

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: Iurii Vozniak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- Magister radiofizyki i elektroniki, specjalność: radiofizyka; nadany z wyróżnieniem przez Physics Department, Donetsk National University, Ukraina, 25.06.2002 r.
- Doktor fizyki polimerów, nadany przez Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, (decyzja Prezydium Komisji ds Podnoszenia Kwalifikacji na Ukrainie z 08.11.2007 r., protokół nr 9-07/9). Tytuł rozprawy: "Efekt pamięci kształtu w napełnianych żywicach epoksydowych". Promotor: prof. V. Beloshenko (O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine).

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- Doktorant w Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin National Academy of Sciences of Ukraine (11.2002-10.2004),
- Główny inżynier, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin National Academy of Sciences of Ukraine (11.2004-04.2007),
- Asystent, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin National Academy of Sciences of Ukraine (04.2007-12.2010),
- Adiunkt, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin National Academy of Sciences of Ukraine (12.2010-01.2015),
- Specjalista, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Łódź (od 02.2015).

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Modyfikacja w stanie stałym struktury i właściwości polimerów nową metodą przetłaczania przez zespół kanałów kątowych o takim samym przekroju.

b) Osiągnięcie naukowe zostało opisane w cyklu 11 publikacji, które ukazały się w latach 2010-2017:

W ostatnich latach nastąpiła na Ukrainie zmiana zasad transkrypcji nazwisk. Dlatego w spisach literatury moje nazwisko jest wymieniane jako: Voznyak Yu. V.

1. Beloshenko V. A., Varyukhin V. N., Voznyak A. V., Voznyak Yu. V. "Equal-Channel Multiangular Extrusion of Semicrystalline Polymers", Polymer Engineering and Science, 2010, 50 (5), 1000-1006.

2. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Dudarenko G.V. "Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127 (2), 1317-1386.
3. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. "Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion", *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54 (3), 531-539.
4. Beloshenko V. A., Varyukhin V. N., Voznyak A. V., Voznyak Yu. V. "Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126 (3), 837-844.
5. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V., Mikhal'chuk V.M. "A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation", *Polymer Science - Series A*, 2014, 56 (3), 269-274.
6. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. "Specific features of plastic flow of biaxially oriented flexible-chain semicrystalline polymers", *Doklady Physical Chemistry*, 2014, 457 (2), 117-119.
7. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V. "Microhardness of oriented semicrystalline polymers", *Materials Science*, 2013, 49 (1), 110-116.
8. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. "Effects of equal-channel, multiple-angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (27), 42180.
9. Voznyak Yu.V. "The Effect of Radiation Treatment on Mechanical and Thermal Properties of Semicrystalline Polymers Processed by Severe Plastic Deformation", *Macromolecular Research*, 2017, 25(1), 38-44.
10. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Kupreev A. V. "Tribological Properties of an Antifricition Polymer Modified by Severe Plastic Deformation", *Doklady Chemistry*, 2016, 466 (2), 25–28.
11. Beloshenko V.A., Voznyak Yu.V., Reshidova I.Yu., Naït-Abdelaziz M., Zairi F. "Equal-channel angular extrusion of polymers", *Journal of Polymer Research*, 2013, 20 (12), 322.

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionych prac wynosił 40-100%. Szczegółowe informacje zawarłem w załączniku – spisie publikacji.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wytłaczanie w stanie stałym jest znanym sposobem uzyskiwania znacznej orientacji makrocząsteczek w polimerach [1–3]. Pozwala na wytwarzanie włókien, folii, rur, kształtek, w tym o dużych przekrojach i różnych kształtach, posiadających dobre właściwości mechaniczne. Zastosowanie metod pozwalających uzyskiwać duże odkształcenie plastyczne (ang. severe plastic deformation, SPD) jest nowym podejściem do modyfikacji struktury materiałów polimerowych. Jedną z nich, wytłaczanie przez kanał kątowy (ang. equal-channel angular extrusion (ECAE)) jest efektywnym sposobem osiągania znacznej deformacji plastycznej, użytym najpierw do otrzymywania objętościowych porcji metali, zawierających kryształy o mikro- i nano- rozmiarach [4–6]. Metoda ta jest oparta na przeciskaniu (wytłaczaniu) materiału przez kanał złożony z dwóch ukośnie zorientowanych części o takim samym przekroju. W obszarze styku obu części kanału materiał ulega dużemu odkształceniu plastycznemu w procesie prostego ścinania.

Technika ECAE daje znaczące korzyści. Po pierwsze, przy jej użyciu otrzymuje się duże odkształcenie plastyczne w objętości polimeru, bez zmiany geometrii próbek. Wytłaczanie może być powtarzane wielokrotnie aż zostaną osiągnięte oczekiwane właściwości przetwarzanego materiału. Po drugie w procesie ECAE można wytwarzać różne kontrolowane stany orientacji molekularnej wytłaczanego materiału, poprzez zmianę

orientacji wytłaczanej próbki podczas kolejnych przejść przez kanał. Po trzecie użycie techniki ECAE nie powoduje pogrubienia odkształconego polimeru po wyjściu z kanału.

Ostatnio metody prowadzące do dużych odkształceń plastycznych zostały zastosowane do modyfikacji polimerów [7]. Badania pokazały, że proste ścinanie znacznie zmienia strukturę polimerów, korzystnie poprawiając właściwości.

W szczególności metoda ECAE została zastosowana do szeregu polimerów termoplastycznych, takich jak poliwęglan, poli(metakrylan metylu), polietylen dużej gęstości, polipropylen, poli(tereftalan etylenu), poliamidy (Nylon-6, Nylon-12) i poliactetal [8–34]. Zmiany w morfologii polipropylenu poddanego procesowi ECAE zbadali Campbell i Edward [8], oraz Phillips i inni [10]. Jednakże nie zostały zbadane mechanika procesu oraz właściwości mechaniczne wytłoczonego materiału. Campbell i Edward [8] wprowadzili dyszę ograniczającą na końcu kanału wyjściowego i użyli dodatkową porcję materiału do wytworzenia ciśnienia wstecznego i uniknięcia zaginania przetłaczanego materiału w zewnętrznym narożniku połączenia kanałów. Jednakże to podejście nie pozwala na kontrolę zastosowanego ciśnienia zwrotnego i w związku z tym nie można zrozumieć jego roli. Ponadto badania metali pokazały, że efektywność modyfikacji struktury przez proces ECAE zależy od geometrii układu, warunków procesu, specyficznych właściwości materiału poddawanego wytłaczaniu, jednorodności szybkości odkształcania itp.

Ten niepełny stan wiedzy o odkształcaniu materiałów polimerowych był przyczyną i motywacją do podjęcia przeze mnie regularnych badań nad możliwością zastosowania metod uzyskiwania znacznych odkształceń plastycznych do modyfikacji struktury i właściwości polimerów. Ponadto, zaproponowałem ze współpracownikami poprawę rezultatów zastosowania procesu ECAE poprzez modyfikację układu kanałów, prowadzącą do tzw. wytłaczania przez zespół ukośnie zorientowanych kanałów o takim samym przekroju (ang. equal channel multi angular extrusion (ECMAE)). Skuteczność nowego podejścia została potwierdzona badaniami opisanymi w publikacjach [H1-H11], będących podstawą mojej habilitacji.

Jest znany, że w idealnym procesie ECAE materiał powinien być poddawany prostemu ścinaniu w wąskiej strefie wzdłuż płaszczyzny połączenia kanałów. Jednak zostało pokazane doświadczalnie, że stopień orientacji wytwarzany w polimerze podczas procesu ECAE jest niższy niż przewidywany teoretycznie, na skutek istnienia gradientu odkształcenia, zginania sprężystego, efektów lepkosprężystych itp. [8,10]. Dlatego odpowiedni wybór parametrów procesu powinien doprowadzić do ograniczenia niepożądanych zjawisk. Jednakże dostępne są jedynie nieliczne informacje na temat wpływu warunków procesu ECAE na jego efektywność [8-10, 12, 32].

Moja publikacja z 2010 [H1] po raz pierwszy opisywała wpływ kluczowych parametrów procesu ECMAE, tj. intensywności odkształcenia $\Delta\Gamma$ (zależnej od kąta zmiany kierunku kanału), całkowitego (zakumulowanego) równoważnego odkształcenia plastycznego ϵ (zależnego od liczby przejść przez kanał, albo liczby połączonych kanałów), temperatury wytłaczanego materiału T_e i szybkości wytłaczania V_e , na otrzymywaną orientację molekularną i uzyskane właściwości fizyczne i mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych, zbadane na przykładach polietylenów o małej i dużej masie cząsteczkowej (LDPE, HDPE), poliamidu 6 (PA 6), poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE).

Test mikrotwardości został wybrany do wyznaczenia zmian właściwości mechanicznych i do określenia jednorodności tych właściwości w objętości materiału wytłoczonego przez ECMAE, w funkcji parametrów procesu,.

Określono, że mikrotwardość (H) wytłoczonych polimerów wzrasta z temperaturą wytłaczania T_e , ale przy zbliżaniu się do temperatury topnienia (T_m), powraca do poziomu niezdeformowanego materiału. Te znaczne zmiany H prowadziły do wniosku, że podczas przetwarzania metodą ECMAE występują dwa współzawodniczące procesy: wzmocnienie podczas formowania się zorientowanej struktury oraz proces związany ze stratą

wytrzymałości wskutek termicznie aktywowanej relaksacji zorientowanych łańcuchów polimerowych. Dla grupy badanych polimerów (tj. LDPE, HDPE, PA6, PTFE), T_e , przy której osiągnano największe wartości H wynosiła $0.8-0.98 T_m$.

Badane polimery były wytłaczane z szybkościami V_e od 0.1 do 4.0 mm/s. Obserwowany wpływ V_e na właściwości był związany ze specyfiką relaksacji naprężeń powstających w materiale podczas wytłaczania w stanie stałym. Zostało stwierdzone, że im wyższa była V_e tym mniejsze były absolutne wartości H . Przy małych szybkościach wytłaczania (≤ 0.6 mm/s) obserwuje się nasycenie zależności średniej mikrotwardości od szybkości wytłaczania. Jest to zachowanie inne w stosunku do obserwowanego przy przetłaczaniu przez kanał kątowy ECAE, gdzie pojawiło się maksimum w zależności powstającego odkształcenia ścinającego od szybkości przetłaczania [12]. Wydaje się, że orientacja molekularna uzyskiwana w procesie ECMAE dominuje nad aktywowanymi termicznie relaksacjami zorientowanych łańcuchów polimerowych, nawet przy ekstremalnie małych szybkościach wytłaczania. Dla badanych polimerów rekomendowane szybkości wytłaczania były w zakresie $V_e = 0.1 - 0.6$ mm/s.

Specjalną uwagę zwróciliśmy na uzyskanie jednorodności odkształceń plastycznych w materiale, uznawanych za podstawowy warunek dla zapewnienia jednorodności mikrostruktury i właściwości mechanicznych. Jest znanym, że w zależności od charakteru materiału, geometrii przyrządu i parametrów procesu stan odkształcenia może ulegać zmianie z pożądanego jednorodnego rozkładu odkształceń aż do niejednorodnego.

Zauważyliśmy po procesie ECMAE, że rozkład mikrotwardości H w przekroju próbki jest niejednorodny: na brzegach wartości H są większe od tych w centrum. Tego rodzaju zależność była typową dla wszystkich zbadanych polimerów. Zaobserwowaliśmy też, że wzrost odkształcenia ε uzyskany przez zmianę ilości zastosowanych kanałów, podobnie jak przez zmianę $\Delta\Gamma$, sprzyja zmniejszeniu niejednorodności rozkładu H w próbce.

Wzrost intensywności odkształcenia $\Delta\Gamma$ prowadził do wzrostu absolutnej wartości mikrotwardości. Wpływ zakumulowanego odkształcenia ε na absolutną wartość mikrotwardości zależał od wybranej drogi akumulacji odkształceń. Podobnie jak dla ECAE

zakumulowane odkształcenie oblicza się z równania $\varepsilon = 2N \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg}\theta_i}{\sqrt{3}}$, gdzie θ_i jest połową

kąta zmiany kierunku kanału, n liczbą zmian kierunku, N – liczbą cykli wytłaczania. Zwiększenie wartości ε można uzyskać poprzez zwielokrotnienie liczby cykli wytłaczania (podobnie do ECAE) albo przez zwielokrotnienie liczby stref odkształcenia ścinającego (tj. liczby zmian kierunku kanału, co jest charakterystyczne dla procesu ECMAE).

Zostało pokazane, że wzrost ε osiągnięty przez zmianę liczby kanałów jest korzystniejszy dla uzyskania wzrostu H . Równocześnie zwiększenie liczby cykli wytłaczania N nie daje dodatnich wyników, jeżeli podczas nich wytłaczany materiał jest po każdym przejściu schładzany do temperatury pokojowej i następnie grzany do T_e przed kolejnym cyklem. Wzrost N prowadzi do zmniejszenia wartości H do poziomu zmierzonego dla wyjściowej próbki. Jeżeli cykl nie obejmuje pośredniego chłodzenia, wtedy co prawda nie widać zmniejszenia wartości H , ale wzrost H jest pomijalny. Obserwowane zachowania wynikają z niepożądanych procesów relaksacyjnych związanych z chłodzeniem materiału i następnie podgrzewaniem zdeformowanych próbek do optymalnej temperatury przetwarzania, albo w drugim przypadku z utrzymywaniem wysokiej temperatury materiału, gdy cykliczny proces jest prowadzony bez schładzania materiału w trakcie przetwarzania.

We wszystkich kolejnych badaniach używano wyznaczone, optymalne wartości T_e , V_e , $\Delta\Gamma$ i odpowiedni sposób akumulacji odkształcenia ε .

Jest wiadomym, że skuteczność procesu ECMAE zależy zarówno od doboru parametrów jak i od właściwości polimeru, np. od jego masy cząsteczkowej (MW). Istnieje dolne ograniczenie masy cząsteczkowej, poniżej którego występuje poślizg łańcuchów

makrocząsteczek i ich odkształcenie na poziomie molekularnym przestaje być efektywne. Górny limit akceptowalnej masy cząsteczkowej występuje gdy lepkość pozorna polimeru jest na tyle duża, że odkształceniu towarzyszy pękanie materiału.

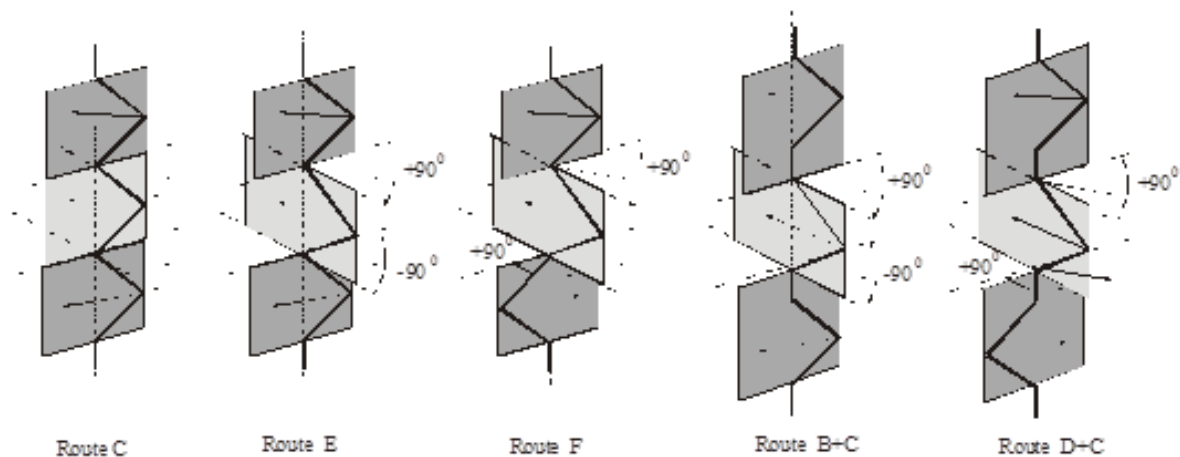
W publikacji [H2] powyższe zagadnienie zostało opisane na przykładzie polietylenów (PE) o różnej masie cząsteczkowej: polietylenów dużej gęstości CESTILENE HD500 i HD1000 (produkowane przez QUADRANT), a także polietylenu o bardzo dużej masie cząsteczkowej (UHMWPE). Średnia masa cząsteczkowa wynosiła odpowiednio 0.5×10^6 , 1.0×10^6 , i 2.0×10^6 g/mol.

Stwierdziliśmy, że w wytłoczonym PE o bardzo dużej masie cząsteczkowej wartość H rośnie 1.5 razy, kiedy ϵ zmienia się z 1 do 9.1. W PE o mniejszej masie cząsteczkowej ta wielkość rośnie znacznie: badania HD1000 pokazują 4-krotny wzrost H, a dla HD500 obserwowano 6-krotny wzrost. Oprócz wzrostu mikrotwardości użycie ECMAE powodowało zauważalne zwiększenie gęstości, sprężystości i wytrzymałości polimerów: modułu sprężystości E, naprężenia na granicy plastyczności σ_y i naprężenia przy zerwaniu σ_T . W szczególności moduł E po wytłoczeniu rósł 4.7 razy (HD500), 4.3 razy (HD1000) i 1.6 (UHMWPE); wartości σ_y zwiększały się 4.8 (HD500), 3.6 (HD1000) i 1.6 razy (UHMWPE); natomiast naprężenie σ_T wzrosło 4.4 (HD500), 4.3 (HD1000) i 1.7 razy (UHMWPE). Wielkości opisujące plastyczność (tj. odkształcenie na granicy plastyczności ϵ_y i odkształcenie przy zerwaniu ϵ_b) miały natomiast nieco mniejsze wartości (obniżenie ϵ_b z 650% do 625% (HD500), z 520% do 505% (HD1000) z 12.6% do 11.9% (UHMWPE)).

Rozważania zależności między H, E, σ , ϵ oraz MW doprowadziły do następujących wniosków. Wzrost właściwości sprężystych i wytrzymałości ze wzrostem ϵ nie oznacza, że należy zwiększać ϵ na ile jest tylko możliwe, aby wytworzyć materiały z największymi wartościami H, E, σ . Ze wzrostem ϵ obserwuje się wolniejszy przyrost powyższych wielkości, co można tłumaczyć jako wynik współzawodnictwa procesu wzmacniania materiału na skutek tworzenia się zorientowanej struktury oraz osłabiania (zmiękczenia) powodowanego przez niszczenie łańcuchów makrocząsteczek. Ostatni wniosek wynika z pomiarów rozkładu masy cząsteczkowej. Po procesie ECMAE obserwowane było przejście z rozkładu jednomodalnego do dwumodalnego. Pojawił się dodatkowy pik, przesuwany się w kierunku mniejszych mas, wraz z rosnącym zakumulowanym odkształceniem. Ponieważ orientacja łańcuchów makrocząsteczek podczas przetłaczania przeważała nad zniszczeniami w HD500 i HD1000, więc doszło do znaczącego wzrostu sprężystości i wytrzymałości. Przy największej MW (np. dla UHMWPE) rozciągnięcie łańcuchów było ograniczone przez rozerwanie zapętleń i makrocząsteczek wiążących kryształy (ang. tie molecules). Pokazano także, że dalszy wzrost ϵ nie jest efektywny ponieważ następuje gwałtowny (do 1000 MPa) wzrost ciśnienia przeciskania. PE o mniejszej MW wymaga niższego ciśnienia przy takim samym ϵ . Największe wartości mikrotwardości w PE uzyskano dla $\epsilon = 9.1$, gdy akceptowalny poziom ciśnienia podczas przetwarzania wynosił 600-700 MPa.

Stwierdzono, że w przypadku ECMAE, poczynając od pewnego ϵ zależność ϵ_y i ϵ_b od ϵ ulega nasyceniu. Wyjaśnienie tego przedstawiono szczegółowo w pracach [H2, H3] oraz [H6]

Specjalną korzyścią z użycia technologii ECAE jest możliwość stosowania różnych podejść do deformacji w celu wytworzenia różnorodnych orientacji molekularnych, które dają różne kombinacje sprężystych, wytrzymałościowych i plastycznych właściwości materiału. W pracy [H2] te możliwości zostały zbadane na przykładzie dwóch dróg deformacji (rys. 1): drogi C (kiedy kanały deformujące znajdują się w tej samej płaszczyźnie) i drogi E (kiedy ukośne kanały deformujące są ustawione w parach, w płaszczyznach obróconych o 90° w kierunku obrotu wskazówek zegara oraz w kierunku przeciwnym).



Rys. 1. Różne sposoby aranżacji kanałów zastosowane w procesie ECMAE.

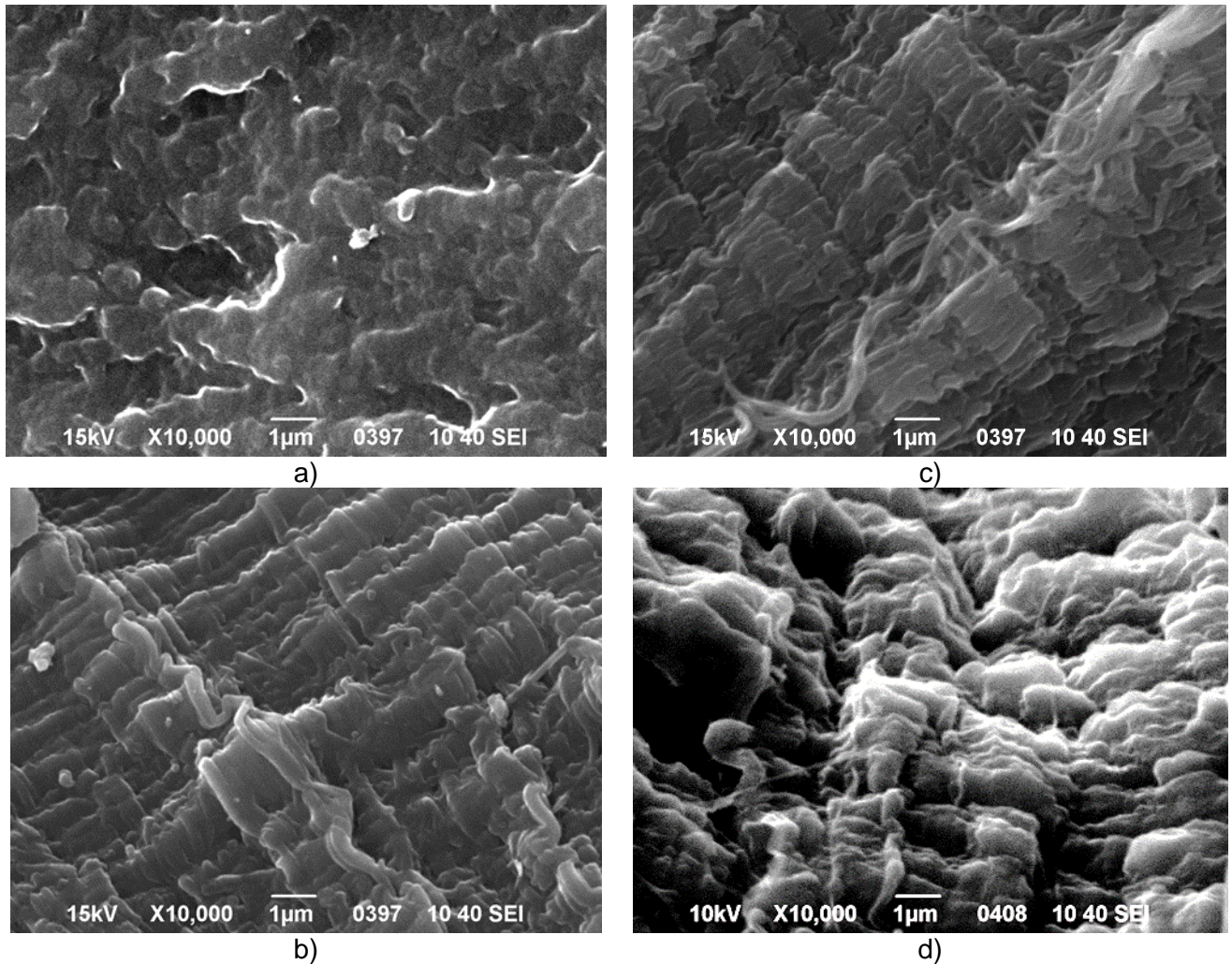
Metody mikroskopii elektronowej i badania rentgenowskie pokazały, że metoda ECMAE prowadzi do dwuosiowo zorientowanych struktur, różniących się w stopniu powstawania sieci splecionych włókien. Analiza orientacji przestrzennej włókien HDPE pokazała, że kierunki w których jest najwięcej zorientowanych łańcuchów w fazie krystalicznej (φ_1 i φ_2) są takie same w przypadkach sposobów C i E (odpowiednio -35° i $+55^\circ$ w stosunku do kierunku przeciskania). W przypadku odkształcania sposobem E ilość łańcuchów zorientowanych wzdłuż obu powyższych kierunków jest zbliżona (rys. 2b). Natomiast w przypadku przeciskania sposobem C dominuje orientacja molekularna w kierunku -35° (rys. 2c).

Badania wpływu różnych dróg odkształcania na strukturę i właściwości polimerów częściowo krystalicznych zostały opisane w pracy [H3]. Badane były HDPE i poli(tlenek metylenu) (POM). W pracy zaproponowaliśmy kilka nowych sposobów przetłaczania, to jest sposób B+C, w którym kanały kątowe umieszczone w płaszczyznach obróconych o 90° zgodnie z ruchem wskazówek zegara i przeciwnie były od siebie oddzielone przez pionowe kanały deformujące; także sposoby F i D+C, które są zbliżone do E i B+C, ale płaszczyzny kolejnych kanałów kątowych są obrócone o 90° zgodnie z kierunkiem obrotu wskazówek zegara (rys. 1).

Zmiany sposobów deformacji pozwalały na stosowanie różnych pozycji płaszczyzn i kierunków prostego ścinania. W szczególności, sposoby C, B+C, D+C powodowały proste ścinanie w płaszczyznach prostopadłych do kierunku przeciskania i w płaszczyznach zorientowanych pod kątem $\pm 67.5^\circ$ w stosunku do kierunku przeciskania; sposoby E i F zawierają dodatkowe płaszczyzny ścinania zorientowane pod kątem $\pm 45^\circ$ w stosunku do kierunku przeciskania. Wektor ścinania obraca się o 180° (sposób C) i później dodatkowo o $\pm 90^\circ$ zależnie od strefy odkształcania (sposoby E, B+C), albo obraca się o 90° (sposoby F, D+C).

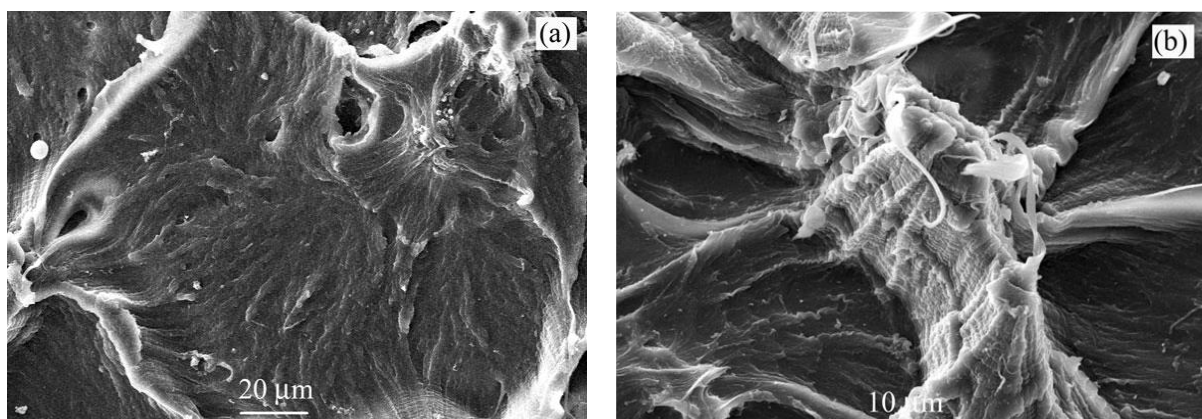
Zmiana sposobu przetłaczania pozwala na kontrolę przestrzennego rozmieszczenia powstających włókien w stosunku do podłużnej osi wytłoczonego materiału. Na przykład sposób D+C powoduje rotację orientacji włókien wzdłuż kierunku przeciskania. W HDPE kąty preferowanej orientacji molekularnej wynosiły -2° and $+87^\circ$ w stosunku do kierunku przeciskania (rys. 2d). Równocześnie był zachowany jednorodny rozkład orientacji łańcuchów wokół preferowanych kierunków orientacji.

Analogiczne zachowanie orientacji włókien było obserwowane w POM. Zmiana sposobu odkształcania prowadziła do rotacji kierunku orientacji włókien wokół kierunku przeciskania. Kąty największej orientacji wynosiły -28° i $+62^\circ$ (sposoby C, E) oraz -3° i $+88^\circ$ (sposób D+C). W obu badanych polimerach kąt między tymi dwoma preferowanymi orientacjami był zawsze bliski 90° .

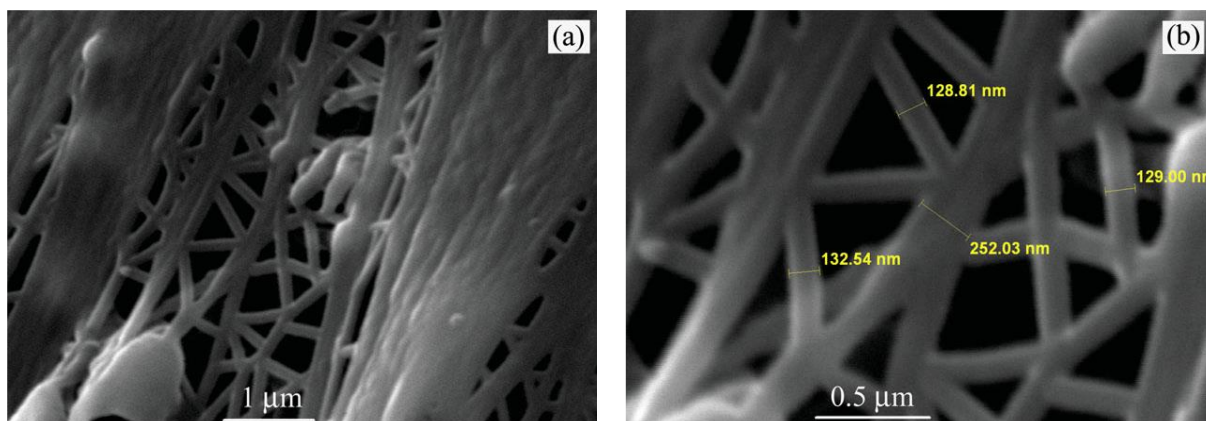


Rys. 2. Obrazy mikroskopowe pokazujące strukturę HDPE przed (a) i po ECMAE, wykonanym sposobem E (b), sposobem C (c) i połączonymi D+C (d). Kierunek przeciskania – horyzontalny.

Zmianom struktury na poziomie sferolitycznym towarzyszyła koncentracja na granicach sferolitów różnych defektów konformacyjnych (takich jak końce łańcuchów, pętle, uwięzione zapętlienia, molekuły wiążące kryształy itp.) w przestrzeni wewnątrz i międzyfibrilarniej (rys. 3), a także powstawanie wielu włókien wiążących, które były zorientowane nie tylko w kierunku przeciskania, ale nawet prawie prostopadłe do niego (rys. 4). Obecność tych włókien wpływała w szczególności na zachowanie ciągliwości.



Rys. 3. Obrazy SEM granic sferolitów w HDPE: a) wyjściowo, b) po procesie ECMAE sposobem E.



Rys. 4. Obrazy SEM włókien HDPE po procesie ECMAE sposobem C. Kierunek przeciskania poziomy.

Zastosowanie ECMAE powoduje zmiany strukturalne na poziomie lamelarnym, tj. powstawanie doskonalszych krystalitów (wg. wyników DSC) i powstawanie kryształów o dużym stopniu ciągłości (potwierdzonym przez fakt, że wartości współczynnika rozszerzalności liniowej (CLTE) dla polimerów po procesie ECMAE są bliskie wartościom CLTE zmierzonym metodami rentgenowskimi dla obszarów krystalicznych w kierunku osi „c” - α_c [35])

Zmiany zachodzące na różnych poziomach struktury polimerów częściowo krystalicznych (przede wszystkim powstawanie orientacji dwuosiowej) powodują powstanie licznych specyficznych właściwości wytłoczonego materiału:

- niewielką anizotropię właściwości mechanicznych (w szczególności: twardości i wytrzymałości);
- dużą plastyczność, zbliżoną do wyjściowego polimeru;
- dużą stabilność termiczną, zachowującą polepszone właściwości mechaniczne nawet po długim wygrzewaniu w temperaturach bliskich T_m ;
- zwiększoną wytrzymałość i odporność na ścieranie, połączone z zachowaniem małej wartości współczynnika tarcia i właściwości plastycznych na poziomie wyjściowego materiału;
- dwukierunkowym efektem inwarowym, charakteryzującym się bardzo małymi i niewiele zmieniającymi się wartościami względnego wydłużenia (rozszerzenia) próbki w kierunkach podłużnym i poprzecznym podczas ogrzewania w dużym zakresie temperatury [H3,36]. Wartości współczynnika CLTE były o wiele rzędów mniejsze niż dla nie zdeformowanego polimeru i zbliżone do charakterystycznych dla stopów typu inwaru.

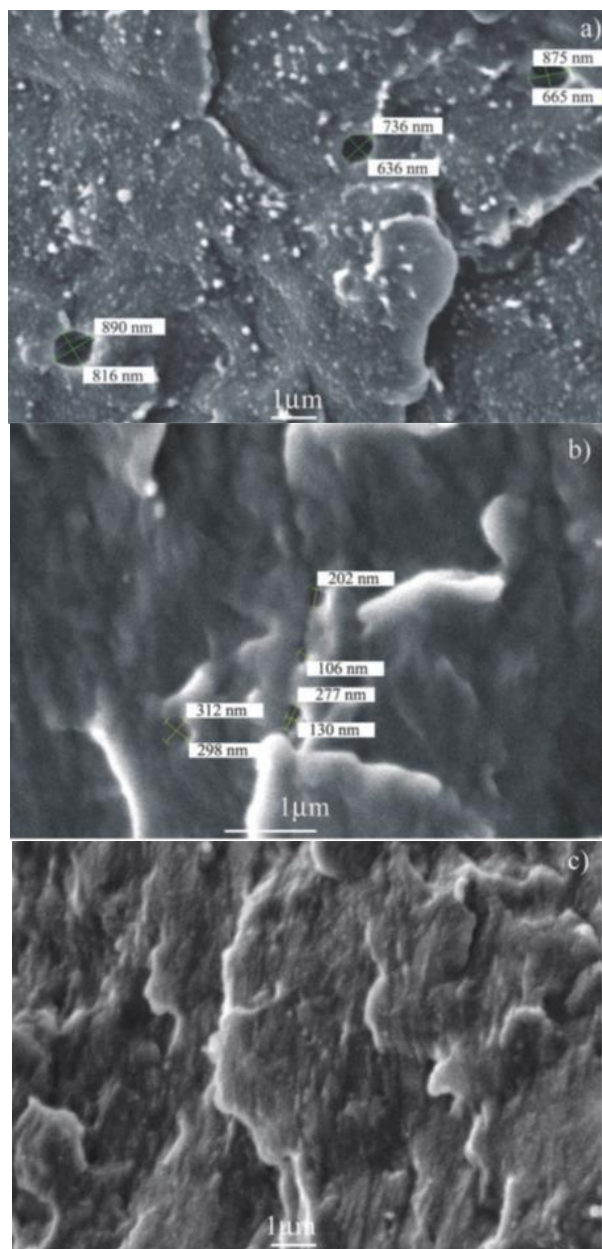
W publikacji [H3] zostało opisane także dlaczego struktura polimeru powstała podczas procesu ECMAE charakteryzuje się dużą stabilnością cieplną, przy zachowaniu polepszonych właściwości mechanicznych nawet po długim wygrzewaniu w temperaturach bliskich do T_m . Można przypuszczać, że wytworzenie gęstej sieci węzłów fizycznych jest przyczyną dużej stabilności cieplnej odkształconych polimerów.

Zbadałem jakie temperatury odpowiadają aktywacji uplastyczniania polimerów przetwarzanych metodą ECMAE. W szczególności został określony wpływ temperatury wygrzewania T_{an} na mikrotwardość HDPE. Można wyróżnić trzy charakterystyczne części zależności $H(T_{an})$: I i III, gdzie wygrzewaniu nie towarzyszyły zmiany mikrotwardości i część II, gdzie H zmniejszała się ze wzrostem T_{an} . Gdy ϵ ulegała zwiększeniu, to temperatura początku obszaru zmniejszania się mikrotwardości, T_{onset} , rosła i zakres temperaturowy uplastyczniania ΔT ulegał zmniejszeniu.

Przy ustalonym ε , wyższe wartości T_{onset} i mniejsze ΔT uzyskiwano zgodnie z kolejnością sposobów: sposób C \rightarrow sposób F \rightarrow sposób D+C. Długie trzymanie odkształczanych próbek w temperaturze odpowiadającej początkowi części III zależności $H(T_{\text{an}})$ prowadziło do dalszego zmniejszenia mikrotwardości, zbliżając się stopniowo do stałej wartości. Największa wartość mikrotwardości została zmierzona dla materiału odkształconego sposobem D+C i była ona znacząco większa od tej dla wyjściowego polimeru. W przypadku zastosowania sposobu C (kiedy tworzyła się najmniejsza ilość splątanych fibryl) ta różnica prawie zanikała po długim wygrzewaniu.

Jest znanym, że defekty struktury obecne w polimerze, takie jak mikrodziury lub nanometrowe dziury położone między lamelami, mogą być potencjalnymi miejscami pęknięcia polimeru podczas rozciągania. W szczególności wytrzymałość takich polimerów jak, POM, w odróżnieniu od modułu, silnie zależy od czynników morfologicznych, takich jak dziury. To zagadnienie zostało przeanalizowane szczegółowo w pracy [H4], w której zbadano zmiany struktury i właściwości POM w zależności od różnych warunków procesu ECMAE.

Badania SEM pokazały sferyczną porowatą strukturę wyjściowego POM (rys. 5a). Użycie metody ECMAE sposobem C doprowadziło do częściowego zaniku porów widocznych w podłużnym i poprzecznym przekroju wytłoczonego materiału (rys. 5b). Zastosowanie sposobu E w metodzie ECMAE doprowadziło do zaniku porów (rys. 5c). Zastosowanie sposobu C doprowadziło do zmniejszenia średniego rozmiaru porów d w podłużnych i poprzecznych przekrojach wytłoczonego materiału odpowiednio z 700 i 694 nm do 278 i 272 nm. Rozkład rozmiarów stał się bardziej ostry i przesunięty w kierunku $d < 500$ nm, podczas gdy dla wyjściowego POM zakres wynosił 100-1000 nm. W przypadku zastosowania sposobu E, poczynając od $\varepsilon = 4.4$, nie było widać porowatości w obydwu przekrojach wytłoczonego polimeru. Jest to ważne bo w przypadkach wyciągania przez dyszę i hydrostatycznego wytłaczania POM, pory nie zanikały ale stawały się wydłużone w kierunku rozciągania polimeru [37]. Charakterystyczny stosunek A , zdefiniowany jako stosunek długości dłuższej i krótszej osi poru, rósł liniowo ze



Rys 5. Mikrostruktura wyjściowa POM (a) i po zastosowaniu procesu ECMAE: (b) sposób C, (c) sposób E, $\varepsilon = 9.1$, przekrój poprzeczny.

zwiększaniem się zakumulowanego odkształcenia (stopnia rozciągnięcia). Stosunek rozmiarów porów w próbkach wyciąganych przez dyszę był większy niż w próbkach wytłaczanych z powodu rozciągającego charakteru naprężeń. W przypadku rolowania z

więzami bocznymi pory w POM były ściśnięte w płaskie dyski [38]. Kształt porów w POM poddanych metodzie ECMAE pozostawał bliski sferycznemu, z $A \approx 1$. Wiązało się to z istnieniem specjalnego stanu naprężeń-odkształceń powodowanego przemienną deformacją w ECMAE i brakiem znaczących naprężeń rozciągających. Zanikanie porów w ECMAE jest zgodne z obserwacjami zmian gęstości, która rośnie ze wzrostem zakumulowanego odkształcenia ε . Takie zachowanie jest różne od obserwowanego w przypadku przeciągania przez dyszę i wytłaczania hydrostatycznego, gdzie gęstość materiału malała ze wzrostem stopnia rozciągnięcia.

Jest znanym, że odkształcenie z przemiennymi kierunkami odkształcania powoduje zachodzenie efektu Bauschingera [39], tj. zmniejszania się siły inicjującej deformację plastyczną podczas obciążania z przemiennymi kierunkami wskutek obecności naprężeń resztkowych (residualnych). Naprężenia resztkowe razem z działającymi naprężeniami zmniejszają obciążenie podczas zmiany kierunków. Jednakże efekt Bauschingera znacząco zmniejsza się z wielokrotnością cykli obciążeń. Ponieważ ECMAE zapewnia deformację z przemiennymi kierunkami, więc można spodziewać się, że maksymalne ciśnienie przeciskania P_m zależy od sposobu deformacji. Dla różnych ε i sposobów deformacji wyznaczyłem zależność ciśnienia przeciskania od przemieszczenia próbki w kanale podczas przetłaczania. Przeciskanie polimeru zaczyna się kiedy ciśnienie osiąga pewną maksymalną wartość P_m , ale przetłaczany materiał przemieszcza się przy stałym niższym ciśnieniu. Obserwowane obniżenie ciśnienia przetłaczania jest przypisywane zjawisku uplastyczniania pod wpływem odkształcenia, znanego w polimerach, zjawisku samonagrzewania, albo obu. P_m wzrasta ze wzrostem ε . Analogiczne zachowanie ciśnienia przetłaczania ma miejsce przy innych sposobach przetłaczania, ale maksymalne wartości ciśnienia przy porównywalnym ε są różne. Na przykład pokazaliśmy, że maksymalne ciśnienie P_m potrzebne do przeciskania POM zgodnie ze sposobem C przy $\varepsilon=9.1$ wynosi 1070 MPa. Równocześnie przy zastosowaniu sposobu E ciśnienie P_m wynosi 890 i 1150 MPa, odpowiednio dla $\varepsilon=9.1$ i 11.4. Podobne zachowanie było widoczne w innych badanych polimerach, w szczególności w PE [H 2]. Tak więc pokazaliśmy, że do wykorzystania efektu Bauschingera trzeba stosować sposoby deformacji ze zmiennymi orientacjami kanałów.

Zmiany w fazie krystalicznej spowodowane SPD podczas procesu ECMAE były obserwowane przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w wielu polimerach częściowo krystalicznych (HDPE, PA6, POM) i opisane w pracy [H5].

Na termogramach odkształconych polimerów występował dodatkowy pik, odpowiadający wysokiej temperaturze topnienia. Obecność podwójnego piku topnienia na krzywej DSC dla polimeru zorientowanego metodą ECMAE wskazuje na formowanie się dwóch rodzajów struktury krystalicznej, o różnym stopniu doskonałości kryształów. Dla obu pików temperatury: początkowa (onset), maksimum oraz końca topnienia rosły z odkształceniem. Również wzrastały: stopień krystaliczności i grubość kryształów.

Przyjmuje się, że większe wartości T_{imax} wynikają z powstania w wytłoczonym polimerze grubszych kryształów niż były w wyjściowym, wskutek zniszczenia najcieńszych kryształów i/lub krystalizacji indukowanej odkształceniem. W tym drugim przypadku powstawała pewna ilość elementów krystalicznych mających temperaturę topnienia T_m większą niż ta dla nieodkształconego polimeru (pojawiało się prawe zbocze na piku topnienia). Ze wzrostem ε rosła proporcja dużych kryształów w materiale, a także ich doskonałość (tj. mniejsza ilość defektów), natomiast zmniejszało się zróżnicowanie w grubości kryształów, co potwierdzały: przesunięcie temperatur początku i końca topnienia, większa powierzchnia drugiego piku topnienia i mniejsza szerokość piku.

Przypuszczenia na temat czynników fizycznych odpowiedzialnych za powstawanie dwóch pików topnienia zostały potwierdzone badaniami DSC prowadzonymi z różnymi szybkościami ogrzewania V , w zakresie 1-16 °C/min.

We wszystkich badanych polimerach ogrzewanie próbek z różnymi szybkościami nie zaburzyło obrazu zależności parametrów pików topnienia od zakumulowanego odkształcenia lub sposobu odkształcania. Liniowa zależność $T_{imax}(V^{1/2})$ i niezmiennosc stosunku powierzchni pików topnienia ze zmianą V pokazuje, że ogrzewanie nie wpływa na zmiany strukturalne badanych polimerów. Dodatkowo powyższe potwierdza przypuszczenie o odpowiedzialności czynników fizycznych za pojawianie się dwóch maksimów temperatury topnienia. Prowadząc ekstrapolację zależności $T_{imax}(V^{1/2})$ do wartości $V=0$ można wyznaczyć prawdziwe temperatury odpowiadające maksimum pików, T_{itruue} , oraz zakresy topnienia, ΔT_{itruue} , a także w oparciu o powyższe obliczyć współczynnik oddziaływania łańcuchów podczas topnienia (ang. intrachain cooperativity of melting), $v_i = 2R(T_{itruue})^2 / \Delta T_{itruue} \Delta H$.

Mnożąc v_i przez długość monomeru można obliczyć wielkość L^*_i charakteryzującą rozmiar liniowy fragmentów kryształów. W wyjściowym polimerze L^*_1 (indeks 1 dotyczy pików DSC o niższej temperaturze) jest zbliżone do grubości fazy krystalicznej l_{1c} , tzn. warstwa amorficzna międzylamelarna ma niewielki wpływ na topnienie fazy krystalicznej. Dla polimeru wytłoczonego L^*_1 jest 1.2-1.4 razy większe niż l_{1c} . Wynika to z obecności w warstwie amorficznej pewnej liczby częściowo rozciągniętych makrocząsteczek wiążących lamelle i uczestniczących w procesie topnienia lameli. Większe wartości L^*_2 , nawet 3-4 razy takie jak l_{2c} , dotyczą drugiego pików topnienia i są spowodowane obecnością dużej liczby rozciągniętych makrocząsteczek wiążących kryształy, zaangażowanych w tworzenie tzw. podwójnych lub potrójnych sfałdowań. Stosunek ten rośnie ze wzrostem ϵ . Stąd wyniki te sugerują, że w procesie ECMAE powstają dwa rodzaje mikrofibryl, różniących się stopniem doskonałości kryształów. Jeden rodzaj zawiera wyprostowane fragmenty makrocząsteczek łączących sąsiednie kryształy i nieuporządkowaną warstwę wewnątrz fibrylarną, drugi natomiast jest związany z prawie całkowitym brakiem naprężonych fragmentów makrocząsteczek przechodzących przez sąsiednie kryształy. Zmieniając wymiar zakumulowanego odkształcenia można zmienić proporcję podwójnych i potrójnych sfałdowań oraz stopień doskonałości kryształów.

Trzeba zauważyć, że utrzymywanie podczas ogrzewania do stopienia znacznej wytrzymałości polimerów z procesu ECMAE [H3] może być także rezultatem występowania kryształów połączonych dużą liczbą naprężonych makrocząsteczek wiążących i mających polepszoną stabilność termodynamiczną.

W oparciu o wyniki badań technikami WAXS, DSC, SEM można zaproponować następujący schemat przekształcania się struktury polimeru podczas procesu ECMAE. Model zakłada tworzenie się struktur makro i mikrofibrylarnych oraz obecność naprężonych molekuł wiążących. Makrofibryle powstają wskutek odkształcenia wyjściowych sferolitów albo zespołów lameli. Długości makrofibryl zależą od rozmiarów tych sferolitów lub zespołów lameli. Mikrofibryle powstają natomiast ze zdeformowanych kryształów (lameli). Zależnie od położenia w polimerze należy rozróżnić makrocząsteczki wiążące makrofibryle i wiążące mikrofibryle. Makrofibryle i naprężone makrocząsteczki wiążące te fibryle są zorientowane w dwóch prostopadłych kierunkach. Mikrofibryle zawierają kryształy ze sfałdowaną powierzchnią, różniące się grubością lameli. Większe kryształy są połączone większą liczbą naprężonych międzymikrofibrylarnych makrocząsteczek wiążących. Stopień doskonałości kryształów, liczba i zawartość tych drugich makrocząsteczek zależą od wielkości zakumulowanego odkształcenia: ze wzrostem ϵ zawartość objętościowa oraz stopień doskonałości kryształów wzrasta razem z proporcją naprężonych makrocząsteczek wiążących zaangażowanych w tworzenie podwójnych lub potrójnych sfałdowań.

Jak wspomniano powyżej specjalną cechą polimerów częściowo krystalicznych przetwarzanych metodą ECMAE jest zachowanie dużej zdolności do odkształceń plastycznych po orientacji polimerów. W pracach [H1-H4] zostało pokazane, że w odróżnieniu od typowych sposobów wytwarzania orientacji w stanie stałym, takich jak rolowanie, wyciąganie i wytłaczanie pod ciśnieniem, charakteryzujących się monotonicznym

zmniejszaniem właściwości plastycznych (ε_y , ε_b) ze wzrostem zakumulowanego odkształcenia, to dla metody ECMAE parametry opisujące te właściwości początkowo powoli maleją, ale później zwiększają się do poziomu odpowiadającego nieodkształconym materiałom. Aby zrozumieć przyczynę nietypowych właściwości plastycznych polimerów zbadalem specyficzne cechy płynięcia plastycznego polimerów orientowanych metoda ECMAE. Obiektem badań były polimery częściowo krystaliczne o giętkich łańcuchach (HDPE, PA6, PP, PET), a wyniki badań opisuje publikacja [H6].

W szczególności po raz pierwszy zostało pokazane, że powstawanie dwuosiowo zorientowanej struktury polimerów częściowo krystalicznych o giętkich łańcuchach może odpowiadać za dwa maksima obserwowane na krzywej mechanicznej podczas rozciągania, związane z dwoma procesami tworzenia szyjki podczas plastycznego płynięcia. Dla nie przetworzonych polimerów krzywe σ - ε były typowymi dla polimerów częściowo krystalicznych: składały się z liniowego odcinka odpowiadającego odkształceniu sprężystemu, dobrze widocznej granicy plastyczności, plateau odkształcenia plastycznego, związanych z tworzeniem się w materiale szyjki i jej propagacją, oraz z fazy wzmocnienia. Podczas rozciągania polimerów odkształconych metodą ECMAE były obserwowane dwa maksima na krzywej σ - ε , związane z dwoma procesami szyjkowania i plastycznego płynięcia. Pierwsza granica plastyczności odpowiada początkowi formowania się pierwszej szyjki. Propagacja tej szyjki wzdłuż próbki wiąże się jedynie z niewielkim wzrostem naprężenia σ podczas zwiększania odkształcenia ε , aż do początku fazy wzmocnienia. Po zakończeniu rozprzestrzeniania się szyjki dalsze odkształcanie prowadzi do jednorodnego rozciągania próbki i później do powstania drugiej szyjki, skojarzonego z kolejnym maksimum na krzywej σ - ε . Do pęknięcia materiału dochodzi po zakończeniu propagacji drugiej szyjki przez próbkę.

Ze względu na obserwowane zachowanie polimeru podczas plastycznego płynięcia zaproponowaliśmy mechanizm zmian strukturalnych zachodzących podczas rozciągania dwuosiowo zorientowanego polimeru częściowo krystalicznego. W pierwszym etapie (przed wytworzeniem szyjki) kryształy lamelarne przemieszczają się wzajemnie podczas deformacji fazy amorficznej (ściananie międzylamelarne, separacja pomiędzy lamelami wskutek naprężania lub ściskania makrocząsteczek wiążących, również rotacja zespołów lameli). W chwili utworzenia pierwszej szyjki lamele, które są zorientowane w kierunku zbliżonym do kierunku przeciskania (tj. kierunku łańcuchów są w nich prostopadłe do kierunku przeciskania) zaczynają się ślizgać, tak że orientują się one wzdłuż kierunku rozciągania. W tym samym czasie nieorientowane lamele stają się częściowo zorientowane. Odpowiadające temu naprężenia są ciągle zbyt małe, aby włączyć w proces deformacji lamele zorientowane prostopadłe (o kierunkach łańcuchów zgodnych z kierunkiem przeciskania). Dalsze rozciąganie prowadzi do wzrostu naprężeń i spowodowania reorientacji tych lameli, co wiąże się z pojawieniem drugiej szyjki. Podobnie jak w przypadku nieprzetworzanego polimeru rozciąganie prowadzi do rozerwania zorientowanej jednoosiowo próbki.

W ten sposób zostało pokazane, że przyczyną odmiennych właściwości plastycznych polimeru z procesu ECMAE jest to iż podczas jego rozciągania w ECMAE są kolejno angażowane w deformację plastyczną dwa różne typów zorientowanych krystalicznych lameli. Największą plastyczność (ε_y , ε_b) wykazywały polimery z największą liczbą lameli jednorodnie zorientowanych wzdłuż i prostopadłe do kierunku rozciągania. W szczególności fakt ten jest potwierdzony przez mniejszy zakres plastyczności w wytłoczonych materiałach, przetworzonych zgodnie ze sposobem C, który powoduje prawie jednoosiową orientację lameli.

W pracy opisanej w artykule [H7] badałem na przykładzie szeregu polimerów częściowo krystalicznych (HDPE, PA6, POM, PTFE) przetworzonych metodą ECMAE związku między mikrotwardością, naprężeniem na granicy plastyczności i modułem

sprężystości zorientowanych polimerów. Z badań innych naukowców prowadzonych nad izotropowymi polimerami znane są pewne związki między mikrotwardością H , modułem sprężystości E i naprężeniem na granicy plastyczności σ_y [40], co znacząco upraszcza gromadzenie informacji o zmianach tych wartości pod wpływem różnorodnych czynników: temperatury, ciśnienia, oddziaływania radiacyjnego itp. W przypadku zorientowanych polimerów stan wiedzy jest ograniczony głównie do jakościowych opisów faktów.

Znaleźliśmy, że krzywe opisujące zależność średniej mikrotwardości od naprężenia na granicy plastyczności dla wyjściowych polimerów i polimerów zorientowanych w procesie ECMAE znajdują się na wykresach poniżej krzywych teoretycznych (opisanych równaniem Taylora: $H=3\sigma_y$). Współczynnik proporcjonalności wynosi 1.2 dla wyjściowego polimeru i 1.6 dla polimeru zorientowanego w procesie ECMAE. Może to być wyjaśnione obecnością sprężystego składnika odkształcenia ϵ_e . Proces ECMAE zmniejsza jego udział, stąd wartość H/σ_y zbliża się do wartości odpowiadającej w pełni plastycznemu ciału stałemu.

Wiadomo, że stosunek H/E charakteryzuje właściwości sprężyste materiałów i wzrasta ze zwiększaniem się grubości domen międzylamelarnych oraz zmniejszaniem grubości krystalicznych lameli. Zgodnie ze znanymi rezultatami opisanymi w pracy [41] stosunek $H/E=0$ dla w pełni plastycznego materiału i wzrastał on z udziałem sprężystego składnika odkształcenia. Stosunek H/E wynosił 0.57 dla próbki zorientowanej metodą ECMAE i 0.68 dla próbki nieorientowanej. To zmniejszenie wskutek procesu ECMAE wskazuje na pocienienie domen pomiędzy lamelami i na wzrost grubości lamel (potwierdzone także wartościami stopnia krystaliczności i zmianami grubości kryształów, wyznaczonymi z badań WAXS i DSC).

Zmiany zakumulowanego odkształcenia ϵ i sposobów odkształcania pokazały, że stosunek H/E zmniejsza się ze wzrostem ϵ . Sposób E dawał niższe wartości stosunku niż sposób C, co wskazywało na wzrost udziału składnika plastycznego odkształcenia i prawdopodobnie było spowodowane tworzeniem się grubszych lameli krystalicznych oraz większym stopniem krystaliczności.

Zmiany stosunku H/E powodowane przejściem do zorientowanej struktury polimeru były podobne do zmian stosunku H/σ_y , co pokazuje na rosnący wpływ składowej plastycznej odkształcenia, tzn. że właściwości zorientowanych polimerów zbliżają się do właściwości w pełni plastycznych materiałów.

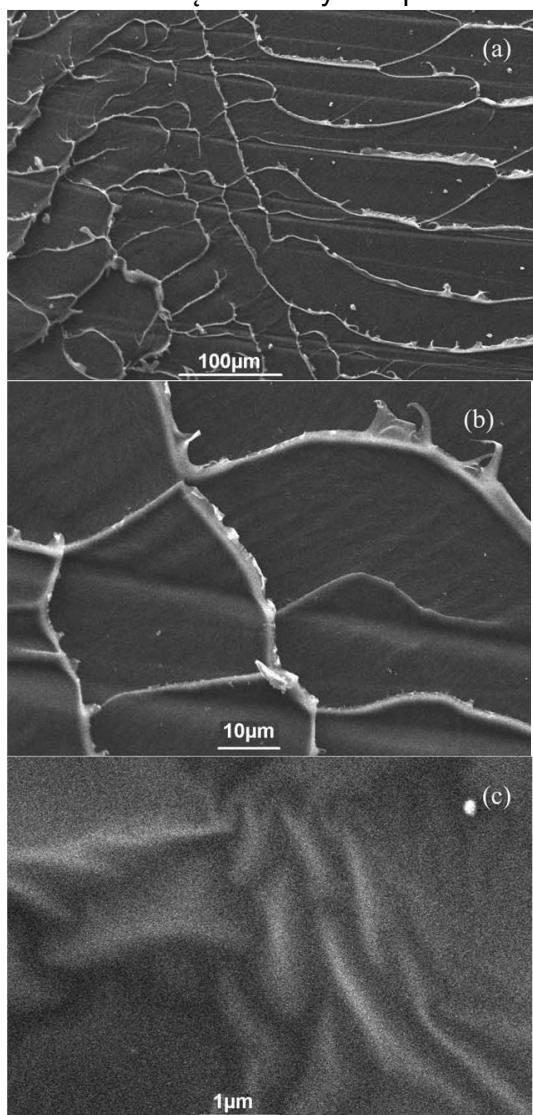
W pracy [H8] na przykładach poliwęglanu (PC) i poli(metakrylanu metylu)(PMMA) zbadałem zmiany struktur i właściwości polimerów szklistych poddanych procesowi ECMAE. Pokazałem, że mikrotwardość, naprężenie na granicy plastyczności i odporność mechaniczna (ang toughness) rosły 1.2-1.5 razy. Równocześnie występował nieznaczny wzrost plastyczności oraz gęstości. Głównymi cechami specyficznymi dla polimerów szklistych przetworzonych metodą ECMAE są wzrost wytrzymałości i odporności niezależnie od kierunku obciążenia. Skala tych zjawisk zależy od odkształcenia ścinającego ϵ i wybranego sposobu przetwarzania.

Badania dylatometryczne, DSC i pomiary gęstości pokazały, że proces ECMAE powoduje orientację molekularną, a także poprawę molekularnego i/lub segmentalnego upakowania w polimerach szklistych. Porównane zostały także przejścia konformacyjne w PC i PMMA spowodowane zastosowaniem ECMAE. Na krzywej DSC wyjściowego PMMA widoczne były skok w pojemności cieplnej ΔC_p i małe przejście endotermiczne (pik) w temperaturze zeszklenia (T_g). W przypadku PMMA przetworzonego metodą ECMAE został zarejestrowany dodatkowy pik endotermiczny, widoczny w temperaturze wyższej o 10°C od T_g . Pik ten był dodatkowym w stosunku do głównego pik endotermicznego, odpowiadającego T_g , który uległ przesunięciu w kierunku wyższych temperatur. Powierzchnia piku rosła ze wzrostem ϵ . Pik endotermiczny przy $T > T_g$ odpowiadał wkładowi ciepła niezbędnego do przejścia makrocząsteczek ze stanu rozciągniętego do zwiniętego. Brak efektów egzotermicznych w zakresie $T < T_g$ na wykresach DSC dla zdeformowanych

polimerów wskazuje na fakt, że proces ECMAE nie niszczy oddziaływań międzycząsteczkowych. Uwolnienie energii następuje tylko przy $T > T_g$ (mały efekt egzotermiczny był obserwowany pomiędzy dwoma pikami endotermicznymi). Ponieważ przekształcenie rozprostowanych G-konformerów w zwinięte T-konformery wymaga dostarczenia ciepła, to obserwowany efekt egzotermiczny jest prawdopodobnie spowodowany wzrostem energii oddziaływań międzycząsteczkowych.

Podobne zjawiska miały miejsce dla PC poddanego procesowi ECMAE. Jednakże w przypadku tego polimeru pierwszy z obserwowanych pików był małym, a pozycja drugiego pików ze wzrostem ϵ przesuwiała się w stronę wyższych temperatur. Stosunek powierzchni pików potwierdził, że w przetłoczonym polimerze przeważały konformery G. Wskazywało to na lepszą zdolność do orientacji łańcuchów polimerowych w PC w porównaniu do łańcuchów w PMMA.

Wyniki badań mikroskopowych SEM, obserwowany charakter pęknięcia w kształcie litery Z i pomiary anizotropii mikrotwardości potwierdziły tworzenie się dwuosiowej orientacji łańcuchów cząsteczkowych w przetłoczonych PC i PMMA.



Rys. 6. Obrazy mikroskopowe SEM dla przetworzonych: (a,b) PC i (c) PMMA.

podłużnej osi przetłoczonego materiału.

W rezultacie w tego typu próbce kierunek odkształcenia podczas rozciągania i kierunek uderzenia podczas testu udarowego nie były zgodnymi z orientacją

Powstanie wydłużonych konformerów G zwiększyło oddziaływanie międzycząsteczkowe, a uformowanie się sieci zorientowanych makrocząsteczek, wpłynęło na wytrzymałość udarową materiału. Naprzemienny kierunek deformacji podczas procesu ECMAE stworzył system wzajemnie prostopadłych płaszczyzn z łatwą inicjacją ścinania, wzdłuż których rozchodziły się pęknięcia (rys. 6 a,b). Mikrowłókienka (grubości 100-200 nm) zorientowane wzdłuż tych płaszczyzn utworzyły sieć węzłów fizycznych, która skutecznie powstrzymywała rozwój pęknięcia (rys. 6c). Zwiększenie odkształcenia ϵ prowadziło do wzrostu koncentracji tych węzłów (tj. wzrostu gęstości sieci) i zapewniało wzrost udarności przetłoczonych polimerów.

W jednoosiowo zorientowanych strukturach rosta wytrzymałość i malała odporność na pęknięcie, gdy kierunek odkształcenia zbliżał się kierunku orientacji i odwrotnie, ale w przypadku procesu ECMAE zostało pokazane, że powstawanie dwuosiowej orientacji pozwala równocześnie na wzrost wytrzymałości i odporności polimerów amorficznych, niezależnie od kierunku obciążenia, tzn. polimer charakteryzuje się polepszoną odpornością na pęknięcie. W celu potwierdzenia tego przypuszczenia próbki PC i PMMA były odkształcane zgodnie ze sposobem F, który zapewniał formowanie się sieci przeplecionych makrocząsteczek, zorientowanych pod kątem w stosunku do

makrocząsteczek. Obserwowaliśmy, że wytrzymałość przy rozciąganiu, odporność na pękanie, sztywność i plastyczność przetworzonych polimerów są większe od tych parametrów dla wyjściowych polimerów. Równocześnie, są one mniejsze od odpowiednich wartości dla polimerów przecięśniętych sposobem D+C, powodującym orientację makrocząsteczek wzdłuż i w poprzek podłużnej osi przecięśnionego materiału. Ostatni wynik potwierdza, że najlepsze właściwości mechaniczne były uzyskiwane tylko wzdłuż kierunków orientacji makrocząsteczek.

Wiadomo, że promieniowanie jest szeroko stosowane do modyfikacji struktury i właściwości polimerów. W połączeniu z innymi zewnętrznymi oddziaływaniami (polem magnetycznym, odkształceniem plastycznym) oddziaływanie radiacyjne daje dodatkowe możliwości modyfikacji struktury polimerów i poprawy szeregu właściwości. Dlatego zbadałem wpływ napromieniowania wiązką elektronów o ekspozycji 10-80 kGy na właściwości kilku polimerów częściowo krystalicznych, poddanych najpierw odkształceniu SPD. Wyniki badań zawarto w publikacji [H9]. SPD do stopnia deformacji $\epsilon=8.5$ uzyskiwano w procesie ECMAE. Wybór wartości zakumulowanego odkształcenia był spowodowany tym, że dla $\epsilon>8.5$ nie uzyskuje się już znaczących zmian w charakterystyce mechanicznej badanego materiału (E oraz zależność $\sigma(\epsilon)$ osiągają nasycenie). Badane były zarówno polimery zdolne do utwardzenia pod wpływem promieniowania (jak HDPE, PA6) jak i do mięknięcia (PTFE).

Zostało pokazane, że kiedy dawka promieniowania rośnie, to w HDPE i PA6 występuje wzrost mikrotwardości, modułu sprężystości i wytrzymałości, w odróżnieniu od zmniejszenia obserwowanego dla PTFE. Tym niemniej trzeba zauważyć, że nawet gdy zaabsorbowana dawka wynosiła 80 kGy to właściwości wytrzymałościowe przetłoczonego i napromieniowanego PTFE były lepsze niż nie napromieniowanego, wyjściowego polimeru. W przypadku HDPE oraz PA 6 napromieniowanie nie wpłynęło na zmianę małych wartości efektywnego współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej i polepszyło stabilność cieplną przetłoczonych polimerów.

Uzyskane efekty związane były z procesami: sieciowania radiacyjnego, zniszczenia i krystalizacji chemicznej. Wkład tych procesów był określany metodą DSC. Napromieniowywanie zarówno wyjściowych jak i odkształconych polimerów nie zmieniało znacząco kształtu krzywych DSC: wyjściowy polimer charakteryzował się szerokim endotermicznym pikiem topnienia, wytłoczony polimer, zaś dwoma endotermicznymi pikami w tym samym zakresie temperatury. Równocześnie początek zakresu topnienia, maksimum i koniec zakresu topnienia, szerokość połówkowa pików oraz ciepło topnienia zależały od zastosowanej dawki promieniowania i wcześniejszej historii polimeru. W szczególności napromieniowanie wyjściowego polimeru dawało zmniejszenie temperatury początku krystalizacji i stopnia krystaliczności, z równoczesnym poszerzeniem zakresu pików topnienia. Zmiana tych parametrów była bardziej istotna ze wzrostem dawki promieniowania. Natomiast temperatury maksimum i końca procesu topnienia prawie się nie zmieniały. W przypadku napromieniowanych polimerów, odkształconych w procesie ECMAE, był obserwowany taki sam wpływ dawki promieniowania na temperaturę początku topnienia i szerokość pików z zakresu mniejszych temperatur. Stopień krystaliczności rósł z dawką promieniowania. Zmniejszenie się temperatury początku topnienia po napromieniowaniu polimerów częściowo krystalicznych było opisane w pracy [42]. Autorzy uważali, że jest to spowodowane zmniejszoną gęstością upakowania łańcuchów w kryształach, albo związane z tworzeniem się mniejszych kryształów na skutek zniszczenia większych. W szczególności powstawanie mniejszych kryształów może powodować większy rozrzut grubości kryształów, wpływając na zwiększenie szerokości połówkowej pików topnienia.

Mniejszy stopień krystaliczności wyjściowych polimerów po ich napromieniowaniu oznaczał częściowe zniszczenie fazy krystalicznej. Natomiast rejestrowany wzrost stopnia krystaliczności w odkształconych i napromieniowanych polimerach można odnieść do

krystalizacji chemicznej, powodowanej rozrywaniem molekuł wiążących kryształy. Przymuszczalnie, w przypadku polimeru wyjściowego udział molekuł wiążących uczestniczących w krystalizacji chemicznej był mniejszy niż w próbkach przetworzonych metodą ECMAE. Dlatego ich wkład we wzrost stopnia krystaliczności nie równoważył zmniejszenia związanego ze zniszczeniami radiacyjnymi.

Ważną sprawą był także wzrost stopnia krystaliczności po napromieniowaniu przetłoczonych próbek na skutek większego udziału objętościowego kryształów o mniejszej doskonałości, co zostało potwierdzone przyrostem powierzchni pików DSC w niższych temperaturach. Powierzchnia pików topnienia odpowiadającego wyższej temperaturze, związana z obecnością doskonalszych kryształów nie ulegała zmianie wskutek napromieniowania. W oparciu o te obserwacje, przypuszczaliśmy, że proces krystalizacji chemicznej przeważa nad radiacyjnym sieciowaniem i niszczeniem łańcuchów w kryształach o mniejszej doskonałości. W doskonalszych kryształach ich gęstsze upakowanie i mała ruchliwość łańcuchów mogą prawdopodobnie kontrolować rekombinację makrorodników, stowarzyszoną z odtworzeniem początkowych wiązań międzyatomowych (efekt komórki) i zapobiegać powolnemu sieciowaniu, kontrolowanemu przez dyfuzję segmentów. Ponadto, dawki promieniowania zastosowane w tej pracy były prawdopodobnie za małe do spowodowania znacznych zniszczeń.

Nieznaczne zmiany między temperaturami odpowiadającymi maksimum pików wyjściowych i napromieniowanych polimerów wynikają zarówno z zachowania struktury i rozmiaru kryształów oraz z równoważnego wpływu dwóch współzawodniczących procesów, tzn. wzrostu bocznej energii powierzchniowej, podnoszącej temperaturę topnienia i zmniejszenia się entropii topnienia, w związku z napromieniowaniem i usieciowaniem chemicznym łańcuchów w obszarach nieuporządkowanych, co determinuje spadek temperatury topnienia.

Pewien sukces został odniesiony podczas pomiarów charakterystyk trybologicznych polimerów poddanych procesowi ECMAE. Wiadomo, że tradycyjną metodą kontroli właściwości trybologicznych termoplastów jest wypełnienie ich różnymi nano lub mikro modyfikatorami. Problem optymalizacji właściwości jest rozwiązywany przez skomplikowany wybór eksperymentalny matryc polimerowych oraz zawartości i rodzajów dodatków modyfikujących, aby uzyskać kompromis pomiędzy głównymi parametrami trybologicznymi: współczynnikiem tarcia, odpornością na zużycie i zdolnością do wytrzymywania obciążeń. Innym podejściem jest modyfikacja radiacyjna, która poprawia właściwości trybologiczne polimerów wskutek sieciowania łańcuchów polimerowych. Zaletą nienapełnionych materiałów polimerowych jest prostota wytwarzania, podczas gdy wadą są względnie małe wartości dopuszczalnego ciśnienia i odporność na zużycie.

W pracy [H 10] uzyskano poprawę właściwości trybologicznych poprzez zmianę wyjściowej struktury nadcząsteczkowej używając technologii ECMAE. Po raz pierwszy została zaprezentowana w polimerach synergia (równoczesność) poprawy właściwości odkształcenie-wytrzymałość i parametrów trybologicznych.

Współczynnik tarcia był wyznaczany przy użyciu posuwistego mikrotrybometru MTU-2K7. Liniowa szybkość ścierania materiału była wyznaczana urządzeniem do badań tarcia i ścieralności typu 2070 SMT-1 (para: wał-tuleja). Ciśnienie na połączeniu z tarcielem zmieniało się w zakresie 0.25-2.75 MPa, a liniowa szybkość pocierania wynosiła 0.5 m/s. Materiałem przeciwstawnym była stal typu 45 z twardością 45-48 HRC i szorstkością powierzchni $R_a=0.32 \mu\text{m}$. Ścieranie było wykonywane pod ciśnieniem 0.25 MPa z szybkością pocierania 0.5 m/s, aż do kontaktu utworzonego przez powierzchnię tarcia.

Na przykładzie PA6, często używanego jako polimer o zmniejszonym tarcie, zostało pokazane, że użycie metody ECMAE powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia o 15-20% i zmianę o trzy rzędy liniowej szybkości ścierania przy dużych obciążeniach (1.75-2.75 MPa), w porównaniu do wyjściowego polimeru. Równocześnie wartość maksymalnego

dozwolonego ciśnienia kontaktu wzrasta ponad dwukrotnie i temperatura w strefie tarcia podnosi się do 180°C, co powoduje stabilne ścieranie i stałość współczynnika tarcia.

Fakt, że małe szybkości ścierania polimerów odkształconych w procesie ECMAE zmieniają się słabo w podwyższonych temperaturach, pokazuje ich stabilność w obszarach kontaktowych i małą szybkość ubywania materiału polimerowego z obszaru trybologicznego, co sugeruje dużą odporność cieplną. W ten sposób nasze przypuszczenie o formowaniu się włókien tworzących gęsta sieć węzłów fizycznych, sprzyjających wzrostowi odporności cieplnej odkształconych polimerów, zyskało dodatkowe potwierdzenie.

Nasze poprzednie wyniki [H2-H4] pokazują, że proces ECMAE prowadzi do zmniejszenia porowatości i do formowania się sieci włókien. Polimery zmodyfikowane przez ECMAE mają większą krystaliczność i większe kryształy [H2-H5]. Przypuszczaliśmy, że mniejsza odporność na ścieranie przetłoczonego PA 6, poddawanego małym obciążeniom jest skutkiem abrazyjnego mechanizmu ścierania, który wynika z obecności dużych kryształów, niskiej zawartości fazy amorficznej, zmniejszającej ruchliwość kryształów i utrudniającej ich reorientację podczas tarcia, oraz przez obecność włókien prostopadłych do powierzchni tarcia. Jednakże podwyższona sztywność wytłoczonych materiałów zwiększa odporność na ścieranie przy dużych obciążeniach, gdy mechanizm pękania z rozwarstwianiem zmienia się na mechanizm pękania fibrylarnego. Wiadomo, że wzrost ścieralności polimeru ma związek z naprężeniem na granicy plastyczności, które dla PA6 zmodyfikowanego w procesie ECMAE przewyższa naprężenie dla wyjściowego polimeru 2-2.5 raza.

Na koniec, w pracy [H11] były rozpatrywane możliwości nowej metody przetłaczania polimerów w stanie stałym, opartej na prostym ścinaniu – przetłaczaniu przez kanał ukośny i wielokrotny kanał ukośny. Praca ta została wykonana we współpracy z kolegami z Francji, zespołem z University of Science and Technology w Lille, którzy uczestniczyli w modelowaniu procesu ECAE w materiałach polimerowych. Zostały przedstawione wyniki mówiące o specyficznych cechach użycia tych metod, jak również ewolucja struktury oraz właściwości fizycznych i mechanicznych przetworzonych materiałów o różnej budowie: amorficznych i częściowo krystalicznych polimerów, mieszanin polimerów, napełnianych kompozytów. Dyskutowano modele struktury zorientowanych polimerów i podejścia prowadzące do modelowania akumulacji deformacji plastycznej w procesie przetłaczania przez kanały kątowe.

Z powyższego wynika, że prace [H1-H11] stanowią istotny postęp nie tylko w zrozumieniu szczególnych właściwości materiałów przetworzonych metodą ECMAE, ale także w analizie samego procesu. W szczególności pokazaliśmy, że właściwości produktów poddanych procesowi ECMAE zależą od warunków przetwórstwa, takich jak temperatura i szybkość przeciskania [H1,H4], wartości zakumulowanego odkształcenia i intensywności odkształcenia [H1, H5], sposobów akumulacji SPD [H1], metod przetwarzania [H3], właściwości materiału [H2, H8]. Właściwości odkształconych materiałów polimerowych w procesie ECMAE były badane w amorficznych polimerach szklitych, takich jak PC i PMMA [H8] lub w częściowo krystalicznych polimerach, takich jak PE [H1-H3, H5, H6, H9], PP [H6], POM [H3-H6], PA6 [H1, H3, H5, H6, H9, H10], PTFE [H1, H3, H9], PET [H6]. Przegląd stanu wiedzy na temat procesu ECAE dla materiałów polimerowych zawiera praca Voznyaka i współpracowników [H 11].

d) Najbardziej znaczące osiągnięcia:

- Zostało pokazane, że ECMAE jest unikalną metodą przetwarzania polimerów w stanie stałym powodującą w szerokim zakresie zmiany kierunku i stopnia orientacji łańcuchów polimerowych wskutek użycia różnych sposobów oraz warunków cieplnych i obciążeń zastosowanych podczas odkształcania.

- Zostało pokazane, że krystalizacja indukowana odkształceniem, wzrost grubości lameli, stopień doskonałości kryształów, zanikanie porów, powstawanie rozprostowanych łańcuchów wiążących, zaangażowanych w tworzenie się tzw. podwójnych i potrójnych sfałdowań oraz przejście T → G są podstawowymi procesami występującymi w fazie krystalicznej i amorficznej podczas prostego ścinania.
- Pokazano znaczenie mechanizmu kolejnego włączania dwóch grup kryształów lamelarnych w plastyczne płynięcie dwuosiowo zorientowanych polimerów. Wyjaśniono tym mechanizmem obserwowane zachowanie dużej plastyczności polimerów zorientowanych w procesie ECMAE.
- Pokazano, że powstawanie dwuosiowej orientacji w objętościowych próbkach polimerowych w postaci sieci skrzyżowanych rozciągniętych łańcuchów makrocząsteczek, rozmieszczonych równomiernie w dwóch kierunkach daje takie właściwości, które są nieosiągalne w stanie nie zorientowanym albo podczas jednoosiowego orientowania. W szczególności:
 - W polimerach częściowo krystalicznych, kombinację zwiększonej sztywności i wytrzymałości, z zachowaniem plastyczności na poziomie nie odkształconego polimeru; zmniejszenie współczynnika tarcia z równoczesnym wzrostem stabilności ścieralności polimeru i zdolnością do wytrzymywania obciążeń; dwuosiowy efekt inwarowy (wartości CLTE dla przetłoczonych materiałów są bliskie wartościom dla stopów inwarowych).
 - W polimerach amorficznych polepszoną wytrzymałość i właściwości udarowe niezależne od kierunku obciążania.

e) Literatura:

(pozycje wchodzące w skład habilitacji są oznaczone jako: H1-H11)

- H1. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Equal-Channel Multiangular Extrusion of Semicrystalline Polymers", *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50 (5), 1000-6.
- H2. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, G.V. Dudarenko, "Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127 (2), 1317-1386.
- H3. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion", *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54 (3), 531-539.
- H4. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126 (3), 837-844.
- H5. V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, V.M. Mikhal'chuk, "A microcalorimetric study of crystallizable polymers subjected to severe plastic deformation", *Polymer Science - Series A*, 2014, 56 (3), 269-274.
- H6. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Specific features of plastic flow of biaxially oriented flexible-chain semicrystalline polymers", *Doklady Physical Chemistry*, 2014, 457 (2), 117-119.
- H7. V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, "Microhardness of oriented semicrystalline polymers", *Materials Science*, 2013, 49 (1), 110-116.
- H8. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Effects of equal-channel, multiple-angular extrusion on the physical and mechanical properties of glassy polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (27), 42180.

H9. Voznyak Yu.V. "The Effect of Radiation Treatment on Mechanical and Thermal Properties of Semicrystalline Polymers Processed by Severe Plastic Deformation", *Macromolecular Research*, 2017, 25(1), 38-44.

H10. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, A. V. Kupreev, "Tribological Properties of an Antifriction Polymer Modified by Severe Plastic Deformation", *Doklady Chemistry*, 2016, 466 (2), 25–28.

H11. V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, I. Yu. Reshidova, M. Nait-Abdelaziz, F. Zairi, "Equal-channel angular extrusion of polymers", *Journal of Polymer Research*, 2013, 20 (12), 322.

1. G. Capaccio, A. G. Gibson, and I. M. Ward, in A. Ciferri and I. M. Ward, eds., *Ultra-High Modulus Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1979, Chap.1.
2. A. E. Zachariades and R. S. Porter, in A. E. Zachariades and R. S. Porter, eds., *The Strength and Stiffness of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 1-50.
3. I. M. Ward, P. D. Coates, and M. M. Dumoulin, *Solid Phase Processing of Polymers*, Hanser Gardner Publishers, Cincinnati, Ohio, 2000.
4. V.M. Segal, "Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation", *Mater. Sci. Eng.*, 1999, 271A, 322–33.
5. K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, "Development of a multi-pass facility for equal channel angular pressing to high total strains", *Mater. Sci. Eng.*, 2000, 281A, 82–7.
6. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, "Developments in the use of ECAP processing for grain refinement", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2006, 13, 15–26.
7. H.-J. Sue, C.K.-Y. Li, "Control of orientation of lamellar structure in linear low density polyethylene via a novel equal channel angular extrusion process", *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17, 853–6.
8. B. Cambell, G. Edward, "Equal-channel angular extrusion of polyalkine", *Plast. Rubber Compos.*, 1999, 28:, 467–75.
9. T. Wang, S. Tang, J. Chen, "Effect of processing route on morphology and mechanical behavior of polypropylene in equal channel angular extrusion", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 122, 2146–58.
10. A. Philips, P. Zhu, G.E. Edwards, "Simple shear deformation of polypropylene via the equal-channel angular extrusion process", *Macromolecules*, 2006, 39, 5796–5803.
11. J. Qiu, T. Murata, X. Wu, M. Kitagawa, M. Kudo, "Plastic deformation mechanism of crystalline polymer materials in the equal-channel angular extrusion process", *J. Mater. Proc. Techn.*, 2012, 212, 1528–36.
12. Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker, "Morphological evolution of poly(ethylene terephthalate) during equal-channel angular extrusion process", *Macromolecules*, 2000, 33, 8746–55.
13. Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang, "Dynamic mechanical behavior of oriented semicrystalline polyethylene terephthalate", *J. Polym. Phys.*, 2001, 39B, 1394–1403.
14. Z.-G. Wang, Z.-Y. Xia, Z.-Q. Yu, E.-Q. Chen, H.-J. Sue, C.C. Han, B.S. Hsiao, "Lamellar formation and relaxation in simple sheared poly(ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering", *Macromolecules*, 2006, 39, 2930–9.
15. Z. Xia, T. Hartwing, H.-J. Sue, "Mechanical behavior of bulk poly(ethylene terephthalate) subjected to simple shear", *J. Macromol. Sci.*, 2004, 43B, 385–403.

16. J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward, "The effect of shear deformation on nylon-6 and two types of nylon-6/clay nanocomposite", *Macromolecules*, 2008, 41, 409–20.
17. H. Cui, L. Zhang, J. Gong, Y. Ma, W. Ying, "Reinforcement of biodegradable poly(DL-lactic acid) material by equal-channel angular extrusion", *Macromol. Symp.*, 2006, 242, 55–9.
18. S. Al-Goussous, X. Wu, Q. Yuan, K. Xia, "Back pressure equal channel angular consolidation of nylon 12", *Mater. Forum*, 2007, 31, 36–8.
19. X. Zhang, D. Gao, X. Wu, K. Xia, "Bulk plastic materials obtained from processing raw powder of renewable natural polymers via back pressure equal-channel angular consolidation (BP-ECAC)", *Europ. Polym. J.*, 2008, 44, 780–92.
20. X. Zhang, X. Wu, D. Gao, K. Xia, "Bulk cellulose plastic materials from processing cellulose powder using back pressure-equal channel angular pressing", *Carbohydrate Polym.*, 2012, 87, 2470–6.
21. J.I. Weon, T.S. Creasy, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, "Mechanical behavior of polymethylmethacrylate with molecules oriented via simple shear", *Polym. Eng. Sci.*, 2005, 45, 314–24.
22. Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, "Impact fracture behavior of molecularly oriented polycarbonate sheets", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 79, 2060–6.
23. C.K. Li, Z.-H. Xia, H.-J. Sue, "Simple shear plastic deformation behavior of polycarbonate plate. II. Mechanical property characterization", *Polymer*, 2000, 41, 6285–93.
24. S. Yoshioka, K. Tsukamoto, "Effect of ECAE on plastic deformation behavior of glassy polymers", *Jpn. Soc. Mater. Sci.*, 2009, 58, 29–34.
25. T.S. Creasy, Y.S. Kang, "Fiber orientation during equal channel angular extrusion of short fiber reinforced", *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2004, 17, 205–27.
26. T.S. Creasy, Y.S. Kang, "Fiber fracture during equal-channel angular extrusion of short fiber-reinforced thermoplastics", *J. Mater. Proc. Techn.*, 2005, 160, 90–8.
27. J.I. Weon, H.-J. Sue, "Effect of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite", *Polymer*, 2005, 46, 6325–34.
28. J.I. Weon, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, "Morphological characterization of nylon-6 nanocomposite following a large-scale simple shear process", *J. Polym. Sci.*, 2005, 43B, 3555–66.
29. H. Li, X. Huang, C. Huang, Y. Zhao, "An investigation about solid equal-channel angular extrusion", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 123, 2222–7.
30. H. Li, C. Huang, X. Huang, "Structure and properties of polypropylene/high-density polyethylene blends by solid equal channel angular extrusion", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, 2, 39759.
31. F. Zairi, B. Aour, J.M. Gloaguen, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Lefebvre, "Influence of the initial yield strain magnitude on the materials flow in equal channel angular extrusion process", *Scripta Materialia*, 2007, 56, 105–8.
32. B. Aour, F. Zairi, M. Boulahia, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, "Experimental and numerical study ECAE deformation of polyolefins", *Comput. Mater. Sci.*, 2009, 45, 646–52.
33. B. Aour, F. Zairi, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, "Analysis of polypropylene deformation in a 135° equal channel angular extrusion die: experiments and three-dimensional finite element simulation", *Key Eng. Mater.*, 2010, 71-8.

34. R. Boulahia, J.M. Gloaguen, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, R. Seguela, T. Boukharouba, J.M. Lefebvre, "Deformation behavior and mechanical properties of polypropylene processed by equal channel angular extrusion: effects of back-pressure and extrusion velocity", *Polymer*, 2009, 50, 5508–17.
35. G.A.J. Orchard, G.R. Davies, I.M. Ward, "The thermal expansion behaviour of highly oriented polyethylene", *Polymer*, 1984, 25, 1203-10.
36. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Y.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko, "Invar effect in extruded crystallizable polymers", *Doklady Physical Chemistry*, 2013, 449 (2), 88-90.
37. J. Mohanraj, M. J. Bonner, D. C. Barton, I. M. Ward, "Physical and mechanical characterization of oriented polyoxymethylene produced by die-drawing and hydrostatic extrusion", *Polymer*, 2006, 47, 5897-908.
38. J. Mohanraj, J. Morawiec, A. Pawlak, D. C. Barton, A. Galeski, I. M. Ward, "Orientation of polyoxymethylene by rolling with side constraints", *Polymer*, 2008, 49, 303-16.
39. B. K. Chun, J. T. Jinn, J. K. Lee, "Modeling the Bauschinger effect for sheet metals, part I: theory", *Intern. J. Plast.*, 2002, 18, 571-95.
40. F. J. Balta Calleja, "Structure-microhardness correlation of polymers and blends," in: A. M. Cunha and S. Fakirov (editors), *Structure Development During Polymer Processing*, Kluwer, Dordrecht (2000), pp. 145–162.
41. F. J. Balta Calleja, "Microhardness relating to crystalline polymers," *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 66, 117–148.
42. O. Yoda, J. Kiriyama, A. Odajima, "On the mechanism of the radiation induced destruction of crystallinity in linear polyethylene", *J. Mater. Sci. Letters*, 1982, 1, 451–2.

5. Omówienie innych aktywności naukowych.

W 2002 r. po ukończeniu studiów radiofizyki w Donetsk National University zostałem zatrudniony w Donetsk Physical and Technical Institute im. A.A. Galkin, podległym National Academy of Science of Ukraine i brałem udział w pracach zespołu kierowanego przez prof. V. Beloshenko. Badania dotyczyły wpływu dużego ciśnienia i odkształcenia plastycznego na modyfikację struktury i właściwości polimerów częściowokrystalicznych i polimerów amorficznych oraz co było głównym tematem mojej pracy doktorskiej – efektu pamięci kształtu w napełnionych żywicach epoksydowych, występującego pod wpływem naprężeń. Wyniki badań odtwarzania kształtu podczas ogrzewania odkształconych porowatych polimerów i kompozytów były opublikowane w pracy [1], w której po raz pierwszy został wyjaśniony nietypowy efekt pamięci stowarzyszony ze wzrostem objętości. W badaniach jako matryce polimerowe zastosowano żywicę epoksydową, polietylen o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym i polipropylen. Napełniaczami były materiały węglowe o różnej gęstości. Zostały też zaproponowane schematy technologiczne do wykorzystania tego efektu przy wytwarzaniu artykułów o różnych kształtach. Oprócz tego opracowano model fizyczny, z obliczeniami efektu oraz określeniem zakresu jego występowania.

W kolejnych pracach, opublikowanych w tym czasie [2,3] zostało pokazane, że w układzie żywica epoksydowa- grafit rozwarstwiony pod wpływem temperatury może być wytworzony stan z typowym nagłym (do trzech rzędów wielkości) wzrostem oporności w zakresie temperatury zeszklenia. Takie zachowanie kompozytu wynika z zachodzenia efektu pamięci kształtu. Odkryłem także, że dodanie do kompozycji polimerowej proszku kaolinu o określonej koncentracji prowadzi do zmniejszenia absolutnej wartości oporności

objętościowej w stanie odkształconym wskutek powstawania zagęszczonej sieci cząstek przewodzących prąd. Otrzymane wyniki były wyjaśnione w oparciu o model perkolacyjny.

W kolejnej publikacji [4] badaliśmy związek pomiędzy osiowym a radialnym składnikiem odkształcenia, tj. histerezę odkształceń. W pracy tej na przykładzie efektu pamięci kształtu były rozważane warunki i powody występowania histerezy odkształceń. Zostało pokazane, że zmiana objętości kompozytu podczas deformacji i odtwarzania kształtu jest związana ze zdolnością matrycy polimerowej do odpowiednio wprowadzenia i pozbywania się porów w kompozycie.

Powyżej opisane badania efektu pamięci kształtu wywoływanego naprężeniami i stowarzyszonego z nieodwracalnym wzrostem objętości próbek były rozszerzone na układy polimerowe zawierające różne rodzaje zagregowanych napełniaczy [5]. Zostało pokazane, że skala efektu pamięci kształtu zależy od typu napełniacza i jego zdolności do upakowania pod działaniem naprężeń ściskających. Jako kryterium oceny zdolności kompozytu do przywrócenia jego kształtu ze znaczącymi zmianami w objętości zaproponowana została względna gęstość napełniacza, zdefiniowana jako stosunek gęstości proszku do gęstości sprasowanego proszku. Nasze badania pokazały także, że przy dużych odkształceniach i dużej zawartości napełniacza pojawianie się odkształceń reszkowych podczas termicznie wzbudzanego przywracania kształtu wiązało się z obecnością warstw granicznych i rozrywania sieci polimerowej pod wpływem naprężeń. Zaproponowaliśmy także złożone odkształcenie zawierające ściskanie i wytłaczanie próbek w dwóch kombinacjach. Było możliwym wytworzenie kompozytów z efektem pamięci, w których podczas odzyskiwania kształtu można było kontrolować stosunek odkształceń podłużnych do poprzecznych; ten stosunek mógł wynosić zero, być dodatnim lub ujemnym.

Na koniec trzeba odnotować powstanie pracy przeglądowej [6] (mającej wg bazy Web of Science ponad 80 cytowań) opisującej stan wiedzy w obszarze badań nad efektem pamięci kształtu w różnych materiałach polimerowych, mianowicie w homopolimerach, kopolimerach, mieszaninach polimerów, napełnionych kompozytach polimerowych, żelach polimerowych. W pracy tej zaprezentowano nowe podejścia teoretyczne i praktyczne zastosowania efektu pamięci kształtu.

Po obronie w 2007 r. pracy doktorskiej głównym tematem moich badań była modyfikacja struktury materiałów polimerowych poprzez duże odkształcenia plastyczne (SPD) jak również rozwijanie nowych procesów odkształcania wytwarzających SPD poprzez proste ścinanie.

Oprócz metody ECMAE będącej tematem habilitacji została zaproponowana metoda przetłaczania ze skręcaniem (ang. twist extrusion, TE) przeznaczona do wytwarzania gradientowych materiałów polimerowych, zdecydowanie różna od istniejących metod opartych na chemicznych modyfikacjach [7]. W tej technice sztaba materiału jest przetłaczana przez dyszę ze skręcającym kanałem. Kąt między linią skrętu i kierunkiem przetłaczania zmienia się wzdłuż osi kanału; ponadto jest on równy zero w punktach początkowym i końcowym. Powyższe cechy geometrii kanału gwarantują, że przetłaczanie nie zmienia kształtu i objętości, co pozwala na akumulację SPD przez wielokrotne przetłaczanie materiału objętościowego przez dyszę. Podobnie jak w ECAE w metodzie TE wykorzystuje się odkształcenie z prostym ścinaniem. Natomiast w odróżnieniu od ECAE w metodzie TE powstaje przepływ wirowy, pozwalający na powstawanie helikalnych struktur materiałów. W pracy [8] zostało pokazane, że przetłaczanie ze skręcaniem polimerów HDPE, PA6 i PTFE wprowadza rozkład gradientowy właściwości fizycznych i mechanicznych w poprzek sztaby. Maksymalne wartości właściwości odpowiadały obszarom skrajnym a minimalne wartości występowały w centrum. Zmiany T_e , intensywności odkształcenia i szybkości przetłaczania pozwalały kontrolować charakter rozkładu gradientowego zgodnie z założonymi charakterystykami.

Zastosowanie płaskiego przetłaczania ze skręcaniem (ang. plane twist extrusion (PTE)) dało nowe możliwości powiązane z właściwościami odkształconej sztaby materiału [9]. Badania PA6 i HDPE pozwoliły na stwierdzenie, że w przeciwieństwie do TE metoda PTE daje wystarczająco jednorodny rozkład wytrzymałości w prostokątnym przekroju sztaby. Słaba zależność parametrów odkształceniowych i wytrzymałościowych od szybkości przetłaczania pozwala na zwiększenie wydajności wytwarzania.

Prowadziliśmy również badania nad połączeniem procesu ECMAE z innymi metodami przetwarzania w stanie stałym (np. ze zwykłym wytłaczaniem) do wytworzenia takiego stanu struktury, który zapewnia zwiększony poziom charakterystyk odkształceniowo-wytrzymałościowych. Były badane możliwości stosowania nowych połączonych schematów odkształcenia, włączając przeciskanie w stanie stałym przez stożkową dyszę i kanały ECMAE, połączone w różnych sekwencjach w celu modyfikacji struktury i właściwości polimerów częściowo krystalicznych [10]. Pokazano, że odkształcenie kolejno przez stożkową dyszę i ECMAE daje najlepsze właściwości fizyczne i mechaniczne. Badania nad możliwościami zastosowania skomplikowanych schematów przetwarzania były kontynuowane i opisane w [11,12] w oparciu o PA6. Zostało pokazane, że dobre właściwości plastyczne i wytrzymałościowe przetworzonego PA6 są wynikiem tworzenia się podwójnej struktury, złożonej z wydłużonych nieorientowanych obiektów przypominających włókna i pofragmentowanych struktur globularnych. Utrzymanie dużej plastyczności odkształconego PA6 jest też kontrolowane przez przekształcenie kryształów formy α w kryształy formy γ o większej zdolności do dużego odkształcenia.

W 2014 r. opublikowaliśmy monografię [13] poświęconą podstawowym typom wytłaczania polimerów w stanie stałym, włączając w to zarówno tradycyjne metody związane ze zmianą kształtu wyjściowego materiału- sztabki (tłok i wytłaczanie hydrostatyczne) jak i metody oparte o proste ścinanie. Został także przygotowany artykuł [14], opublikowany w Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition.

Od 2015 r. pracuję w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, w Zakładzie Fizyki Polimerów kierowanym przez prof. A. Gałęskiego. Tematyka moich badań dotyczy rozwinięcia koncepcji wytwarzania *in-situ* kompozytów całkowicie polimerowych, w których włókna jednego z polimerów są wytwarzane wewnątrz drugiego polimeru podczas przetwarzania w stopie. Ta idea została zaproponowana przez prof. A. Gałęskiego w pracy [15]. W publikacji [16] pokazaliśmy możliwość zastosowania technologii wytwarzania kompozytów całkowicie polimerowych w zastosowaniu do biopolimerów. Obiektem badań były polilaktyd (PLA) i poli(1,4- bursztynian butylenu) (PBS). Zaproponowaliśmy proces wytłaczania przez dyszę do wytwarzania nanowłókien PBS wzmacniających PLA. Zestawienie się nanowłókien PBS było ułatwione przez znaczny spadek temperatury w dyszy i przyśpieszenie krystalizacji PBS indukowanej ścinaniem. Inną cechą wytłoczonych materiałów, oprócz powstania nanowłókien, były zamrożone wewnątrz uspione pasma ścinania. Rola uspionych pasm ścinania w powstawaniu rys naprężeniowych i ich wzajemne oddziaływanie w trakcie jednoosiowego rozciągania PLA i kompozytu PLA/PBS były zbadane w trakcie eksperymentu rozciągania prowadzonego „na żywo” w komorze mikroskopu SEM. Stwierdzono, że istniejące wstępnie pasma ścinania mają wkład w ciągłość, blokując wzrost powstałych rys naprężeniowych, bądź zmieniając kierunek ich propagacji i powodując przez to możliwość powstawania kolejnych rys w innych częściach materiału. Co więcej nano włókna PBS powstałe przez wytłaczanie dodatkowo łączyły brzegi rys powstałych w PLA. Wydaje się, że gdy zostaje przekroczona wytrzymałość nano włókien PLA będących wewnątrz rys naprężeniowych to ich rolę w wiązaniu brzegów rysy przejmują nano włókna PBS, które są zdolne do dalszego odkształcenia i przeciwdziałania pękaniu materiału. W czystym PLA rysy naprężeniowe nie ulegają pogrubianiu, po prostu pękają.

W wytłoczonym PLA/PBS początkowo proste rysy naprężeniowe stają się pofalowane ponieważ aktywują się fragmenty uśpionych pasm ścinania, albo też powstają nowe pasma ścinania pomiędzy rysami. Eksperymenty z rozciąganiem pokazały na znaczący wzrost ciągliwości, z zachowaniem dużej wytrzymałości i sztywności wytłoczonych PLA i kompozytów PLA/PBS.

1. V. A. Beloshenko, Y.E. Beigel'zimer; V. N. Varyukhin, A. P. Borzenko, Yu. V. Voznyak, "Memory for the past shape of polymer composites with a compactible filler", *Polymer Science - Series A*, 2003, 45 (4), 359-365.
2. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, Yu. V. Voznyak, "Electrical properties of carbon-containing epoxy compositions under shape memory effect realization", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36 (1), 65–70.
3. V. A. Beloshenko, Y. E. Beigel'zimer, V. N. Varyukhin, Yu. V. Voznyak, "Shape memory and electric resistance of an epoxy polymer-expanded graphite composition", *Polymer Science - Series A*, 2005, 47 (7), 723-729.
4. V. A. Beloshenko, Ya. E. Beigel'zimer, V. N. Varyukhin, Yu. V. Voznyak, "Strain Hysteresis of Polymers" *Doklady Physical Chemistry*, 2006, 409 (1), 207–209.
5. V. A. Beloshenko, Yu. V. Voznyak, "Shape Memory Effect in the Epoxy Polymer Composites with Aggregated Filler", *Polymer Science - Series A*, 2009, 51 (4), 416–423.
6. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, Yu. V. Voznyak, "The shape memory effect in polymers", *Russian Chemical Reviews*, 2005, 74 (3), 265-283.
7. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "New Methods of Solid-Phase Modification of Polymers by Simple-Shear Deformation", *Doklady Physical Chemistry*, 2009, 426 (1), 81–83.
8. Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, UA) UA Pat. 47520 (2010), V. A. Beloshenko, Y. E. Beygelzimer, A. V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, and A. S. Synkov.
9. Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, UA) UA Pat. 73964 (2012), Y. E. Beygelzimer, V. A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, and D. V. Prilepo.
10. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Modification of polyamide-6 structure by combined methods of solid-phase extrusion", *High Pressure Research*, 2011, 31 (1), 153–157.
11. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, "Solid-Phase Extrusion of Polyamide-6 by Using Combined Deformation Schemes", *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51 (6), 1092–1098.
12. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, V. A. Glasunova, T. E. Konstantinova, "Polyamide-6 structure modification by combined solid-phase extrusion", *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52 (8), 1815–1820.
13. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, Yu. V. Voznyak, *Strukturnaya modifikatsiya polimernykh materialovmetodami tverdogaznoi ekstruzii (Structural Modification of Polymeric Materials by Solid Phase Extrusion)*, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publ., 2014.
14. V. Beloshenko, Y. Beygelzimer, Yu. 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.
15. K. Jurczuk, A. Galeski, E. Piorkowska, "All-polymer nanocomposites with nanofibrillar inclusions generated in situ during compounding", *Polymer*, 2013, 54, 4617-4628.

16. Yu. Voznyak, J. Morawiec, A. Galeski, "Ductility of polylactide composites reinforced with poly(butylene succinate) nanofibers", Composites Part A, 2016, 906 218-224.

Y. Voznyak