

УДК 544.03:539.3

Белошенко В. А.
Бейгельзимер Я. Е.
Возняк Ю. В.
Чишко В. В.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Хотя работы по влиянию на полимеры сдвига под давлением имеют давнюю историю, они мало известны широкому кругу исследователей, занимающихся вопросами интенсивной пластической деформации (ИПД) металлов. В определенной степени данный факт связан со специфическими особенностями полимеров, которые по своей природе и свойствам значительно отличаются от металлических материалов. По этой причине большинство работ по ИПД полимеров опубликованы в узкопрофильных журналах, относящихся к полимерной тематике. Цель настоящего обзора состоит прежде всего в том, чтобы познакомить специалистов по ИПД металлических материалов с указанной областью исследований. Авторы надеются, что обнаруженные в ней явления и эффекты, а также вскрытые закономерности окажутся полезными для дальнейшего развития ИПД материаловедения.

Структура и свойства полимерных материалов, модифицированных ИПД

Методы ИПД, применяемые для структурной модификации полимерных материалов, включают кручение под высоким давлением (КВД) [1], равноканальную угловую экструзию (РКУЭ) [2], равноканальную многоугловую экструзию (РКМУЭ) [3], Т-образную равноканальную экструзию (ТРКЭ) [4], винтовую экструзию (ВЭ) [5] и плоскую винтовую экструзию (ПВЭ) [6]. В отличие от традиционных методов обработки полимеров давлением, например таких, как экструзия, прокатка, волочение под давлением, они позволяют аккумулировать значительную пластическую деформацию при сохранении формы и размеров исходной заготовки. Характер изменений, вызываемых на различных уровнях их структурной организации, определяется как схемой, так и условиями реализации процесса (давлением, температурой, скоростью деформирования).

Кручение под высоким давлением

Активный интерес к эволюции структуры и свойств полимеров под действием КВД (рис. 1, а) начал проявляться в 1970–1980-е годы, когда были получены фундаментальные результаты [7–13]. Значительные сдвиговые воздействия на полимер в условиях высокого давления приводят к сравнительно быстрому разрушению всех структурных подуровней исходного материала, которое сопровождается аморфизацией, формированием ориентационного порядка, перестройкой кристаллической решетки, а в ряде случаев и существенным изменением конформации цепи. Наибольший эффект достигается при углах поворота наковален до 100° в краевой зоне образца [8, 12]. Глубина структурных перестроек зависит от типа полимера [8, 9, 11].

Существенное снижение молекулярной массы гомополимеров вследствие механохимической деструкции ухудшает их физико-механические характеристики [7, 12]. В случае же полимерных смесей КВД может улучшать свойства за счет интенсивного дробления фаз, их более равномерного распределения, а также образования новых кристаллических структур (сокристаллитов) [9]. Особенности протекания механохимической деструкции определяются типом полимера и параметрами процесса КВД. Для полипропилена (PP) интенсивное разрушение начинается при давлениях выше 0,5 ГПа, для полиэтилена (PE) – выше 1 ГПа [12]. В случае смеси PP – этилен-пропиленовый каучук, деформированной при углах поворота наковален менее 400° , наблюдается увеличение прочности и удлинения при разрыве. Однако при дальнейшем увеличении угла поворота происходит падение этих характеристик [11, 12].

КВД твердых мономеров стимулирует образование высокомолекулярных соединений [10]. Степень полимеризации увеличивается с ростом давления, температуры обработки и угла поворота наковален (величины деформации). Для полимеров, синтезированных в условиях КВД, характерно формирование бимодального молекулярно-массового распределения, что связано с движением дислокаций в различных кристаллографических направлениях или с двумя типами дислокаций – краевыми и винтовыми [10]. Образующийся в этих условиях полимер не одинаков по своему строению и свойствам с полимерами, полученными в изотропной среде, например при твердофазной и жидкофазной полимеризациях.

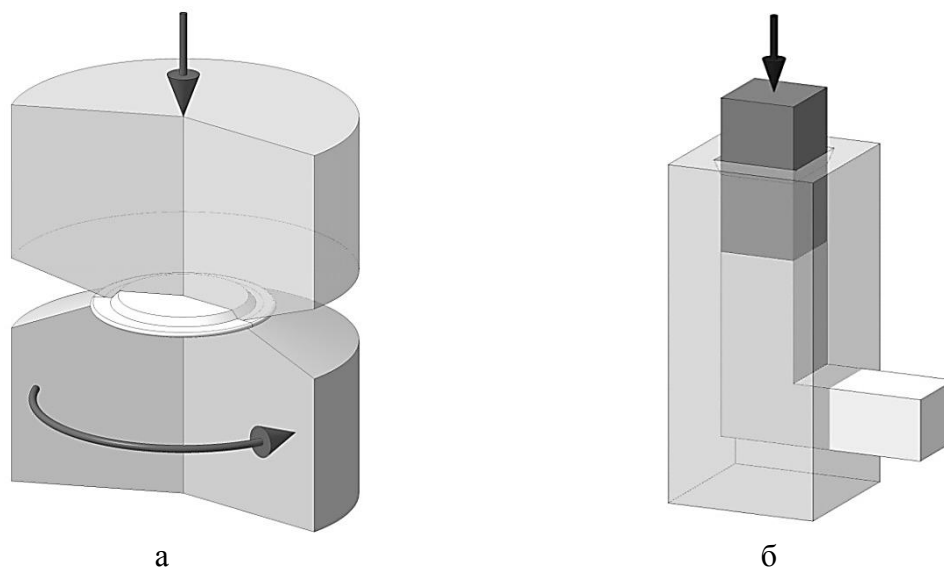


Рис. 1. Схемы процессов КВД (а) и РКУЭ (б)

Деформация сдвигом под высоким давлением влияет на проводимость допированных полимеров [13]. Это связано с изменением зонной структуры матрицы и допирующего агента. При воздействии КВД на сопряженные системы ширина их запрещенной зоны уменьшается. В результате картина энергетических зон на границе между частицами допирующего агента и полимера отличается от получаемой при атмосферном давлении. В условиях КВД может происходить инжекция электронов из частиц допирующего агента, находящихся в высокопроводящем (металлическом) состоянии, в полимерную матрицу, повышая проводимость системы.

КВД может приводить к гомогенизации смесей термодинамически несовместимых полимеров, как это показано для смесей РР-РЕ, РР-этилен-пропиленовый каучук [11, 12]. Такая обработка способствует взаимному растворению аморфных областей компонентов, образующих смесь, чего не удастся достичь при обычном смешении в расплаве. Пластическое течение в условиях КВД сопровождается постепенным увеличением взаимодействия фаз и уменьшением размера дисперсной фазы, что обуславливает улучшение их физико-механических свойств. Введение в полимерную смесь неорганических наполнителей, таких как аэросил, сажа, асбест, ускоряет гомогенизацию, повышает степень однородности и позволяет получать смеси с одним значением температуры стеклования при более низких давлениях, чем в случае ненаполненных систем [11]. Однако следует отметить, что подверженные КВД смеси неустойчивы, и при отжиге вновь происходят фазовое разделение и гетерогенизация.

Несмотря на эффективность КВД как метода структурной модификации полимеров, его практические возможности ограничены незначительными объемами получаемого материала (5–10 мг для площади наковален 1 см²). В то же время КВД, позволяющее в очень широких пределах варьировать величину давления и деформации сдвига, является мощным инструментом для моделирования процессов, происходящих при обработке полимерных материалов методами РКУЭ и РКМУЭ.

Равноканальная угловая экструзия

Работы по РКУЭ полимеров начаты сравнительно недавно [14]. Процесс РКУЭ (рис. 1, б) применяется для создания ориентированной структуры, способствующей получению изделий с высокими деформационно-прочностными параметрами. По сравнению с традиционными способами твердофазной экструзии полимеров – плунжерной и гидростатической экструзией [15], реализация которых сопровождается уменьшением поперечных размеров исходной заготовки, РКУЭ позволяет осуществлять молекулярную ориентацию без формоизменения. При этом появляются новые возможности управления структурным состоянием, связанные с многообразием геометрии оснастки, условий и маршрутов деформирования.

Исследования, выполненные на полимерных материалах различной архитектуры, позволяют установить ряд закономерностей в изменении их структуры и свойств под действием РКУЭ [16–26]. В случае кристаллизующихся полимеров такая обработка приводит к трансформации исходной сферолитной структуры в фибриллярную, с моно- или бимодальной ориентацией [3, 16, 19, 20]. Характер и степень молекулярной ориентации определяются величиной накопленной деформации, температурой и маршрутом деформирования [3].

Наибольший эффект в улучшении комплекса физико-механических характеристик этих объектов достигается при повышенных температурах процесса. Как показано для поли(DL-лактида) [20], экструзия при $T_s = 75$ °С увеличивает температуру плавления $T_{пл}$, модуль упругости при изгибе E_u , меняет характер разрушения с хрупкого на пластичный. Если у недеформированных образцов $E_u = 83$ МПа, то после двух проходов по маршруту А ($\varphi = 90^\circ$) E_u возрастает до 179 МПа. Однако при низких температурах и высоких скоростях РКУЭ сопровождается появлением нежелательного stick-slip-эффекта [26]. По данным [24] для кристаллизующихся полимеров рекомендуемый интервал T_s составляет $(0,8–0,95)T_{пл}$.

РКУЭ положительно влияет на оптические свойства кристаллизующихся полимеров. В частности, для РР установлено, что коэффициент пропускания света после РКУЭ увеличивается по сравнению с исходным образцом в 1,2 раза и растет с повышением степени деформации [19]. Наблюдаемый результат связывается с уменьшением размеров кристаллитов и их ориентацией.

В случае аморфных стеклообразных полимеров РКУЭ формирует молекулярную ориентацию без потери их прозрачности [16, 18]. Механические свойства полиметилметакрилата (РММА) после РКУЭ по маршруту А с нагревом материала до 120 °С демонстрируют небольшой рост жесткости и прочности и одновременно сохранение высоких значений пластичности [18].

Весьма значительно влияние, оказываемое РКУЭ на трещиностойкость и сопротивление разрушению при ударе [16, 18]. Так, для экструдатов РММА величины ударной вязкости и энергии распространения трещины соответственно до 2,8 и 4,5 раз выше по сравнению с исходными образцами [18]. Для аморфных полимеров также существует оптимальный интервал T_s , который составляет $(0,75 \pm 0,15)T_c$, где T_c – температура стеклования [24].

У волокнистых полимерных композитов РКУЭ позволяет регулировать угол предпочтительной ориентации волокон и их длину по сравнению с исходным материалом [17]. Существует критическая длина волокна, ниже которой эффективность дробления волокон резко снижается. В случае полиацетатного пластика с частично кристаллической структурой, содержащего 13 мас.% стеклянных волокон, критическая длина волокна составляла 100 мкм [17].

РКУЭ может генерировать усилия сдвига, достаточные для значительного деформирования как полимерной матрицы, так и агломерированных частиц наполнителя. В работе [22] на примере системы РР – монтмориллонит (ММТ) показано, что после одного прохода по маршруту А агломерированные сферические частицы ММТ приобретают стержнеобразную конфигурацию с характеристическим отношением (отношение длины волокна к его диаметру) 5–10. Второй проход обеспечивает дальнейший процесс трансформации уже стержнеобразных частиц ММТ в игольчатые, в том числе нанослой, которые диспергируются в РР матрице и обуславливают значительное усиление РР.

Применение РКУЭ также эффективно для структурной модификации смесевых композитов, в том числе и со слабым межфазным взаимодействием компонент, как в случае системы полипропилен – полиэтилен высокой плотности (PP–HDPE) [23]. Установлено, что этот процесс обуславливает высокую прочность сцепления за счет увеличения контактной площади в результате диспергирования и трансформации формы частиц HDPE от сферической к полосчатой.

РКУЭ обеспечивает консолидацию порошков кристаллизующихся полимеров и получение монолитной полимерной заготовки с высокой плотностью цепочечных зацеплений и кристаллитами малых размеров [25]. Последующие термическая, химическая или радиационная обработки способствуют повышению степени консолидации за счет создания дополнительных связей (сшивки). В результате получается материал с повышенной прочностью и пластичностью, но с уменьшенной степенью кристалличности и T_{nl} по сравнению с исходным полимером. Таким способом можно изготавливать изделия из натуральных полимеров с плотностью и механическими свойствами, сравнимыми с таковыми синтетических полимеров [21]. В частности, при испытаниях на трехточечный изгиб образцов, полученных методом РКУЭ порошковой заготовки, предел прочности пшеничного крахмала составил 35 МПа, модуль упругости – 923 МПа, пшеничной клейковины – 28 и 1044 МПа, соответственно [21].

Максимальное число проходов при РКУЭ достигнуто для полиэтилена низкой плотности – 4, большинство же полимеров деформировалось за 1–2 прохода [24]. Это связано, прежде всего, с двумя обстоятельствами: короблением заготовки после каждого прохода и необходимостью поддержания требуемой температуры заготовки в течение всего процесса. Они затрудняют достижение большой величины накопленной деформации, ограничивая тем самым модифицирующее действие РКУЭ.

Равноканальная многоугольная экструзия

В отличие от РКУЭ, разнообразные маршруты при РКМУЭ (рис. 2, а) [27–39] осуществляются поворотом деформирующих каналов относительно вертикальной оси. При этом заготовка в процессе экструзии остается внутри деформирующих каналов, что позволяет избежать нежелательных релаксационных процессов, связанных с охлаждением и последующим нагревом деформированных образцов до T_s .

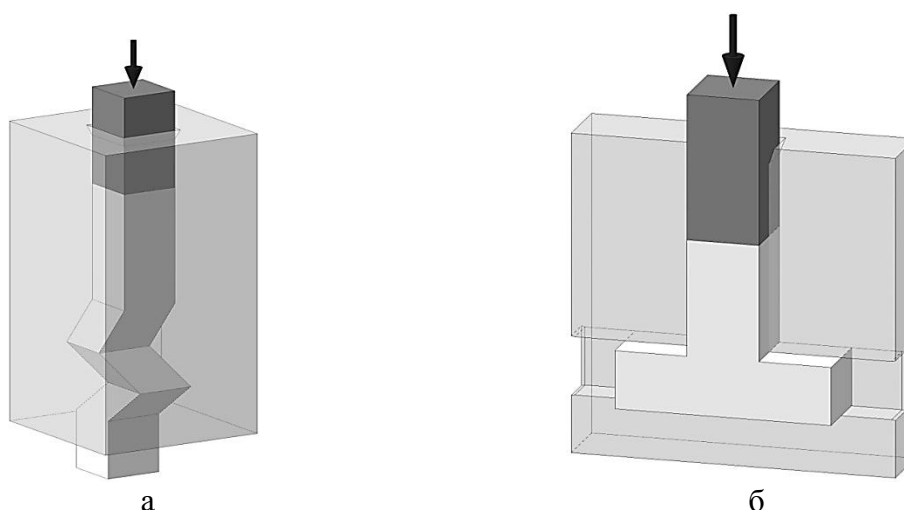


Рис. 2. Схемы процессов РКМУЭ (а) и ТРКЭ (б)

Решаются также проблемы с накоплением пластической деформации, имеющие место при РКУЭ вследствие искривления полимерной заготовки уже после первого прохода. Кроме того, РКМУЭ позволяет изменять положение плоскости сдвига за счет комбинирования различных маршрутов деформирования, а также реализации маршрутов, которые невозможны в случае РКУЭ.

РКМУЭ формирует биаксиально ориентированные структуры с двумя типами микрофибрилл, различающимися степенью совершенства кристаллитов [31]. У первого из них имеется большое количество кристаллитов, содержащих двойные или тройные складки, т. е. выпрямленные участки цепей, идущих через две или три ламели и включающие транс-участки между ними. У второго типа микрофибрилл практически нет кристаллических образований с выпрямленными отрезками макромолекул, проходящими через соседние кристаллиты [32].

Лучший комплекс механических свойств обеспечивает маршрут D + C при максимально возможных значениях деформации сдвига [31]. Его реализация приводит не только к многократному увеличению микротвердости, модуля упругости E и прочности σ_p , но и сохранению пластичности ε_p на уровне исходного материала (табл. 1). Величина достигаемого эффекта зависит от химического строения полимера, его морфологии, молекулярной массы. Важным является и выбор оптимальных температурно-скоростных условий процесса РКМУЭ. Рекомендуемые интервалы температур и скоростей РКМУЭ близки к таковым в случае твердофазной экструзии с формоизменением.

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на механические свойства полимеров при растяжении

Полимер	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
РА-6	900/1560	69/140	148/132
HDPE	220/1400	20/114	520/515
PTFE	415/1530	28/100	380/370
РОМ	2500/6500	62/282	25/24

Исходный/РКМУЭ

Для кристаллизующихся полимеров, модифицированных РКМУЭ, наблюдается биаксиальный инвариный эффект в достаточно широком температурном интервале [30]. Он проявляется в очень низких значениях температурных коэффициентов линейного расширения α , измеренных в продольном и поперечном направлениях, которые во много раз меньше таковых недеформированных полимеров и приближаются к значениям α , характерным для инвариных сплавов (табл. 2).

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на коэффициент линейного термического расширения полимеров

Полимер	Температурный интервал, К	α (поперечное сечение) $\times 10^6 / ^\circ\text{C}$	α (продольное сечение) $\times 10^6 / ^\circ\text{C}$
HDPE	293-383	220/-7	210/-6
PTFE	293-523	230/-6	220/-6
РОМ	293-408	150/-6	140/-5

Исходный/РКМУЭ

У аморфных стеклообразных полимеров под действием РКМУЭ микротвердость, модуль упругости, предел прочности и трещиностойкость увеличиваются в 1,2–1,5 раза [33]. При этом отмечается незначительное увеличение пластичности и повышение плотности. Величина достигаемых эффектов зависит от величины деформации и выбранного маршрута деформирования. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной сканирующей микроскопии, главными факторами, обуславливающими достигаемый результат, являются формирование вытянутых, более энергетических G-конформеров, улучшение межмолекулярного взаимодействия, а также создание сетки ориентированных макромолекул, препятствующей развитию трещин [33].

РКМУЭ является благоприятной обработкой для формирования эффекта армирования в полимерных нанокompозитах [34, 36, 39]. При этом механическое усиление вызывается существенной модификацией морфологии нанонаполнителя и структурными преобразованиями полимерной матрицы (молекулярная ориентация, увеличение степени кристалличности, образование более совершенных ориентированных кристаллитов). В случае композитов на основе полиолефинов со слоистыми наносиликатами, углеродными нанопластинами или нанотрубками наблюдается разрушение крупных агломератов нанонаполнителей и образование слоев, составленных несколькими отдельными наночастицами. Увеличение удельной площади контакта между нанонаполнителем и полимерной матрицей обеспечивает более прочное межфазное взаимодействие и активацию процесса ориентации полимерной цепи, индуцированного ориентацией нанонаполнителя. Наибольший армирующий эффект достигается при использовании полимерной матрицы с высокой способностью к молекулярной вытяжке и наполнителя с максимальным характеристическим отношением. Степень усиления определяется концентрацией нанонаполнителя и значением накопленной пластической деформации. Для перечисленных систем РКМУЭ позволила значительно увеличить пластичность при умеренном увеличении жесткости и прочности, реализовать инвариантный эффект и повысить термическую устойчивость [34, 36, 39].

В случае электропроводящих полимерных композитов на основе дисперсных наполнителей РКМУЭ обуславливает улучшение электропроводности без появления анизотропии [39]. Повышение электропроводности обеспечивается формированием особой пространственной организации наполнителей, образующих проводящую 3D-сетку.

РКМУЭ можно использовать для создания нового типа гибридных полимерных композитов на основе волокнистых наполнителей и армирующих волокон, которые образуются из полимерной матрицы *in situ* в процессе экструзии [37]. Последние хорошо связаны с полимерной матрицей. Этот факт отличает их от внедренных органических и неорганических волокон, имеющих худшую адгезию к матричному материалу. Контроль ориентации *in situ* сформированных полимерных волокон и введенных в полимерную матрицу органических или неорганических волокон (в частности, создание двухосной ориентации) позволяет формировать необходимую сетку физических узлов и эффективно решать проблему усиления полимерного материала.

Применение РКМУЭ представляет интерес и для получения изделий из антифрикционных полимерных материалов с улучшенной износостойкостью, большими допустимым контактным давлением и теплостойкостью. Авторами [35] на примере полиамида (РА-6) показано, что такой способ твердофазной обработки способствует снижению по сравнению с исходным полимером на 15–20 % коэффициента трения и на три порядка величины линейной интенсивности износа в области больших нагрузок (1,75–2,75 МПа). Одновременно более чем в два раза, повышается максимально допустимое рабочее давление, а низкие значения линейной интенсивности износа сохраняются и в области повышенных температур.

Увеличение эффективности РКМУЭ возможно путем комбинирования с другими методами деформации [28, 29], а также с облучением электронным пучком [38]. В частности, при последовательной реализации процессов твердофазной экструзии через коническую фильеру и РКМУЭ на первой стадии формируется фибриллярная структура, которая в дальнейшем (при РКМУЭ) дробится с одновременным частичным разворотом фибрилл [29]. В результате появляется дуплексная структура, состоящая из вытянутых разориентированных фибриллярно-подобных образований диаметром до 10 нм и длиной 100–150 нм и некоторого количества глобул размером 10–20 нм. Она аналогична структуре композита, содержащего разориентированное волокно в полимерной матрице, что обеспечивает сочетание высокой прочности и пластичности. Ориентированные в различных направлениях фибриллярно-подобные образования снижают также анизотропию свойств. Облучение электронным пучком также способствует дополнительному усилению формируемой при РКМУЭ фибриллярной структуры, связанному с образованием сетки химических узлов в кристаллической и аморфной фазах, и протеканию процесса химической кристаллизации [38]. Для доз поглощения от 10 до 80 кГр, в случае радиационно упрочняемых полимеров, таких как HDPE и РА-6, облучение повышает

их термостабильность, упругие и прочностные характеристики, сохраняя низкие значения коэффициента линейного термического расширения. У радиационно разупрочняемых полимеров, например, политетрафторэтилена, уровень прочностных параметров облученных экструдатов остается выше, чем уровень необлученных исходных образцов [38].

Сравнение возможностей и эффективности РКУЭ и РКМУЭ позволяет считать последний метод ИПД более перспективным методом структурной модификации полимерных материалов различной природы. Изменения, вызываемые РКМУЭ на различных уровнях их структурной организации, могут приводить как к повышению имеющегося уровня физико-механических характеристик, так и к формированию качественно нового комплекса свойств.

Т-образная равноканальная экструзия

ТРКЭ (рис. 2, б) реализуется путем выдавливания заготовки из одного канала в другой, пересекающий его под прямым углом и равный ему по сечению. При этом каналы как бы образуют букву Т, что и дало соответствующее название процессу [4]. Принципиальное отличие ТРКЭ от РКУЭ и РКМУЭ состоит в том, что при ТРКЭ происходит не только сдвиг, но и значительное удлинение структурных элементов материала [4]. В результате у аморфно-кристаллических полимеров формируется структура, ориентированная вдоль оси деформированных образцов, обеспечивающая упрочняющий эффект в указанном направлении (табл. 3). Однако его величина существенно меньше, чем при экструзии [15]. При этом одновременно с повышением предела текучести σ_t наблюдается снижение деформации текучести ε_t . Изучение распределения микротвердости по поперечному сечению экструдатов показало, что оно имеет куполообразный вид с вершиной, соответствующей центру образца [4]. Указанная неоднородность несколько уменьшается с ростом температуры ТРКЭ.

Таблица 3

Влияние ТРКЭ на механические свойства полимеров при сжатии

Полимер	E , МПа	σ_m , МПа	ε_m , %
РА-6	870/1345	68/100	14/9
HDPE	215/270	22/27	25/23
PTFE	400/506	26/34	27/25

Исходный/ ТРКЭ

Винтовая экструзия

Исследования, проведенные на кристаллизующихся полимерах, показали, что обработка ВЭ (рис. 3, а) приводит к характерному изменению свойств по сечению образцов [4]. Наблюдается рост микротвердости в направлении от центра к краю экструдатов РА-6 для различных температур процесса. Эти результаты коррелируют с данными измерений плотности [27]. Структурная модификация, обусловленная ВЭ, отражается на поведении относительного удлинения l/l_0 при нагревании деформированных образцов. l/l_0 обнаруживает поведение, сходное с таковым после РКМУЭ, маршрут С [3]. Увеличение накопленной деформации путем циклирования процесса (без охлаждения деформируемой заготовки) вызывает повышение микротвердости H и появления площадок с максимальными значениями H у краев экструдатов [3].

Таким образом, в случае кристаллизующихся полимеров ВЭ может рассматриваться как способ, позволяющий реализовать ярко выраженный градиент свойств по поперечному сечению прутковой заготовки. Варьирование температуры и величины накопленной деформации позволяет управлять величиной достигаемого эффекта. Наличие упрочненного поверхностного слоя и более пластичной сердцевины представляет интерес при изготовлении изделий, эксплуатация которых требует сочетания именно таких характеристик.

Плоская винтовая экструзия

Эксперименты, выполненные на РА-6 и HDPE, позволили установить, что ПВЭ (рис. 3, б), в отличие от ВЭ, обеспечивает достаточно однородное распределение микротвердости по поперечному (прямоугольному) сечению полимерной заготовки [40]. Оно имеет

сходные черты с соответствующим распределением в металле [40] и характеризуется вытянутыми изолиниями H вдоль короткой стороны сечения. Однако H в центральной зоне несколько выше и убывает в направлении периферии. Средние значения H в продольном сечении экструдатов больше, чем в поперечном, оба они увеличиваются при наличии противодавления P_n и уменьшении скорости экструзии V_3 , [40]. Механические свойства PA-6 и HDPE после ПВЭ, измеренные при растяжении (табл. 4), свидетельствуют о наличии существенно упрочняющего эффекта при приемлемой пластичности.

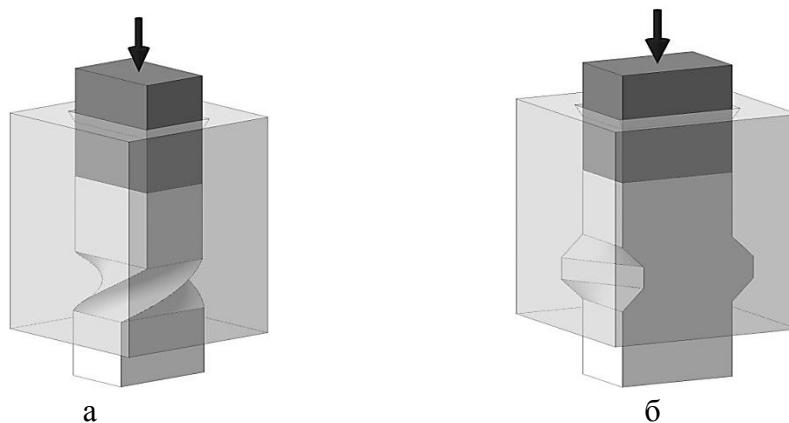


Рис. 3. Схемы процессов ВЭ (а) и ПВЭ (б)

Таблица 4

Влияние ПВЭ на физико-механические свойства полимеров

Полимер	V_3	P_n , МПа	E , МПа	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ε_m , %	ε_p , %	ρ , г/см ³
РА-6	0	0	900	67	69	14,6	148	1,135
	0,6	100	1650	113	115	9,5	110	1,143
	3,0	100	1500	100	105	9,6	115	1,143
HDPE	0	0	220	20	22	30,0	520	0,962
	0,6	100	700	57	60	23,5	420	0,968
	3,0	100	650	52	55	23,8	430	0,967

Небольшое уменьшение прочностных параметров и сохранение того же уровня пластичности и плотности ρ с увеличением V_3 в пять раз позволяет считать $V_3 = 3$ мм/с рациональными при выборе технологических параметров процесса. Повышению его производительности содействует и возможность обработки в случае ПВЭ длинномерных заготовок в полунепрерывном режиме.

ВЫВОДЫ

Методы ИПД – кручение под высоким давлением, равноканальная угловая экструзия, равноканальная многоугловая экструзия, Т-образная равноканальная экструзия, винтовая экструзия, плоская винтовая экструзия позволяют аккумулировать в полимерах значительную пластическую деформацию при сохранении формы и размеров исходной заготовки. Характер изменений, вызываемых при этом на различных уровнях структурной организации, определяется схемой и условиями реализации деформации.

ИПД может как существенно улучшать физико-механические характеристики полимерных материалов различной архитектуры, так и формировать у них качественно новый комплекс свойств. Модифицирующий эффект ИПД в случае полимеров, как правило, намного превышает таковой у металлов.

Для эффективного коммерческого использования ИПД полимеров и полимерных композитов необходимы дальнейшие исследования, связанные с моделированием и оптимизацией этих процессов.

REFERENCES

1. Zhilyaev A. P. *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications* / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 893–979.
2. Valiev R. Z. *Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement* / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2006. – Vol. 51, № 7. – P. 881–981.
3. *Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers* / V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Polymer Engineering and Science*. – 2010. – Vol. 50, № 5. – P. 1000–1006.
4. *New methods of solid-phase modification of polymers by simple-shear deformation* / V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Doklady Physical Chemistry*. – 2009. – Vol. 426, № 1. – P. 81–83.
5. *Twist Extrusion as a Potent Tool for Obtaining Advanced Engineering Materials: A Review* / Y. Beygelzimer, R. Kulagin, Y. Estrin, L. S. Toth, H. S. Kim, M. I. Latypov // *Advanced engineering materials*. – 2017. – Vol. 19, № 8. – P. 1600873–1600896.
6. *Planar Twist Extrusion versus Twist Extrusion* / Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, V. Grishaev, O. Abramova, V. Varyukhin, M. Kulakov // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2011. – Vol. 211, № 3. – P. 522–529.
7. *Zhorin V. A. Structural changes in polyolefins due to the combination of high pressure and shear deformation* / V. A. Zhorin, Yu. V. Kissin, Yu. V. Luizo, N. M. Fridman, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1976. – Vol. 18, № 12. – P. 3057–3061.
8. *Zhorin V. A. The flow limits of some solid polyolefins as a function of pressure* / V. A. Zhorin, A. Ya. Malkin, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1979. – Vol. 21, № 4. – P. 896–901.
9. *Zhorin V. A. A calorimetric study of changes in crystalline polymers and their blends under the simultaneous action of high pressures and shear strains* / V. A. Zhorin, Yu. K. Godovskii, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1982. – Vol. 24, № 5. – P. 1073–1080.
10. *Zhorin V. A. The solid-phase high-pressure polymerization of acrylamide initiated by shear strain* / V. A. Zhorin // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1981. – Vol. 23, № 8. – P. 1991–1999.
11. *Homogenization of blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber under shear in the presence of inorganic fillers* / V. A. Zhorin, V. V. Kulakov, N. A. Mironov, V. G. Nikol'skii, A. E. Chebotarevskii, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1982. – Vol. 24, № 5. – P. 1081–1084.
12. *Physico-mechanical properties of polymers subjected to the simultaneous action of high pressure and shear deformation* / A. N. Kryuchkov, V. A. Zhorin, S. S. Lalayan, E. V. Prut, V. G. Nikol'skii, Yu. M. Budnitskii, M. S. Akutin, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1982. – Vol. 24, № 1. – P. 211–217.
13. *Metallic character of the electrical conductivity of tetraphenylporphyrin under conditions of high pressure and shear deformation* / V. A. Zhorin, S. I. Beshenko, Yu. A. Berlin, N. S. Yenikolopyan // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1982. – Vol. 24, № 12. – P. 2304–2307.
14. *Sue H.-J. Control of Orientation of Lamellar Structure in Linear Low Density Polyethylene Via a Novel Equal Channel Angular Extrusion Process* / H.-J. Sue, C.K.-Y. Li // *Journal of Materials Science Letters*. – 1998. – Vol. 17, № 10. – P. 853–856.
15. *V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, Y. Voznyak, 2015. Solid-State Extrusion, 1–16, in: Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 4th Edition, with a foreword by Dr. K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon University.*
16. *Li C.K.-Y. Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate II. Mechanical property characterization* / C.K.-Y. Li, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41, № 16. – P. 62–5-6293.
17. *Creasy T. S. Fiber Orientation during Equal Channel Angular Extrusion of Short Fiber Reinforced Thermoplastics* / T. S. Creasy, Y. S. Kang // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2004. – Vol. 17, № 3. – P. 205–227.
18. *Mechanical behavior of polymethylmethacrylate with molecules oriented via simple shear* / Jong I. Weon, Terry S. Creasy, H.-J. Sue, Alex J. Hsieh // *Polymer Engineering & Science*. – 2005. – Vol. 45, № 3. – P. 314–324.
19. *Plastic deformation mechanism of crystalline polymer materials in the equal channel angular extrusion process* / Jianhui Qiu, Takuya Murata, Xueli Wu, Masayoshi Kitagawa, Makoto Kudo // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2012. – Vol. 212, № 7. – P. 1528–1536.
20. *Reinforcement of Biodegradable Poly(DL-lactic acid) Material by Equal-Channel Angular Extrusion* / Hongxiang Cui, Lianhong Zhang, Jianguo Gong, Yuchun Ma, Wang Ying // *Macromolecular Symposia*. – 2006. – Vol. 242, № 1. – P. 55–59.
21. *Bulk plastic materials obtained from processing raw powders of renewable natural polymers via back pressure equal channel angular consolidation (BP-ECAC)* / Xiaoqing Zhang, Dachao Gao, Xiaolin Wu, Kenong Xia // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44, № 3. – P. 780–792.
22. *An investigation about solid equal channel angular extrusion on polypropylene/organic montmorillonite composite* / Hong Li, Xun Huang, Chengya Huang, Yaoming Zhao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 123, № 4. – P. 2222–2227.
23. *Li H. Structure and Properties of Polypropylene / High-Density Polyethylene Blends by Solid Equal Channel Angular Extrusion* / H. Li, C. Huang, X. Huang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131, № 2. – P. 39759.
24. *Beloshenko V. A. Equal-channel angular extrusion of polymers* / V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, I. Yu. Reshidova, M. Naït-Abdelaziz, F. Zairi // *Journal of Polymer Research*. – 2013. – Vol. 12. – P. 322.

25. Equal channel angular extrusion of ultra-high molecular weight polyethylene Steven / D. Reinitz Alexander, J. Engler Evan, M. Carlson Douglas, W. Van Citters // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – Vol. 67. P. 623–628.
26. Deformation behaviour and mechanical properties of polypropylene processed by equal channel angular extrusion: Effects of back-pressure and extrusion velocity Author links open overlay panel / R. Boulahia, J. M. Gloaguen, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, R. Seguela, T. Boukharouba, J. M. Lefebvre // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50, № 23. – P. 5508–5517.
27. Beloshenko V. A. Solid-phase extrusion of polyamide under simple shear / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Polymer Science Series A*. – 2009. – Vol. 51, № 8. – P. 916–922.
28. Beloshenko V. A. Modification of polyamide-6 structure by combined methods of solid-phase extrusion / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *High Pressure Research*. – 2011. – Vol. 31, № 1. – P. 153–157.
29. Polyamide-6 structure modification by combined solid-phase extrusion / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, V. A. Glasunova, T. E. Konstantinova // *Polym. Eng. Sci.* – 2012. – Vol. 52, № 8. – P. 1815–1820.
30. “Invar effect” in extruded crystallizable polymers / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, S. V. Prokhorenko // *Doklady Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 449, № 2. – P. 88–90.
31. Beloshenko V. A. Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.* – 2014. – Vol. 54, № 3. – P. 531–539.
32. Beloshenko V. A. A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation / V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, V. M. Mikhal'chuk // *Polymer Science Series A*. – 2014. – Vol. 56, № 3. – P. 269–274.
33. Beloshenko V. A. Effect of equal-channel multiple-angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 132, № 27. – P. 42180–42187.
34. Processing of Polypropylene-Organic Montmorillonite Nanocomposite by Equal Channel Multiangular Extrusion / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, L. A. Novokshonova, V. G. Grinyov, V. G. Krashennikov // *International Journal of Polymer Science*. – 2016. – Vol. 2016. – 8 p.
35. Tribological properties of an antifriction polymer modified by severe plastic deformation / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, A. V. Kupreev // *Doklady Chemistry*. – 2016. – Vol. 466, № 2. – P. 25–28.
36. Beloshenko V. A. Effect of simple induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. Voznyak, L. A. Novokshonova, V. G. Grinyov // *Comp. Sci. Tech.* – 2017. – Vol. 139. – P. 47–56.
37. New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites / V. A. Beloshenko, Yu. Voznyak, A. V. Voznyak, B. Savchenko // *Composites, Part B*. – 2017. – Vol. 112. – P. 22–30.
38. Voznyak Yuri The effect of radiation treatment on mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers processed by severe plastic deformation / Yu. Voznyak // *Macromolecular Research*. – 2017. – Vol. 25, № 1. – P. 38–44.
39. Beloshenko V. A. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene-multi-walled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation / V. A. Beloshenko, Yu. Voznyak, A. V. Voznyak, B. Savchenko // *Polym. Eng. Sci.* – 2019. – doi: 10.1002/pen.24987.
40. Prokof'eva O. V. Osobennosti plasticheskogo techeniya metallicheskih i polimernyh materialov pri intensivnoj plasticheskoy deformacii metodom ploskoj vintovoj jekstruzii / O. V. Prokof'eva, Ju. V. Voznjak, D. V. Prilepo // *FTVD*. – 2013. – T. 23, № 1. – S. 116–123.

Белошенко В. А. – д-р техн. наук, проф., директор ДонФТИ НАН Украины;
Бейгельзимер Я. Е. – д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. ДонФТИ НАН Украины;
Возняк Ю. В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ЦММИ;
Чишко В. В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ДонФТИ НАН Украины.

ДонФТИ – Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, г. Киев.
ЦММИ – Центр молекулярных и макромолекулярных исследований, г. Лодзь, Польша.

E-mail: biloshenko.va@gmail.com

Статья поступила в редакцию 18.03.2019 г.