

PACS: 81.20.Sh

Г.С. Баронин<sup>1</sup>, А.М. Столин<sup>2</sup>, Д.В. Пугачев<sup>1</sup>, Д.О. Завражин<sup>1</sup>,  
Д.Е. Кобзев<sup>1</sup>, Ю.О. Козлукова<sup>1</sup>, А.К. Разинин<sup>1</sup>

### МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет  
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН  
Институтский проезд, 6, г. Черноголовка, Московская область, Россия  
E-mail: profnoctt@mail.tstu.ru

*Путем сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурных и физико-механических характеристик композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученных жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, выявлены закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого строения в результате переработки в твердой фазе. Экспериментальные результаты объяснены с позиций научных представлений, полученных вследствие анализа данных термомеханической спектроскопии (ТМС), рентгеноструктурного анализа и других методов изучения технологического процесса ТФЭ СВМПЭ-композитов.*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет уникальные физико-химические свойства и находит разнообразное применение в качестве конструкционного материала, обладающего исключительно высокими прочностными характеристиками, повышенной ударо- и износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой морозостойкостью и рядом других физико-механических характеристик. Широкому применению СВМПЭ с молекулярной массой свыше 1000.000 препятствует трудность его переработки вследствие высокой вязкости расплава. Материал не переходит в вязкотекучее состояние даже при температуре выше точки плавления его кристаллической фазы, а остается деформационно-упругим. Основным методом переработки СВМПЭ в настоящее время является горячее прессование, которое отличается длительным технологическим циклом и высокой энергоемкостью.

Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями в области получения и переработки СВМПЭ в изделия. Интенсивно развивается и рынок продукции из этого материала.

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидростатического давления, являются технологиями будущего, так как относятся к энергосберегающим [1]. Возможность использования этих технологий для переработки СВМПЭ и композиционных материалов на его основе (в том числе нанокомпозитов) позволяет устранить недостатки существующей жидкофазной технологии (ЖФТ). Переработка таких полимерных систем воздействием давления в твердой фазе требует новых технологических подходов и глубоких исследований структуры материала и особенностей нового технологического процесса [2]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей структуры, молекулярно-релаксационных и структурно-механических характеристик СВМПЭ-композитов, полученных способами ЖФЭ и ТФЭ. В качестве модифицирующих СВМПЭ-добавок использовали диборид ( $TiB_2$ ) и карбид ( $TiC$ ) титана – продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-технология, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка).

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик композитов на основе СВМПЭ, полученных методами ТФЭ и ЖФТ, в работе использовали ТМС, разработанную в Институте проблем химической физики РАН [3,4].

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в режиме на отражение в разных диапазонах углов дифракции в  $Cu K_{\alpha}$ -излучении, монохроматизированном Ni-фильтром. Для устранения вертикальной расходимости применяли щель Соллера с расходимостью  $1.5^{\circ}$ . В ряде случаев использовали модернизированную коллимацию, позволяющую освободить дифракционный спектр от «паразитного» излучения, особенно в малоугловой области спектра.

Смешение модифицирующих веществ  $TiC$  и  $TiB_2$  с порошкообразным СВМПЭ проводили в шаровой мельнице в течение 1 h. Частота вращения барабана 115 rev/min. После перемешивания композиций их таблетировали при давлении 100 МПа. Дальнейшую монолитизацию СВМПЭ методом горячего прессования проводили на экспериментальном гидравлическом прессе усилием 12 тф при температуре пресс-формы  $220^{\circ}C$ . Последующее охлаждение материала осуществляли до комнатной температуры в течение 2 h при давлении 200 МПа.

Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ СВМПЭ-композитов проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [1], а также в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка), на машине «Инстрон» при различных скоростях выдавливания в диапазоне  $v = 2-200$  mm/min.

Прочностные свойства в условиях напряжения среза образцов СВМПЭ, полученных ЖФТ и ТФЭ, оценивали на разрывной машине с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 mm/min.

Испытания на микротвердость проводили на отечественном приборе ПМТ-3. Нагружение осуществляли грузами в 0.01 и 0.1 kgf. Перед испытанием на образцы напыляли тонкий слой алюминия. Измеряли длину диагонали отпечатка и подсчитывали величину твердости  $H_\mu$  как отношение нагрузки к площади отпечатка:

$$H_\mu = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854}{d^2},$$

где  $\alpha$  – угол при вершине между противоположными гранями четырехгранной с квадратным основанием пирамиды,  $\alpha = 136^\circ$ ;  $P$  – нагрузка, kgf;  $d$  – длина диагонали, mm.

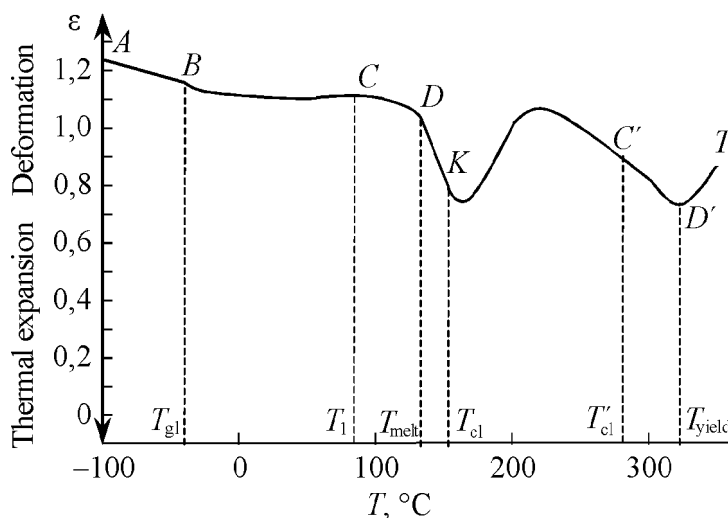
В основе ТМС-метода лежат два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [5,6]. Оно предполагает их последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов переход в режим молекулярного течения.

Второе положение заключается в том, что в момент достижения полимергомологом температуры текучести в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала происходит деформационный скачок, пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере [4].

В настоящей работе анализ термомеханических испытаний СВМПЭ-композиций показан на примере полимерной системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>.

Термомеханическая кривая (ТМК) полимерной композиции СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> типична для топологически полиблочного полимера псевдосетчатого строения его матричного аморфного блока (рис. 1).

Сегментальная релаксация межузловых цепей в псевдосетке аморфного блока начинается при  $T_{gl} = -37^\circ\text{C}$  (т. *B* на ТМК) и заканчивается при  $T_1 = 81^\circ\text{C}$



**Рис. 1.** Термомеханическая кривая для системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученной ЖФТ при  $T = 220^\circ\text{C}$ . Направление испытания  $\perp$  направлению прессования

(т. С). Их молекулярная масса рассчитывается из анализа ТМК (кривая ВС). Среднечисленная  $M_{av.n}$  и средневесовая  $M_{av.w}$  молекулярные массы междуузловых цепей составляют:  $M_{av.n} = 173800$  и  $M_{av.w} = 263100$ . Коэффициент полидисперсности  $K = 1.51$ , их весовая доля  $\varphi_a = 0.30$ .

Узлами разветвления аморфного блока являются кристаллиты СВМПЭ с температурой начала плавления  $T_{melt}$  (т. D на ТМК), коэффициентом теплового расширения  $\alpha_i = 166.7 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ , молекулярной массой закристаллизованных фрагментов  $M_i = 12600$  и их весовой долей  $\varphi_i = 0.07$  (таблица).

Таблица  
Молекулярно-топологическое строение образцов системы СВМПЭ +  
+ 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученных по жидко- и твердофазной технологиям  
( $\lambda_{extr} = 2.07$ ), по данным ТМС

| Характеристики<br>СВМПЭ +<br>+ 1 mass fr. TiB <sub>2</sub> | Скорость выдавливания СВМПЭ-композиата, mm/min |        |           |           |                  |                  |
|--|--|--------|-----------|-----------|------------------|------------------|
|  | 0 (ЖФТ)  |        | 5 (ТФЭ)   |           | 100 (ТФЭ)        |                  |
|  | (  )   | (⊥)    | (  )      | (⊥)       | (  )             | (⊥)              |
| Аморфный блок-матрица псевдосетчатого строения             |  |        |           |           |                  |                  |
| $T_{gl}, ^\circ\text{C}$                                   | -37  | -40    | -25       | -32       | -22              | -38              |
| $\alpha \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$                       | 14.7   | 15.3   | 7.62      | 12.3      | 4.52             | 12.1             |
|  | 33.3   | 52.4   | 33.6      | 71.4      | 23.3             | 37.0             |
| $V_f$  | 0.132  | 0.259  | 0.193     | 0.427     | 0.141            | 0.176            |
| $M_{av.n} \cdot 10^{-3}$                                   | 173.8  | 128.2  | 593.5     | 143.0     | 337.2            | 270.9            |
| $M_{av.w} \cdot 10^{-3}$                                   | 263.1  | 207.9  | 928.7     | 202.7     | 500.5            | 380.8            |
| $K$  | 1.51   | 1.62   | 1.57      | 1.42      | 1.49             | 1.41             |
| $\varphi_a$  | 0.30   | 0.25   | 0.59      | 0.18      | 0.21             | 0.24             |
| Кристаллические блоки-узлы разветвления псевдосетки        |  |        |           |           |                  |                  |
| $T_{melt}, ^\circ\text{C}$                                 | 111  | 120    | 133–146   | 54–121    | 107, 122, 138    | 59, 74, 116      |
| $\alpha_i \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$                     | 166.7  | 142.9  | 457–48.3  | 178–222   | 202, 758, 187    | 78, 190, 433     |
| $M_i \cdot 10^{-3}$  | 12.6   | 20.0   | 5.0–10.0  | 3162–3.6  | 2.5, 7.9, 12.6   | 6.3, 631, 5.6    |
| $\varphi_i$  | 0.07   | 0.04   | 0.08–0.03 | 0.14–0.08 | 0.05, 0.12, 0.02 | 0.02, 0.08, 0.07 |
| Кластерный блок псевдосетчатого строения                   |  |        |           |           |                  |                  |
| $T_{cl}, ^\circ\text{C}$                                   | 130  | 141    | 163       | 133       | 157              | 130              |
| $M_{av.n(cl)} \cdot 10^{-3}$                               | 559.7  | 779.3  | 215.8     | 1109.8    | 1985.1           | 1652.5           |
| $M_{av.w(cl)} \cdot 10^{-3}$                               | 860.0  | 1167.5 | 310.2     | 1649.7    | 3071.3           | 2591.6           |
| $K$  | 1.57   | 1.50   | 1.44      | 1.49      | 1.55             | 1.57             |
| $\varphi_{cl}$   | 0.46   | 0.62   | 0.22      | 0.50      | 0.52             | 0.58             |
| Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки              |  |        |           |           |                  |                  |
| $T'_{cl}, ^\circ\text{C}$                                  | 278  | 288    | 296       | 300       | 307              | 295              |
| $M'_{cl} \cdot 10^{-3}$                                    | 501.2  | 125.9  | 501.2     | 125.9     | 125.9            | 10.0             |
| $\varphi'_{cl}$  | 0.17   | 0.09   | 0.08      | 0.10      | 0.08             | 0.01             |
| $T_{yield}, ^\circ\text{C}$                                | 327  | 321    | 336       | 334       | 340              | 312              |
| Усредненная по блокам масса СВМПЭ                          |  |        |           |           |                  |                  |
| $M_w \cdot 10^{-3}$  | 560.6  | 788.0  | 657.0     | 1316.7    | 1713.6           | 1645.6           |

Другим типом узлов являются полиассоциативные структуры – кластеры. В композиции СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> обнаружено два типа таких структур – низкотемпературный кластерный блок псевдосетчатого строения и высокотемпературный кластерный блок.

При температуре  $T_{cl} = 130^\circ\text{C}$  в т. К на ТМК СВМПЭ начинается сегментальная релаксация межузловых цепей в сетке низкотемпературного блока. Их среднечисленная и средневесовая молекулярные массы составляют:  $M_{av.n(cl)} = 559700$  и  $M_{av.w(cl)} = 860000$ , коэффициент полидисперсности  $K = 1.57$ , весовая доля  $\varphi_{cl} = 0.46$ .

Узлами разветвления в псевдосетке высокотемпературного кластерного блока являются аморфные полиассоциаты из более упорядоченных фрагментов макромолекул СВМПЭ – скорее всего на поверхности частиц TiB<sub>2</sub>. Их сегментальная релаксация начинается при температуре  $T'_{cl} = 278^\circ\text{C}$  (т. С') и заканчивается началом молекулярного течения при  $T_{yield} = 327^\circ\text{C}$ . Молекулярная масса этих цепей  $M'_{cl} = 501200$  и весовая доля  $\varphi'_{cl} = 0.17$ .

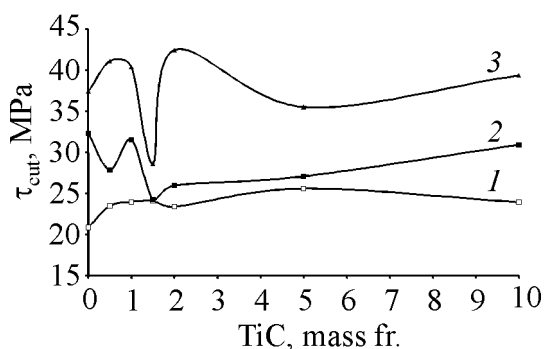
В таблице через  $V_f$  обозначен относительный свободный объем полимера;  $\lambda_{extr}$  – экструзионное отношение или степень деформации в режиме ТФЭ СВМПЭ-композиата.

С целью получения информации о возможном протекании при традиционной технологии переработки СВМПЭ изотропных-анизотропных превращений топологической структуры, связанных с ориентацией продольной оси кристаллитов вдоль потока его расплава и фиксации ее после охлаждения, проведен анализ полимера при взаимно перпендикулярной ориентации векторов термомеханического нагружения и горячего прессования.

При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что полимерный композит СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности.

Результаты термомеханического анализа системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> после ТФЭ при скоростях 5 и 100 mm/min представлены в таблице. В случае ТФЭ при 5 mm/min, в отличие от ЖФТ, в полимере при соосной ориентации векторов обнаружена кристаллическая структура двух модификаций, различающихся температурой начала плавления, скоростью этого процесса и весовой долей цепей, составляющих каждую из модификаций.

Общий анализ полимерной системы при взаимно перпендикулярной ориентации векторов показал, что существенные изменения произошли в количественном содержании межузловых цепей матричного аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру более жесткоцепных блоков в процессе ТФЭ, т.е. в кластерный блок псевдосетчатого строения. При этом содержание высокотемпературного кластерного блока сохраняется неизменным, как и при ЖФТ. Можно предположить, что последние структурные изменения являются результатом участия малых



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости прочности в условиях среза  $\tau_{cut}$  системы СВМПЭ + TiC, полученной ЖФТ (1) и ТФЭ при  $\lambda_{extr} = 2.07$ ,  $T_{extr} = 22^\circ\text{C}$  (2) и  $T_{extr} = 90^\circ\text{C}$  (3)

СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> после ТФЭ при скорости 100 mm/min свидетельствует, что в этом случае формируется структура полимера с тремя кристаллическими модификациями в качестве узлов разветвления.

При оценке физико-механических показателей в условиях напряжений среза образцов СВМПЭ-композиов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФТ, обнаружено повышение (в 1.5–2 раза) прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и структурных характеристик СВМПЭ после обработки в твердой фазе (рис. 2).

Разброс значений напряжений среза на рис. 2 составляет не более 5%.

Важным технологическим параметром, наряду со скоростью приложения нагрузки, является температура переработки материала в твердой фазе, в случае ТФЭ –  $T_{extr}$ . В работе [7] оптимальная температура переработки в твердой фазе полимеров находится из соотношения Бойера [8]:

– для аморфно-кристаллических полимеров

$$T_{extr} = (0.75 \pm 0.15)T_{melt};$$

– для стеклообразных полимеров

$$T_{extr} = (0.75 \pm 0.15)T_{gl}.$$

Из полученных экспериментальных данных следует, что наибольшее повышение прочности в условиях среза наблюдается после ТФЭ при оптимальной  $T_{extr} = 90^\circ\text{C}$  по сравнению с ТФЭ при  $T_{extr} = 22^\circ\text{C}$ . Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процессы трансформации структуры и ориентационной кристаллизации СВМПЭ при ТФЭ протекают наиболее эффективно и на большую глубину при  $T_{extr} = 90^\circ\text{C}$ .

При сравнении концентрационных зависимостей степени кристалличности и прочностных характеристик в условиях напряжений среза полимерных систем СВМПЭ + TiC и СВМПЭ + TiB<sub>2</sub> отмечены экстремумы.

количество модифицирующих частиц TiB<sub>2</sub> в формировании структуры полимерного композита СВМПЭ + TiB<sub>2</sub> в режиме ТФЭ. Термомеханический анализ полимерной системы СВМПЭ + TiB<sub>2</sub>, полученной ТФЭ, показал, что данная технология приводит к существенному нарушению изотропного топологического строения композита и переходу к резкой анизотропии материала, прошедшего обработку давлением в твердой фазе. Термомеханический анализ композита

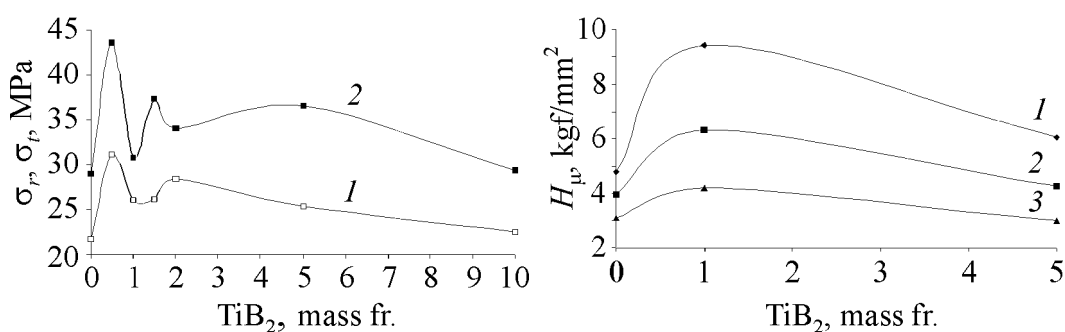


Рис. 3. Концентрационные зависимости пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения для образцов системы СВМПЭ +  $TiB_2$ , полученных горячим прессованием: 1 –  $\sigma_t$ , 2 –  $\sigma_r$

Рис. 4. Концентрационные зависимости микротвердости полимерной системы СВМПЭ +  $TiB_2$  при времени нагружения 10 (1), 30 (2) и 60 (3) s, нагрузка 10 g

Аналогичные зависимости найдены при определении пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения и величин микротвердости для полимерных систем, полученных ЖФТ. Отмечено существенное влияние малых добавок  $TiC$  и  $TiB_2$  на физико-механические свойства композитов (рис. 3, 4). Разброс значений величин микротвердости, пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения на этих рисунках составляет не более 5%.

Рентгеноструктурный анализ образцов полимерной системы на основе СВМПЭ с различным содержанием  $TiB_2$  и  $TiC$  показал, что введение небольшого количества добавок отражается в основном на параметрах аморфной фазы полимерной системы и в меньшей степени – на кристаллической фазе полимерного композита, полученного ЖФТ (рис. 5 и 6). Как свидетельствует угловое положение аморфного гало, уже небольшое содержание добавок  $TiC$  и  $TiB_2$  увеличивает среднее межмолекулярное расстояние в некристаллической фазе на 0.02 nm, что на порядок выше соответствующих изменений в кристаллической фазе. При этом полуширина диффузного максимума также реагирует на вводимые добавки  $TiC$  и  $TiB_2$ . Увеличивается

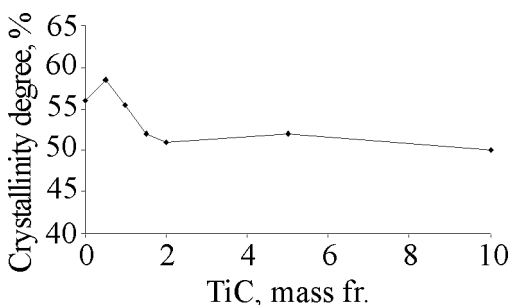
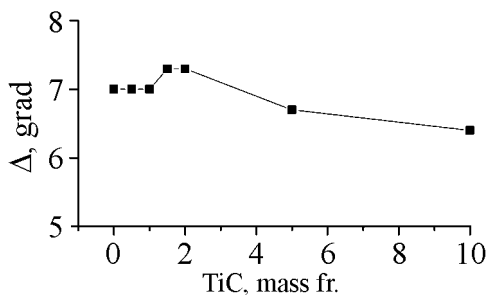
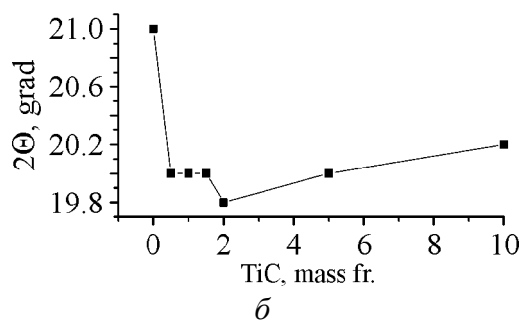
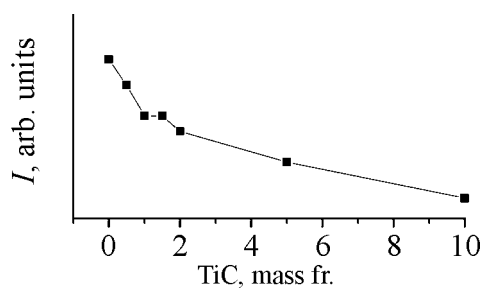


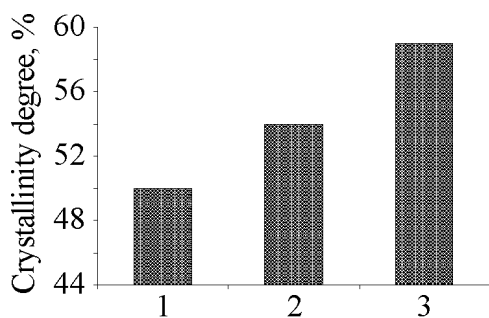
Рис. 5. Концентрационные зависимости степени кристалличности для системы СВМПЭ +  $TiC$

полуширина аморфного гало при малом (до 2%) содержании  $TiC$  и  $TiB_2$ , что говорит о большем возрастании неоднородности аморфной фазы. Степень упорядоченности аморфной компоненты полимерной системы уменьшается ввиду непосредственного влияния вводимых добавок модификатора.

Анализ показал, что при увеличении содержания вводимых добавок  $TiB_2$  и  $TiC$  происходит экстремальное



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности (а), углового положения (б), полуширины (в) аморфного гало от содержания TiC для системы СВМПЭ + TiC



**Рис. 7.** Диаграммы изменения степени кристалличности композита СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученного ЖФТ (1) и ТФЭ при скорости приложения нагрузки 5 mm/min (2) и 50 mm/min (3). Степень деформирования  $\lambda_{extr} = 2.7$ ,  $T_{extr} = 22^\circ\text{C}$

изменение степени кристалличности композитов, причем влияние добавок ощущается, уже начиная с 0.5 mass fr. (см. рис. 5). Рентгеноструктурный анализ системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, прошедшей ТФЭ, свидетельствует об увеличении степени кристалличности на 20% в зависимости от скорости приложения нагрузки по сравнению с ЖФТ (рис. 7).

### Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения СВМПЭ-композита после ЖФТ и ТФЭ с различной скоростью приложения нагрузки на материал в режиме капиллярной твердофазной экструзии. В обоих способах переработки в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные характеристики.

2. В процессе ТФЭ обеспечивается анизотропная структура полимера в сравнении с ЖФТ, в результате которой формируется изотропная структура. Установлено, что в исследуемой полимерной системе в результате ТФЭ при 5 и 100 mm/min высокое давление инициирует дробление кристаллической



фазы на модификации с меньшей степенью кристалличности и величиной весовой доли, а также массоперенос цепей из одного топологического блока в другой при изменении температуры плавления и плотности упаковки цепей в отдельных блоках.

3. С позиций методов ТМС и рентгеноструктурного анализа объясняются структурно-механические свойства СВМПЭ-композита после ЖФТ и ТФЭ. Существенное влияние малых добавок TiC и TiB<sub>2</sub> на показатели прочности и микротвердости материала связано как с экстремальным изменением степени кристалличности полимерной системы, так и со структурными изменениями аморфной фазы полимерного композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» 2006–2010 гг. (коды проекта: РНП 2.2.1.1.5355; РНП 2.2.1.1.5207) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) на 2007–2010 гг. (НОЦ-019 «Твердофазные технологии»).

1. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
2. К.В. Шапкин, Дисс. ... канд. техн. наук, Тамбов (2008).
3. Т.Ф. Иржак, С.Е. Варюхин, Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A39**, 671 (1997).
4. Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A38**, 849 (1996).
5. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
6. M.Z. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Chem. Phys. **77**, 3701 (1962).
7. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, П.С. Беляев, Переработка полимеров в твердой фазе: Учебное пособие, Тамб. гос. техн. ун-т, Тамбов (2005).
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах, А.Я. Малкина (ред.), Мир, Москва (1968).

Г.С. Баронін, О.М. Столін, Д.В. Пугачов, Д.О. Завражин, Д.Є. Кобзев, Ю.О. Козлукова, О.К. Разінін

#### МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦІЙНІ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ, ОТРИМАНИХ РІДКО- І ТВЕРДОФАЗНОЮ ЕКСТРУЗІЄЮ

На основі порівняльного вивчення молекулярно-релаксацийних, структурних і фізико-механічних характеристик композитів на основі надвисокомолекулярного

поліетилену (НВМПЕ), отриманих рідкофазною (РФЕ) і твердофазною (ТФЕ) екструзією, виявлено закономірності формування молекулярно-топологічної будови і властивостей аморфно-кристалічного полімеру псевдосітчастої будови в результаті переробки в твердій фазі. Експериментальні результати пояснено з позицій наукових уявлень, отриманих в результаті аналізу даних термомеханічної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та інших методів вивчення технологічного процесу ТФЕ НВМПЕ-композитів.

*G.S. Baronin, A.M. Stolin, D.V. Pugachev, D.O. Zavrzhin, D.E. Kobzev,  
Yu.O. Kozlukova, A.K. Razinin*

### MOLECULAR-RELAXATION AND STRUCTURE-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON ULTRAHIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE PRODUCED BY LIQUID- AND SOLID-PHASE EXTRUSION

On the basis of comparative analysis of molecular-relaxation, structural and physical-mechanical properties of polymer composites based on ultrahigh-molecular weight polyethylene (UHMWPE), produced by liquid-phase (LPE) and solid-phase (SPE) extrusion, the common regularities of formation of molecular-topological structure and properties of an amorphous-crystalline polymer of pseudo-mesh structure as a result of its processing in solid phase have been revealed. The obtained experimental results are explained in view of thermomechanical spectroscopy (TMS), X-ray analysis and other methods of UHMWPE SPE technological process.

**Fig. 1.** Thermomechanical curve for the system SPE + mass fr. of  $\text{TiB}_2$  produced by hot pressing at  $T = 220^\circ\text{C}$ . The direction of testing is perpendicular ( $\perp$ ) to the direction of molding

**Fig. 2.** Concentration dependences of hardness for a cut  $\tau_{\text{cut}}$  of the system of UHMWPE +  $\text{TiC}$ , produced by hot pressing (1) and SPE at  $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ ,  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$  (2) and  $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$  (3)

**Fig. 3.** Concentration dependences of ultimate and yield strengths under uniaxial tension for polymeric system of UHMWPE +  $\text{TiB}_2$ , produced by hot pressing: 1 –  $\sigma_b$ , 2 –  $\sigma_r$

**Fig. 4.** Concentration dependences of microhardness for polymeric system UHMWPE +  $\text{TiB}_2$  for loading time of 10 (1), 30 (2) and 60 (3) s, 10 g-load

**Fig. 5.** Concentration dependences of degree of crystallinity for the UHMWPE +  $\text{TiC}$  system

**Fig. 6.** Dependence of intensity ( $a$ ), angular location ( $\delta$ ), half-width ( $\epsilon$ ) of amorphous halo on the  $\text{TiC}$  content for UHMWPE +  $\text{TiC}$  system

**Fig. 7.** Diagrams of changes in crystallinity degree for the composite UHMWPE + 1 mass fr. of  $\text{TiB}_2$  produced by LPE (1) and SPE (2) at a rate of the loading 5 mm/min (2) and 50 mm/min (3). The degree of deformation  $\lambda_{\text{extr}} = 2.7$ ,  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$