

УДК 541.64.539.3

*Возняк А. В., канд. техн. наук, доцент¹**Возняк Ю. В., канд. фіз.-мат. наук¹**Возняк А. О.¹*¹ Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського (м. Кривий Ріг, Україна), e-mail: avvoznyak@donnuet.edu.ua**НОВИЙ ПІДХІД ДО МЕХАНІЧНОГО ОМОЛОДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВІ ФОРМУВАННЯ ТРИВАЛОГО ЧАСУ ПЛАСТИЧНОСТІ**

UDC 541.64.539.3

*Voznyak A. V., PhD in Engineering sciences, Associate Professor¹**Voznyak Yu. V., PhD in Physico-mathematical sciences¹**Voznyak A. O.¹*¹ Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky (Kryvyi Rih, Ukraine), email: avvoznyak@donnuet.edu.ua**NEW APPROACH TO THE MECHANICAL REJUVENATION OF POLYMER GLASSES BASED ON THE FORMATION OF EXTENDED DUCTILE TIME PERIOD**

Мета. Основна мета роботи полягає у вивченні ефективності процесів механічного омолодження полімерних стекел, які відбуваються за високих температур деформації.

Методи. Термічну поведінку зразків визначали за допомогою диференціального скануючого калориметра DSC 2920 (TA Instruments). Зразки для СЕМ досліджень покривали шаром вуглецю шляхом іонного розпилення (JEOLJFC-1200), а потім досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-5500 LV.

Результати. На прикладі полілактида (ПЛА) показано можливість механічного омолодження полімерних стекел в умовах високих температур і деформації зсуву. Встановлено, що пластифікація в умовах механічного омолодження пов'язана з формуванням в структурі ПЛА смуг зсуву. Виявлено механізми взаємодії смуг зсуву і крейзів у структурі склоподібного ПЛА в процесі його деформації. Показано, що смуги зсуву обумовлюють нуклеацію великої кількості крейзів, а також сприяють гальмуванню їхнього подальшого розвитку шляхом затуплення кінців крейзів, зміни напрямку, блокування і гальмування їх розвитку. Як результат, спостерігається зсувний характер пластичної течії ПЛА (спостерігається формування шийки). Встановлено закономірності формування та еволюції структур полімерних стекел на різних рівнях структурної організації в результаті процесу механічного омолодження. Отримані результати досліджень забезпечать формування загальних підходів до ініціювання процесів механічного омолодження в полімерних стеклах з метою покращення комплексу їх механічних властивостей, зокрема, формування тривалого часу пластичності.

Ключові слова: механічне омолодження, полімерні стекла, механічні властивості, фізичне старіння.

Постановка проблеми. Полімерні стекла, як правило, знаходяться в невірноваженому стані, і, як результат, відбувається постійний рух до термодинамічної рівноваги (фізичне старіння). Одним із негативних наслідків такого процесу є те, що з часом матеріал стає крихким (оскільки за рахунок невеликих змін в конформації ланцюга збільшуються локальні міжмолекулярні взаємодії, які призводять до зростання опору пластичної течії).

У роботах [1–10] показано, що попередня деформація, так званий процес механічного омолодження (mechanical rejuvenation process), дозволяє змінювати термодинамічний стан полімеру шляхом зміщення його в бік нерівноважного стану. Таку назву процес

Надійшла до редакції 21.04.2017 р.

© А. В. Возняк, Ю. В. Возняк,
А. О. Возняк, 2017

отримав, оскільки він обумовлює структурні зміни, зворотні ефекту фізичного старіння. Зокрема, в результаті процесу механічного омолодження полістирол, який є крихким полімером, може ставати пластичним, а пластичний полімер, такий як, наприклад, полікарбонат — не проявляти появи крихкості. Проте цей ефект носить тільки тимчасовий характер, оскільки через фізичне старіння полістирол знову стає крихким після декількох годин, у той час як для полікарбонату поява крихкості повертається впродовж декількох місяців. Для практичного застосування цього являю недостатньо, і, як наслідок, виникає питання: яким чином ці часові терміни можуть бути подовжені.

Як правило, намагаються вплинути на кінетику процесу старіння. Сповільнення кінетики старіння досягається за рахунок зменшення молекулярної рухомості шляхом антипластифікації або шляхом застосування зміцнювальних агентів [11]. Тим не менш введення антипластифікатора, з одного боку, сповільнює процес старіння, з іншого — сприяє зростанню крихкості полімеру в результаті зниження ступеня переплетеності макромолекул. Введення зміцнювальних агентів (як правило, добавок, що підвищують ударну міцність) обумовлює дію механічного омолодження на протязі декількох місяців. Однак зниження швидкості фізичного старіння є лише наслідком зниження об'ємної долі склоподібного полімеру; швидкість старіння полімерної матриці виявляється ідентичною швидкості старіння ненаповненого полімеру. Такі дослідження проводяться нині в багатьох великих науково-дослідних центрах Європи та США — Aberdeen University (Великобританія), Dutch Polymer Institute, Eindhoven University of Technology (Нідерланди), University of Lyon, École Polytechnique, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (Франція), University of Illinois, The Johns Hopkins University Baltimore, University of Wisconsin-Madison, University of Massachusetts (США) та ін. Основна ідея полягає у тому, що великомасштабний сегментальний рух, індукований механічним навантаженням, створює вільний об'єм. Оскільки фізичне старіння пов'язано з поступовим колапсом вільного об'єму, то деформаційно-індукований вільний об'єм повинен стирати частину попереднього фізичного старіння. Одним із механізмів пластичної деформації полімерів є крейзоутворення, яке супроводжується збільшенням об'єму зразків полімеру через розвинення макроскопічної пористості. З цієї причини механічне омолодження склоподібних полімерів зазвичай проводять за кімнатної температури, яка набагато нижча від температури склування, за якої має місце зміна механізму деформації від крейзоутворення до пластичного зсуву. Передбачається, що вище від температури склування пластична деформація відбувається за механізмом пластичного зсуву, котрий характеризується потоком суцільного середовища, без утворення додаткового об'єму (внутрішньої поверхні). Тим не менш в роботі R. A. C. Deblieck et al. [11] показана можливість існування іншого переходу від механізму пластичного зсуву до крейзоутворення за температури вище від температури склування. Оскільки крейзинг пов'язаний із крихким руйнуванням, а зсув — із пластичним характером деформації, ці переходи були позначені авторами як крихко-пластичні (КП) переходи, а оскільки вони відрізнялись температурою їхньої активації, вони отримали назви нижній та верхній КП-переходи.

Основна відмінність між нижнім та верхнім КП-переходами полягає в різній реакції макромолекул на створення внутрішньої поверхні під час деформації. Зокрема, при нижньому КП-переході відсутність термоактивованої рептації запобігає розплутуванню макромолекули. Як наслідок, внутрішня поверхня створюється тільки шляхом розриву ланцюга. При верхньому КП-переході рептаційний рух макромолекул дозволяє створювати внутрішні поверхні шляхом розплутування ланцюгів. Таким чином, реалізація механічного омолодження за підвищених температур деформації повинна призвести до збільшення вільного об'єму переважно за рахунок формування нової поверхні за механізмом міжмолекулярного поділу. Передбачається, що така структура буде мати більший опір до процесу фізичного старіння, тобто характеризуватися більшим часом збереження пластичності полімерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Полімерні стекла, як правило, знаходяться в невірноваженому стані, і, як результат, відбувається постійний рух до термодинамічної

рівноваги (фізичне старіння). Одним із негативних наслідків такого процесу є те, що з часом матеріал стає крихким (оскільки за рахунок невеликих змін в конформації ланцюга збільшуються локальні міжмолекулярні взаємодії, які призводять до зростання опору пластичної течії). У роботах [1–10] показано, що попередня деформація, так званий процес механічного омолодження (mechanical rejuvenation process), дозволяє змінювати термодинамічний стан полімеру шляхом зміщення його в бік нерівноважного стану. Таку назву процес отримав, оскільки він обумовлює структурні зміни, зворотні ефекту фізичного старіння. Подібні дослідження проводяться в даний час в багатьох великих науково-дослідних центрах Європи та США. У цій статті досліджуються альтернативні способи збільшення терміну дії «механічного омолодження» полімерних стеклов.

Мета статті — вивчення ефективності процесів механічного омолодження полімерних стеклов, які відбуваються за високих температур деформації.

Виклад основного матеріалу дослідження. В якості матеріалу для досліджень використовували полілактид PLA 4060d NatureWorks LLC (Minnetonka, MN), густиною $1,24 \text{ г/см}^3$, середньою молярною масою M_w 120 кг/моль і полідисперсністю $M_w/M_n = 1,4$. Вміст D-лактиду і вміст L-лактиду були 18 і 82 мол.% відповідно. Наявність 18 мол.% D-лактиду запобігало кристалізації ПЛА в процесі термічної обробки.

Для формування нановолокон використовували полі-1,4-бутилен-сукцинат, розширений з 1,6-діізоціанатогексанатом (ПБС) (Sigma-Aldrich Co. Ltd, США) з температурою плавлення 120°C та індексом плинності розплаву, що дорівнює 10 г/10 хв ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ кг}$, згідно зі стандартом ASTM D1238).

Перед екструзією гранули ПЛА та ПБС піддавали вакуумній сушці впродовж 24 годин при 40°C . Використовували також 0,2 мас.% Irganox 1010 для запобігання термоокислювальної деструкції та 0,2 мас.% металодеактиватора Irganox MD 1024u для додаткової дезактивації каталізаторів. Для екструзії використали одношнековий екструдер (Plasti Corder PLV151, Brabender; $D = 19,5 \text{ мм}$, $L/D = 25$, 20 обертів за хвилину), який був забезпечений щільною філь'єрою (ширина — 12 мм, товщина — 0,8 мм, довжина — 100 мм). Температури в зонах були 170 , 150 і 135°C відповідно при переміщенні матеріалу із секції подання до філь'єри. Параметри процесу екструзії через щільну філь'єру складали: температура — 130°C , тиск — $65,0 \text{ МПа}$. Для вивчення властивостей вихідного ПЛА, гранули піддавали прямому пресуванню при 170°C впродовж 3 хвилин і подальшому охолодженню між товстими металевими блоками до кімнатної температури.

Міцнісні іспити проводилися відповідно до ISO 527-2 стандарту. Зразки з розрахунковою довжиною 25 мм і шириною 5 мм (ISO 527-2, тип 1ba) вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА. Випробування проводилися при кімнатній температурі ($T_d = 22^\circ\text{C}$) з використанням універсальної випробувальної машини Instron, модель 5582. Для виміру деформації використовувався екстензометр. Швидкість траверси була постійною і складала $1,25 \text{ мм/хв.}$, тобто швидкість деформації була $5 \text{ \%/хв.}$

Термічну поведінку зразків визначали за допомогою диференціального скануючого калориметра DSC 2920 (TA Instruments). Швидкість нагріву складала 10°C/хв. Зразки масою 7–8 мг вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА, а також композита ПЛА-ПБС.

Зразки для СЕМ досліджень покривали шаром вуглецю шляхом іонного розпилення (JEOLJFC — 1200), а потім досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM — 5500 LV. Зразки композиту ПЛА-ПБС додатково піддавали селективному травленню ПЛА за допомогою розчину вода-метанол (1:2 за об'ємом), що містить $0,025 \text{ моль/л}$ гідроксиду натрію протягом 14 год при 15°C , згідно з методикою, описаною в роботі [12]. Протруєні поверхні були очищені додатково з використанням дистильованої води і ультразвуку. Зразки для in-situ СЕМ спостереження були підготовлені відповідно до стандарту ASTM D638. Веслоподібні зразки з розрахунковою довжиною 9,53 мм і шириною 3,18 мм вирізували з вихідного і екструдованого ПЛА. In-situ спостереження іспитів на розтягування були проведені в JEOL JSM-5500 LV, який містив мікроприставку для проведення механічних випробу-

вань Gatan MT200 з максимальним навантаженням 200 Н при кімнатній температурі. Напруга прискорення була 15 кВ. Швидкість деформації складала 0,2 мм/хв. Під час розтягування, на певних стадіях деформації, процес розтягування призупинявся і виконувалось СЕМ фотографування. Слід зазначити, що під час таких пауз мала місце невелика релаксація напружень.

2-D WAXD зображення були зареєстровані плоскою рентгенівською камерою, оснащеною пластинами (Fuji), яка поєднана з Cu α K джерелом (трубка працювала при 30 кВ і 50 мА, Philips). Вимір рентгенівського випромінювання проводився за допомогою дифрактометра Philips, прикріпленого до трубки джерела рентгенівського випромінювання, встановленого в режимі відбиття. Зразки у вигляді екструдованої плівки були орієнтовані уздовж або перпендикулярно до напрямку екструзії.

Дослідження процесу кристалізації, індукованого зсувом, плівок ПБС проводили в оптичній системі CSS450 Linkam (Уотерфілд, Великобританія). Система складається з поляризаційного світлового мікроскопа і комірки, що містить дві скляних рейки, які розташовуються на столику мікроскопа та підігріваються. Вихідні плівки ПБС отримували пресуванням при температурі 170°C протягом 3 хв і охолодженням до кімнатної температури. Зразки були згодом піддані таким термомеханічній обробці:

- 1) нагрівання до 150°C зі швидкістю 30°C хв⁻¹;
- 2) витримування при 150°C протягом 3 хв, щоб усунути деякі можливі ефекти орієнтації полімеру;
- 3) охолодження зі швидкістю 20°C хв⁻¹ до температури (T_f) з одночасним зсувом зі швидкістю від 300 до 1000 с⁻¹;
- 4) охолодження зі швидкістю 20°C хв⁻¹ до кімнатної температури.

Контрольні зразки були неізотрично закристалізовані без етапу попередньої кристалізації, індукованою зсувом. Термічну обробку проводили в струмені азоту. Кристалізацію контролювали за допомогою поляризаційного світлового мікроскопа Nikon Eclipse 80i і реєстрували за допомогою відеокамери Nikon DS-Fi1.

На рис. 1 показані типові приклади відповідних залежностей напруження-деформація, визначених при випробуваннях на одновісне розтягування ПЛА та ПЛА-ПБС до і після екструзії, механічні дані (середні значення) наведені в табл. 1. У разі вихідного ПЛА

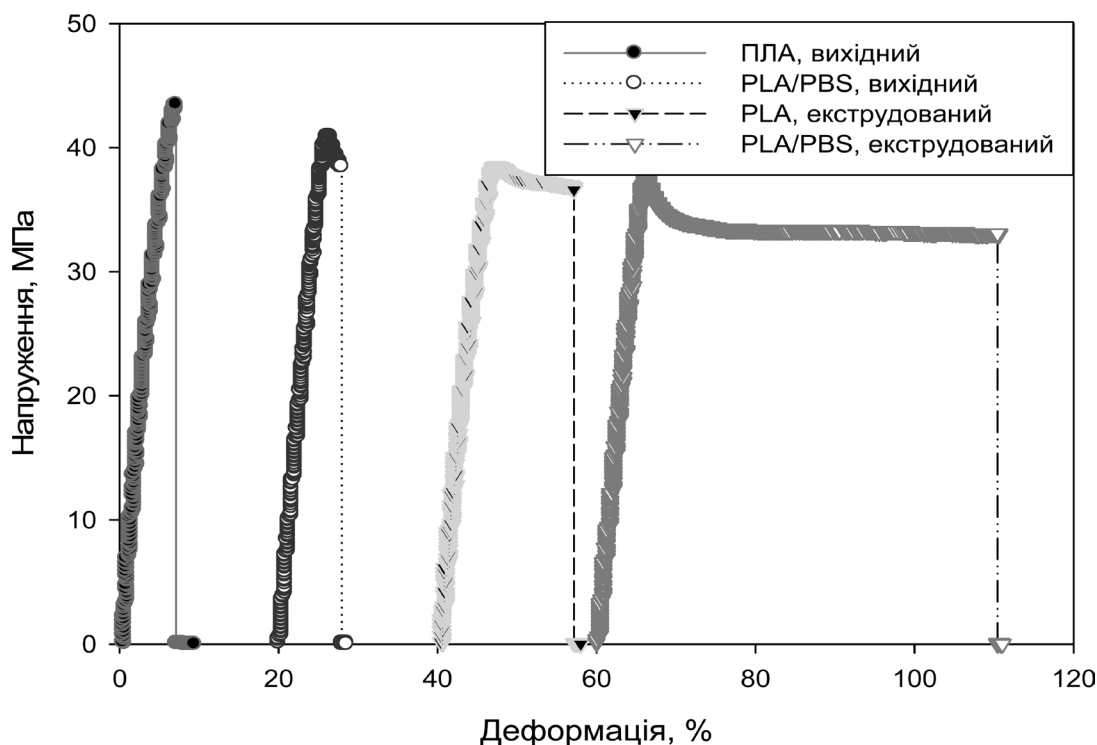


Рисунок 1 — Криві напруження-деформація, визначені при випробуваннях на одновісне розтягування ПЛА, ПЛА-ПБС до і після екструзії

крихке руйнування спостерігається вже в пружній області, нижче макроскопічної границі плинності. Руйнування ПЛА-ПБС композиту також не відбувається до утворення шийки, але спостерігається в цьому випадку досягнення макроскопічної границі плинності. Для екструдованого ПЛА спостерігається поява шийки після досягнення границі плинності. Екструзія обумовлює збільшення деформації при розриві з 5,2 % до 17,2 %. Крім того, екструзія викликає невелике зростання модуля пружності з 1,95 ГПа до 2,11 ГПа. Проте напруження при розриві у разі екструдованого ПЛА (38,0 МПа) дещо зменшується порівняно з вихідним ПЛА (43,0 МПа).

Додавання 3 мас.% ПБ до ПЛА призводить до незначного зниження модуля Юнга, границі плинності і напруження при розриві відносно до вихідного ПЛА. Розтягування при розриві композиту ПЛА-ПБС при цьому вище, ніж у чистого ПЛА. У той же час екструзія обумовлює збільшення деформації при розриві до 70 % композиту ПЛА-ПБС. Крім того, екструзія викликає невелике збільшення модуля Юнга. Проте границя плинності і напруження при розриві є трохи нижче, для вихідних ПЛА і композиту ПЛА-ПБС.

Таблиця 1 — Механічні параметри ПЛА і композитів ПЛА-ПБС

Зразок	Модуль Юнга, ГПа	Границя плинності, МПа	Напруження при розриві, МПа	Деформація при розриві, %
Вихідний				
ПЛА	2,04	крихке руйнування	43,0	7,0
ПЛА-ПБС	1,83	40,0	38,2	7,8
Екструдований				
ПЛА	2,11	38,0	36,0	17,2
ПЛА-ПБС	2,19	36,6	33,1	70,0

Як видно, мають місце два різні варіанти механічної поведінки ПЛА та композиту ПЛА-ПБС. З одного боку, при $T_d = 22^\circ\text{C}$ вихідні ПЛА та ПЛА-ПБС проявляють крихке руйнування. З іншого боку, при $T_d = 22^\circ\text{C}$, екструдовані ПЛА та ПЛА-ПБС демонструють пластичне руйнування. Таким чином, екструзія обумовлює перехід від крихкого до пластичного руйнування. Такий перехід також спостерігався для ПЛА при підвищенні температури деформації (трохи нижче або близько до температури склування T_g) при випробуваннях на розтягування [11].

Відомо, що у разі склоподібних полімерів [13] крихке руйнування пов'язано з розвитком тріщиноподібних дефектів, так званих крейзів (мікротріщин). На відміну від тріщин (макротріщин), крейзи здатні нести навантаження, тому що їх дві поверхні з'єднуються багаточисельними невеликими фібрилами (рис. 2). Тріщини формуються, коли руйнуються фібрили у середині крейзів. Руйнування фібрил обумовлено високим локальним напруженням, а розвиток тріщин призводить до подальшого макроскопічного руйнування матеріалу.

Крейзинг, проте, за певних умов може являти собою процес пластичної деформації. Це відбувається, наприклад, при зародженні і розвитку великої кількості крейзів, які сприяють досягненню значної величини пластичної деформації [13]. Інтенсивне крейзоутворення також сприяє поліпшенню ударної міцності склоподібних полімерів [13].

Слід зазначити, що в однорідних склоподібних полімерах крейзи, як правило, зароджуються в невеликій кількості на поверхні матеріалу, а потім трансформуються в тріщини, викликаючи подальше макроскопічне руйнування. Деякі аморфні, а також кристалічні полімери [14] можуть демонструвати перехід від крихкого до пластичного руйнування, який обумовлений можливістю заміни механізму деформації, пов'язаного з крейзингом, на механізм формування смуг зсуву.

In-situ випробування на розтягування в СЕМ проводилися з метою вивчення еволюції процесу крейзоутворення, а також взаємодії двох механізмів деформації: крейзин-

га і формування смуг зсуву у разі вихідних і екструдованих ПЛА та ПЛА-ПБС.

Вихідний ПЛА демонструє досить крихке руйнування з вузькою локалізацією деформації при розтягуванні до границі плинності (рис. 3). Видно, що формується одна крейза, яка перетворюється в тріщину, після чого зразок руйнується. Утворення крейзи ще в пружній області (до моменту пластичної течії матеріалу) обумовлено швидким переходом крейзи в тріщину. Відомо, що у разі формування невеликої кількості крейзів фібрили не обумовлюють ефективну здатність полімеру до перенесення навантажень. Зразок руйнується, як тільки фібрили досягають свого критичного подовження, тобто коли границя плинності виявляється вища за критичне напруження руйнування фібрил. Той факт, що крейзи у вихідному ПЛА при кімнатній температурі зароджуються до моменту досягнення границі плинності, відзначався раніше Stoclet та ін. [11] і використовувався для пояснення, чому не спостерігається границя плинності.

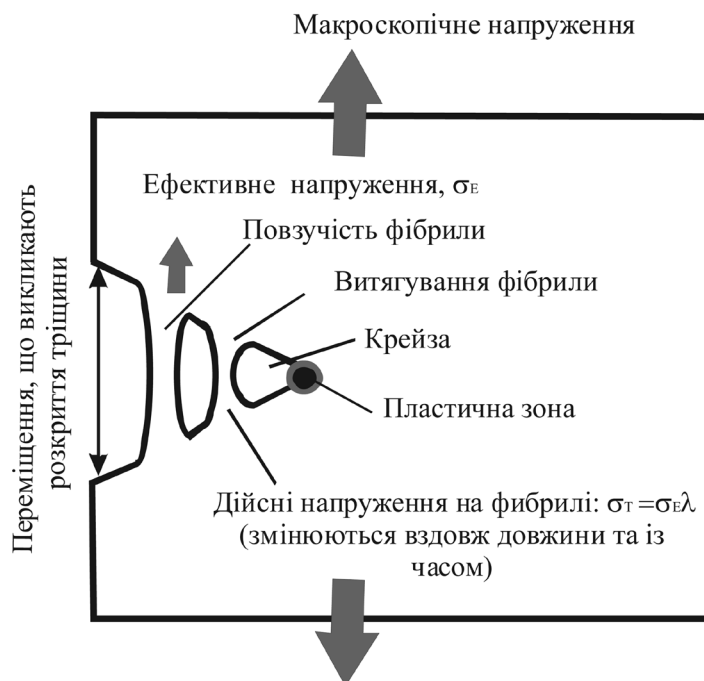


Рисунок 2 — Схема поширення крейзів та переходу крейза-тріщина. Поширення йде зліва направо

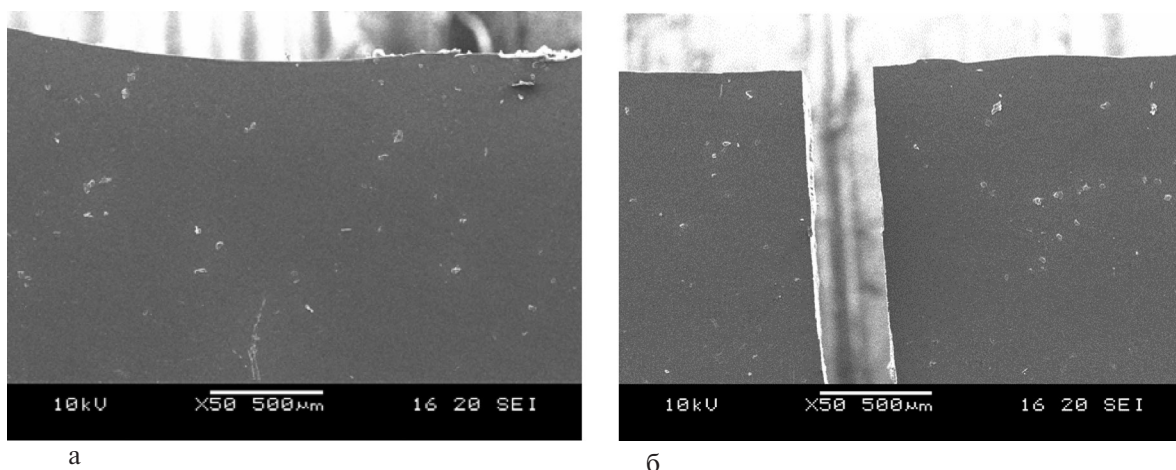


Рисунок 3 — In-situ CEM спостереження утворення тріщини в ПЛА внаслідок розвитку крейзи, яка знаходиться на краю зразка (в нижній частині лівого зображення)

Додавання ПБС не змінює механізм пластичної деформації ПЛА. Він залишається крейзоутворенням. Рис. 4 вказує на те, що мікротріщини, перпендикулярні до напрямку витягування, спостерігаються у вузькій зоні, близькій до поверхні розлому. Щільність цих крейзів поступово збільшується з наближенням до зони руйнування, і ніяких мікротріщин не видно на решті частини зразка, що підкреслює гетерогенний та локальний характер деформації. У той же час велика кількість крейзів, яка забезпечує деяку несучу здатність, призводить до деякого поліпшення пластичності ПЛА-ПБС композитів.

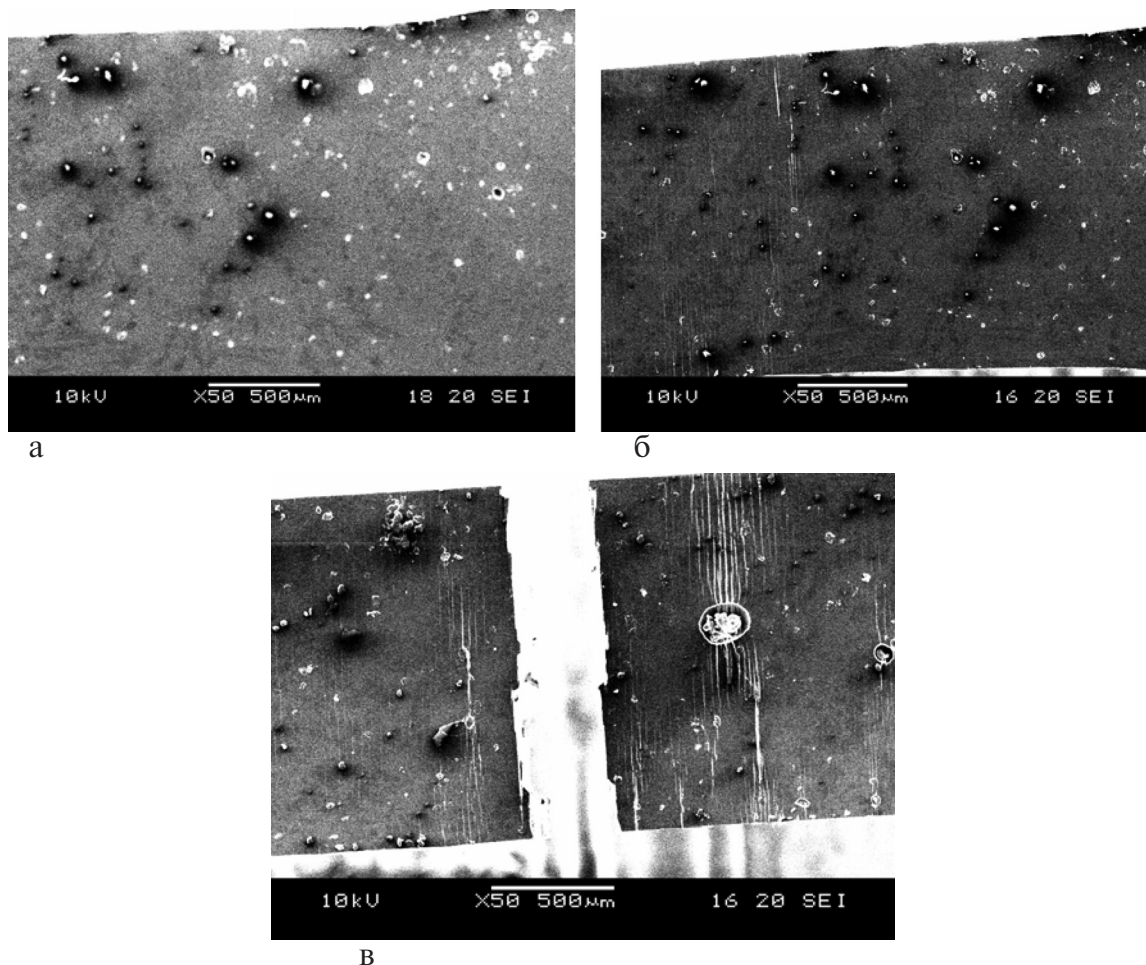


Рисунок 4 — In situ спостереження розвитку утворення тріщини в ПЛА-ПБС композиті внаслідок розвитку крейзи

Механічна поведінка матеріалу змінюється, якщо матеріал піддається механічному омолодженню шляхом екструзії в умовах деформації зсуву і високих температур (вище T_c). Припущення про використання високої (вище T_c) температури при екструзії через філь'єру ґрунтувалось на концепції Kramera, згідно з якою склоподібні полімери потенційно мають два переходи крейзинг-зсув [15]. Оскільки крейзинг пов'язаний із крихким руйнуванням, а зсув — із пластичним руйнуванням, ці переходи були позначені як переходи від крихкого руйнування до пластичного (КП). Нижній КП-перехід реалізується при низьких температурах/високих швидкостях деформації і супроводжується розривом ланцюгів з подальшою трансформацією крейзів у тріщини. Верхній КП-перехід відбувається при високих температурах/низьких швидкостях деформації і управляється процесом розплутування ланцюгів. Існування двох КП-переходів і проміжного плато, де домінуючим механізмом деформації є зсув, було експериментально виявлено Donald та ін. [16].

Головна відмінність між нижнім і верхнім КП-переходами полягає в різній реакції макромолекул на створення внутрішньої поверхні за певних умов деформації. У разі нижнього КП-переходу деформація зсуву неможлива, тому що границя плинності при низьких температурах перевищує напруження, за якого ініціюється розвиток крейзів. З іншого боку, відсутність термоактивованої рептації перешкоджає розплутуванню макромолекул. Отже, внутрішня поверхня створюється тільки шляхом розриву ланцюгів. При верхньому КП-переході здатність макромолекул до рептації дозволяє створювати внутрішню поверхню. Оскільки розплутування вимагає рухливості сегментів молекулярного ланцюга між зачепленнями, верхній КП-перехід реалізовуватиметься при температурах вище T_c .

Мікрофотографії, які наведені на рис. 5, демонструють еволюцію структури екструдованого ПЛА, підданого іспитам на розтягання.

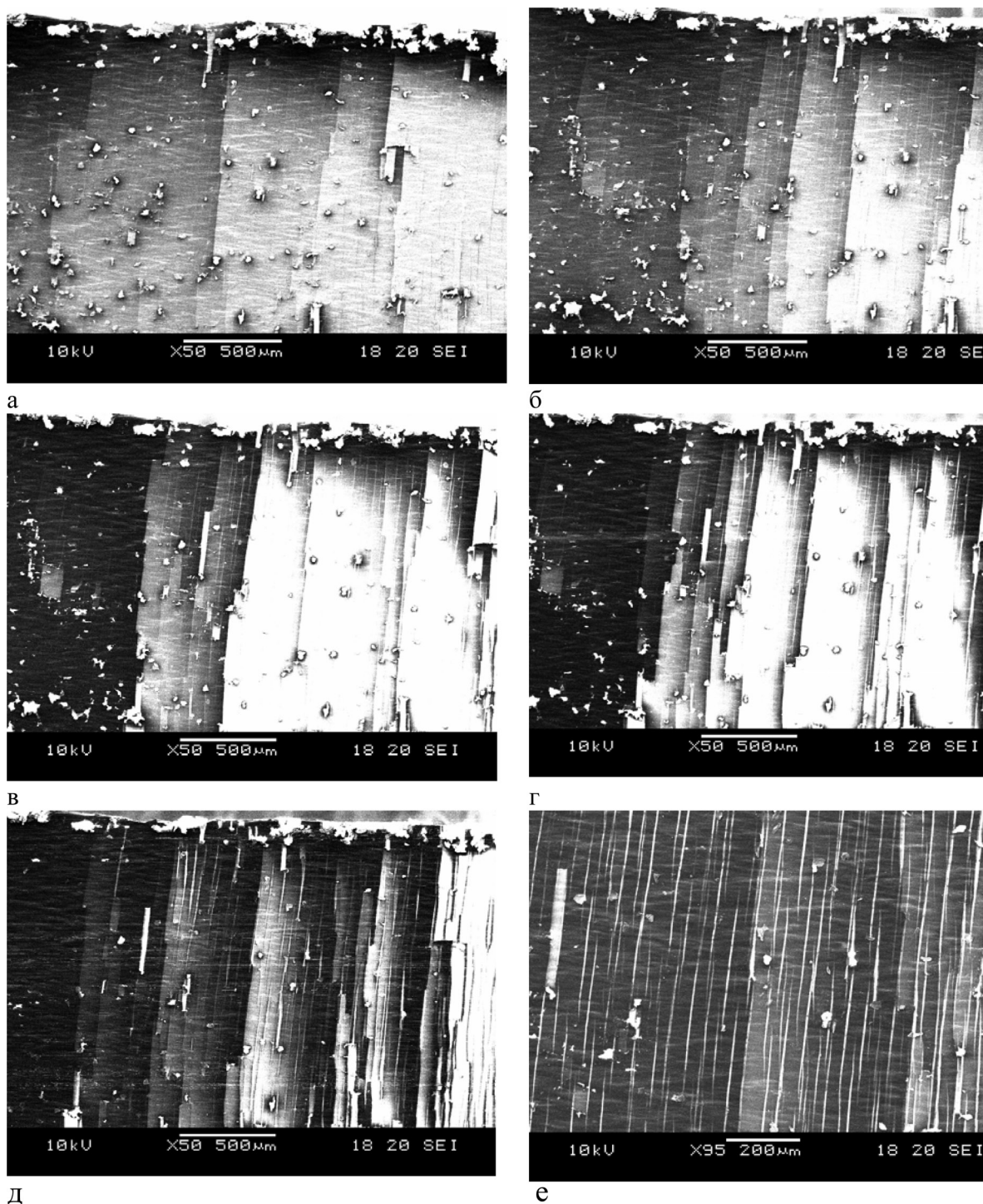


Рисунок 5 — In-situ СЕМ мікрофотографії структурної еволюції екструдованого ПЛА під час випробування на розтяг.

Відповідні деформації: а) 0,08; б) 0,1; в) 0,12; г) 0,14; д, е) 0,16.

Відповідні деформації: а) 0,08; б) 0,1; в) 0,12; г) 0,14; д, е) 0,16. Як згадувалося вище, вихідна мікроструктура складається з рівномірно розподілених смуг зсуву, утворених в процесі екструзії і подальшого твердіння. До границі плинності будь-яких помітних змін в структурі ПЛА не спостерігається. За границею плинності має місце генерування крейзів та їх поширення перпендикулярно напрямку розтягування. Зі збільшенням деформації крейзи стають усе більш чисельними. Вони мають тенденцію з'єднуватися і утворювати широкі деформаційні зони. Крейзи після формування зберігають свою товщину. При подальшій деформації формуються нові крейзи, які розширюють зону локалізації деформації. У результаті більший об'єм полімеру бере участь у деформації.

Смуги зсуву не активні аж до руйнування (до деформації 0,17). Їх ефект полягає в гальмуванні або ініціюванні нових крейзів. Як видно з рис. 7, смуги зсуву в основному затуплюють кінці крейзів, змінюють напрям, блокують і гальмують розвиток крейзів, а також сприяють ініціюванню нових крейзів. Смуги зсуву можуть також зупинити поширення крейзів і стабілізувати їх. Крім того, смуги зсуву можуть виступати центрами нуклеації нових крейзів.

Присутність смуг зсуву сприяє більш легкому зсуву між крейзами, що може бути відповідальним за спостережувані ефекти пластифікації, а також незначного знеміцнення ПЛА, як показано на рис. 1. Підвищення жорсткості може бути пов'язане з орієнтацією ПЛА в процесі екструзії. Слід зазначити, що смуги зсуву не зникають і не змінюють напрям орієнтації при тривалій витримці (зразки зберігалися більше 2-х місяців) при стандартних температурах і тиску довкілля.

Характерною особливістю структури ПЛА після екструзії є формування смуг зсуву. Сліди смуг зсуву добре помітні на СЕМ зображеннях поверхні екструдату, як показано на рис. 6. Видно, що смуги зсуву рівномірно розподілені по об'єму зразка і орієнтуються переважно під кутами ± 300 відносно до напрямку екструзії.

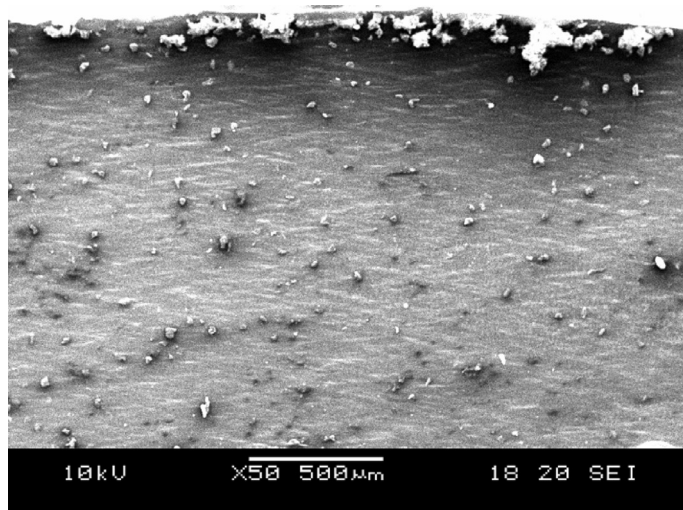
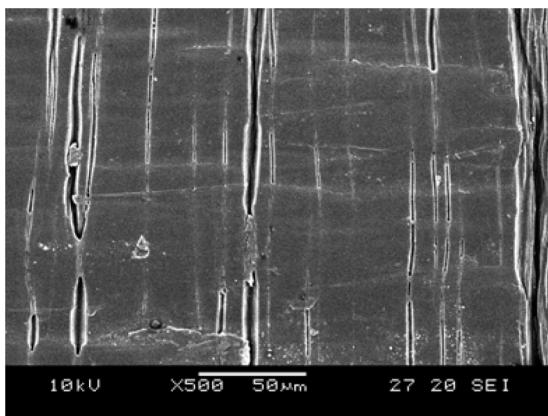
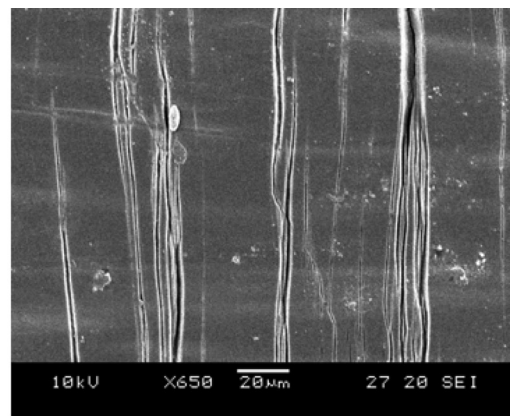


Рисунок 6 — СЕМ-зображення поверхні екструдованого ПЛА. Напрямок екструзії горизонтальний.

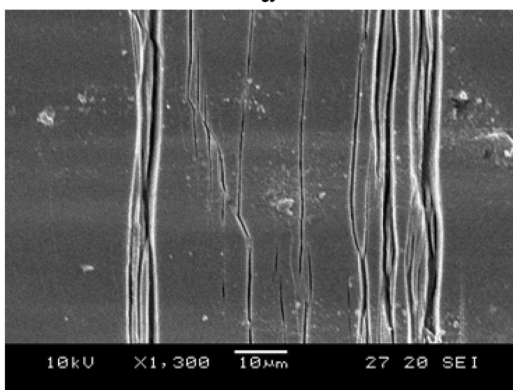
Смуги зсуву орієнтуються під кутами ± 300 по відносно до напрямку екструзії



а



б



в

Рисунок 7 — Приклади, як смуги зсуву гальмують, блокують і змінюють напрям розвитку крейзів у ПЛА екструдатах

Для обох ПЛА і ПЛА-ПБС екструдованого композиту напрямок розвитку крейзів перпендикулярний напрямку розтягування (рис. 7).

Аналізуючи дані рис. 7, можна відзначити, що спочатку крейзи тонкі — 1–2 мкм. Проте для ПЛА-ПБС екструдата зі збільшенням напруження вони стають товстішими і досягають навіть кількох десятків мкм.

Висновки. На прикладі ПЛА показано можливість механічного омолодження полімерних стекел в умовах високих температур і деформації зсуву, коли реалізується верхній КП-перехід. Встановлено, що пластифікація в умовах механічного омолодження пов'язана з формуванням в структурі ПЛА смуг зсуву. Виявлено механізми взаємодії смуг зсуву і крейзів у структурі склоподібного ПЛА в процесі його деформації. Показано, що смуги зсуву обумовлюють нуклеацію великої кількості крейзів, а також сприяють гальмуванню їх подальшого розвитку шляхом затуплення кінців крейзів, зміни напрямку, блокування і гальмування їх розвитку. Як результат, спостерігається зсувний характер пластичної течії ПЛА (спостерігається формування шийки). Деформація при розриві збільшується в 3,3 раза при цьому міцність і жорсткість ПЛА практично не змінюються порівняно з вихідним ПЛА.

Введення ПБС включень та формування нанорозмірних волокон ПБС дає можливість подальшого суттєвого збільшення пластичності (в 10 разів), підвищення жорсткості (в 1,2 раза) і зберігання високої міцності ПЛА стекел. Формування нановолокон ПБС досягається при низькій температурі (130 °C), середній швидкості зсуву (близько 300 с⁻¹) та високій зсувній деформації (приблизно в 30 разів).

Встановлено, що ефекти, які спостерігаються, пов'язані з формуванням нанофібрил ПБС, які, з одного боку, виступають як елементи зміцнення структури, що сприяють підвищенню жорсткості і зберігання міцності ПЛА стекел, з іншого боку, вони додатково з'єднують поверхні крейзів і таким чином запобігають їх розвитку, що сприяє значному підвищенню пластичності ПЛА стекел. Важливо зазначити, що нанорозмірні включення ПБС не погіршують прозорість ПЛА стекел.

Список літератури/References

1. Cugini, A. V., Lesser, A. J. (2015). Aspects of Physical Aging, Mechanical Rejuvenation, and Thermal Annealing in a New Copolyester. *Polymer Engineering & Science*, no. 55, pp. 1941–1950.
2. Hebert, K., Bending, B., Ricci, J., Ediger, M. D. (2015). Effect of Temperature on Post-yield Segmental Dynamics of Poly (methyl methacrylate) Glasses: Thermally Activated Transitions Are Important. *Macromolecules*, no. 48, pp. 6736–6744.
3. Xiao, R., Nguyen, T. D. (2015). An effective temperature theory for the nonequilibrium behavior of amorphous polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, no. 82, pp. 62–81.
4. Chen, K., Schweizer, K. S. (2011). Theory of Yielding, Strain Softening, and Steady Plastic Flow in Polymer Glasses under Constant Strain Rate Deformation. *Macromolecules*, no. 44, pp. 3988–4000.
5. Lyulin, A. V., Hudzinsky, D., Janiaud, E., Chateauminois, A. (2011). Competition of time and spatial scales in polymer glassy dynamics: Rejuvenation and confinement effects. *Journal of Non-Crystalline Solids*, no. 357, pp. 567–574.
6. Mahajan, D. j K., Estevez, R., Basu, S. (2010). Ageing and rejuvenation in glassy amorphous polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, no. 58, pp. 1474–1488.
7. Lee, H.-N., Ediger, M. D. (2010). Mechanical Rejuvenation in Poly (methyl methacrylate) Glasses. *Molecular Mobility after Deformation*. *Macromolecules*, no. 43, pp. 5863–5873.
8. Van Melick, H. G. H., Govaert, L. E., Raas, B., Nauta, W. J. & Meijer, H. E. H. (2003). Kinetics of ageing and re-embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene. *Polymer*, no. 44, pp. 1171–1179.
9. Van Melick, H. G. H., Govaert, L. E., & Meijer, H. E. H. (2003). Localisation phenomena in glassy polymers: influence of thermal and mechanical history», *Polymer*, no. 44, pp. 3579–3591.

10. Kierkels, J. T. A., Dona, C.-L., Tervoort, T. A., Govaert, L. E. (2008). Kinetics of Re-embrittlement of (Anti) plasticized Glassy Polymers After Mechanical Rejuvenation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, no. 46, pp. 134–147.
11. Stoclet, G., Lefebvre, J. M., Séguéla, R., Vanmansart, C. (2014). In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing. *Polymer*, no. 55 (7), pp. 1817–1828.
12. Xie, L., Xu, H., Niu, B., Ji, X., Chen, J., Li, Z. M., Hsiao, B. S., Zhong, G. J. (2014). Unprecedented Access to Strong and Ductile Poly (lactic acid) by Introducing In Situ Nanofibrillar Poly (butylene succinate) for Green Packaging. *Biomacromolecules*, no. 15, pp. 4054–64.
13. Deblieck, R. A. C., Van Beek, D. J. M., Remerie, K., Ward, I. M. (2011). Failure mechanisms in polyolefines: the role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer*, no. 52 (14), pp. 2979–2990.
14. Petchwattana, N., Covavisaruch, S., Euapanthasate, N. (2011). Mechanical and thermal behaviors of the acrylic based core-shell rubber modified poly (lactic acid). *Advanced Materials Research*, vol. 306–307, pp. 340–343.
15. Kramer, E., Berger, L. (1990). Fundamental processes of craze growth and fracture. *Advances in Polymer Science*, vol. 91–92.
16. Donald, A. M. (1985). The effect of temperature on crazing mechanisms in polystyrene. *Journal of Materials Science*, no. 20, pp. 2630–2638.
17. Van Meerveld, J., Peters, G. W. M., Hutter, M. (2004). Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts. *Rheologica Acta*, no. 44 (2), pp. 119–134.
18. Gorrasi, G., Pantani, R. (2013). Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polymer degradation and stability*, no. 98(5), pp. 1006–1014.
19. Park, J. W., Im, S. S. (2002). Phase behavior and morphology in blends of poly (l-lactic acid) and poly (butylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science*, no. 86 (3), pp. 647–655.

Цель. Цель статьи заключается в изучении эффективности процессов механического омоложения полимерных стекол, происходящих при высоких температурах деформации.

Методы. Термическое поведение образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 2920 (TA Instruments). Образцы для СЭМ исследований покрывали слоем углерода путем ионного распыления (JEOLJFC-1200), а затем исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5500 LV.

Результаты. На примере полилактида (ПЛА) показана возможность механического омоложения полимерных стекол в условиях высоких температур и деформации сдвига. Установлено, что пластификация в условиях механического омоложения связана с формированием в структуре ПЛА полос сдвига. Выявлен механизм взаимодействия полос сдвига и крэйзов в структуре стеклообразного ПЛА в процессе его деформации. Показано, что полосы сдвига обуславливают нуклеацию большого числа крэйзов, а также способствуют замедлению их дальнейшего развития путем затупления краев крэйзов, смене направления, блокированию и замедлению их развития. Как результат, наблюдается сдвиговый характер пластического течения ПЛА (наблюдается формирование шейки). Установлены закономерности формирования и эволюции структур полимерных стекол на различных уровнях структурной организации в процессе механического омоложения. Полученные результаты исследований обеспечили формирование общих подходов к инициированию процессов механического омоложения в полимерных стеклах с целью улучшения комплекса их механических свойств, в частности, формирование продолжительного времени пластичности.

Ключевые слова: механическое омоложение, полимерные стекла, механические свойства, физическое старение.

Objective. The main goal of this work is to study the effectiveness of processes of mechanical rejuvenation of polymer glasses, which occurs at high temperatures of deformation.

Methods. Thermal behavior of the samples was determined using differential scan calorimeter DSC 2920 (TA Instruments). Samples for SEM studies were coated by carbon layer by ion sputtering (JEOLJFC-200), and then examined with a scanning electronic microscope JEOL JSM-5500 LV.

Results. For example polylactide (PLA) have shown the possibility of mechanical rejuvenation of polymer glasses at high temperatures and shear strain. It is established that plasticization in terms of mechanical rejuvenation is associated with the formation of the structure of the PLA of the shear bands. The mechanisms of interaction between shear bands and crazes in the structure of glassy PLA in the process of its deformation. It is shown that shear bands are responsible for the nucleation of a large number of crazes, and also contribute to the inhibition of their further development by blunting of the ends crazes, change of direction, blocking, and inhibition of their development. As a result, there is a sliding nature of plastic flow PLA (observed the formation of a neck). The regularities of the formation and evolution of structures of polymer glasses at different levels of structural organization as a result of the mechanical process of rejuvenation. The results obtained will provide a common approach to the initiation of processes of mechanical rejuvenation in polymer glasses with the aim of improving mechanical properties, in particular, formation of extended plasticity.

Keywords: mechanical rejuvenation, polymer glass, mechanical properties, physical ageing.

УДК (641.53:683.95:641.522.2:621.384.3)-047.84 (045)

Коренець Ю. М., студент¹

Никифоров Р. П., канд. техн. наук, доцент¹

¹ Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського (м. Кривий Ріг, Україна), e-mail: korenets@donnuet.edu.ua

РОЗРОБКА ІЧ-АПАРАТУ ДЛЯ СМАЖЕННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

UDC (641.53:683.95:641.522.2:621.384.3)-047.84 (045)

Korenets Yu. M., Student¹

**Nikiforov R. P., PhD in Engineering sciences,
Associate Professor¹**

¹ Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky (Kryvyi Rih, Ukraine), e-mail: korenets@donnuet.edu.ua

THE DEVELOPMENT OF IR-EQUIPMENT FOR FOOD PRODUCTS GRILLING

Мета. Метою статті є розробка апарату для смаження харчових продуктів з використанням ІЧ-випромінювання в умовах відкритого простору.

Методи. Застосовано роботу зі стандартами, патентний пошук.

Результати. Проведено аналітичний огляд технологічного обладнання для смаження харчових продуктів у полі ІЧ-випромінювання. Визначено недоліки існуючого обладнання і на підставі цього запропоновано удосконалену конструкцію ІЧ-апарату для смаження харчових продуктів.

Ключові слова: смаження, гриль, ІЧ-випромінювання, відкритий робочий простір.

Постановка проблеми. Повсякденну діяльність підприємств ресторанного господарства складно уявити без використання цілого арсеналу універсального теплового обладнання, за допомогою якого вдається швидко та ефективно виробляти різноманітні

Надійшла до редакції 21.04.2017 р.

© Ю. М. Коренець, Р. П. Никифоров, 2017