = 0,7$ ГПа, т.е. имеется вклад рыхлоупако-

ванной матрицы в E , обусловленный незавершенностью в ней релаксационных процессов.

Деформирование макромолекулярного клубка (рис. 16) приводит к анизотропии его молекулярных характеристик (табл. 2) в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси экструзии. Это влечет за собой соответствующие изменения подвижности цепи между кластерами, характеризуемой D , когда температура экструдата снижается до T_g и вариацию фрактальной размерности структуры d_f , взаимосвязь между которыми определяет уравнение (11). Сформированная указанным образом структура полимера определяет его макроскопические свойства (рис. 18).

Корректность предложенной модели реформации макромолекулярного клубка» подтверждает исследование термоусадки Ψ экструдатов ДФ-10. Возникает вопрос о механизме термоусадки экструдатов при отсутствии в них ориентации цепей. Если исходить из показанной на рис. 17 схемы, то термоусадка вызвана возвратом макромолекулярных клубков из деформированного состояния в исходное и степень этого возврата Ψ_T можно оценить так:

$$\Psi_T = \frac{C_{\perp}^{\perp} - C_{\perp}^{\parallel}}{C_{\perp}^{\perp}}, \quad (34)$$

где C_{\perp}^{\perp} и C_{\perp}^{\parallel} – величины C_{\perp} в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси экструзии соответственно.

Процесс термоусадки заканчивается тогда, когда макромолекулярный клубок принимает симметричную форму, т.е. когда $C_{\perp}^{\perp} = C_{\perp}^{\parallel}$. Сравнение экспериментальных Ψ и рассчитанных по уравнению (34) Ψ_T величин термоусадки экструдатов ДФ-10 на рис. 19 показывает, что они имеют и одинаковый ход зависимости от λ , и близкие абсолютные величины. Более того, величины C_{\perp}^{\perp} и C_{\perp}^{\parallel} , рассчитанные по уравнению (32), при $\lambda > 4$ обнаруживают инверсию абсолютных значений (третий столбец табл. 2), что приводит к отрицательным

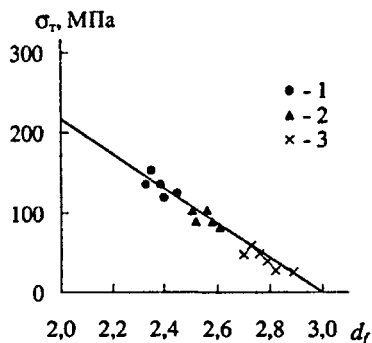


Рис. 18. Зависимость предела текучести σ_T от фрактальной размерности d_f структуры для экструдатов ДФ-10 при изгибе (1), сжатии (2) и пленочных образцов полиарилата при растяжении (3)

величинам ψ_T при $\lambda > 4$. Таким образом, данные по термоусадке экструдатов ДФ-10 полностью объясняются в рамках предложенной модели.

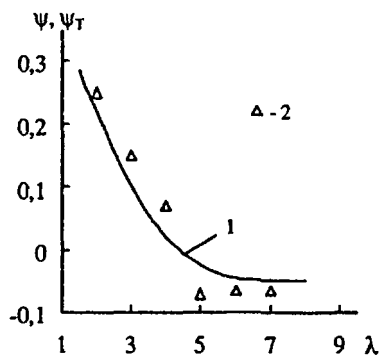


Рис. 19. Зависимости термоусадки ψ_T от экструзионной степени вытяжки λ для полиарилата ДФ-10. Экспериментальные данные (1), расчет по уравнению (34) (2)

Одной из наиболее интересных особенностей механического поведения экструдатов аморфных полимеров является увеличение λ_p по мере роста λ . Такой эффект получен и в случае экструдатов ДФ-10. В рамках теории каучуковой высокоэластичности теоретическое значение $\lambda_p(\lambda_p^T)$ определяется из уравнения:

$$\lambda_p^T = n_{ct}^{1/2}. \quad (35)$$

В рамках фрактального анализа аналог уравнения (35) имеет вид:

$$\lambda_p^T = \left(\frac{R_c}{l_{ct}} \right)^{D-1} = C_-^{D-1}. \quad (36)$$

На рис. 20 выполнено сравнение экспериментальных λ_p и рассчитанных по уравнениям (35) и (36) λ_p^T предельной степени вытяжки экструдатов ДФ-10 в

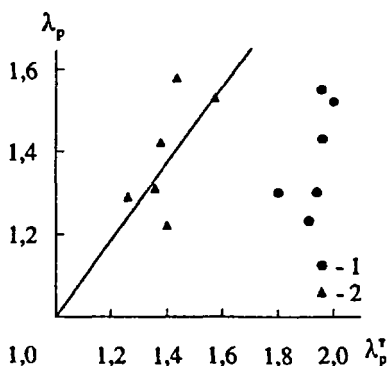


Рис. 20. Соотношение между степенями вытяжки при разрушении для экструдатов ДФ-10, определенными экспериментально (λ_p) и теоретически (λ_p^T). Расчет: 1 – по уравнению (35), 2 – по уравнению (36)

испытаниях на сжатие. Наблюдается хорошее соответствие между λ_p и λ_p^T , полученными согласно фрактальной модели, тогда как уравнение (35) дает завышенные значения λ_p^T . Причиной такого расхождения является то, что теория каучуковой высокоэластичности не учитывает «замороженности» подвижности цепи в стеклообразном состоянии, т.е. она предполагает $D = 2$. В более общих терминах можно сказать, что уравнения теории каучуковой высокоэластичности корректны для евклидовых объектов (или близких к таковым), которыми являются каучуки. Структура же стеклообразных полимеров фрактальна, и поэтому применимость к ней подобных концепций ограничена.

Для объяснения поведения полиметилметакрилата (ПММА) при его ориентации ниже и выше T_c Кахар, Даккетт и Уорд предложили модель двух молекулярных каркасов - временного и постоянного с плотностями $\nu_{вр}$ и ν_n соответственно. Как показали исследования ориентированного ПММА, выполненные в настоящей работе, первый из указанных каркасов можно идентифицировать как кластерную сетку зацеплений, а второй - как сетку традиционных макромолекулярных захлестов с плотностью $\nu_{зах}$. В отличие от предложенной указанными авторами модели, величины $\nu_{кл} (= \nu_{вр})$ и $\nu_{зах} (= \nu_n)$ определяются независимыми методами. Поведение ПММА при ориентации корректно описывается в предложении наличия обеих сеток макромолекулярных зацеплений при $T < T_c$ и только сетки макромолекулярных захлестов при $T > T_c$.

Для экструдированных сетчатых эпоксиполимеров было продемонстрировано, что ни степень сшивки, ни степень молекулярной ориентации не определяют конечных свойств экструдатов этих полимеров. Контролирующим свойством фактором является состояние надсегментальной (кластерной) структуры эпоксиполимера, характеризуемое параметрами $\phi_{кл}$ и d_f (см. рис. 18), которое, в свою очередь, можно целенаправленно регулировать применением молекулярной ориентации и/или термообработки. С практической точки зрения твердофазная экструзия и последующий отжиг редкосшитых полимеров позволяют получить материалы, по своим свойствам не уступающие густосшитым эпоксиполимерам.

Таким образом, рассмотренная в настоящей главе модель «деформации макромолекулярного клубка», использующая представления фрактального анализа и кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, позволяет комплексное объяснение различных аспектов поведения экструдированных аморфных полимеров.

В *приложении* к диссертации приведена компьютерная программа для прогнозирования и моделирования структуры и свойств ориентированных полимерных материалов на основе характеристик исходной структуры.

Выводы

1. Решена важная научная проблема в области высокомолекулярных соединений - получение количественной взаимосвязи между молекулярными характеристиками, параметрами надмолекулярной структуры и свойствами одноосно ориентированных полимеров. Разработано новое научное направление для анализа структуры и свойств ориентированных полимерных материалов с применением таких современных физических концепций, как модель локального порядка, фрактальный анализ, синергетика деформируемого твердого тела и модели необратимой агрегации.

2. Исследовано изменение напряжения и двойного лучепреломления в процессе кристаллизации сшитого одноосно растянутого полихлоропрена. Ре-

зультаты объяснены образованием в одноосно ориентированном полихлоропрене кристаллов с осью молекул, ориентированных преимущественно параллельно направлению растяжения. Рентгенодифрактометрические исследования подтверждают сделанный вывод.

3. Исследовано самопроизвольное удлинение одноосно растянутых образцов полихлоропрена при кристаллизации в широком диапазоне степеней растяжения X . Обнаружено, что при некотором критическом значении $\lambda(\lambda_{кр})$ происходит сачкообразное увеличение относительно удлинения образцов при кристаллизации, их модуля упругости и скачкообразное уменьшение степени кристалличности. При $\lambda_{кр}$ происходит также изменение характера зависимости коэффициента деформационного упрочения образцов при пластической деформации от X .

4. Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, основанная на представлениях локального порядка, в сочетании с концепцией «динамического полимерного каркаса» позволяет количественное описание таких важных эффектов, как переход от моно- к мультимолекулярному зародышеобразованию и повышение температуры плавления по мере роста X .

5. Показано, что скачкообразное изменение свойств одноосно растянутого полихлоропрена при $\lambda_{кр}$ обусловлено изменением морфологии кристаллической фазы от складчатой к смешанной, содержащей как распрямленные, так и сложенные цепи, соотношение которых зависит от величины X .

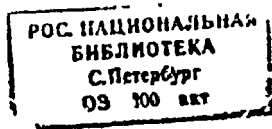
6. Применение фрактального анализа позволяет определить основные факторы, контролирующие указанный скачкообразный переход (плотность сшивки и механизм кристаллизации недеформированного полимера) и выполнить количественную оценку $\lambda_{кр}$.

7. В рамках фрактального анализа показано, что основным фактором, определяющим изменение структуры и свойств ориентированных полимеров, является изменение статистической гибкости цепи в процессе ориентационной вытяжки.

8. В рамках синергетики деформируемого твердого тела продемонстрировано наличие спонтанного изменения типа диссипативных структур по мере роста экструзионной степени вытяжки в процессе твердофазной экструзии, что также приводит к изменению структуры и свойств экструдатов.

9. Свойства экструдированных полимеров в основном определяются степенью молекулярной ориентации. Для экструдированных композитов добавляется фактор прочности (целостности) межфазных границ полимер-наполнитель, что типично для этого класса материалов.

10. Все теоретически полученные в настоящей работе соотношения являются функциями, как минимум, двух переменных. Это фундаментально важное обстоятельство определяется фрактальностью (термодинамической неравновесностью) структуры конденсированного состояния полимеров.



11. Анализ структуры экструдированных выше температуры стеклования T_g полимеров показал отсутствие в них молекулярной ориентации. Предложенная модель «деформации макромолекулярного клубка» позволяет комплексное объяснение структуры и свойств экструдированных аморфных полимеров.

12. Применение кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров позволяет корректное количественное описание ориентационных эффектов в аморфных полимерах, ориентированных как выше, так и ниже T_g .

13. Компьютерная программа, созданная на основе авторских разработок, позволяет прогнозирование и моделирование структуры и свойств ориентированных полимеров и полимерных композитов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Алоев В.З., Беляев О.Ф., Мухтасимов Ф.Н., Зеленов Ю.В. Особенности поведения ориентированных полимеров в механическом поле // Известия АН УзССР. Серия физ.-мат. науки.-1982.- № 6.-С. 49-52.

2. Беляев О.Ф., Алоев В.З. Кристаллизация и плавление ориентированного полихлоропрена // Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов: Сб. - М., 1982. -С. 79-82.

3. Алоев В.З. Изучение процессов кристаллизации и плавления ориентированных эластомеров //Тез. докл. научной конф. «Современные проблемы развития текстильной промышленности и задачи подготовки инженерных кадров». - М., 1983. - С. 120.

4. Беляев О.Ф., Алоев В.З., Зеленов Ю.В. Сегментальная подвижность в закристаллизованном при одноосном растяжении полихлоропрене // Высокомолек. соед. Б.-1985.-Т. 27. - № 1.- С. 63-66.

5. Беляев О.Ф., Алоев В.З., Зеленов Ю.В. Некоторые особенности скачкообразного перехода в одноосно растянутом закристаллизованном полихлоропрене // Высокомолек. соед. А.-1986.-Т. 28. -№ 2.- С. 260-265.

6. Беляев О.Ф., Алоев В.З., Зеленов Ю.В. Исследование плавления сшитого ориентированного полихлоропрена методом термомеханического анализа // Высокомолек. соед. А.-1988.- Т. 30 - № 11. - С. 2382-2385.

7. Belaeв O.F., Aloev V.Z., Zelenev Ju.V. Sprunghalfe Eigenschaftsänderungen von im gedehnten Zustand kristallisiertem vernetzten Polychloropren // Acta Polimerica.-1988.-B. 39, H.10.- S. 590-594.

8. Belaeв O.F., Aloev V.Z., Zelenev Ju.V. Zu einigen Ursachen der sprunghaften Eigenschaftsänderung orientierter Polymere // Plaste und Kautschuk. -1988.- B. 35, H.11.-S. 420-423.

9. Алоев В.З. Влияние одноосного растяжения на молекулярную подвижность в закристаллизованном полихлоропрене // Вестник КБГУ. Серия химико-биологические науки.- Вып. 1.-Нальчик, 1996.- С. 48-51.

10. Алоев В.З., Беляев О.Ф. Механические свойства одноосно растянутого закристаллизованного полихлоропрена // Материалы Республ. научно-практич. конф. «Актуальные проблемы химии, биологии и экологии в КБР».-Нальчик, 1997. -С.41-42.

11. Алоев В.З. Исследование удлинения одноосно растянутого полихлоропрена в процессе кристаллизации // Вестник КБГУ. Серия хим. науки.- Вып. 2.-Нальчик, 1997.- С.54-55.

12. Алоев В.З., Белошенко В.А. Влияние типа и концентрации наполнителя на свойства экструдированных компоноров // Вестник КБГУ. Серия хим. науки. - Вып.3.-Нальчик, 1999.-С.51-53.

13. Алоев В.З., Козлов Г.В., Афаунова З.И. Методика расчета характеристик сшитых полимерных каркасов; Каб.-Балк.ун-т.-Нальчик,1999. -12с. -Ил.1-Библиогр.: 23 назв. -Деп. в ВИНТИ 30.12.99, №3931-В99.

14. Алоев В.З., Козлов Г.В., Афаунова З.И. Взаимосвязь плотности сшивки, статистической гибкости и критической степени свернутости цепи для полихлоропрена; Каб.-Балк.ун-т.-Нальчик,1999.-8с.-Библиогр.: 12 назв.-Деп. в ВИНТИ 30.12.99, №3933-В99.

15. Алоев В.З., Козлов Г.В., Белошенко В.А. Феноменологическое описание термоусадки композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Пластич. массы. -2000. -№8. - С. 11-12.

16. Алоев В.З., Козлов Г.В., Белошенко В.А., Долбин И.В. Изменение структуры, кристаллической фазы полимеризационно наполненных композиций в процессе твердофазной экструзии //Пластич. массы.-2000. -№7. -С.8-10.

17. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Алоев В.З., Варюхин В.Н. Микротвердость сверхвысокомолекулярного полиэтилена и компонора на его основе, полученных методом твердофазной экструзии // Физико-химическая механика материалов.-2000.-Х«3.-С.98-101.

18. Алоев В.З., Козлов Г.В., Афаунов В.В. Теоретическая оценка критических параметров при кристаллизации ориентированных сшитых полимеров // Электронный журнал «Исследовано в России». 75. 2000. [http:// Zhurnal. apc. relarn. ru /articles/ 2000/075. Pdf](http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2000/075.Pdf).

19. Алоев В.З., Буря А.И., Козлов Г.В., Варгалюк В.Ф., Шустов Г.Б. Влияние деформации на кинетику кристаллизации сшитого полихлоропрена // Вестник Днепропетровского госуниверситета. Химия.-Вып 5. -Днепропетровск, 2000.- С.102-106.

20. Алоев В.З., Афаунова З.И., Козлов Г.В. Моделирование изменений структуры и свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена и компоноров на его основе в процессе твердофазной экструзии; Каб.-Балк. ун-т. -Нальчик, 2000. -17с. -Ил.8-Библиогр.: 24 назв. -Деп. в ВИНТИ, 16.06.00, Х¹⁷18-В00.

21. Алоев В.З., Козлов Г.В., Белошенко В.А. Кристалличность и фрактальные характеристики для аморфно-кристаллических полиэтиленов // Известия КБНЦ РАН.-2000.-№1(4).-С. 108-113.

22. Алоев В.З., Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальный анализ объемных изменений при одноосном растяжении полимеров // Вестник КБГУ. Серия физические науки.- Вып 5. - Нальчик, 2000.-С.41-42.

23. Алоев В.З., Козлов Г.В., Афаунова З.И. Описание молекулярной ориентации ПММА в рамках кластерной модели // Известия КБНЦ РАН.-2000. - №2(5).-С.95-98.

24. Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Козлов Г.В., Алоев В.З. Изменение молекулярных характеристик при твердофазной экструзии аморфного полиарилата //Докл. Адыгской (Черкес.) Междунар. АН.-2000.-Т.5.-№1.-С.105 -111.

25. Алоев В.З., Козлов Г.В., Белошенко В.А. Коэффициент эффективности модуля и структура полимеризационного наполненных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных твердофазной экструзией // Докл. Адыгской (Черкес.) Междунар. АН.-2000.-Т.5. -№1.-С.95-99

26. Алоев В.З., Белошенко В.А., Абазехов М.М. Исследование процесса текучести экструдированных компонов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. -Вып.4. -Нальчик, 2000.- С.50-51.

27. Алоев В.З., Козлов Г.В., Созаев В.А. Структура поверхности агрегатов частиц наполнителя и степень молекулярной вытяжки для ориентированных компонов // Вестник КБГУ. Серия физические науки.- Вып.5. - Нальчик, 2000.-С.44-47.

28. Алоев В.З., Долбин И.В., Шустов Г.Б., Козлов Г.В. Твердофазная экструзия сетчатых полимеров - новый способ получения материалов с регулируемыми свойствами // Материалы Международной конф. «Современные материалы, технологии, оборудование и инструмент в машиностроении». - Киев, 2000. -С.67-69.

29. Алоев В.З., Шустов Г.Б., Белошенко В.А., Козлов Г.В. Структурный анализ термоусадки экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и компонов на его основе // Тез. докл. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». - М., 2000. - С.97.

30. Алоев В.З., Шустов Г.Б., Белошенко В.А., Бура А.И., Козлов Г.В. Фрактальная механика разрушения экструдированных компонов // Тез. докл. XX Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». - Ялта, 2000. — С.8-9.

31. Алоев В.З., Шустов Г.Б., Белошенко В.А., Козлов Г.В. Влияние межфазной адгезии на величину модуля упругости экструдированных компонов // Тез. докл. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». -М., 2000. - С.53.

32. Долбин И.В., Алоев В.З., Белошенко В.А., Козлов Г.В. Моделирование термодинамики ориентированных полимерных материалов в рамках фрактального анализа // Тез. докл. конф. молодых ученых. -Нальчик, 2000. -С. 106-109.

33. Алоев В.З., Долбин И.В., Афаунова З.И., Кохчов Г.В. Влияние твердофазной экструзии на структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Материалы III Всероссийской научно-технич. конф. «Новые химические технологии: производство и применение». -Пенза, 2000. -С.6-8.

34. Долбин И.В., Алоев В.З., Белошенко В.А., Козлов Г.В. Фрактальный анализ разрушения экструдированных компонов // Тез. докл. Международной научной конф. «Российские химические дни ХИД-2000». -Красноярск, КГУ, 2000. - С.93.

35. Алоев В.З., Козлов Г.В. Мультифрактальная трактовка процесса текучести полимеров // Тез. докл. XV Международной конф. «Уравнения состояния вещества». — Терскол, 2000. - С.155-156.

36. Алоев В.З., Долбин И.В., Козлов Г.В., Белошенко В.А. Влияния наполнителя на структуру и свойства ориентированных полимеризационно наполненных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Сб. научных трудов молодых ученых. -Нальчик, КБГУ, 2000. - С. 162-165.

37. Алоев В.З., Козлов Г.В., Белошенко В.А. Описание структуры и свойств экструдированных компонов в рамках фрактального анализа // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки.-2001.-№1.-С.53-56.

38. Козлов Г.В., Ллоев В.З., Новиков В.У., Белошенко В.А., Заиков Г.Е. Изменение механизма деформации и структуры в процессе твердофазной экструзии полимеризационно наполненных композиций // Пластич. массы. -2001.-№3. -С.21-23.

39. Алоев В.З., Козлов Г.В. Фрактальный анализ формирования межфазного слоя в ориентированных полимеризационно наполненных композициях// Физика и техника высокодавлений.-2001.-Т.11.-№1.-С.40-42.

40. Алоев В.З., Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Бурмистр М.В., Коренька В.А. К вопросу о зависимости степени кристалличности полиэтилена и композитов на его основе от гибкости цепи // Вопросы химии и химической технологии. -2001. -№3. -С.63-65.

41. Козлов Г.В., Алоев В.З., Липатов Ю.С. Синергетика надмолекулярной организации в аморфном состоянии полимеров //Докл. ИАН Украины.-2001.- №3. - С.150-154.

42. Alov V.Z., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Dependence of Kolmogorov-Avrami parameter on structure and molecular characteristics of uniaxially deformed crosslinked Polychloroprene // Russian Polymer News. -2001. -Vol.6. - No.4. - P.63-65.

43. Козлов Г.В., Алоев В.З., Липатов Ю.С. Применение уравнений каучуковой эластичности для описания деформационного поведения полиэтиленов // Украинский химический журнал. - 2001. -Т.67.-№10. - С.115-119.

44. Kozlov G.V., Alov V.Z., Zaikov G.E. Formation of layer in extrudates polymerization-filled composites on the Base of Ultra-High-Molecular Polyethylene // In book: Fractals and Local Order in Polymeric Materials. Ed. Kozlov G.V., Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2001, P.123-128.

45. Kozlov G.V., Alov V.Z., Zaikov G.E. Fractal model for Thermal Shrinkage of Oriented Polymers. In book: Fractals and Local order in Polymeric Materials. Ed. Kozlov G.V., Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2001. P. 117-122.

46. Mashukov N.I., Alov V.Z., Kozlov G.V. Variation of Dissipation Structures in the Process of Solid Phase Extrusion of Polymerization-Filled composites // Mater. 3rd European Congress of Chemical Engineering (Dezema). Nuremberg, Germany, 2001, P.298-307.

47. Алоев В.З., Долбин И.В., Шустов Г.Б., Козлов Г.В. Описание термоусадки ориентированных композитов в рамках концепций каучуковой высокоэластичности // Материалы IV Всероссийской научно-практич. конф. «Современные технологии в машиностроении».-42.-Пенза, 2001.-С. 139- 141.

48. Dolbin I.V., Alov V.Z., Kozlov G.V. Fractal analysis of fracture of extrusion-type composites // Тез. докл. X Международной конф. «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». - Казань, 2001. - С. 12.

49. Алоев В.З., Козлов Г.В., Долбин И.В., Белошенко В.А. Структура и свойства экструдированного полиарилата // Известия КБНЦ РАН.-2001.- №1(6). -С.70-78.

50. Алоев В.З., Шустов Г.Б., Козлов Г.В. Фрактальность поверхности разрушения ориентированных полимеризационно наполненных полимеров // Материалы XXI Международной научно-практич. конференции «Композиционные материалы в промышленности». -Ялта, 2001. -С.5-6.

51. Долбин И.В., Алоев В.З., Кохчов Г.В. Изменение структуры аморфного полиарилата в процессе твердофазной экструзии // Тез. докл. II Международной конф. «Актуальные проблемы современной науки». -Самара, 2001. -С.44.

52. Алоев В.З., Долбин И.В., Овчаренко Е.Н., Козлов Г.В. Прочность межфазного слоя и напряжения экструдированных композитов // Материалы Всероссийской науч-

но-практич. конф. «Инновации в машиностроении-2001». - Ч. II. - Пенза, 2001. - С.11-14.

53. Алоев В.З., Козлов Г.В., Машуков Н.И. Влияние структурных факторов на процесс текучести компоноров, полученных твердофазной экструзией // Вестник КБГУ. Серия хим. науки. -Вып. 4. -Нальчик, 2001.-С.101-104.

54. Алоев В.З., Козлов Г.В. Фрактальная механика разрушения полимеров и полимерных композитов // Тез. докл. Международного междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика». -М., 2001.- С. 119-121.

55. Alov V.Z., Shustov G.B., Dolbin I.V., Kozlov G.V. Dependence of polymeric chains orientation on their molecular characteristics in the process of solid-state extrusion // Polymer Processing Society (PPS) PPS 2001 Regional Meeting Polymer Processing Symposia.-Antalya, Turkey, 2001.- P.389.

56. Алоев В.З., Бажева Р.Ч., Козлов Г.В. Фрактальная размерность поверхности агрегатов частиц наполнителя и пластичность полиэтилена // Материалы V Всероссийской научно-практич. конф. «Современные технологии в машиностроении». 4.1. -Пенза, 2002.-С.105-107.

57. Козлов Г.В., Алоев В.З., Бажева Р.Ч., Заиков Г.Е. Обобщенная перколяционная модель модуля упругости аморфно-кристаллического полиэтилена // Материалы IV Всероссийской научно-технич. конф. «Новые химические технологии: производство и применение». -Пенза, 2002. -С.59-61.

58. Алоев В.З., Новиков В.У., Козлов Г.В. Формирование структуры полимеров при твердофазной экструзии // Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур образцов: Сб. / Ред. А.А.Оксогоев. - Томск, 2002. -С.367-371.

59. Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Алоев В.З., Овчаренко Е.Н. Процесс текучести разветвленных полиэтиленов // Материалы Всероссийской научно-практич. конф. «Инновации в машиностроении-2002». -Пенза. 2002. - С.21-23.

60. Алоев В.З., Новиков В.У., Козлов Г.В. Формирование структуры в полимерных образцах, полученных твердофазной экструзией: модель Виттена-Сайдера // Труды Международной конференции «Моделирование процессов в синергетических системах». Улан-Уде-Томск, 2002. С. 168-171.

61. Алоев В.З., Козлов Г.В., Шустов Г.Б. Механизм термоусадки полиарилата. Каб.-Балк. ун-т.-Нальчик, 2002. -14с. -4ил. -Библиогр.15назв.-Рус. -Деп.в ВИНТИ. 01.11.02, №1885-B2002.

62. Kozlov G.V., Alov V.Z. The Mechanism of Structure Forming in Process of Solid-State Extrusion // Perspectives on Chemical and Biochemical Physics. Ed. Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2002, P. 169-174.

63. Alov V.Z., Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The Theoretical Model of Volumetric Changes Under Orientation of Polymers // Perspectives on Chemical and Biochemical Physics. Ed. Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2002. P. 175-177.

64. Kozlov G.V., Alov V.Z., Ozden S. The Theoretical Prognostication of the Modulus of Deformation Hardening in the Context of Cluster Model // Perspectives on Chemical and Biochemical Physics. Ed. Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2002. P. 179-189.

65. Aloev V.Z., Kozlov G.V. The Description of PMMA Molecular Orientation Due to Cluster Model // Perspectives on Chemical and Biochemical Physics. Ed. Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2002. P. 191-198.

66. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. -Нальчик: «Полиграфсервис и Т», 2002. 287 с.

67. Алоев В.З., Бажева Р.Ч., Шустов Г.Б., Козлов Г.В. Мультифрактальная трактовка адаптивности полимерных композитов к внешним воздействиям // Материалы VI Всероссийской научно-практич. конф. «Современные технологии в машиностроении-2003». -Пенза, 2003. -С.29-32.

68. Алоев В.З., Козлов Г.В. Зависимость температуры плавления сшитого полихлоропрена от степени предварительного растяжения // Вестник КБГУ. Серия хим. науки.-Вып.5. -Нальчик, 2003.-С.165-169.

69. Алоев В.З., Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Заиков Г.Е. Анализ зародышеобразования при кристаллизации ориентированных полимеров в рамках кластерной модели // Вестник КБГУ. Серия хим. науки. - Вып.5.-Нальчик, 2003. -С.169-174.

70. Козлов Г.В., Бажева Р.Ч., Алоев В.З., Шустов Г.Б. Взаимосвязь структуры и диссипации энергии в ударных испытаниях полимеров // Материалы VIII Международной научно-технич. конф. «Проблемы машиностроения и технологии материалов на рубеже веков».-Пенза, 2003.- С.367-369.

71. Aloev V.Z., Kozlov G.V. Description of PMMA molecular orientation due to clustering: theoretical model // In book: Polymer Yearbook 18. Ed. Pethrick R., Zaikov G. Rapra Technology Limited. - 2003. -С.251-258.

72. Алоев В.З., Козлов Г.В., Заиков Г.У. Влияние кристаллической морфологии полихлоропрена на его механическое поведение // Пластич. массы. - 2003.-№7.-С.30-32.

73. Козлов Г.В., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. Моделирование текучести экструдатов полимеризационно-наполненных композиций на основе производных дробного порядка // Инженерная физика. -2003.-№4. -С.31-33.

74. Алоев В.З., Бузя А.И., Козлов Г.В. Теоретический анализ зародышеобразования при кристаллизации ориентированных сшитых каркасов // Докл. НАН Украины-2003- № 6 - С.123-127.

75. Алоев В.З., Козлов Г.В., Новиков В.У., Заиков Г.У. Зависимость температуры плавления сшитого полихлоропрена от степени предварительного растяжения // Каучук и резина. -2003. -Хs3.-С.2-3.

Лицензия № 00003 от 27. 08. 99

Сдано в набор 17.03.04. Подписано в печать 18.03.04.
Формат 60х84/16- Бумага офсетная. Гарнитура Тайме.
Усл. печ. л. 2,1. Тираж 100 экз.

Издательство «Полиграфсервис и Т»
360051, КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162

№ -5745,