

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Жеребцов Дмитрий Дмитриевич

Свойства и закономерности формирования структуры самоармированных композиционных материалов на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н. профессор Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва – 2025

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Концепция самоармированных композиционных материалов: основные понятия и преимущества.....	11
1.2 Первоначальные исследования СКМ и классификация.....	12
1.3 Коммерческое применение полимерных СКМ	14
1.4 СКМ на основе ПЭ	15
1.4.1 Свойства СКМ на основе ПЭ	16
1.4.2 Свойства и преимущества СВМПЭ	18
1.4.3 Свойства и преимущества волокон СВМПЭ	19
1.4.4 Преимущества и ограничения СКМ на основе волокон СВМПЭ	21
1.5 Способы и особенности формования СКМ на основе ПЭ и их влияние на структуру	24
1.5.1 Окно осуществимости процесса изготовления СКМ.....	25
1.5.2 Транскристаллический слой в СКМ	28
1.5.3 Создание СКМ за счет структурной молекулярной модификации	31
1.5.4 Однокомпонентные СКМ на основе СВМПЭ	31
1.5.5 Многокомпонентные СКМ на основе СВМПЭ	37
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	42
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	44
2.1 Используемые материалы.....	44
2.2 Методы изготовления СКМ	45
2.2.1 Изготовление однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	45
2.2.2 Изготовление филаментов СВМПЭ+ПЭВД для формирования двухкомпонентных СКМ.....	46
2.2.3 Изготовление однонаправленных двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ и ПЭВД	47

2.2.4 Изготовление образцов для испытания на сдвиг	48
2.3 Испытания и анализ	49
2.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия	49
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия	49
2.3.3 Рамановская спектроскопия	50
2.3.4 Широкоугольная рентгеновская дифракция.....	52
2.3.5 Динамический механический анализ	54
2.3.6 Испытания на изгиб.....	54
2.3.7 Испытания на сдвиг внахлест	55
2.3.8 Испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки	55
2.3.9 Испытания на ударный изгиб по Шарпи	55
2.3.10 Трибологические испытания.....	56
2.3.11 Механические испытания на ползучесть	56
2.3.12 Механические испытания на растяжение	57
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН СВМПЭ.....	58
3.1 Теплофизические исследования волокна СВМПЭ	58
3.2 Влияние параметров изготовления на однонаправленные однокомпонентные СКМ на основе волокон СВМПЭ.....	63
3.2.1 Влияние температуры изготовления на кристалличность однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	63
3.2.2 Влияние температуры изготовления на взаимодействие фаз однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.....	64
3.2.3 Влияние давления изготовления на кристалличность однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	65
3.2.4 Влияние времени термического прессования на формирование однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.....	67
3.3 Оценка долей фаз в однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	68
3.4 Анализ структуры однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	71

3.4.1 СЭМ-анализ однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	71
3.4.2 Оценка механизма разрушения однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	72
3.4.3 Анализ кристаллической структуры однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	73
3.4.4 Анализ ориентационного фактора однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	75
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	76
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН СВМПЭ.....	78
4.1 Испытания на изгиб однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	78
4.2 Испытания на растяжение однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	79
4.3 Испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	80
4.4 Испытания на ползучесть однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	82
4.5 Определение ударной вязкости по Шарпи без надреза однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.....	83
4.6 Трибологические испытания однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ	85
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	86
ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КМ НА ОСНОВЕ СВМПЭ... 87	
5.1 Механические испытания гибридных КМ на основе СВМПЭ.....	88
5.2 Структурные исследования гибридных КМ на основе СВМПЭ.....	93
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	96
ГЛАВА 6. СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ПЭВД И ВОЛОКОН СВМПЭ	98
6.1 Изготовление филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ.....	99

6.2 Теплофизические исследования филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ	100
6.3 Анализ структуры филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ	102
6.4 Анализ структуры двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ	104
6.5 Механические испытания двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ	106
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	109
ВЫВОДЫ К РАБОТЕ:.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Рост рынка композиционных материалов, их более повсеместное использование стали возможными благодаря развитию наук о полимерах и композиционных материалах, а также созданию нестандартных производственных методов и развитию научных подходов. Одним из таких подходов является метод самоармирования. В некоторых областях применения самоармированные композиционные материалы (СКМ) в зависимости от их свойств и стоимости могут не только конкурировать, но и быть предпочтительнее, чем традиционные композиционные материалы (КМ).

СКМ имеют некоторое сходство с традиционными КМ: различие свойств матричной и армирующей фаз, наиболее частый вид армирования – это волокна, ленты и связанные с ними тканые или нетканые текстильные структуры. Традиционные КМ относятся к группе химически различных материалов, в которых один компонент служит в качестве армирующего (несущего компонента), а другой – в качестве матрицы (внедрения, защиты и передачи напряжения). И в данном случае определение СКМ расходится с общепринятым определением КМ: СКМ являются композиционным материалом, где армирующий элемент и матрица состоят из одного материала (или одного типа материала), но находящегося в различных состояниях. СКМ в тех или иных случаях также можно назвать однополимерными, однофазными, самоармирующими, мономатериальными, гомогенными композиционными материалами. Подобная разница в структурной составляющей вносит серьезные особенности в формирование и изготовление СКМ по отношению к традиционным композиционным материалам.

С точки зрения характеристик наиболее упоминаемым и ценным общим свойством полимерных СКМ является способность к простой переработке, особенно если это переработка посредством переплава. Поэтому принято считать полимерные СКМ экологически чистыми и безопасными материалами, которые способны заменить традиционные КМ. Концепция самоармирования и полученный опыт разработки СКМ также могут быть применены для изготовления СКМ на основе биоразлагаемых полимеров.

Еще одним большим преимуществом СКМ является возможность изготавливать более легкие изделия по сравнению с КМ с традиционными наполнителями. Плотность полимерных СКМ и их компонентов значительно ниже, чем плотность традиционных КМ: плотность полимеров составляет около $0.9\text{--}1.4\text{ г/см}^3$, в то время как традиционные КМ содержат армирующие элементы, такие как стекло ($2.5\text{--}2.9\text{ г/см}^3$), углерод ($1.7\text{--}1.9\text{ г/см}^3$), базальт (2.7--

3.0 г/см³), арамид (1.38–1.44 г/см³) и/или наполнители, такие как тальк (2.7–2.8 г/см³), мел (1.1–2.5 г/см³) и кремнезем (2.1–2.6 г/см³).

Одним из популярных материалов в научной литературе для изготовления СКМ являются волокна СВМПЭ, которые обладают рекордными показателями удельной прочности, высокой сопротивляемостью порезу и истиранию, а также биологической инертностью.

Однако несмотря на очевидные преимущества волокон СВМПЭ перед другими материалами, СКМ на их основе не получили широкого распространения. Отсутствие коммерческой привлекательности СКМ на основе волокон СВМПЭ сводится к связанным между собой причинам:

- СКМ на основе волокон СВМПЭ демонстрируют относительно низкие механические характеристики по отношению к широкой линейке традиционных композиционных материалов;

- достаточно хорошо изучены предел прочности и модуль упругости на растяжение, однако плохо освещены другие свойства СКМ на основе волокон СВМПЭ: изгиб, текучесть, сжатие, трибологические свойства и пр.;

- существуют два подхода к изготовлению СКМ на основе волокон СВМПЭ: с внесением дополнительной матричной фазы и без. Однако в обоих случаях в литературе практически отсутствуют исследования, затрагивающие надмолекулярный и молекулярный уровни структуры и молекулярный уровень взаимодействия;

- неотлаженные, малоизученные методы изготовления, сильно отличающиеся от способов изготовления традиционных КМ, не позволяют реализовать потенциал волокон СВМПЭ, в отличие от подходов изготовления традиционных КМ, способы и особенности изготовления которых хорошо известны и изучены;

- цена СВМПЭ волокон практически сопоставима с ценой углеродных волокон, что также пока не позволяет СКМ на основе СВМПЭ реализовать свои преимущества. В литературе не представлены способы удешевления СКМ на основе СВМПЭ и изделий на их основе.

Решение или освещение данных пробелов в научном знании о СКМ на основе СВМПЭ позволит улучшить свойства СКМ на основе СВМПЭ, увеличить их привлекательность, позволит более комплексно и многосторонне оценивать данные СКМ для различных применений, а также может стать научной базой для последующих исследований перспективного класса материалов.

Цель работы:

Целью данной работы является определение механизма формирования структуры самоармированных композиционных материалов и влияние структуры на физико-механические характеристики в однокомпонентных и двухкомпонентных системах на основе волокон СВМПЭ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Выявление структурно-фазовых изменений однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ при термическом прессовании.
- Исследование влияния условий термического прессования волокон СВМПЭ на физико-механические характеристики СКМ.
- Определение влияния внесенной матричной фазы при формировании двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.
- Изучение закономерностей формирования гибридных материалов на основе изотропного СВМПЭ и СКМ на основе волокон СВМПЭ.

Научная новизна

1. Установлены механизмы формирования надмолекулярной структуры самоармированных композиционных материалов на основе ориентированных волокон СВМПЭ.
2. Определено, что ключевыми параметрами, влияющими на свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, являются температура и давление, но не время выдержки.
3. При формировании СКМ повышение температуры плавления волокон СВМПЭ при увеличенном давлении обусловлено фазовым переходом орторомбической кристаллической решетки в гексагональную.

Практическая значимость

1. Предложено два метода получения самоармированных композиционных материалов на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, обладающие принципиально другими, уникальными свойствами по сравнению с изотропным СВМПЭ или по сравнению с волокнами СВМПЭ.

2. Достигнуто увеличение модуля упругости СКМ до 35 ГПа и предел прочности до 1.4 ГПа, что более чем на порядок выше, чем свойства изотропного СВМПЭ.

3. Предложен способ непрерывного внесения матричной фазы через раствор ортоксилोल/ПЭВД в объем волокон СВМПЭ для получения СКМ методом термического прессования.

4. Предложен способ получения гибридных композиционных материалов на основе изотропного СВМПЭ и СКМ на основе волокон СВМПЭ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предложен подход применения уравнения Клапейрона – Клаузиуса для определения изменения температуры плавления волокон СВМПЭ при повышенном давлении при формировании однокомпонентных СКМ.

2. При формировании СКМ основными параметрами являются температура и давление прессования, но не время прессования.

3. Максимальные физико-механические свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ достигаются при параметрах термического прессования, которые обеспечивают оптимальное соотношение долей ориентированной и матричной фаз.

Апробация работы

По результатам работы был выигран конкурс НИТУ «МИСиС» «ТурНИР» 2020 г.

Результаты данной работы были представлены на всероссийских и международных семинарах и конференциях:

– X Евразийская научно-практическая конференция «ПРОСТ 2021», 20–22 апреля 2021 г., НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия;

– Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов», 11–13 ноября 2021 г., НТУ «Сириус», пгт Сириус, Россия;

– Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов», 16–18 ноября 2022 г., НТУ «Сириус», пгт Сириус, Россия;

– Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 12–26 апреля 2024 г., МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия;

– XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 15–18 октября 2024 г., ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 6 научных статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection) / Scopus.

Достоверность научных результатов

О надежности результатов свидетельствует повторяемость результатов, высокая оценка представленных данных на многочисленных профильных конференциях, а также публикации в журналах, входящих в первый и второй квартили Web of Science (Core Collection) / Scopus. Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих ГОСТов. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, приготовлении образцов, проведении механических и трибологических испытаний, проведении дифференциальной сканирующей калориметрии исследований, структурных исследований, а также в обработке полученных результатов. Постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в работе, проведены совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, а также списка литературы из 122 источников. Работа изложена на 120 страницах, содержит 62 рисунка и 4 таблицы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Концепция самоармированных композиционных материалов: основные понятия и преимущества

Композиционные материалы (КМ) и в целом подход совмещения и комбинирования различных материалов используются в очень большом количестве приложений, от микромасштаба в инновационных отраслях до гигантских размеров в строительстве. Широкое применение КМ породило потребность в профессионалах, методической литературе и различных подходах, включая методы изготовления, моделирование и проектирование. Множество исследований было направлено на улучшение поверхности раздела и межфазной границы, так как большинство проблем, возникающих при эксплуатации КМ, появлялись вследствие слабых граничных взаимодействий между армирующим элементом и матрицей.

Межфазная граница может быть описана как граница между двумя слоями различной микроструктуры. Однако на такой границе может наблюдаться не только Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие, но и химическое. Для достижения максимально возможных свойств в КМ необходимо обеспечить наиболее прочную межфазную границу с максимальной совместимостью между материалами, чтобы перенести наибольшую часть прикладываемой нагрузки на армирующий элемент и сделать это наиболее равномерно.

Несовместимость между армирующим элементом и матрицей часто приводит к слабой межфазной границе, что порождает большой научный интерес к модификации либо армирующего материала, либо матричной фазы [1–3]. Также одним из способов усиления межфазной границы и улучшения переноса напряжения является использование модификаторов в качестве дополнительно вносимого материала [4].

Перспективной и интересной концепцией является использование полимерных самоармированных композиционных материалов (СКМ), в которых матричная фаза и армирующий элемент (волокна, ленты, частицы полимера и т. п.) являются одним и тем же полимером или типом полимера [5].

Преимущества СКМ заключаются в возможности создания идеальной межфазной границы, в чистой химической функциональности, а также в относительно легкой вторичной переработке для повторного использования по сравнению с композиционными материалами, состоящими из разнородных материалов [6–8].

Однородная структура СКМ особенно важна при использовании таких материалов в медицине, так как любые добавки и наполнители, состоящие из различных химических

веществ, могут повлиять на биосовместимость и сильно затруднить анализ конечного материала для применения в медицине.

1.2 Первоначальные исследования СКМ и классификация

Впервые идея самоармированных композиционных материалов была описана Капиати и Портером в 1975 г. [9], где были использованы порошок и нити полиэтилена (ПЭ) с разными температурами плавления.

В работе [10] Лус и его коллеги изготавливали СКМ на основе высокоориентированных волокон изотактического полипропилена (иПП), размещенных между тонкими неориентированными пленками иПП, с помощью термического прессования в течение 5 минут при температуре 170 °С. Нагрев приводил к плавлению матричного иПП, скрепляя неплавящиеся волокна между собой, образуя тем самым монолитный СКМ на основе иПП.

Термическое прессование исходных волокон и термическое прессование с использованием дополнительного материала (порошка, пленки или лент), которые были применены в первых работах по СКМ, стали основными методами изготовления СКМ на основе синтетических полимеров. В качестве полимеров для изготовления СКМ выступают две категории материалов: полукристаллические полимеры с низкой поляризацией, способные к вытяжке, и менее поддающиеся вытяжке полярные полимеры. Первая категория полимеров гораздо более способна к вытяжке и волокнообразованию, чем вторая – из-за слабого межцепочечного взаимодействия.

Наиболее изученным способом изготовления СКМ является нагрев ориентированных полимерных волокон до температуры плавления поверхностной части, тонкой оболочки каждого волокна во время уплотнения под давлением. Во время охлаждения расплав полимера кристаллизуется в фазу, отличную от фазы армирующего материала, формируя тем самым матрицу СКМ. Этот метод получения матричной фазы СКМ путем селективного плавления поверхности ориентированной армирующей фазы является важным аспектом процесса термического прессования. Исследования в Университете Лидса [11,12] позволили получить СКМ на основе ориентированных волокон и лент путем выбора подходящих условий термического прессования. Таким образом, полученный в результате термического прессования материал состоит из одного полимера и благодаря непрерывности молекулярных связей между фазами имеет превосходную адгезию армирующего элемента к матричной фазе. Помимо этого, в результате плавления поверхностного слоя каждого волокна и/или ленты не возникает проблем смачивания матрицей. Армирование обычного полиэтилена ориентированными волокнами ПЭ приводит к получению жесткого и прочного СКМ [13].

После нескольких десятилетий изучения и развития исследований СКМ, Кметти и коллеги предложили классификацию [14], где армирующий элемент и матрица различаются надмолекулярной и/или кристаллической структурной (рис. 1.1). Помимо этого, по данной классификации матрица может быть представлена вводимым материалом, который приводит к различным текстильным структурам.

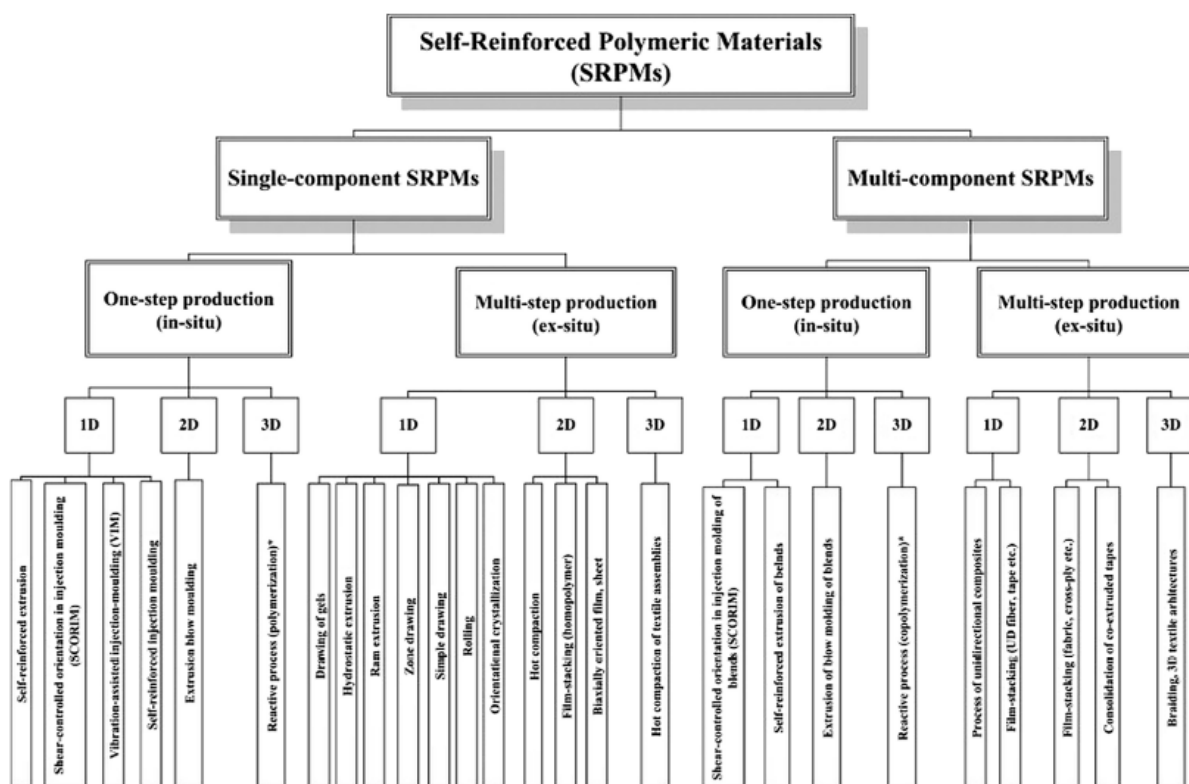


Рисунок 1.1 – Классификация СКМ [14]

С тех пор в литературе сообщалось о различных методах комбинирования ориентированных волокон или лент с отдельной гомогенной фазой в качестве матрицы. Наиболее известные исследования основаны на использовании полиолефиновых и полиэфирных материалов, а наиболее часто используемым методом является укладка пленки, при которой выбранная матричная пленка обычно имеет более низкую температуру плавления, чем волокна, так что плавится только прослоенная пленка. Помимо этих, уже ставших традиционными, методов, были разработаны и исследованы различные методы изготовления СКМ: перегрев, полное или частичное растворение, холодное волочение, физическая и химические модификации [15,16].

1.3 Коммерческое применение полимерных СКМ

Рынок композиционных материалов в 2022 г. оценивался в 113.7 миллиардов долларов США, и к 2027 г. ожидается рост до 168.6 миллиардов долларов США со средним ежегодным показателем роста 8.2 % [17]. Полимерные СКМ также уже используются в различных областях применения [18] (рис. 1.2).

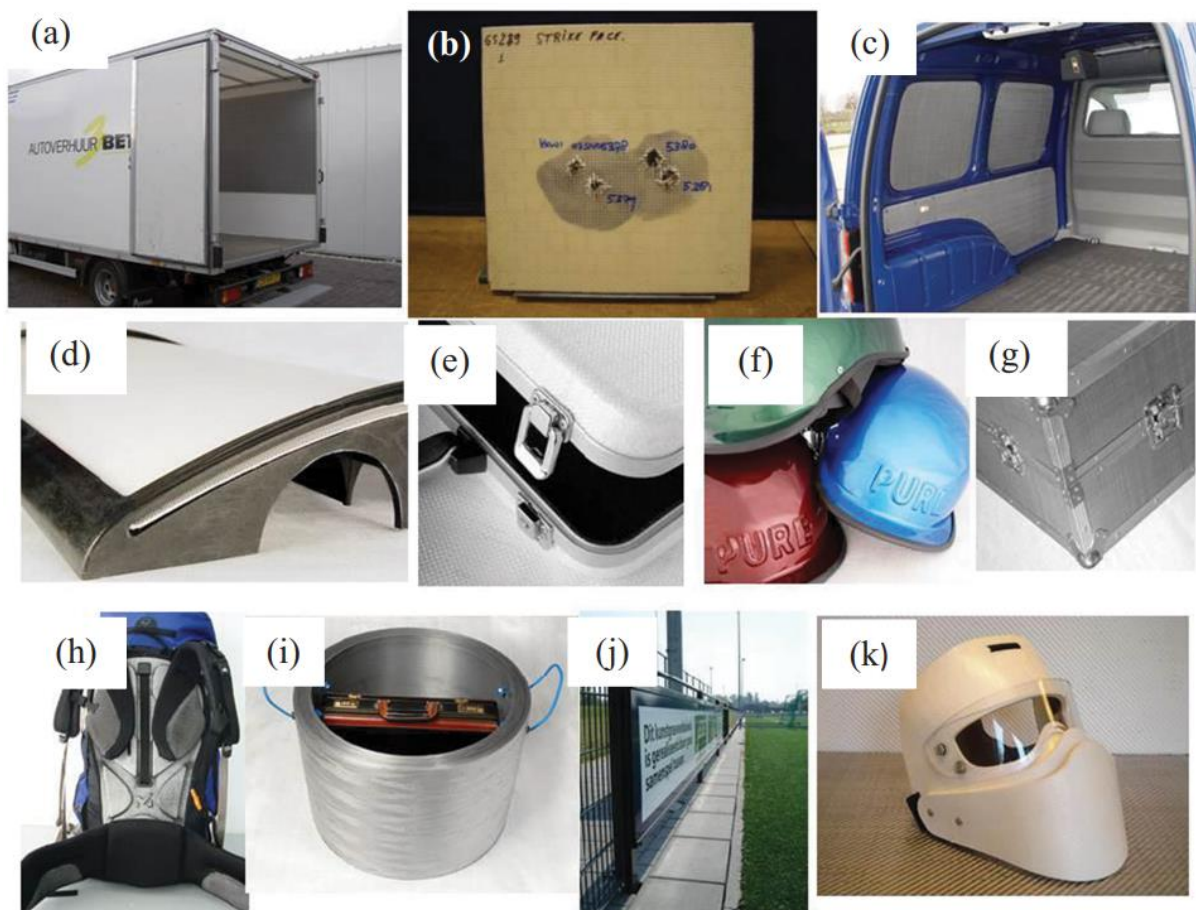


Рисунок 1.2 – Области применения самоармированных композиционных материалов: (a) обшивка контейнера, (b) противоснарядные панели, (c) противоударные панели минивэна, (d) рекламные панели, (e) чемоданы, (f) шлемы, (g) авиакейсы, (h) спортивное снаряжение, (i) противовзрывные корзины, (j) рекламные щиты и (k) маски для разминирования [18]

PURE (Компания Tegriss) и Curve – это наиболее известные коммерческие марки СКМ на основе полипропилена, доступные на рынке для различных применений. Помимо этого, известны такие марки, как Torodon и Terralys, представляющие из себя также СКМ на основе полипропилена. Кроме коммерческих СКМ на основе полипропилена также известна марка SRPET, которая является СКМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [19].

Полипропиленовые СКМ широко используются в автомобильных деталях, таких как щитки днища, внутренние панели, грузовые полы, накладки на пороги и панели для грузовиков и фургонов. Аэросплиттеры на базе PURE были представлены в 2011 г. и используются в гонках NASCAR. Они также применяются во внутренних панелях вместо традиционных КМ, армированных углеродным волокном. Это связано с легким весом и меньшей стоимостью, а также с преимуществом снижения травм, причиняемых гонщику, поскольку данный материал не раскалывается при поломке в авариях.

PURE используется вооруженными силами США в качестве защитной брони в своих транспортных средствах, в первую очередь от самодельных взрывных устройств.

Ударопрочность, жесткость и вес являются основными требованиями к багажу с твердой оболочкой (чемоданы, кейсы и пр.), что является причиной использования СКМ из полипропилена многими производителями для данных изделий [18].

В настоящее время разрабатываются панели СКМ, содержащие сотовые или пенопластовые наполнители, и их свойства могут быть улучшены за счет использования гибридных СКМ: комбинации СКМ и не-СКМ [18].

Однако даже у коммерчески апробированных СКМ есть недостатки. К таковым относятся проблемы огнестойкости и теплопроводности, свариваемость СКМ, а также отсутствие надлежащего неразрушающего контроля. Помимо этого, для изготовления СКМ доступно не так много методов: подавляющее большинство СКМ, известных в литературе, изготавливаются с помощью термического прессования или способами, похожими на термическое прессование. Математическое моделирование СКМ по-прежнему остается серьезной проблемой из-за трудностей в получении правильной зависимости между структурой и ее свойствами [18].

1.4 СКМ на основе ПЭ

Большинство ранних исследовательских работ СКМ начиналось с ПЭ, поскольку теоретический модуль линейной молекулы полиэтилена составляет примерно 250 ГПа. Для сравнения, жесткость молекулы ПП составляет около 43 ГПа [16]. Этот молекулярный модуль ограничивает максимальный модуль, достижимый в волокне из любого материала, и поэтому более высокие свойства обычно достигаются с волокнами из полиэтилена. Существует множество работ, где обсуждается достижение в изготовлении волокна ПЭ и КМ на их основе [20,21]. Также имеются работы, где обсуждалось долговременное поведение ПЭ для биологических применений [22].

Таким образом, ПЭ был предпочтительным выбором для начального исследования. Он широко используется в пищевой и медицинской промышленности, и повышение механических свойств за счет самоармирования не влияет на это, как могло бы повлиять добавление армирующих материалов другого рода. Также полиэтилен обладает хорошей химической стойкостью и гидрофобностью.

Существует большое количество научных работ о разработке различных подходов по созданию СКМ на основе полиэтилена, включая книги и обзорные работы [16,19,23], в том числе и на русском языке [24]. Полиэтилен принято разделять по молекулярной массе и/или способу изготовления:

- сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), молекулярная масса (ММ) более 1×10^6 г/моль;
- полиэтилен низкого давления (ПЭНД), ММ от 2.5×10^5 г/моль до 1×10^6 г/моль;
- полиэтилен высокого давления (ПЭВД), ММ до 2.5×10^5 г/моль.

Между данными модификациями существуют различия не только в молекулярной массе, но и молекулярной и надмолекулярной структуре. Среди всех модификаций наиболее привлекательным материалом является СВМПЭ из-за лучших механических и функциональных свойств. Из-за более длинных, более запутанных цепей СВМПЭ обладает лучшими характеристиками по сравнению с ПЭНД и ПЭВД. Данный полимер гораздо лучше поддается ориентированию из-за меньшего количества ветвлений в макромолекуле, что может привести к росту механических свойств более чем на 2 порядка. Помимо более привлекательных механических свойств СВМПЭ, по сравнению с другими модификациями ПЭ, данный полимер обладает большей, практически рекордной износостойкостью, а также может использоваться в медицине из-за своих биосовместимых свойств.

С другой стороны, СВМПЭ является более дорогим и более требовательным с точки зрения обработки. Известно, что изделия из СВМПЭ нельзя перерабатывать теми же способами, которые применяются для переработки традиционных термопластов и широко используемых ПЭНД и ПЭВД, поскольку СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние при нагревании [25]. Единственным способом переработки СВМПЭ является термическое прессование или похожие на данный метод способы.

1.4.1 Свойства СКМ на основе ПЭ

Для изучения влияния технологии получения на свойства СКМ на основе ПЭ была подготовлена таблица 1.1, где представлены результаты механических свойств СКМ на основе ПЭ в зависимости от различных подходов получения и материалов. При предоставлении

различных данных в зависимости от параметров изготовления в таблицу вносились максимальные из них.

Таблица 1.1 – Механические свойства СКМ на основе ПЭ (приведены максимальные значения)

Материал	Процесс	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ссылка
Волокно СВМПЭ и пленка ПЭНД	Ламинат и термическое прессование	1300	73.9	–	60	[26]
Волокно СВМПЭ и СВМПЭ порошок	Термическое прессование	135	2.25	–	–	[27]
ПЭНД	Литье под давлением	87	3.5	–	–	[28]
ПЭНД и ПЭВД	Литье под давлением	98.3	–	–	–	[29]
Волокно СВМПЭ и ПЭНД	Пропитка раствором и термическое прессование	1100	35	–	–	[13]
Волокно СВМПЭ	Термическое прессование	460	21.1	110	15	[30]
Волокно СВМПЭ	Термическое прессование	–	–	116.5	15.3	[31]
Произвольно ориентированное волокно СВМПЭ и порошок СВМПЭ	Химическая обработка и термическое прессование	65.2	2.2	–	–	[32]
Волокно ПЭНД (Тенфор)	Термическое прессование	–	–	–	37	[11]
Волокно СВМПЭ и пленка ПЭ	Термическое прессование	460	30	–	–	[33]

Волокно СВМПЭ	Термическое прессование	–	–	–	15	[34]
Волокно СВМПЭ и раствор СВМПЭ с дальнейшей сушкой растворителя	Термическое прессование	1500	110	–	–	[35]
Волокно СВМПЭ и ПЭНД	Термическое прессование	1100	26	–	–	[36]
Волокно СВМПЭ и порошок ПЭВД	Термическое прессование	211	5			[37]

Наивысший предел прочности при растяжении равнялся 1500 МПа и был достигнут при испытании СКМ на основе волокон СВМПЭ, пропитанных предварительно раствором ПЭНД или СВМПЭ.

Однако анализ литературы свидетельствует, что кроме показателей механических свойств при растяжении или изгибе практически не было проведено изучения других свойств СКМ на основе ПЭ. Не было должным образом проведено исследований ползучести, эффекта поглощения влаги, стойкости удара, трибологических, что также предоставляет большие возможности по изучению СКМ, изготовленных из ПЭ.

1.4.2 Свойства и преимущества СВМПЭ

Как было написано ранее, наиболее привлекательной модификацией ПЭ, в том числе для изготовления СКМ, является СВМПЭ. Прежде чем рассматривать свойства, способы изготовления и применения СКМ на основе СВМПЭ, стоит обратить внимание непосредственно на свойства самого материала. СВМПЭ обладает:

- высокой химической стойкостью;
- высокими диэлектрическими свойствами;
- относительно низкой плотностью (0.93–0.95 г/см³);
- низким водопоглощением;
- низкой паропроницаемостью;
- высокой способностью от растрескивания.

Все эти свойства позволяют применять СВМПЭ в различных областях. Например, СВМПЭ используется в гидравлических уплотнениях и подшипниках как один из материалов

изоляции проводов, а также в качестве материала отбойников в портах и в качестве футеровки для самосвалов на рудниках [3].

Помимо этого, широкое применение СВМПЭ нашел в медицине. Его прочность, химическая инертность и некоторые особенности обработки позволяют применять данную модификацию полиэтилена в качестве вкладышей эндопротезов крупных суставов, где СВМПЭ стал наиболее распространенным материалом [38].

1.4.3 Свойства и преимущества волокон СВМПЭ

Все выдающиеся химические и трибологические свойства изотропного СВМПЭ сохраняются в волокнах СВМПЭ. Однако механические свойства волокон СВМПЭ превосходят механические свойства изотропного СВМПЭ в десятки и сотни раз, что обусловлено сильной анизотропной структурой.

Анизотропная структура в полимерах может быть достигнута за счет ориентирования молекул. При этом ориентирование молекул позволяет увеличить степень кристалличности СВМПЭ практически до 98–99 %. Известно, что повышение кристалличности ПЭ позволяет увеличить антифрикционные свойства [39] и повысить механические свойства [32]. В ходе ориентации волокна приобретают фибриллярную структуру (рис. 1.3).

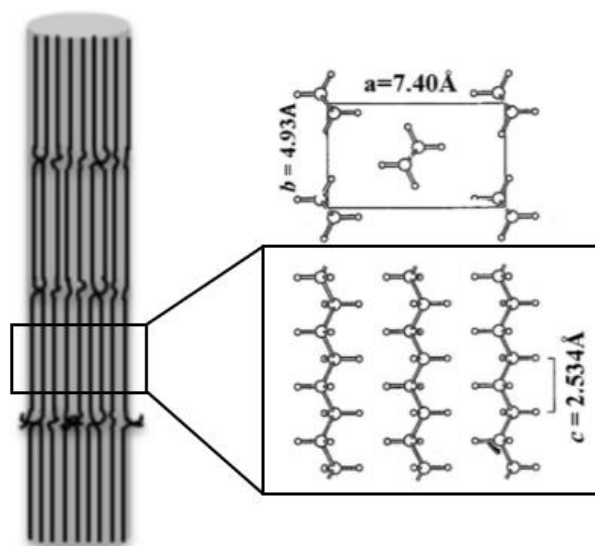


Рисунок 1.3 – Надмолекулярная структура волокон СВМПЭ

В зависимости от агрегатного состояния СВМПЭ отличают два пути формирования ориентированной структуры. В одном случае ориентация достигается деформированием ПЭ в

твердом состоянии, т. е. при температуре ниже температуры плавления. Основные способы производства ориентированного полиэтилена в твердом состоянии основаны на деформировании полимера (волочение, экструзия, прокат, ориентационное вытягивание) [40,41].

В другом случае ориентация молекул СВМПЭ происходит, когда полимер находится в виде раствора. Наиболее распространенной технологией изготовления изделий с ориентированной структурой на основе СВМПЭ является гель-формование с дальнейшей ориентационной вытяжкой.

Общая концепция гель-формования с дальнейшей ориентационной вытяжкой рассмотрена в нескольких источниках [42,43] (рис. 1.4) и является основным способом ориентирования молекул ПЭ.

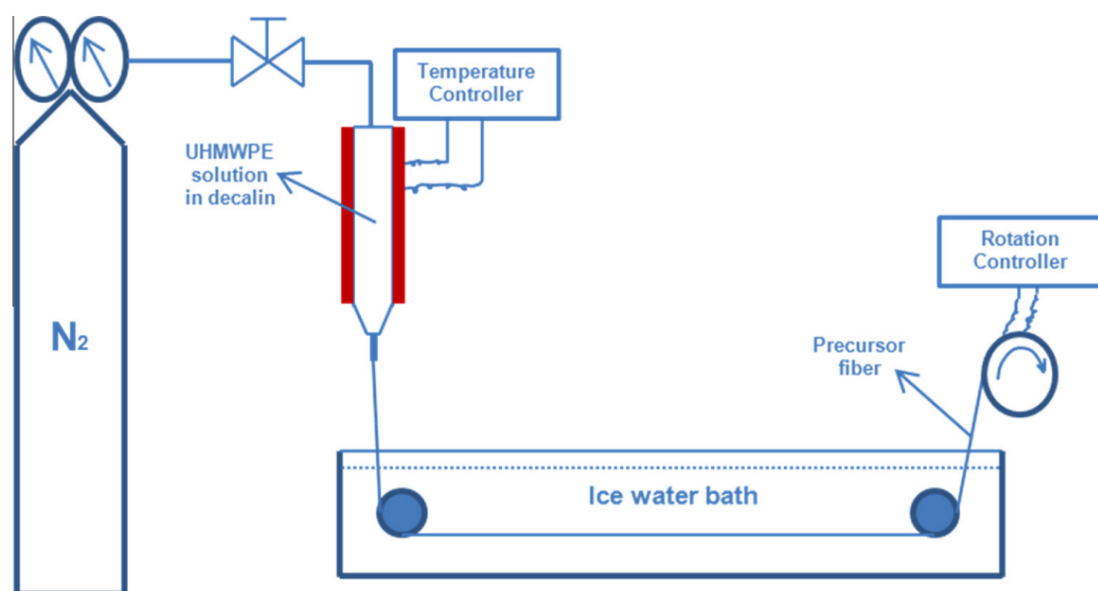


Рисунок 1.4 – Схема гель-формования волокон СВМПЭ [20]

Ориентирование молекул СВМПЭ приводит к формированию кристаллической решетки на вытянутых цепях, что приводит к рекордным механическим свойствам вдоль оси волокна. Несмотря на низкую температуру плавления (≈ 140 °C) и, следовательно, на низкие температуры эксплуатации, волокна СВМПЭ, обладая такими феноменальными механическими свойствами, нашли широкий спектр применения: морские сети, устойчивые к порезам ткани, спорт, рыболовство и медицина [44]. Поскольку волокно обладает хорошей ударопрочностью и большим поглощением энергии, из него можно изготавливать защитную одежду, шлемы и другие средства личной защиты [45,46]. Во многих областях применения (аэрокосмическая отрасль, рыболовная промышленность, судоходство и т. п.) волокна

СВМПЭ используются в качестве строп или веревок [47]. В медицине волокна СВМПЭ применяются в качестве шовного материала [46].

Поскольку практически все применения волокон в той или иной степени зависят от их механических свойств, наиболее важным из них является прочность волокон на растяжение. При этом, как правило, уменьшение веса и объема при сохранении прочностных характеристик является определяющим фактором для применения волокон в той или иной области (например, малоинвазивная хирургия [46] или космическая отрасль). Низкая плотность СВМПЭ и высокие механические характеристики выгодно отличают волокна СВМПЭ от других волокон и материалов, которые применяются в том числе в качестве материалов для изготовления коммерческих полимерных СКМ (рис. 1.5).

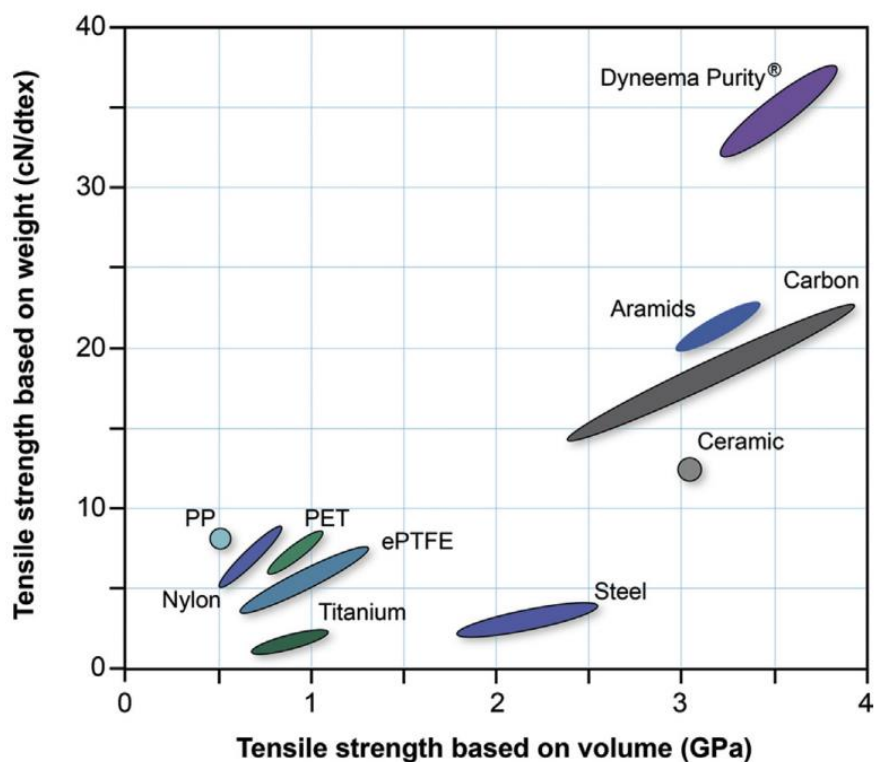


Рисунок 1.5 – Прочность на растяжение на единицу веса относительно прочности на растяжение на единицу объема в зависимости от материала [48]

1.4.4 Преимущества и ограничения СКМ на основе волокон СВМПЭ

За время исследования СКМ было множество работ, результаты которых сопоставимы с наиболее используемыми композиционными материалами. Поэтому важно сравнивать механические и другие свойства СКМ с другими материалами и классами материалов. На

рисунке 1.6 показан логарифмический график зависимости удельной жесткости от удельной прочности для сравнения некоторых СКМ на основе волокон СВМПЭ с другими материалами.

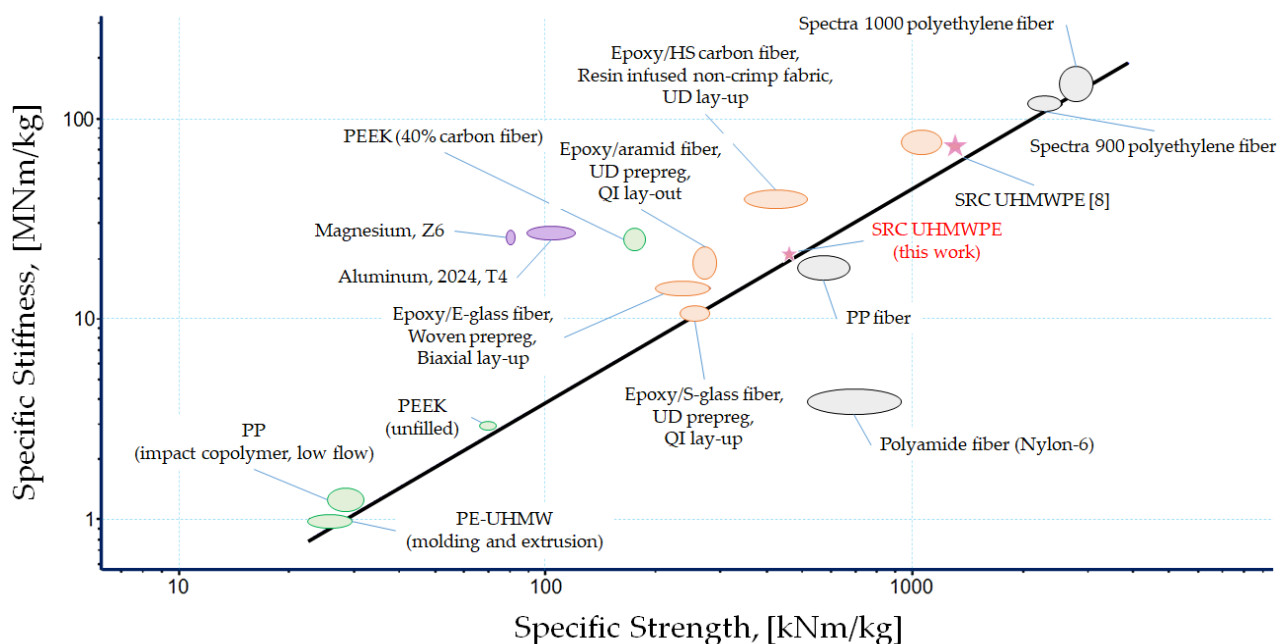


Рисунок 1.6 – График зависимости удельной прочности и удельной жесткости некоторых материалов [49]

Как видно из рисунка 1.6, очень немногие композиционные материалы на полимерной основе могут демонстрировать механические характеристики СКМ на основе СВМПЭ, изученные в работе [26]. Однако традиционные КМ на основе углеродного волокна трудно перерабатывать, также их нельзя использовать в медицинских целях.

Например, однонаправленные и двунаправленные КМ, изготовленные из эпоксидной смолы и углеродных волокон, демонстрируют более высокую удельную жесткость по сравнению с СКМ на основе волокон СВМПЭ, но могут проигрывать в сочетании удельной прочности и удельной жесткости некоторых представленных экземпляров СКМ.

Также для сравнения свойств приведены результаты испытаний коммерческих СКМ и СКМ на основе СВМПЭ, изучаемого в данной работе (СКМ СВМПЭ, красный цвет) (рис. 1.7). В качестве характеристик разрабатываемых в данной работе СКМ были выбраны значения для образцов, которые были получены с помощью термического прессования СВМПЭ ткани с ориентацией $0^\circ/90^\circ$ без добавления какой-либо матричной фазы при давлении 25 МПа и при температуре 175 °С. Из графиков видно, что прочность СКМ, разрабатываемых в данной работе, превышает прочность СКМ на основе полипропилена в 1.5–2 раза. Также из графика видно, что прочность разрабатываемого СКМ сопоставима с прочностью СКМ на основе

ПЭТФ. Однако стоит учесть, что плотность ПЭТФ составляет примерно 1.4 г/см^3 , в то время как плотность разрабатываемых СКМ составляет около 0.97 г/см^3 . Отсюда следует, что по удельной прочности разрабатываемый СКМ обладает очевидными преимуществами, по сравнению со всеми коммерческими аналогами СКМ.

Также стоит отметить, что разрабатываемый материал обладает гораздо большим модулем упругости, чем сравниваемые материалы, что также потенциально может являться предпочтительной особенностью в ряде применений.

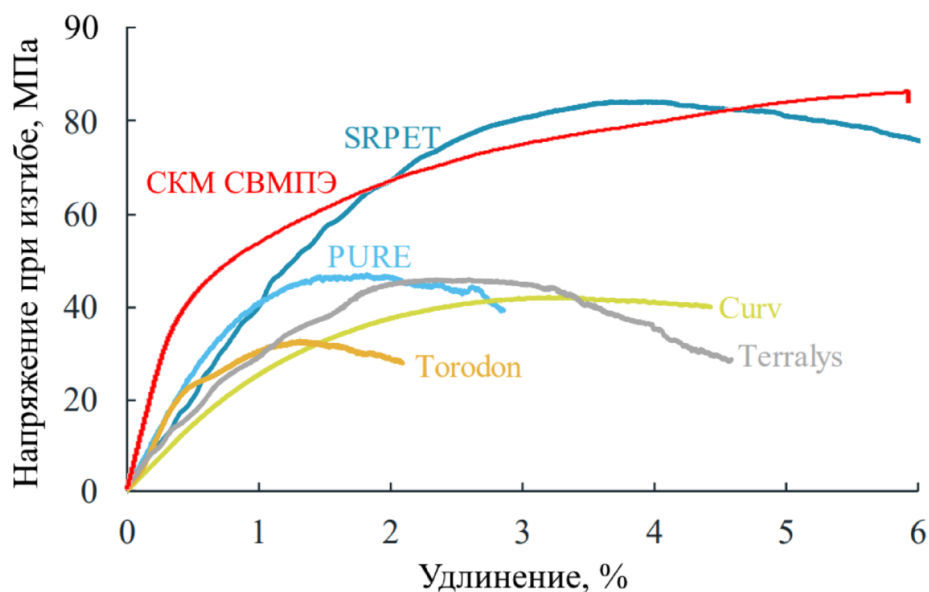


Рисунок 1.7 – Графики механических испытаний на изгиб для различных СКМ [19]

Подводя итоги, можно сделать выводы о том, что СКМ на основе СВМПЭ, свойства которых превосходят по многим показателям коммерчески успешные СКМ, потенциально могут заменить коммерчески успешные материалы на основе СКМ.

Похожие выводы сделаны авторами обзорной работы СКМ, где отмечается, что СВМПЭ и его КМ широко используются в несущих и биомедицинских приложениях благодаря их высокой износостойкости и биосовместимости. Однако полезность СКМ на основе СВМПЭ в качестве биоматериала необходимо изучить. Это может повысить применимость КМ на основе СКМ и дает возможность сделать их коммерческими [50].

Помимо этого, особенности СВМПЭ, такие как низкий коэффициент трения и высокая износостойкость, могут позволить найти применения СКМ на основе СВМПЭ, которые ранее не были доступны коммерчески апробированным СКМ. Такими областями применения могут стать любые пары трения для космической или автомобильной отраслей, где требуется высокая производительность при низкой массе.

Однако несмотря на то, что волокна СВМПЭ превосходят по характеристикам большинство материалов, а также все материалы, используемые в коммерческих СКМ, и несмотря на то, что СВМПЭ и волокна из данного материала широко используются в различных областях применения, СКМ на основе СВМПЭ не нашли коммерческого применения в отличие от полипропилена и ПЭТФ. Вероятнее всего, это связано с совокупностью факторов. Помимо достаточно высокой цены самих волокон СВМПЭ, сопоставимых по стоимости с углеродными волокнами, нет способов изготовления СКМ, показывающих хорошую стабильность и производительность. Также взаимосвязь «обработка – структура – свойства – производительность» для СКМ на основе волокон СВМПЭ слабо изучена, что во многом является препятствием в использовании наиболее подходящего метода изготовления.

1.5 Способы и особенности формования СКМ на основе ПЭ и их влияние на структуру

Выбор товарных термопластичных полимеров в несущих или функциональных конструкциях часто основывается на механических свойствах используемого полимера. Обычный метод повышения жесткости, прочности или других желаемых свойств полимерного материала заключается в его армировании прочными, жесткими наполнителями, такими как стеклянные или углеродные волокна. Создание высокопроизводительных волокон из термопластичных полимеров также хорошо известно, как показала коммерциализация в конце 1980-х гг. гель-пряденых волокон СВМПЭ [51].

Такие прочные, жесткие полимерные волокна могут использоваться в качестве фазы армирования самоармированных полимерных КМ, которые основаны на сочетании термопластичных волокон и изотропной термопластичной матрицы того же (или аналогичного) полимера.

Создание таких самоармированных композиционных материалов может быть достигнуто с помощью различных технологий, но, как правило, фазы армирования и матрицы консолидируются термическими или основанными на растворителях методами. Для понимания зависимости влияния способа и подхода изготовления СКМ на структуру и, следовательно, свойства изделия, необходимо рассмотреть все особенности формования СКМ и проанализировать уже известные способы и подходы изготовления СКМ.

1.5.1 Окно осуществимости процесса изготовления СКМ

Развитие большей части технологий изготовления полимерных СКМ развилось из подходов формования традиционных КМ, но с ходом времени технологии изготовления СКМ начали отличаться из-за термической чувствительности армирующих элементов, используемых в самоармированных полимерных КМ. Несмотря на преимущества СКМ, по сравнению с традиционными КМ и с точки зрения химической совместимости и пригодности к переработке, незначительная разница в температуре плавления между армирующей фазой и матрицей создает большие проблемы при производстве полимеров, которые можно перерабатывать в расплаве. Так как армирующий элемент и матрица являются похожими или одними и теми же полимерами, их физические свойства зачастую близки, включая температуры фазовых переходов. Разность температур плавления компонентов СКМ, так называемое температурное окно или, шире, окно осуществимости процесса, является критической для полимерных СКМ и требует особого изучения, так как при большом перегреве ориентация армирующего элемента теряется вследствие релаксации, а при низкой температуре плавление фазы произойдет недостаточно эффективно, что приведет к низкой адгезии между компонентами СКМ. Подобная мысль также была озвучена в работе [52]: «ключевой вопрос в термопластичных СКМ заключается в том, как расплавить матрицу без плавления или отжига волокна».

Схема окна осуществимости процесса для термической обработки СКМ из армирующего и матричного элементов в композиционную структуру показана на рисунке 1.8. Эта схема представляет собой довольно обобщенный случай и нередко может быть применима к стратегиям консолидации КМ, использующим подходы на основе растворителя, которые могут быть выполнены без повышенной температуры. На этой схеме показано окно обработки температуры и давления, внутри которого консолидация КМ была бы осуществима. Окно осуществимости процесса диктуется четырьмя границами температуры и давления [53]:

- граница (a): при применении избыточной температуры может произойти молекулярная релаксация армирующего волокна, что приводит к потере механических свойств;
- граница (b): аналогично избыточной температуре, избыток приложенного давления может способствовать течению, нарушая молекулярную ориентацию, или ограничивать молекулярную подвижность при консолидации, что также приводит к потере механических свойств;

- наоборот, нижние границы температуры и давления (c) и (d) соответственно диктуются необходимостью применения минимальной температуры и давления для достижения адекватной консолидации СКМ.

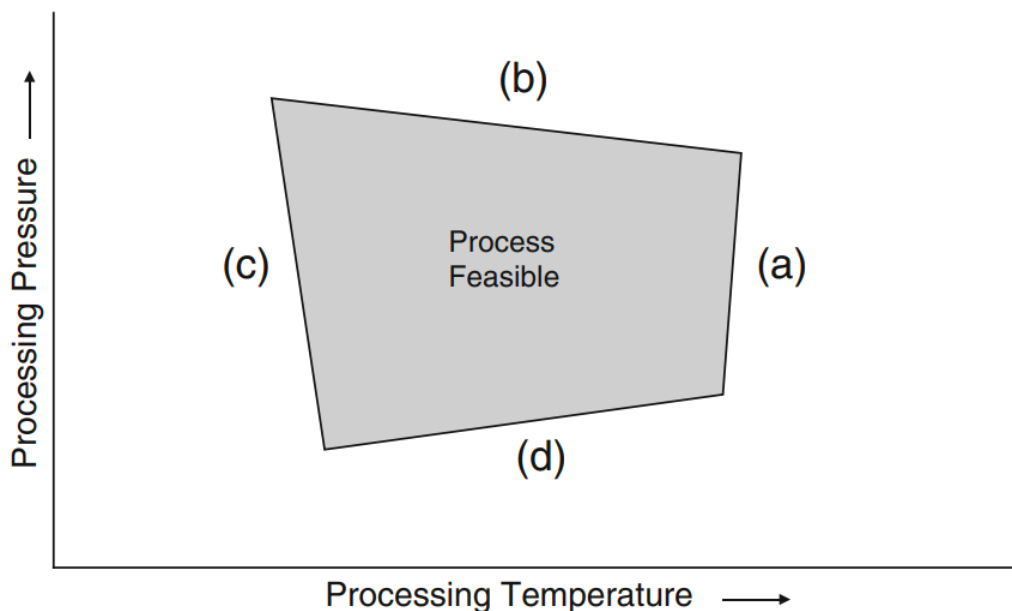


Рисунок 1.8 – Окно осуществимости процесса для термической обработки СКМ из компонентов в структуру композиционного материала [15]

Размер и форма окна процесса определяются выбором используемых полимерных систем, а также выбором применяемой технологии изготовления СКМ. Хотя на этой схеме представлено относительно четко определенное окно процесса, в действительности границы будут гораздо менее определенными из-за природы термически активированной молекулярной подвижности, которая обычно действует во время термической консолидации СКМ (например, поток матрицы или межфибриллярная адгезия). Термопластичные волокна по своей природе термически нестабильны, и это всегда нужно учитывать при проектировании, обработке или применении СКМ. Уменьшение энтропии, вызванное механизмами вытяжки волокон, приводит к тому, что, если волокнам, обладающим высокой степенью молекулярной ориентации, дается достаточно тепловой энергии для достижения достаточной подвижности цепи (степень которой будет варьироваться в зависимости от типа используемого полимера), произойдет усадка и молекулярная релаксация.

Далее рассматриваются конкретные примеры влияния окна осуществимости процесса для термической обработки СКМ, а также некоторые подходы к его расширению. В работе [54] было выявлено, что при изготовлении СКМ на основе ПЭ при относительно низком давлении перегрев или недостаточный нагрев на 2 °С может привести к ухудшению

механических свойств на единицы или даже на десятки процентов относительно оптимальных значений. Также сообщается, что для достижения оптимальных механических свойств необходимо переплавить около 10 % от поперечного сечения волокна. Данное значение очень близко к количеству матрицы, которое требуется для заполнения пространственных пустот между волокнами, которые образуют гексагональное поперечное сечение вследствие приложенного давления.

Следует упомянуть усилия исследовательской группы Барани [55]. Они эффективно использовали полиморфизм иПП как возможность увеличения окна обработки в КМ, полностью состоящих из полипропилена. Сообщалось о разнице температур до 25 °С между α -иПП и β -иПП, при этом α -иПП имеет более высокую температуру плавления. Эти КМ в основном были получены методом укладки пленки. Однако следует отметить, что для СВМПЭ применение полиморфизма невозможно из-за отсутствия у СВМПЭ боковых функциональных групп, которые могли бы реализовывать различие пространственной структуры данного полимера.

Сдвиг температуры плавления более 20 °С также может быть достигнут в случае иПП с высокой вытяжкой (степень вытяжки более 14), в то время как у ПЭ температурное окно не может быть более 10 °С [5]. Однако существуют работы, где были показаны более существенные смещения температуры плавления, по сравнению с изотропным СВМПЭ, за счет применения высокого давления [56–58].

В случае полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликапролактама (ПА6) можно наблюдать, как правило, коэффициент вытяжки не более 4, однако измерение температуры плавления для ориентированной фазы показало сдвиг в большую сторону на 10 °С для волокон с ограничениями по сравнению с волокнами без ограничений [5]. Подобный эффект смещения температуры плавления из-за ограничения полимера также наблюдался для заневоленных волокон СВМПЭ, где смещение осуществлялось за счет дополнительного аллотропического перехода [56,57].

Все вышерассмотренные пункты были применимы для СКМ, где необходимо использование различных температур из-за высокой чувствительности армирующего элемента к температурам изготовления. Чаще всего эти подходы принимаются во внимание при изготовлении однокомпонентных СКМ, где происходит консолидация только армирующего элемента, без дополнительно внесенной матричной фазы. После формования такого СКМ матричная фаза обычно представлена претерпевшим плавление полимером, который входил в состав армирующего элемента до термической консолидации.

Другим подходом к изготовлению СКМ является использование двух и более компонентов при термической консолидации СКМ. Как правило, дополнительно внесенная

матричная фаза либо компонуется с армирующим элементом непосредственно в пресс-форме, либо различным образом компонуется с армирующими волокнами до закладки в пресс-форму [15]. При изготовлении многокомпонентного СКМ обычно матричная фаза подбирается таким образом, чтобы температура плавления матричного полимера не затрагивала диапазон плавления армирующего элемента. В качестве матричной фазы при таком подходе формования СКМ, как правило, подбираются менее молекулярные модификации ПЭ: ПЭВД или ПЭНД, но иногда используют и СВМПЭ. При таком подходе температурным окном формования СКМ считается конец плавления матричной фазы и начало плавления армирующего элемента. Подход формования многокомпонентного СКМ сильно облегчает проблему подбора окна осуществимости процесса для термической обработки СКМ, однако усложняет сам процесс изготовления за счет дополнительного этапа внесения матричной фазы.

1.5.2 Транскристаллический слой в СКМ

Различные исследовательские группы наблюдали, что волокна могут действовать как гетерогенные зародыши и зародыши кристаллизации вдоль границы раздела с достаточно высокой концентрацией зародышей. Эти зародыши, которые образуются, препятствуют боковому расширению и начинают инициировать рост в одном направлении. Происходит это перпендикулярно поверхности волокна и приводит к образованию столбчатого кристаллического слоя, известного как транскристаллический слой (ТКС) (рис. 1.9). Дженкель и его коллеги [59] впервые описали ТКС в 1952 г.

Морфологические исследования изготовленных СКМ показали наличие транскристаллического слоя между матрицей и волокном. Это открытие привело к обширному изучению транскристаллического слоя и влияния транскристаллического слоя на свойства СКМ [60,16].

Существуют различные факторы, влияющие на явление транскристалличности. Из экспериментов было обнаружено, что транскристалличность может быть вызвана [16]:

- эпитаксией между волокном и матрицей;
- несоответствием тепловых коэффициентов между волокном и матрицей;
- топографией волокна;
- химическим составом поверхности волокна;
- теплопроводностью волокна;
- поверхностной энергией волокна;

- кристалличностью субстрата и условиями обработки, причем важными из них являются скорость охлаждения и температура.

Часто транскристалличность может быть результатом сочетания данных факторов.

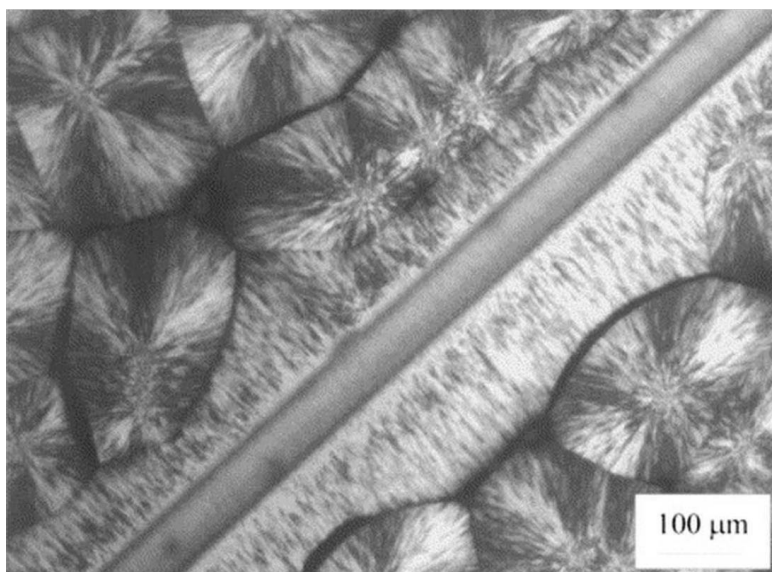


Рисунок 1.9 – Просвечивающая оптическая микрофотография, показывающая морфологию полипропиленового одноволоконного модельного КМ [10]

Группа Ли и его коллег в работе [61] изучала надмолекулярные структуры КМ на основе волокна и вносимой матрицы иПП. Изготовление КМ рассматривалось в зависимости от температуры кристаллизации. Исследователями было замечено, что разные начальные условия, в которых находились иПП-волокна, при кристаллизации приводили к формированию различной морфологии межфазных границ исследуемых КМ. Ширина транскристаллических структур также варьировалась в зависимости от степени переохлаждения (рис. 1.10). Авторы наблюдали частичное плавление волокон иПП, что могло способствовать инициации роста кристаллов β -иПП. Однако было замечено, что межфазная морфология СКМ на основе иПП стимулировалась собственным волокном и зависела от температуры кристаллизации.

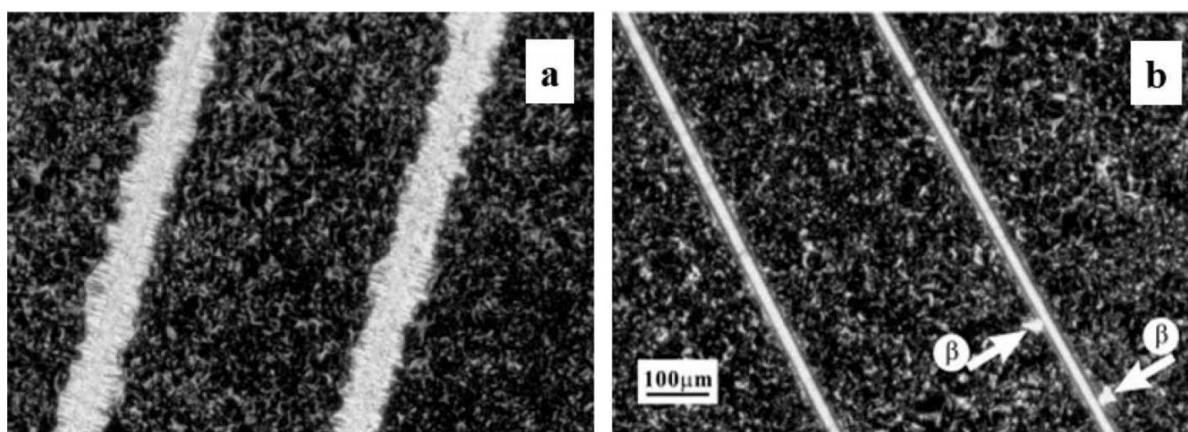


Рисунок 1.10 – Поляризованные оптические микрофотографии СКМ на основе иПП. Температуры введения волокна составляли (а) 173°С и (б) 160°С. Стрелки на рисунке (б) указывают на веерообразные кристаллы β-иПП [61]

Транскристалличность широко изучалась в композиционных системах, армированных волокнами [62–64], и имеется несколько работ, в которых подробно изучалось влияние транскристалличности на механические свойства композиционных систем [26,65]. Хотя было показано, что транскристалличность улучшает свойства некоторых поверхностей раздела волокно/полимер и КМ, механизм, посредством которого это происходит, до конца не ясен. Не существует общих правил для предсказания появления транскристалличности в комбинации конкретной системы волокно/матрица. До сих пор в научном сообществе обсуждается влияние транскристаллического роста на границы раздела и свойства КМ. Некоторые авторы сообщали, что транскристалличность может улучшить передачу сдвига на границе раздела и, следовательно, механические свойства КМ, в то время как другие утверждали, что она не оказывает или даже отрицательно влияет на эти свойства.

В одном из исследований было показано, что, хотя транскристалличность почти не улучшает продольные механические свойства, она фактически ухудшает поперечные свойства [36].

Подводя итоги, можно сделать заключение, что топология волокон, поверхностное покрытие, природа матрицы и условия обработки КМ влияют на транскристаллический рост. Явление транскристаллического роста также было обнаружено в высокой степени специфичным для комбинации «волокно – матрица». Достаточно хорошо изучены структура ТКС, их влияние на свойства КМ, а также примерно очерчено влияние параметров изготовления на его влияние. Некоторые вопросы, такие как влияние поверхностной энергии подложки на транскристаллический рост, поверхностная кристаллизация, теплопроводность волокна, могут быть исследованы более подробно для однополимерных систем. Такие аспекты, как молекулярные переплетения, степень кристалличности, молекулярная масса и их

влияние на ТКС плохо изучены, хотя достаточно хорошо изучены для исходного материала [66].

1.5.3 Создание СКМ за счет структурной молекулярной модификации

Поскольку основная концепция создания высокопроизводительных волокон, лент или подобных изделий заключается в использовании молекулярного ориентирования, термин «самоармирование» также часто используется для описания создания полимерных структур с механическими свойствами, которые превосходят свойства изотропного полимера, например, достигаемые путем быстрого расширения расплавов [67] или кристаллизации, вызванной потоком [68–70]. Эти и множество других путей ориентации полимеров в твердом состоянии и, таким образом, улучшения механических свойств [71–74,28,75] не менее обоснованы для того, чтобы быть упомянутыми, но не будут рассмотрены подробно. Прежде всего создание КМ на уровнях, приближающихся к молекулярному, увеличивает цену исследования и конечного изготовления СКМ [21]. Создание СКМ путем совмещения полимеров с существенно разными характеристиками также может привести к получению КМ с очень высокими эксплуатационными характеристиками, но гораздо более простыми способами.

1.5.4 Однокомпонентные СКМ на основе СВМПЭ

Под однокомпонентными СКМ в данной работе подразумеваются КМ, изготовленные из волокон или других армирующих элементов без комбинирования или добавления другого, матричного материала при процессе изготовления. Как уже ранее сообщалось, волокна СВМПЭ могут быть переработаны только с помощью термического прессования или похожими на данный подход способами. В литературе известны подходы изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ с помощью высокого или низкого давления термического прессования либо их комбинаций. Стоит отметить, что однокомпонентные СКМ часто проявляют свои лучшие свойства в очень узком окне процесса из-за высокой чувствительности изменения структуры к температуре.

Получение СКМ на основе волокон СВМПЭ при низком давлении были исследованы группой Варда и его коллегами [11,12,76–78]. Уплотнение волокна СВМПЭ было исследовано при различных температурах – от 142 °С до 155 °С. Полиэтиленовые волокна, формованные из геля, с коммерческим названием SPECTRA 1000, были однонаправленно намотаны на раму. Затем сборка была уложена в соответствующей металлической форме, которую поместили в нагретый компрессионный пресс, где поддерживалась необходимая температура прессования.

Прикладываемое давление составляло 2.8 МПа, время выдержки – 10 минут. С повышением температуры усадка волокна увеличивается очень медленно, составляя менее 10 % до тех пор, пока температура не достигнет 140 °С. Как только температура превышает 140 °С, усадка резко возрастает и быстро достигает своего максимального значения. Было замечено, что такая картина поведения усадки типична как для ПЭ волокон, полученных гель-формованием, так и для ПЭ-волокон, полученных методом формования и вытягивания из расплава. Исследователи обнаружили, что кристалломорфология эффективно ограничивает структуру, так что дальнейшая усадка наблюдается, когда достигается диапазон плавления, и существует достаточная гибкость молекулярных цепей для скольжения внутри кристаллических доменов. Дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовались для изучения структуры уплотненных материалов и определения механизмов уплотнения. Исследователи обнаружили, что при уплотнении волокон в диапазоне температур от 142 °С до 154 °С не было признаков значительного поверхностного плавления. Таким образом, все полученные в результате уплотненные СКМ имели сходную морфологию и механические свойства. Однако при температуре 155 °С появились признаки того, что волокна в некоторой степени расплавились и перекристаллизовались из кристаллов непрерывного волокна в новую форму ламеллярных кристаллов во время рекристаллизации. В большинстве случаев оптимальная температура прессования была примерно на 1 °С ниже точки, при которой происходило существенное кристаллическое плавление. При этой оптимальной температуре исследования плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что около 30 % исходной ориентированной фазы было потеряно на консолидирование СКМ. Сообщалось, что при относительно низком давлении перегрев или недостаточный нагрев на 2 °С может привести к ухудшению механических свойств на единицы или даже на десятки процентов относительно оптимальных значений (рис. 1.11).

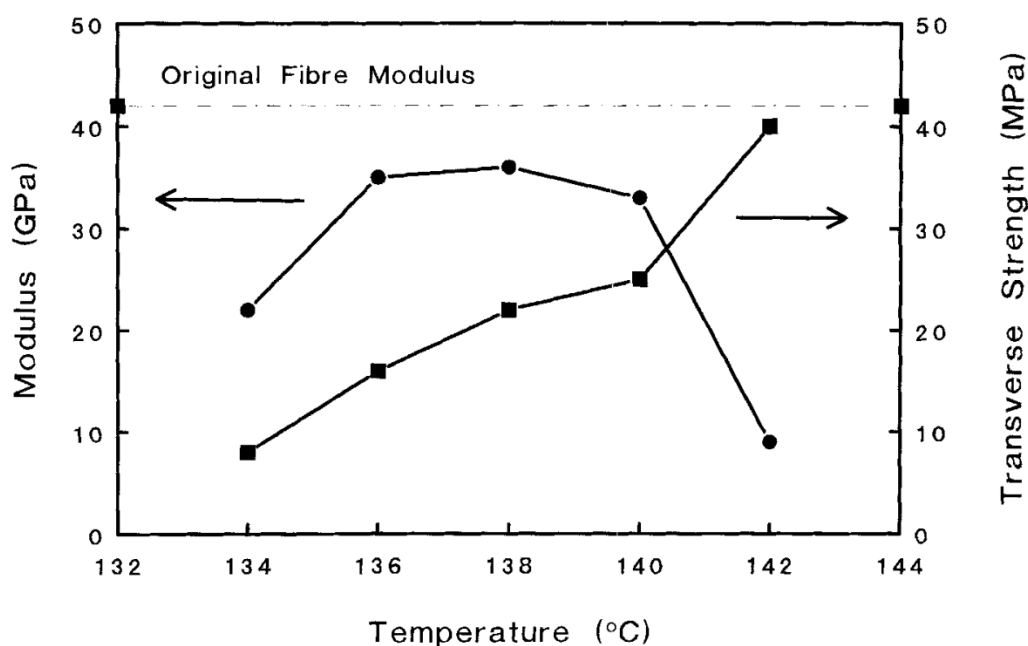


Рисунок 1.11 – Механические характеристики однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленного при низком давлении, в зависимости от температуры изготовления [54]

Исследования ДСК и СЭМ показали, что в процессе термического прессования в интервале температур 144–154 °С явного поверхностного плавления и рекристаллизации не происходит. Однако твердокристаллическая фракция, измеренная с помощью ЯМР, для всех уплотненных материалов была значительно ниже, чем у исходного волокна. Значительное улучшение поперечной прочности также было обнаружено при более низких температурах уплотнения. Структурные исследования показали, что данное увеличение прочности происходило из-за локальных деформаций волокон таким образом, что волокна сцепляются друг с другом и происходит локальная сварка между соседними волокнами (рис. 1.12а). На СЭМ-изображении поперечного среза видно, что форма непереплавленной части волокна СВМПЭ практически не отличается от исходной, круглой формы. Объем между волокнами заполняется переплавленным на поверхности волокон СВМПЭ, который после охлаждения играет роль матрицы. На продольном срезе (рис. 1.12б) изучаемого СКМ авторы показали наличие транскристаллического слоя.

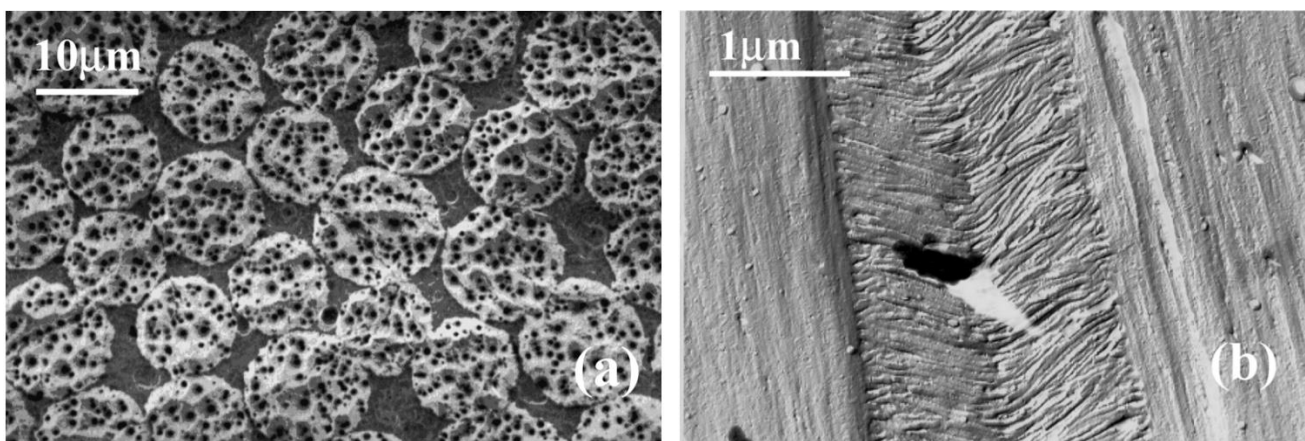


Рисунок 1.12 – СЭМ-изображения (а) поперечного и (б) продольного срезов однонаправленного однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленного при низком давлении [77]

Другим подходом к изготовлению однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ является применение повышенного давления термического прессования. Существует несколько научных групп, которые публиковали работы с подобным подходом к изготовлению однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.

Рейн и Кохен опубликовали множество работ, где были представлены структурные исследования исходных волокон СВМПЭ и СКМ на их основе [34,79–83]. Также названные ученые предложили диаграмму состояния волокон СВМПЭ (рис. 1.13). Сообщалось, что при достаточно высоком давлении (выше 5–15 МПа, в зависимости от публикации) плавление волокна происходит не напрямую через фазовый переход «орторомбическая кристаллическая решетка → расплав», а через промежуточную метастабильную гексагональную фазу. Подобное поведение было также ранее зафиксировано и описано в работах [56,57]. Данная группа объясняла повышение температуры плавления с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса, но в модели не учитывался фазовый переход через гексагональную фазу [34,80]. Однако в статьях данной группы практически не было представлено свойств получаемых однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ, получаемых при высоком давлении. Также не сообщалось о существовании транскристаллического слоя на границах компонентов СКМ.

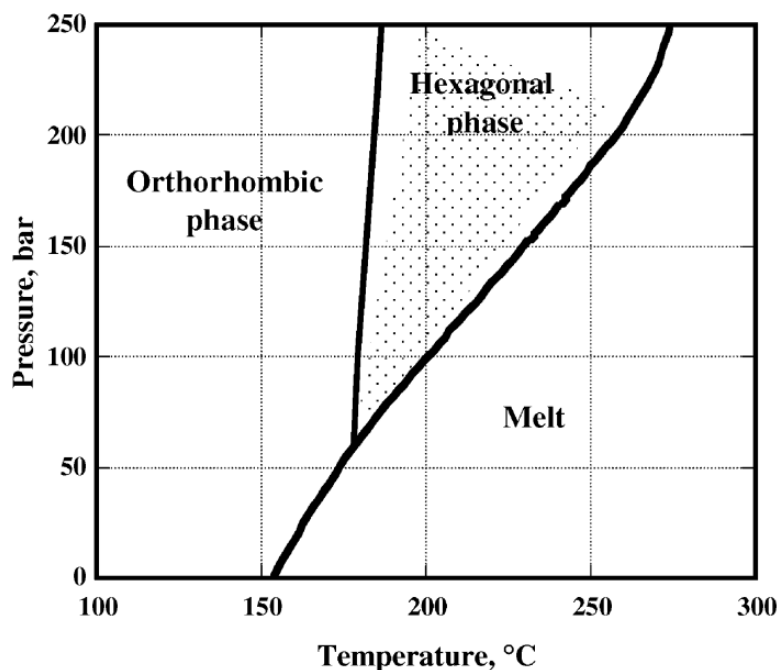


Рисунок 1.13 – Фазовая диаграмма состояния волокон СВМПЭ в зависимости от давления и температуры [83]

Жеребцов и его коллеги также представили подход изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ при повышенном давлении термического прессования [31,49,84]. Форма волокон на СЭМ-изображениях поперечного среза сильно отличается от исходной, круглой формы волокон СВМПЭ (рис. 1.14). Волокна в составе СКМ стремятся принять гексагональную форму, образуя тем самым наиболее плотную компоновку элементов в объеме. Данная группа представила также подход к совмещению СКМ на основе волокон СВМПЭ с изотропным СВМПЭ путем создания гибридного слоистого КМ. Исследование показало, что прочность КМ на сдвиг увеличивается с более высокими температурами горячего прессования. Однако это увеличение сопровождалось уменьшением объема сохраненных волокон, что указывает на необходимость поиска компромиссной температуры изготовления. Также сообщалось о том, что повышение давления термического прессования (с 25 МПа до 50 МПа) приводит к смещению температуры давления, что было показано по доле сохраненных волокон СВМПЭ в составе СКМ.

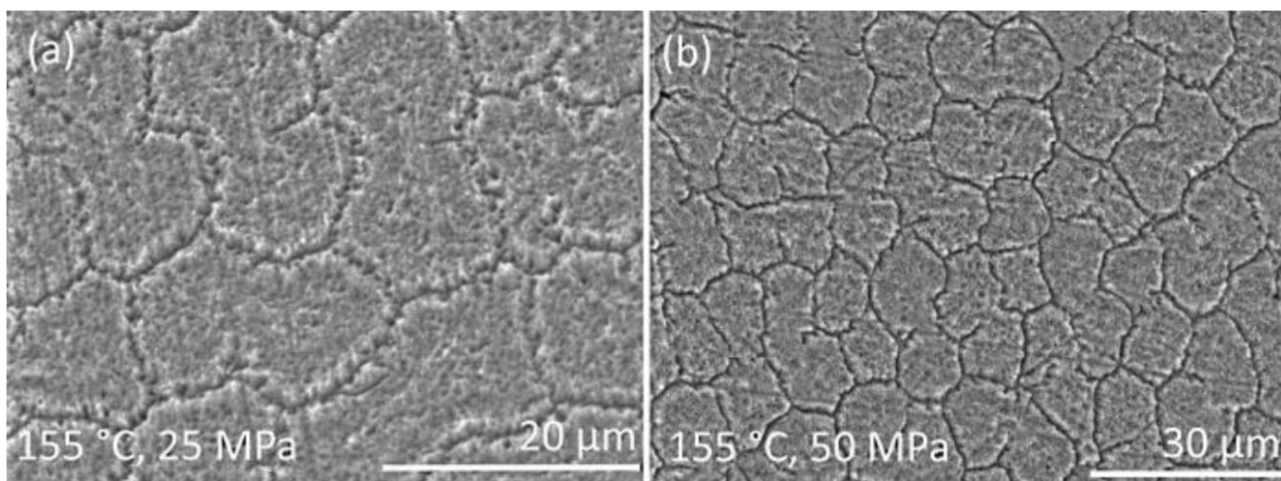


Рисунок 1.14 – СЭМ-изображения поперечного среза однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, полученных при повышенном давлении [84]

Комбинированный подход приложения давления термического прессования для создания СКМ на основе волокон СВМПЭ был предложен Рейном и его коллегами [34] (рис. 1.15). Поскольку, как описано ранее, температура плавления термопластичного полимерного волокна может быть повышена за счет физических ограничений, было показано, что можно нагревать коммерческие волокна СВМПЭ выше их температуры плавления без изменения структуры. Прикладывая давление к однонаправленным намоткам СВМПЭ, а затем повышая температуру немного выше температуры плавления, можно было предотвратить плавление волокон. При сохранении этой температуры постоянной давление выдержки временно снижалось, что позволяло начать поверхностное плавление волокон. После короткого, но четко определенного периода времени исходное давление восстанавливалось и поддерживалось для предотвращения дальнейшего плавления волокон, в то время как пресс-форма с СКМ охлаждалась. Таким образом, были получены СКМ конструкцией, с похожей на те, которые были созданы с помощью процесса горячего прессования, описанного Вардом, но с помощью совершенно другой философии обработки.

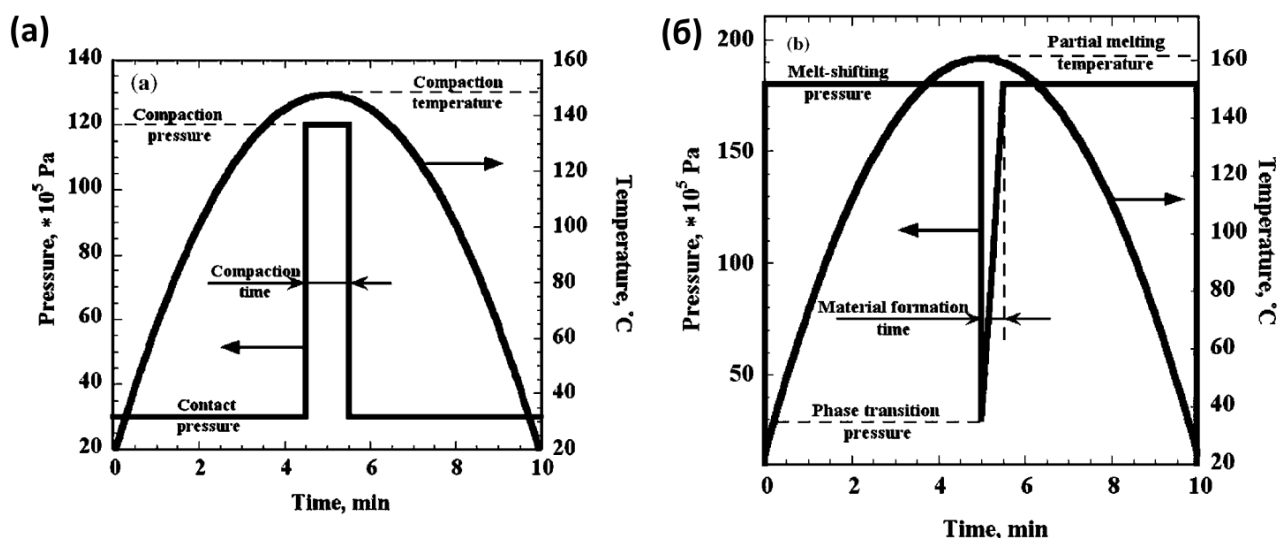


Рисунок 1.15 – Подходы приложения давления при термическом прессовании во время изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ, предложенные (а) Вардом и (б) Рейном [34]

1.5.5 Многокомпонентные СКМ на основе СВМПЭ

Существует множество приложений, требующих смешивания полимеров [85]. В основном другие марки ПЭ в сочетании с ориентированными волокнами или лентами СВМПЭ применяются для того, чтобы расширить окно осуществимости процесса, так как ПЭВД и ПЭНД имеют более низкие температуры плавления, что позволяет не изменять исходную структуру высокопрочных волокон или лент. Однако стоит учесть, что данный вид СКМ имеет ограничения после переработки в областях, где требуется чистый полимер.

Некоторые из наиболее распространенных марок полиэтилена включают полиэтилен высокого давления (ПЭВД), линейный полиэтилен высокого давления (ЛПЭВД), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (СВМПЭ) (рис. 1.16). СВМПЭ химически наиболее близок по структуре к чистому ПЭ. Он состоит в основном из неразветвленных молекул с очень небольшим количеством дефектов, нарушающих его линейность [86]. ПЭНД содержит большое количество разветвлений, которые препятствуют процессу кристаллизации, что приводит к относительно низкой плотности. Ответвления в основном состоят из этильной и бутильной групп вместе с некоторыми длинноцепочечными ответвлениями. Смолы ЛПЭВД состоят из молекул с линейными цепями ПЭ. К этим остовам через случайные промежутки времени присоединены короткие алкильные группы. Эти материалы обычно получают сополимеризацией этилена с 1-алкенами. Другие варианты включают полиэтилен средней плотности, полиэтилен сверхнизкой молекулярной массы (СНМПЭ), сшитый полиэтилен высокой плотности, сшитый

полиэтилен и хлорированный полиэтилен. Исследователи использовали различные комбинации марок ПЭ для производства СКМ для изучения структуры и свойств, а также различные способы изготовления двухкомпонентных СКМ. В данном обзоре будут приведены не все статьи, где были изучены двухкомпонентные СКМ, но будут представлены все наиболее распространенные подходы, применяющиеся при изготовлении СКМ, а также будет показано влияние примененных способов изготовления на свойства и структуру СКМ.

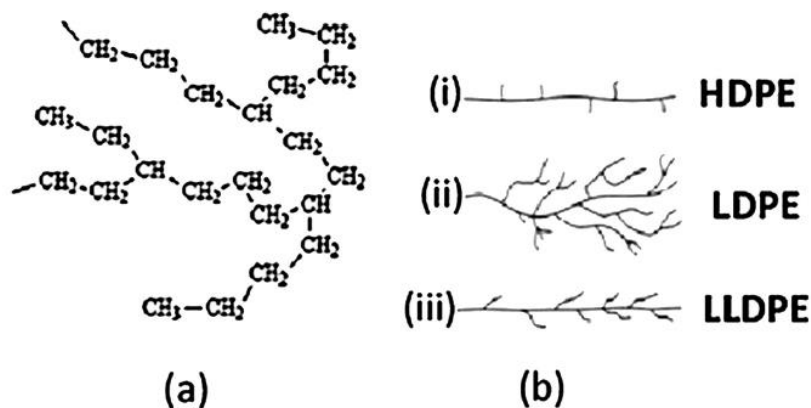


Рисунок 1.16 – (а) Молекулярная структура ПЭ и (б) надмолекулярная структура некоторых видов ПЭ [22]

Хайн и соавторы [8] подробно описали приготовление СКМ на основе ПЭ путем объединения процессов термического прессования и укладки пленки, что является наиболее распространенным подходом к объединению различных марок ПЭ. В данной статье были изготовлены как однокомпонентные СКМ на основе волокон СВМПЭ, так и двухкомпонентные СКМ, состоящие из волокон СВМПЭ и пленок ПЭ. Температуры изготовления были тщательно выбраны таким образом, чтобы в некоторых случаях расплавлялась только проложенная пленка, а в других – как пленка, так и поверхности волокон, что позволяет сравнивать традиционный процесс укладки пленки, традиционную технику термического прессования и их комбинацию. Сообщалось, что наибольшая прочность между слоями достигалась при температурах плавления пленки и частичного плавления волокон СВМПЭ. Как и в случае однокомпонентных СКМ, данная группа авторов использовала низкое давление для изготовления двухкомпонентных СКМ, что приводило к такой же структуре СКМ: волокна СВМПЭ относительно круглой формы консолидированы матричным СВМПЭ, претерпевшим плавление на поверхности волокон.

Денг и Шалаби [27] обнаружили, что модуль упругости при растяжении, прочность и сопротивление ползучести значительно увеличиваются при использовании волокон СВМПЭ

в сочетании с пленкой СВМПЭ. Было замечено, что прочность на растяжение полученных СКМ увеличивалась с ростом содержания волокон в соответствии с законом смесей. Было также отмечено, что поперечная прочность оставалась неизменной при содержании волокна менее 7 %, в то время как ударная вязкость СКМ с двойным надрезом была выше, чем у простого СВМПЭ. Не было никаких изменений в свойствах износостойкости между изучаемыми СКМ и простым СВМПЭ. Поперечное сечение и поверхности разрушения СКМ при растяжении были исследованы с помощью СЭМ, и общие результаты показали, что СКМ на основе СВМПЭ обладают хорошим потенциалом в биомедицинских приложениях, несущих нагрузку.

Еще одна комбинация в ПЭ была опробована Жуангом и соавторами [87]. Они исследовали механизмы повреждения двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ и листов ПЭНД при растягивающей нагрузке (рис. 1.17). СКМ также был изготовлен с помощью совмещения термического прессования и укладки пленки. В данной работе был описан метод акустической эмиссии (АЭ) для анализа разрушения и СЭМ для изучения поверхности изломов. Затем они установили корреляции между наблюдаемыми механизмами роста повреждений и результатами АЭ с точки зрения амплитуды событий. Исследователи отметили, что эти корреляции можно использовать для мониторинга процесса роста повреждений в композиционных ламинатах на основе СВМПЭ/ПЭНД, проявляющих множественные виды разрушения. Результаты этого исследования показали, что метод АЭ является жизнеспособным и эффективным инструментом для выявления механизмов повреждения. В науке о разрушении КМ процесс роста повреждений представляет собой совокупность основных механизмов повреждения, таких как нарушение связи между волокном и матрицей, растрескивание матрицы, разрыв волокна и расслоение. Результаты показали, что нарушение связи между волокном и матрицей на границе раздела, пластическая деформация и растрескивание матрицы, выдергивание волокна, разрыв волокна и межслойное расслоение были связаны с явлениями АЭ с определенным диапазоном амплитуды. Эти корреляции можно использовать для мониторинга процесса роста повреждений в композиционных ламинатах из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена высокой плотности, проявляющих множественные виды повреждений.

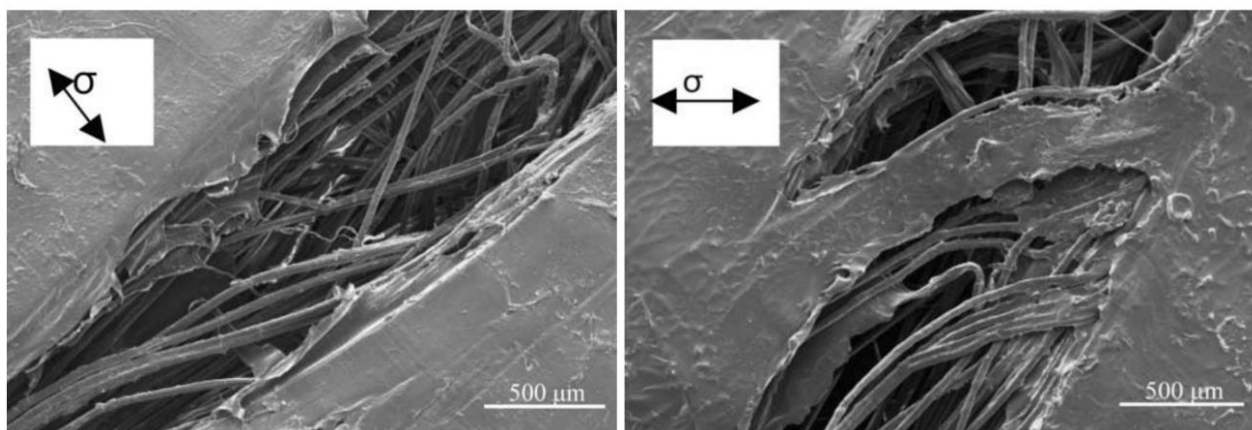


Рисунок 1.17 – СЭМ-изображения разрушенных двухкомпонентных СКМ на основе ПЭ [87]

Амер и Ганапатаираджу [6] исследовали влияние параметров обработки (скорость охлаждения, давление, температура и продолжительность) на модуль упругости двухкомпонентных СКМ, изготовленных из волокон СВМПЭ и пленок ПЭНД. Их результаты не только выявили оптимальные зависящие от матрицы температуры обработки, давления и продолжительности, но также то, что для матрицы ПЭНД чем медленнее скорость охлаждения СКМ, тем выше его модуль. Авторы пришли к выводу, что СКМ на основе ПЭ являются перспективными материалами – кандидатами для ряда применений в области износостойкости и биоимплантологии.

Принципиально другим подходом совмещения матричного полимера и волокон СВМПЭ является использование растворной технологии. Комбинация СВМПЭ и матрицы из ПЭВД использовалась в работе [13]. Предложенный способ включал стадию пропитки волокон СВМПЭ в насыщенном матричном растворе ПЭВД, где волокна выдерживались в растворе. На микрофотографиях СЭМ наблюдался рост матричного слоя на поверхности волокон в таком растворе. Дальнейшие этапы обработки включают подготовку препрегов и термическое прессование для формирования СКМ. В этом исследовании однонаправленные двухкомпонентные СКМ были изготовлены при трех различных температурах. Механические испытания показали высокий модуль и прочность на растяжение (рис. 1.18а). Прочность на сжатие сравнительно низкая из-за низкой прочности на сжатие полиэтиленового волокна (рис. 1.18б).

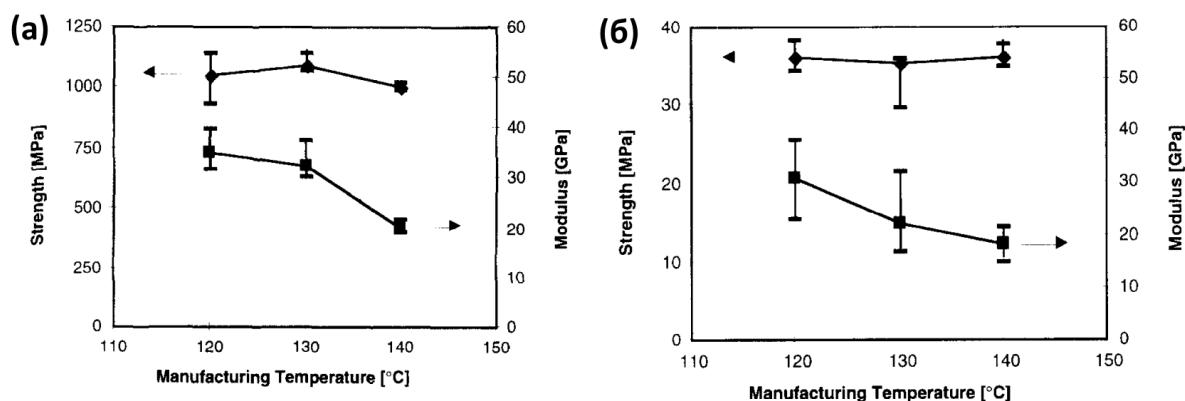


Рисунок 1.18 – Механические характеристики двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ и ПЭВД при (а) растяжении и (б) сжатии [13]

Примерно такой же подход продемонстрировали Кохен и его соавторы в своей работе [35]. Однако в качестве матричного полимера для изготовления двухкомпонентного СКМ был использован СВМПЭ. Как и в предыдущей работе, волокна СВМПЭ выдерживались в растворе полимера, что позволяло нарастить матричный полимер на поверхности волокна. Авторы схематически привели физические процессы, которые происходят при пребывании волокна в растворе полимера (рис. 1.19). Они предполагают, что поверхностные макромолекулы, входящие в состав волокна СВМПЭ, набухают из-за находящегося вокруг растворителя и переплетаются с макромолекулами полимера, находящегося в растворе. После удаления волокон из раствора макромолекулы матричного полимера кристаллизуются эпитаксиально, вызывая рост транскристаллического слоя. Применение подобного подхода пропитки армирующих волокон с помощью раствора полимера позволило авторам изготовить двухкомпонентный СКМ на основе волокон СВМПЭ, обладающий наивысшим пределом прочности среди всех СКМ, который составляет 1500 МПа.

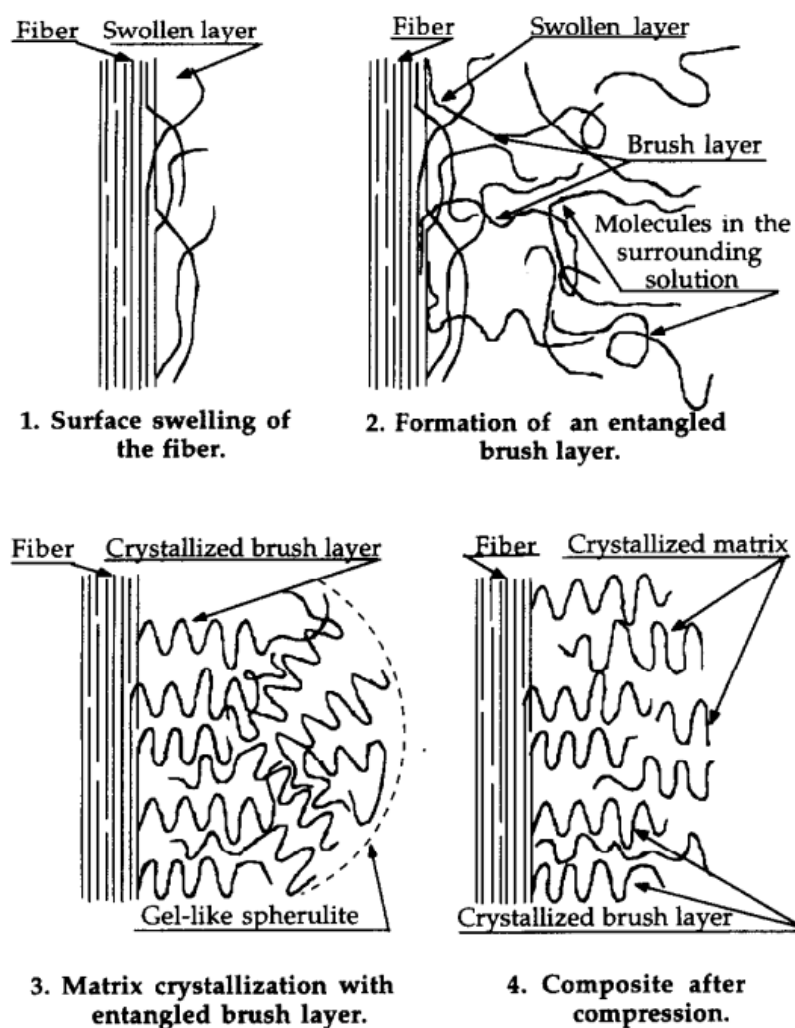


Рисунок 1.19 – Схематическое представление физических процессов при формировании двухкомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ по растворной технологии [35]

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

- СКМ на основе волокон СВМПЭ являются перспективными материалами с точки зрения экологии и с точки зрения демонстрации механических и функциональных свойств. Однако их применение ограничено в первую очередь из-за неприменимости широко известных методов изготовления КМ и из-за плохой изученности механизмов формования.
- Все способы изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ возможны только с использованием термического прессования или похожего на данный метод способа.
- Формирование СКМ на основе волокон СВМПЭ с образованием транскристаллического слоя может снижать механические свойства. Для

достижения максимальных свойств СКМ на основе СВМПЭ необходимо избегать образование транскристаллического слоя.

- Окна осуществимости процесса для термической обработки однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ можно значительно расширить за счет применения высокого давления изготовления, что приводит к значительному смещению температуры плавления из-за существования аллотропического перехода. Однако механизмы формирования СКМ под высоким давлением мало изучены. Не существует теоретических моделей оценки соотношения фаз однокомпонентных СКМ, изготовленных при высоком давлении.
- Несмотря на перспективность и существование немалого количества публикаций о СКМ на основе волокон СВМПЭ, в литературе крайне скудно представлены другие свойства СКМ, кроме предела прочности и модуля упругости при растяжении или при изгибе.
- В литературе не представлены способы удешевления изготовления СКМ на основе СВМПЭ и изделий на их основе.
- Способы изготовления двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ позволяют сохранять исходную структуру волокон, что потенциально может способствовать достижению больших механических свойств по сравнению с однокомпонентными СКМ. Наибольшие свойства двухкомпонентных СКМ достигаются при использовании растворной технологии. Однако в литературе плохо освещены непрерывные способы совмещения матричного полимера и волокон СВМПЭ, а также механизмы взаимодействия компонентов данного типа СКМ.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Используемые материалы

В данной работе для изготовления СКМ использовались и исследовались волокна марки SK75 от компании *Dyneema* (Голландия), полученные методом гель-формования (рис. 2.1а). Видно, что поверхность исходных волокон является гладкой и равномерной. Линейная плотность данных волокон составляет 440 дтекс, модуль упругости на растяжение – 129 ГПа, а прочность достигает 3.6 ГПа. Средний размер составляет 17 мкм. Разрушение филаментов происходит при удлинении 3.5 % [88].

В данной работе также использовался порошок СВМПЭ, марка GUR 4120, производства компании *Ticona* (Германия). Средний размер порошка составлял 120 мкм (рис. 2.1б).

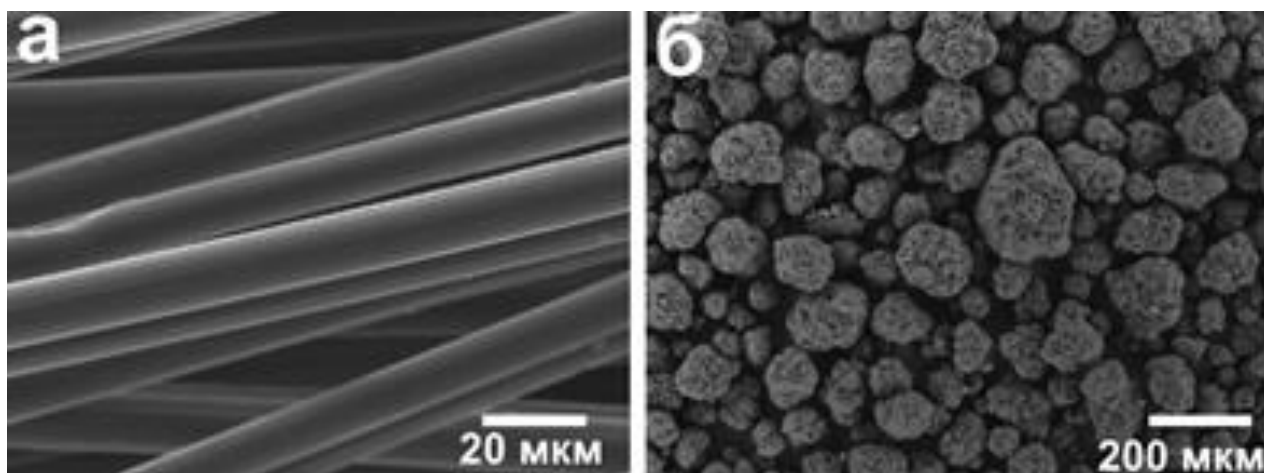


Рисунок 2.1 – Микрофотографии СВМПЭ волокон (а) и порошка СВМПЭ (б)

В качестве пропитывающего полимера использовался ПЭВД марки 10803–020 производства ПАО «Уфаоргсинтез» по ГОСТ 16337–77 [89].

В качестве растворителя для ПЭВД применялся ортоксилол производства АО «НХК “Арикон”».

Для травления использовались:

- серная кислота (х. ч.) производства ООО «Сигма Тек», ГОСТ 4204–77 [90];
- ортофосфорная кислота (х. ч.) производства ООО «Сигма Тек», ГОСТ 6552–80 [91];
- перманганат калия производства АО «ПФК Обновление», ГОСТ 20490–75 [92].

2.2 Методы изготовления СКМ

2.2.1 Изготовление однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

В данной работе изготовление однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ происходило в несколько этапов. Вначале исходные волокна наматывались между двумя параллельными направляющими для придания однонаправленного состояния волокон (рис. 2.2). Затем намотка волокна снималась с направляющих и помещалась в пресс-форму без изменения состояния. Размеры пресс-формы равнялись 80×10.5 мм, а толщина образца варьировалась количеством помещаемой в пресс-форму волокон. Далее происходило термическое прессование: подавалось давление (25 МПа или 50 МПа) и в течение 50 минут проводился нагрев до определенных температур (от 145°C до 180°C). Для реализации селективного плавления поверхности волокон температура нагрева была заведомо выше температуры плавления волокна СВМПЭ. После нагрева до определенной температуры производилась выдержка при этой же температуре в течение 10 минут. Далее для предотвращения образования транскристаллического слоя, который может вызывать ухудшение механических свойств [36], охлаждение производилось в течение 90 минут до 40°C . После охлаждения образцы выпрессовывались из пресс-формы.

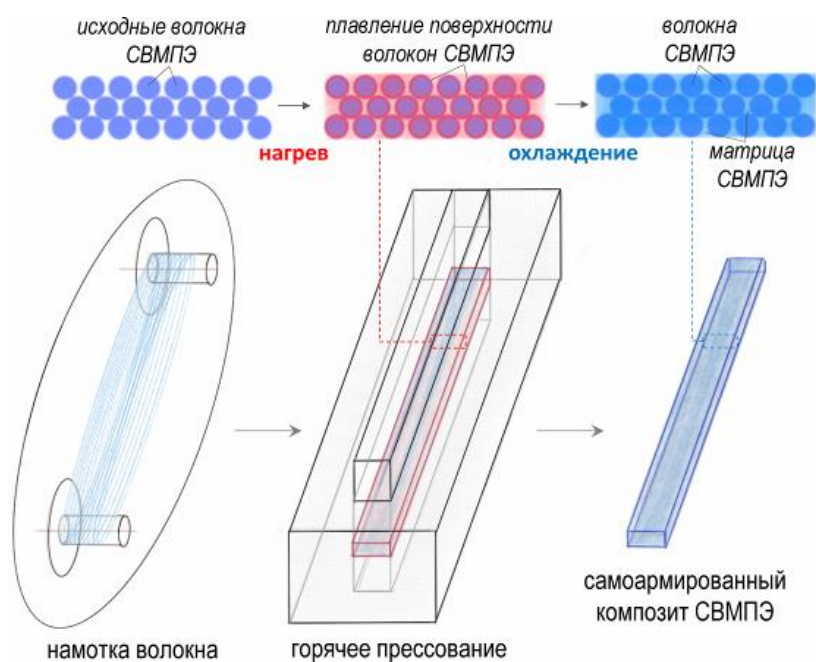


Рисунок 2.2 – Схема получения СКМ

2.2.2 Изготовление филаментов СВМПЭ+ПЭВД для формирования двухкомпонентных СКМ

Для внесения дополнительного ПЭВД на поверхность волокна СВМПЭ была изготовлена полуавтоматическая установка (рис. 2.3).

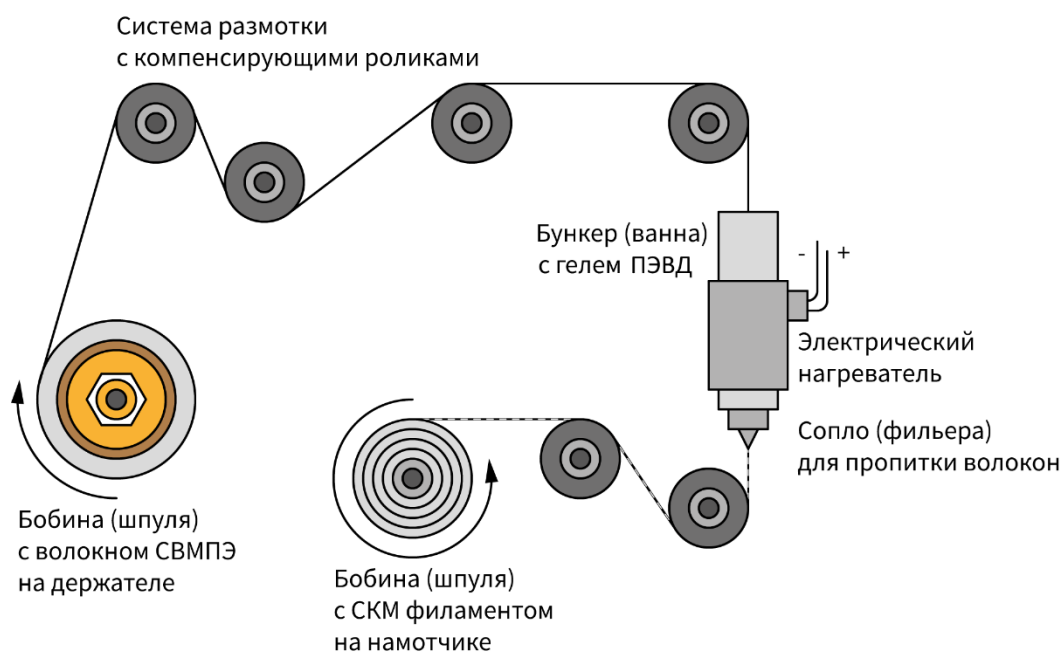


Рисунок 2.3 – Схема установки для пропитки волокна СВМПЭ

Бобина с волокном СВМПЭ была зафиксирована на держателе с подшипником для равномерного и самостоятельного раскручивания. На внешнюю часть подшипника, на которой крепился держатель для бобины, также была надета резина кольцевого типа с фиксацией на корпусе и без фиксации на самом подшипнике. Таким образом, при вращении держателя бобины и, следовательно, подшипника резина создавала перманентное и постоянное трение на подшипнике для предотвращения бесконтрольного раскручивания волокна и для создания небольшого натяжения на волокне.

Далее волокно было направлено на систему размотки с компенсирующими роликами, представляющими из себя подшипники с U-образным профилем для предотвращения схода волокна с линии подшипников. После системы размотки волокно направлялось в бункер с гелем для пропитки. Бункер является алюминиевым цилиндром с завинчивающимся дном для удобства заправки волокна и чистки.

В самом дне также есть отверстие с резьбой для ввинчивания титановой фильеры. Диаметр титановой фильеры был равен 0.4 мм. Данный диаметр был выбран как оптимальный, так как при использовании 0.2–0.3 мм волокно не проходило в отверстие, а при 0.5 мм через

отверстие вместе с волокном выходило слишком много геля, который быстро высыхал и отходил от поверхности филамента кусками.

В качестве нагревателя был использован кольцевой нагреватель, нагрев которого контролировался с помощью модуля Arduino диммер, который был подключен к аппаратной платформе Arduino. В качестве контроля температуры к Arduino также была подключена термопара К-типа с модулем MAX6675. Таким образом, был реализован пропорционально-интегрально-дифференцирующий (ПИД) регулятор на базе Arduino, где кольцевой нагреватель контролировался с помощью диммера, который изменял мощность нагревателя в зависимости от температуры, зафиксированной термопарой. Вывод температуры и ее фиксация были реализованы на экран персонального компьютера. Коэффициенты для ПИД-регулятора подбирались вручную. Колебание температуры составляло около 1 °С.

Гель пропитки являлся смесью ортоксиллола и ПЭВД в различных пропорциях: 17 %_{масс.} ПЭВД, 20 %_{масс.} ПЭВД, 25 %_{масс.} ПЭВД, 33 %_{масс.} ПЭВД, 50 %_{масс.} ПЭВД. Остальную часть составлял ортоксиллол. Для достижения состояния геля смесь помещалась в закрытую емкость и выдерживалась 10 минут при температуре 130 °С в сушильном шкафу BINDER FD 115 с периодическим помешиванием 1 раз в 3–4 минуты стеклянной палочкой.

Перед тем как поместить гель в бункер для пропитки, сам бункер нагревался до 100 °С для предотвращения застывания геля. Далее после того, как бункер был заполнен гелем, температура нагрева увеличивалась в программе ПИД-регулятора со 100 °С до 130 °С.

Само волокно после того, как проходило бункер, поступало на ролики, которые направляли уже пропитанный ПЭВД филамент СВМПЭ на бобину, подключенную к валу мотора. После достижения 130 °С в бункере с гелем и уже протянутым волокном включался мотор для намотки волокна. Таким образом, мотор вращал бобину, которая наматывала пропитанный филамент на свою ось, тем самым протягивая волокно через бункер с гелем и разматывая бобину с исходным волокном СВМПЭ.

Далее, после заполнения бобины волокном, бобина подвергалась сушке на протяжении 2 часов при температуре 80 °С для удаления излишек ортоксиллола.

2.2.3 Изготовление однонаправленных двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ и ПЭВД

После всех этапов подготовки двухкомпонентного филамента формировался двухкомпонентный СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ по той же технологии, что и однокомпонентный СКМ: намотка филаментов на специальную форму для формирования единого направления филаментов, затем подготовленная намотка помещалась в ту же пресс-

форму, что и однокомпонентные СКМ. Различие заключалось только в параметрах термического прессования. Время нагрева составляло 40 минут, температура изготовления для всех двухкомпонентных СКМ была равна 135 °С. Время выдержки при максимальной температуре составляло 10 минут. На протяжении нагрева, выдержки и охлаждения давление не снималось. Условия охлаждения и извлечения образцов из пресс-формы аналогичные однокомпонентным СКМ.

2.2.4 Изготовление образцов для испытания на сдвиг

Для испытания образцов СКМ и гибридных КМ изготавливались образцы со специальной геометрией. Как и в случае со стандартным СКМ, волокна наматывались между двумя направляющими, но в данном случае расстояние между направляющими составляло примерно 50 мм (рис. 2.4а). После этого волокна снимались с направляющих и помещались в пресс-форму в несколько слоев с пластинами изотропного СВМПЭ или с другой намоткой волокон, чтобы между двумя наиболее длинными пластинами оставалось пересечение (рис. 2.4б). Пластины из политетрафторэтилена (ПТФЭ) помещались на каждом уровне для равномерного распределения давления и для того, чтобы задать конечную геометрию образцу, так как ПТФЭ не плавится при применяемых температурах, а также никак не взаимодействует с СВМПЭ. После термического прессования пластины ПТФЭ вынимаются из образца. Таким образом, формируется зигзагообразная геометрия образца, которая позволяет проводить испытание на межслоевой сдвиг внахлест (рис. 2.4в). Размер контакта между пластинами (изотропный СВМПЭ и СКМ или СКМ и СКМ) был примерно равен 10×10 мм².

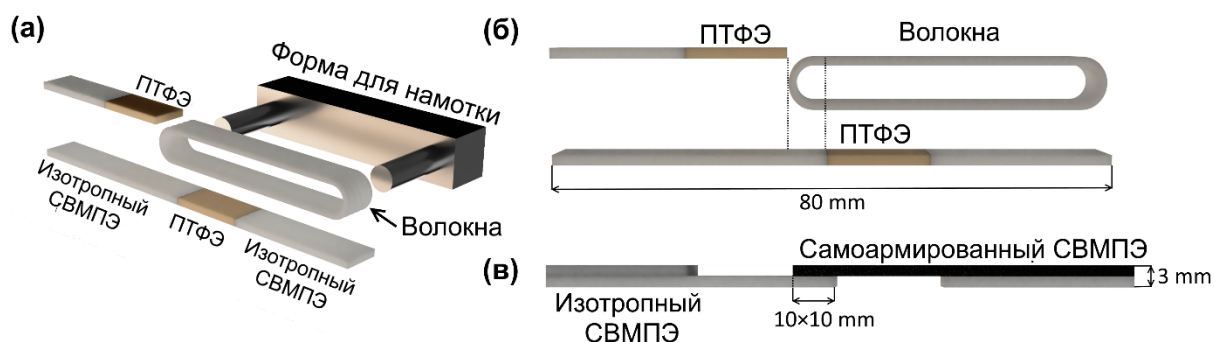


Рисунок 2.4 – Схема получения гибридных композиционных материалов на основе СВМПЭ для испытаний прочности при сдвиге соединения внахлест

2.3 Испытания и анализ

2.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет определить тепловой поток при фазовых переходах первого и второго родов. В полимерных материалах ДСК позволяет определить степень кристалличности, что в случае волокна СВМПЭ косвенно позволяет определить переход из ориентированной фазы в изотропную, так как данные фазы имеют различную степень кристалличности при стандартных условиях получения.

В данной работе ДСК использовался для определения влияния термического прессования на переплав волокна. Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре A NETZSCH DSC 204 F1 г. Измерения проводились в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10 К/мин согласно стандарту ASTM D3417-83 [93]. Для определения степени кристалличности (D_c) необходимо рассчитать площадь под пиком плавления, которая будет являться энтальпией плавления образца ΔH . Затем полученную энтальпию плавления образца необходимо соотнести к энтальпии плавления образца со 100%-ной степенью кристалличности, которая рассчитывается для СВМПЭ теоретически и составляет $\Delta H^{100} = 293$ Дж/г [94].

$$D_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^{100}} \quad (2.1)$$

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Для изучения структуры СКМ на основе волокон СВМПЭ использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). В данной работе задействованы 2 микроскопа:

- 1) Carl Zeiss Crossbeam 550;
- 2) Tescan Vega 3.

Для бóльшего контраста топологии поверхности образца в обоих случаях использовался режим сбора вторичных электронов. В случае использования микроскопа Tescan Vega 3 на поверхность образцов напылялся углерод для создания проводящего слоя. Ускоряющее напряжение составляло 25 кВ. В случае использования микроскопа Carl Zeiss было применено ускоряющее напряжение, равное 1 кВ, что позволяло не использовать напыление.

Подготовка поверхности образцов СКМ проходила в несколько этапов. Резка образцов СКМ производилась алмазным диском с охлаждением во избежание спекания волокон при пробоподготовке. При этом направление волокон в СКМ было перпендикулярно поверхности среза. Далее для формирования плоской поверхности образцы шлифовались: сначала с использованием шлифовальной бумаги (зернистостью Р400 – Р1500), а затем с использованием войлока и полировочной пасты (фракция частиц – 60 нм). После шлифовки для проявления структуры подготовленных образцов использовалось химическое травление. Смесь для травления состояла из 2 объемных частей серной кислоты, 1 объемной части ортофосфорной кислоты и 2 %_{масс.} перманганата калия [12]. Перед началом травления смесь в течение 1 часа помещалась на орбитальный шейкер для растворения кристаллов перманганата калия. Затем образцы помещались в подготовленную смесь на 4 часа с включенным орбитальным шейкером при комнатной температуре. Считается, что такая методика травления преимущественно удаляет с поверхности аморфный СВМПЭ с существенно меньшим влиянием на кристаллические области СВМПЭ [15]. Это позволяет сформировать топологический контраст между матричной фазой из изотропного СВМПЭ и непереплавленными частями волокон СВМПЭ, которые обладают значительно большей кристаллическостью.

Для оценки механизма разрушения СКМ были подготовлены поверхности образцов после продольного межслойного расслоения. Раскрытие наведенной трещины (расщепление) производилось вручную. Дополнительная обработка (шлифование, полировка и травление) поверхности образцов не производилась.

2.3.3 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия является методом анализа, основанным на фиксации и определении неупругого, нерэлеевского рассеяния, генерируемого при облучении вещества светом. Рамановский спектр фиксируется от вибрационных мод химических связей. Анализируя информацию отдельно для каждой длины волны, т. е. от каждой вибрационной моды, можно определить молекулярную и кристаллические структуры полимеров.

Как правило, для возбуждающего излучения используют поляризованный свет, что позволяет производить анализ не только изотропных материалов, но и материалов с анизотропной структурой. Однако методы исследования изотропных и анизотропных материалов различаются. Поляризация света в одном направлении при исследовании изотропных материалов позволяет получить характерный для всего материала результат от

анализируемого объема, так как направление молекул, химических связей, свойств и, следовательно, ответного сигнала нерэлеевского рассеяния одинаково во всех направлениях.

Однако при анализе анизотропного материала ответный сигнал будет зависеть от направления поляризации и ориентации образца, что не позволяет получить адекватную оценку свойства материала. Для анализа рамановского спектра от анизотропных материалов существуют две методики проведения эксперимента.

Первая методика заключается в использовании поляризованного лазера – источника возбуждения и анализе поляризованного ответного сигнала. При этом угол между плоскостью поляризации лазера и плоскостью поляризации ответного сигнала меняется. Как правило, схема состоит из фиксированного лазера и поляризатора на ответном сигнале, который вращается. Также может меняться направление образца относительно плоскостей поляризации. В данном случае мы получаем ответ только от тех вибрационных мод, которые лежат на пересечении только анализируемых плоскостей. Данная методика хорошо применима для анализа анизотропии молекул и структур образцов. Однако данный метод не подходит для анализа общей кристалличности образца.

Данную проблему решает вторая методика, которая была применена в данной работе. Если поляризация возбуждающего сигнала не позволяет получить общий усредненный ответ от образца, то в таком случае можно прибегнуть к деполяризации возбуждающего сигнала, который можно реализовать специальной линзой-скрамблёром в схеме прибора, стоящей в начале пути пучка (рис. 2.5). Использование данной линзы деполяризует исходный возбуждающий пучок, что позволяет получить усредненный рамановский спектр от анизотропного образца при любом его положении.

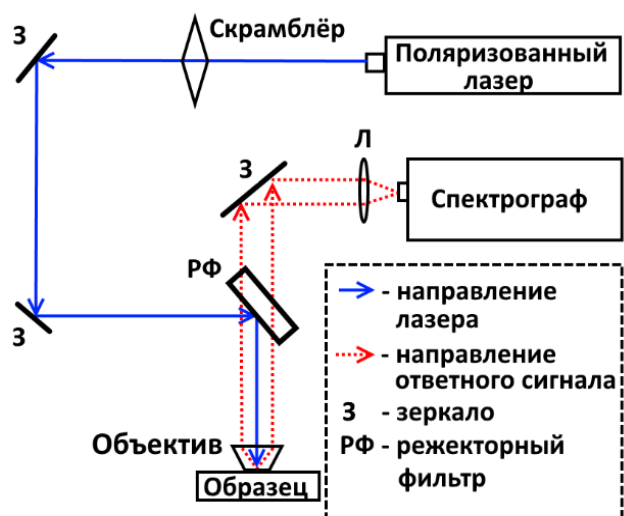


Рисунок 2.5 – Схема съемки рамановского микроскопа

Для получения рамановского спектра использовался лазер мощностью 10 мВ, диаметр светового пучка составлял около 1 мм. Для анализа спектра использовалась съемка с частотой 3 Гц и с усреднением 200 полученных спектров. Учитывая размер пучка (1 мм) и размер филаментов СВМПЭ (около 20 мкм), можно считать, что полученный сигнал от анализируемого объема соответствует усредненному рамановскому рассеянию от матрицы и армирующих элементов образца. Отсюда следует, что из полученных спектров можно рассчитать степень кристалличности всего образца.

Кристалличность D_c СВМПЭ или изделий на его основе можно рассчитать по следующей формуле:

$$D_c = \frac{A_{1296}}{A_{1440} + A_{1460}}, \quad (2.2)$$

где A_{1296} , A_{1440} и A_{1460} – площади пиков с вершиной в точке 1296 см^{-1} , 1440 см^{-1} и 1460 см^{-1} соответственно [95].

Для обработки рамановского спектра образцов СКМ на основе СВМПЭ, а также для выделения пиков в спектре и их площадей было использовано бесплатное программное обеспечение Fityk [96].

2.3.4 Широкоугольная рентгеновская дифракция

Хорошо известно, что свойства полимерных материалов зависят не только от молекулярного строения, но и во многом от надмолекулярной структуры, в том числе и от ориентации кристаллитов. Это также относится и к СВМПЭ, разница механических показателей в различных состояниях может отличаться на 2 и более порядков величины. Исходя из этого, было принято решение провести исследование СКМ на основе СВМПЭ методом широкоугольной дифракции, который позволяет получить 2D-дифрактограммы, по которым можно определить ориентацию кристаллитов в материале.

В качестве установки использовалось самодельное оборудование, в котором источник характеристического спектра находился на расстоянии 30 см от образца. Далее на этой же линии на расстоянии 75 см от образца находилась люминесцентная пластина, служившая приёмником рентгеновских квантов, отраженных от кристаллографических плоскостей образца. В качестве излучателя использовалось характеристическое $K\alpha$ -излучение меди с длиной волны $\lambda = 0.1542 \text{ \AA}$. Сила тока равнялась 30 мА, а напряжение составляло 30 кВ. Размер пучка был равен примерно 200 мкм, в то время как размер волокон составляет примерно 20 мкм, а толщина была равна 2 мм, что позволяет сделать предположение о получении

сигнала в среднем от материала, а не от отдельного компонента СКМ. После 24 часов накопления рентгеновских квантов люминесцентная пластина помещалась в считывающий сканер FUJIFILM BAS 5000, в котором происходило считывание накопленных пластиной квантов. Сформированное черно-белое изображение являлось 2-мерной дифрактограммой, где интенсивность белого цвета пропорциональна накопленным отраженным рентгеновским квантам.

Для описания взаимодействия рентгеновских квантов характеристического излучения можно воспользоваться уравнением Вульфа – Брэггов:

$$2d_{(hkl)} \times \sin \theta = n \times \lambda, \quad (2.3)$$

где $d_{(hkl)}$ – межплоскостное расстояние для кристаллографической плоскости с индексами (hkl);

θ – брэгговский угол отражения;

n – порядок дифракционного максимума;

λ – длина волны.

Зная длину волны и брэгговские углы отражения, которые легко посчитать исходя из геометрии установки и геометрии полученных рефлексов, можно рассчитать межплоскостное расстояние для кристаллографической плоскости с индексами (hkl), что позволяет определить сингонию кристаллической решетки исследуемого образца.

Помимо определения сингонии решетки, 2-мерная дифрактограмма широкоугольной дифракции позволяет рассчитать Герман-фактор, который описывает степень ориентации исследуемых объектов относительно выбранной оси. В данном случае исследуемыми объектами выступают кристаллиты (точнее – кристаллографические плоскости), а осью является ось волокна. Таким образом, Герман-фактор позволяет определить преимущественную ориентацию кристаллитов в образце по радиальному распределению интенсивности рефлексов, а также определить степень ориентации этих кристаллитов.

Герман-фактор f можно определить как:

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} \rangle - 1}{2}, \quad (2.4)$$

где $\langle \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} \rangle$ – среднеквадратичная величина косинуса угла между плоскостью с индексом (hkl) и направлением волокна z .

При этом $\langle \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} \rangle$ можно вычислить по формуле:

$$\langle \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\alpha, \theta) \times \sin \alpha_{(hkl,z)} \times \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\alpha, \theta) \times \sin \alpha_{(hkl,z)} d\alpha}, \quad (2.5)$$

где $I(\alpha, \theta)$ – это интенсивность в зависимости от радиального угла α и брэгговского угла θ [81].

2.3.5 Динамический механический анализ

Теплофизические свойства полученных СКМ идентифицировали методом динамического механического анализа (ДМА). Эксперимент проводился с использованием TA Instruments Q800 производства TA Instruments Inc. Эксперимент проводился в диапазоне температур от 20 °С до 160 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин; применялась деформация 0.1 % с частотой 1 Гц.

2.3.6 Испытания на изгиб

В качестве одного из основных испытаний СКМ для определения механических свойств были выбраны испытания на трехточечный изгиб. Испытания проводились согласно ГОСТ Р 56810-2015 [97] на универсальной испытательной машине Zwick Z020. Скорость перемещения верхнего пуансона составляла 10 мм/мин. Его диаметр был равен 10 мм, расстояние между опорами было равно 32 мм. Диаметр самой опоры был равен 1 мм. Размер образцов был равен 80×10×2 мм.

Также для оценки механических свойств гибридных материалов были проведены испытания на изгиб для гибридных композиционных материалов, где верхние от 1 до 3 мм толщины образца были изготовлены из СКМ, а нижние от 3 до 1 мм толщины – из изотропного СВМПЭ (рис. 2.6). Длина и ширина образцов были равны 80 и 10.5 мм соответственно, а общая толщина образца составляла 4 мм.

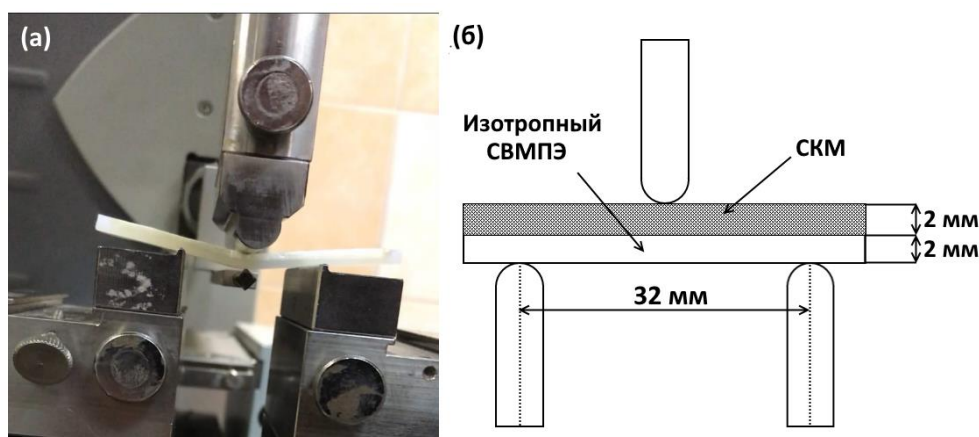


Рисунок 2.6 – Фото (а) и схема (б) испытаний на изгиб гибридных материалов на основе СВМПЭ

2.3.7 Испытания на сдвиг внахлест

Испытания на сдвиг внахлест проводились для оценки прочности спекания компонентов СКМ или гибридных композиционных материалов. В качестве стандарта проведения данного испытания был взят ASTM D5868-01 [98]. Испытания проводились также на универсальной испытательной машине Zwick Z020. Скорость перемещения траверсы равнялась 10 мм/мин.

2.3.8 Испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки

Для оценки взаимодействия компонентов СКМ были проведены испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки. Испытания проводились согласно ISO 14130 [99] на универсальной испытательной машине Zwick Z020. Скорость нагружения составляла 1 мм/с. Радиус нагружающего пуансона составлял 5 мм, радиус опор – 1 мм. Расстояние между опорами равнялось 10 мм.

Большой образец, полученный за 1 раз с помощью термического прессования, длина 80 мм, разрезался с помощью алмазного диска. Таким образом, на каждый режим получения образца приходилось 3–4 образца для испытания на межслоевой сдвиг. Длина образца составляла 20 мм, толщина – 2 мм, ширина – 10 мм.

Межслоевая прочность на сдвиг вычисляется согласно стандарту как по следующей формуле:

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{F}{b \times h}, \quad (2.5)$$

где F – максимальная сила нагружения при разрушении (Н);

b – ширина образца (мм);

h – толщина образца (мм).

2.3.9 Испытания на ударный изгиб по Шарпи

Волокна СВМПЭ хорошо известны своим свойством к сопротивлению удару или порезу. Поэтому было решено провести испытания для определения ударной вязкости по Шарпи. Испытания на ударную вязкость проводились согласно ГОСТ 4647–2015 [100], где согласно описанию «материалы, у которых происходит разрушение с межслоевым сдвигом» был выбран тип образца 2/179–1 без надреза. Расстояние между опорами было равно 60 мм.

Толщина образца равнялась 3 мм, ширина – 10 мм, длина – 75 мм. Запас потенциальной энергии маятника составлял 4 Дж.

2.3.10 Трибологические испытания

СВМПЭ и особенно волокна на его основе хорошо известны своими отличительными свойствами износостойкости и низким коэффициентом трения. Для выявления трибологических свойств СКМ на основе СВМПЭ были проведены трибологические испытания на универсальном трибометре SETR UMT-3 по возвратно-поступательной схеме (рис. 2.7). В качестве контртела выступал металлический цилиндр, ось которого была перпендикулярна оси образца. Скорость движения контртела составляла 1 см/с при различных нагрузках (5 Н, 10 Н и 20 Н). Длина трека составляла 1 см, при этом ось трека была параллельна направлению волокна в образце однонаправленного СКМ. Количество возвратно-поступательных движений контртела было равно 20 000.

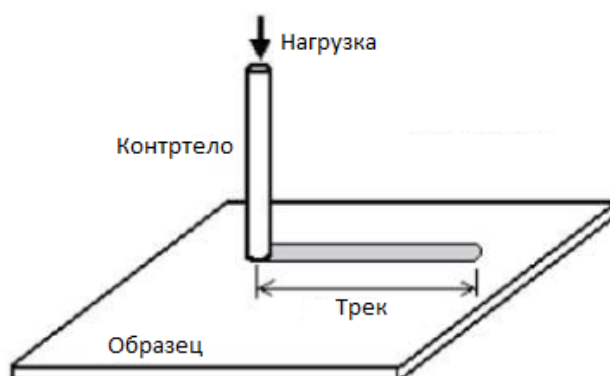


Рисунок 2.7 – Возвратно-поступательная схема проведения трибологических испытаний

2.3.11 Механические испытания на ползучесть

Для сравнения механических свойств при долгом воздействии СКМ и изотропного СВМПЭ были проведены испытания на ползучесть по ГОСТ Р 57714-2017 [101]. Для испытания использовалась универсальная испытательная машина Zwick Z020. Габариты испытанных образцов изотропного СВМПЭ и однонаправленного СКМ были равны 80×10.5×2 мм. Для СКМ направление волокон совпадало с прикладываемыми усилиями. Перманентная нагрузка на образец удерживалась в течение 5 часов. При этом для изотропного

СВМПЭ нагрузка составляла 2.5, 5, 7.5 и 10 МПа, а для однонаправленного СКМ – 5, 10, 50, 100 и 150 МПа.

2.3.12 Механические испытания на растяжение

Механические испытания проводились по стандарту ASTM D882-10 [102] на универсальной испытательной машине Zwick Z020.

Размер образцов составлял 80 мм в длину, 5 мм или 10 мм в ширину, толщина образцов равнялась 200–300 мкм, 1 мм или 2 мм. Скорость растяжения составляла 10 мм/мин.

Для увеличения контакта между образцами и зажимами были использованы различные подходы: накладки с различными способами креплений к образцу (различные клеи, заклепки, растворитель, наждачная бумага). Помимо этого, для увеличения концентрации напряжений на определенном участке на некоторых образцах была реализована геометрическая форма «гантели» либо выполнены надрезы.

Стоит отметить, что единственным успешным способом пробоподготовки, при которой происходило разрушение СКМ, является следующая конфигурация:

- тонкие образцы (200–300 мкм) шириной 5 мм;
- клиновидные надрезы на глубину около 50 % от ширины образца;
- концы образца обработаны наждачной бумагой для лучшей адгезии с клеем;
- листы картона (30×40 мм), которые использовались в качестве накладок;
- образец помещался на длину 30 мм между двух листов картона с равномерно нанесенным слоем цианоакрилатного клея с последующим приложением давления до полного высыхания клея.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН СВМПЭ

Молекулярная масса СВМПЭ более 1×10^6 г/моль придает данному материалу иные эксплуатационные характеристики по сравнению с ПЭНД и ПЭВД. При плавлении кристаллической фазы СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние, характерное для термопластов, а существует в вязкоэластичном состоянии. Это является причиной трудного формования данного материала и не позволяет использовать традиционные способы формования, такие как формование под давлением. Как правило, для переработки СВМПЭ используются термическое прессование, которое не предполагает перемещение расплава, либо специфические методы переработки, где течение расплава полимера происходит в режиме пристенного скольжения [103].

Более того, при повышении температуры выше температуры релаксации ориентированная молекулярная структура волокон СВМПЭ стремится принять изотропное состояние, что приводит к ухудшению механических свойств более чем на 2 порядка [49]. Применение температур изготовления ниже температуры плавления полукристаллического полимера, коим является СВМПЭ, не является эффективным и оправданным из-за того, что кристаллиты в объеме полимера действуют примерно так же, как и межмолекулярные сшивки, и не позволяют макромолекулам переплетаться, тем самым ограничивая консолидацию [104].

Отсюда следует, что наиболее простой и быстрый метод изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ – термическое прессование исходных волокон без добавления иных компонентов. Данный подход позволяет реализовать селективное плавление поверхности волокон, что приводит к формированию матричной фазы, находящейся уже не в ориентированном, а в изотропном состоянии.

3.1 Теплофизические исследования волокна СВМПЭ

Перед изготовлением образцов на основе волокон СВМПЭ необходимо провести исследование поведения волокна при повышенных температурах, определить основные теплофизические характеристики волокна и его поведение при повышенном давлении. Волокна были изучены дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), а также был проведен динамический механический анализ (ДМА).

ДСК-анализ исходных волокон при первом нагреве (1 кривая ДСК на рис. 3.1) показал наличие двух явно выраженных пиков (147.4 °С и 154.9 °С) и одного малозаметного пика (159.2 °С), что связано с наличием нескольких фаз в исходном волокне [57]. При температуре

147.4 °С происходит плавление орторомбической фазы, далее при температуре 154.9 °С происходит фазовая трансформация орторомбической фазы в гексагональную, которая претерпевает плавление при температуре 159.2 °С [56]. Степень кристалличности исходного волокна составляет 98.6 %. При повышении температуры волокна выше температуры плавления происходят релаксационные процессы, которые связаны с переходом от ориентированного состояния с фибриллярной или шиш-кебаб структурой к изотропному состоянию с ламеллярным строением [11]. При этом степень кристалличности переплавленного СВМПЭ при повторном нагреве (2 кривая ДСК на рис. 3.1) уже составляет 54.4 %, явно выражен только один пик при температуре 136.6 °С, который соответствует плавлению ламеллярной структуры.

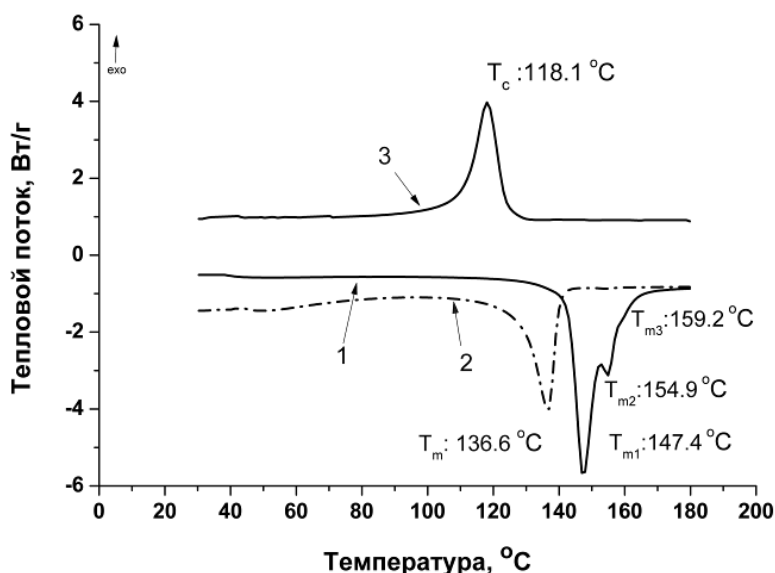


Рисунок 3.1 – ДСК кривых исходных СВМПЭ волокон, 1 – 1-й нагрев, 2 – 2-й нагрев, 3 – охлаждение

Данное релаксационное превращение СВМПЭ из ориентированного состояния к ламеллярной надмолекулярной структуре сопровождается потерей механических характеристик на несколько порядков [49]. Для анализа релаксационных процессов, происходящих в волокне СВМПЭ, был проведен ДМА. Данный анализ показал, что при температуре до 153 °С происходила монотонная усадка волокна. Однако после 153 °С наблюдается резкий рост усадки, которая достигает 315 % при температуре 160 °С (рис. 3.2). При дальнейшем повышении температуры усадка практически не изменяется. Также в рамках ДМА было установлено, что при температурах, близких или превышающих температуру плавления волокон, реактивные напряжения составляют 23 МПа, направленные таким

образом, чтобы изменить размер волокна. Если данные реактивные напряжения не будут скомпенсированы, то произойдет усадка волокон и потеря их ориентированного состояния.

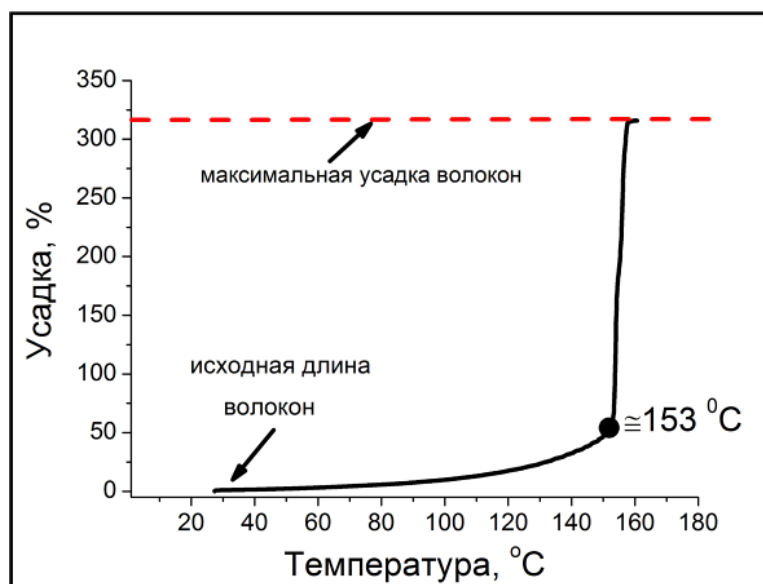


Рисунок 3.2 – Результаты исследований методом ДМА исходных СВМПЭ волокон

Помимо ДМА, также был проведен ДСК-анализ для определения зависимости влияния температуры и внешних сил на ориентацию волокна СВМПЭ. Было проведено 2 вида анализа ДСК. В первом случае волокна были помещены в тигель для проведения ДСК в свободном виде. Во втором случае исходные волокна были ограничены (заневолены путем намотки на металлическую рамку). Затем в обоих случаях волокна были нагреты до определенной промежуточной температуры. Каждый нагрев производился с исходным волокном, шаг между промежуточными температурами составлял 1 °C, диапазон – 130–165 °C. После нагрева до промежуточной температуры волокна охлаждались до 30 °C, а затем нагревались до 180 °C для проведения ДСК-анализа. Таким образом, при каждой промежуточной температуре фиксировалось состояние волокон, и при повторном нагреве уже проводился ДСК-анализ, который позволял исследовать изменение, зафиксированное при промежуточной температуре. Для примера представлены ДСК-кривые заневоленных волокон и волокон в свободном состоянии, нагретых при температуре 145 °C (рис. 3.3).

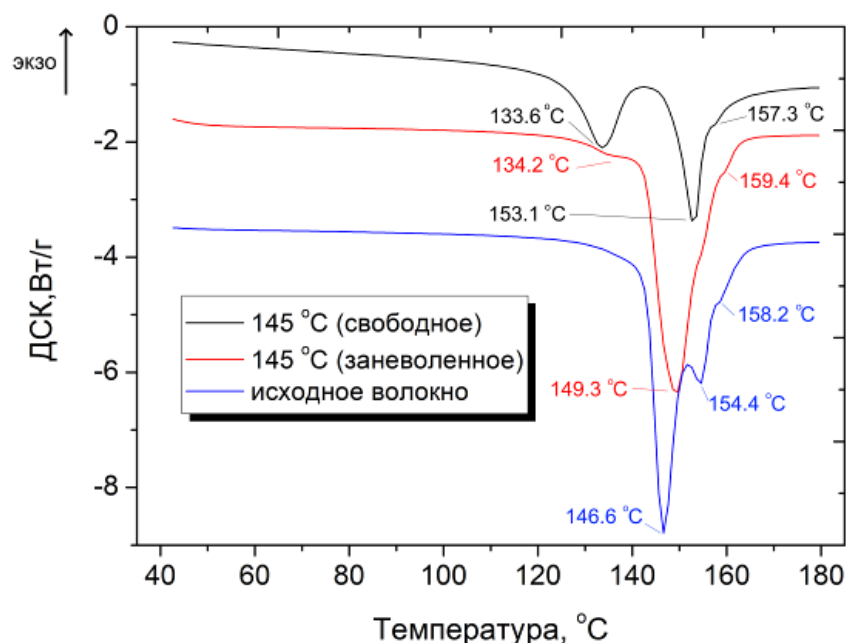


Рисунок 3.3 – ДСК-кривые для исходных СВМПЭ волокон и после их нагрева до 145 °С в свободном и заневоленном состояниях

Для волокон, нагретых в свободном состоянии до температуры 145 °С, при температуре 133.6 °С четко наблюдается пик, который соответствует температуре плавления СВМПЭ в изотропном состоянии. При этом видно, что данный пик занимает значительную часть кривой ДСК данного образца. Отсюда можно сделать вывод, что при нагреве волокна до 145 °С значительная доля СВМПЭ переходит от ориентированного к изотропному состоянию.

С другой стороны, на кривой ДСК волокон, нагретых до той же температуры 145 °С в заневоленном состоянии, также наблюдается пик при температуре, соответствующей плавлению изотропного СВМПЭ. Однако отношение данного пика к пику, соответствующему ориентированному состоянию, значительно меньше по сравнению с кривой ДСК волокон, нагретых свободно.

Также был проведен анализ изменения кристалличности в зависимости от состояния (свободное или заневоленное волокно СВМПЭ) и от температуры предварительного нагрева волокна. Для волокон СВМПЭ в свободном состоянии существенное падение кристалличности начинается при температуре предварительного нагрева выше 141 °С, где кристалличность исследуемого материала падает с 96 % сразу на 10 % и стремительно уменьшается при дальнейшем нагреве, достигает 52 % при 145 °С и при дальнейшем нагреве практически не меняется (рис. 3.4). Также анализ зависимости кристалличности от температуры и состояния показал, что ограничение волокон на металлической рамке

позволяет увеличить температуру начала серьезного падения кристалличности, а также позволяет уменьшить скорость падения кристалличности при дальнейшем нагреве. Температурой начала падения значений кристалличности в данном случае является температура 150 °С, при которой кристалличность падает практически на 10%. С учетом того, что скорость падения кристалличности меньше, то минимума кристалличности заневоленные волокна достигают при температуре 160 °С, что на 15 °С выше, чем для волокон, исследуемых в свободном состоянии.

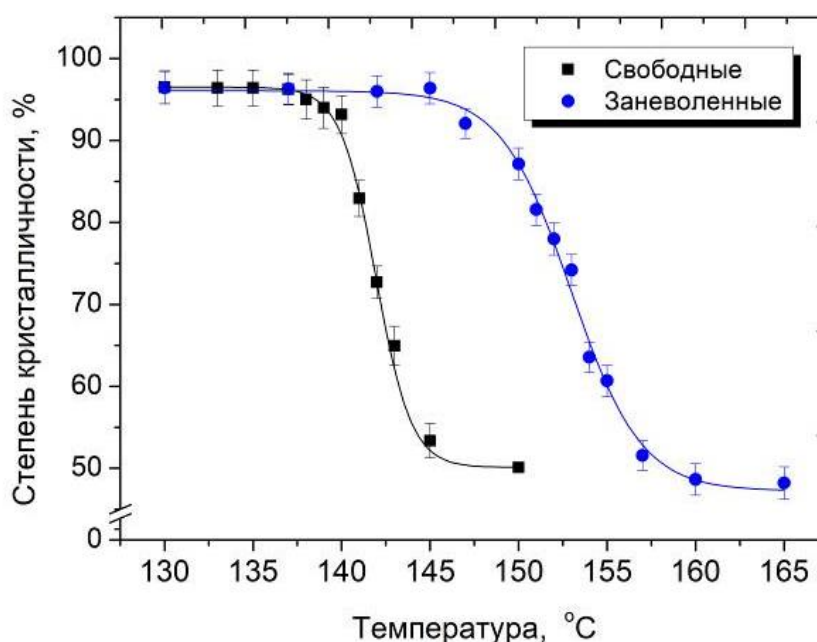


Рисунок 3.4 – Степень кристалличности волокон в зависимости от температуры предварительного нагрева в свободном и заневоленном состояниях

Таким образом, проведенные теплофизические исследования СВМПЭ волокон показали, что при нагреве волокон до температур, близких или превышающих их температуру плавления, наблюдается частичная или полная потеря ориентированного состояния. Волокна стремятся вернуть свою первоначальную форму, и если не компенсировать извне возникающие реактивные напряжения, будет происходить релаксация, сопровождающаяся значительной потерей механических свойств. Однако приложенное давление существенно влияет на плавление волокон: сильно смещается температура плавления, а также увеличивается температурный диапазон перехода из кристаллического состояния в расплав.

3.2 Влияние параметров изготовления на однонаправленные однокомпонентные СКМ на основе волокон СВМПЭ

При формировании композиционного материала (КМ) с помощью термического прессования важно знать характеристики данного КМ в зависимости от параметров изготовления. Как уже было сказано, единственным способом переработки волокна СВМПЭ и КМ на его основе является термическое прессование. У данного способа есть три вариативных параметра: температура, давление и время прессования. Все эти параметры могут влиять на свойства СКМ. Поэтому их влияние на формирование однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ должно быть внимательно изучено.

3.2.1 Влияние температуры изготовления на кристалличность однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Известно, что из-за упорядоченности макромолекул в волокне СВМПЭ достигается бóльшая степень кристалличности по сравнению с изотропным СВМПЭ [105]. ДСК-анализ фиксирует тепловой эффект от плавления кристаллитов, и чем больше теплота плавления СВМПЭ на ДСК-кривых, тем больше степень кристалличности материала. Таким образом, ДСК-анализ может косвенно показывать степень сохранения волокон или их остаточную долю в зависимости от температуры изготовления СКМ.

Для анализа влияния температуры на степень кристалличности был проведен ДСК-анализ, по которому можно судить о доле переплавленных волокон (рис. 3.5). ДСК-анализ был проведен для однокомпонентных СКМ, изготовленных при давлении 25 МПа и при температуре от 155 °С до 170 °С с шагом в 5 °С. Данный анализ показал, что энтальпия плавления была равна 267 Дж/г, 264 Дж/г, 252 Дж/г и 200 Дж/г для образцов, изготовленных при 155 °С, 160 °С, 165 °С и 170 °С соответственно. Используя уравнение (2.1), была рассчитана общая кристалличность СКМ, которая составляла $92.0 \pm 1.1 \%$, $91.0 \pm 1.3 \%$, $87.0 \pm 0.9 \%$ и $69.0 \pm 1.2 \%$ для образцов, полученных при 25 МПа и при 155 °С, 160 °С, 165 °С и 170 °С соответственно (рис. 3.6, синяя кривая). Повышение температур изготовления до больших значений (180–190 °С) приведет к полному переплаву ориентированной фазы СКМ, и тогда кривые предела прочности и кристалличности можно продолжить мысленно до значений изотропного СВМПЭ: ~25 МПа и ~54.4 % соответственно.

Таким образом, повышение температуры термического прессования приводит к снижению кристалличности СКМ, и, следовательно, уменьшается доля ориентированных, высокопрочных волокон в конечном СКМ.

ДСК-кривые этих образцов характеризуются двумя основными пиками, первый из которых («высокотемпературный» пик) соответствует волокнам, а другой («низкотемпературный» пик) – матричной фазе, полученной при плавлении исходных волокон. Можно отметить, что эндотермический пик при 155 °С («высокотемпературный» пик) уменьшается с увеличением температуры термического прессования, что подтверждает уменьшение доли сохранившихся волокон с увеличением температуры термического прессования [106]. Также можно заметить появление пика при низкой температуре для образцов, полученных при 170 °С. Наличие этого пика свидетельствует о появлении большой доли матричной фазы, что было вызвано большим переплавом.

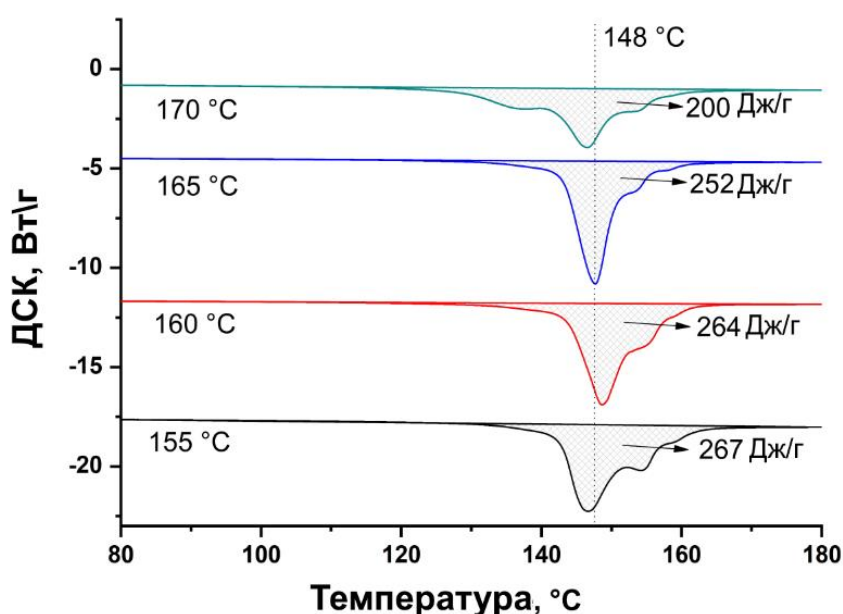


Рисунок 3.5 – Результаты ДСК-анализа однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ, полученных при 25 МПа и различных температурах без снятия давления

3.2.2 Влияние температуры изготовления на взаимодействие фаз однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для анализа влияния температуры на формирование и свойства КМ и для анализа взаимодействия компонентов изучаемых КМ были также проведены испытания на сдвиг внахлест образцов однонаправленных однокомпонентных СКМ, изготовленных при давлении 25 МПа и при различных температурах (рис. 3.6, черная кривая). Результаты испытаний показали, что предел прочности на сдвиг прямо пропорционален температуре термического прессования. Предел прочности возрастал от 3.7 МПа до 8.9 МПа для образцов, полученных

при температурах от 155 °С до 170 °С соответственно. Таким образом, с ростом температуры показатель прочности при испытании на сдвиг возрастал, что говорит о повышении взаимодействия между компонентами СКМ.

При этом полученная прочность на сдвиг выше по сравнению с ламинированными полиуретановой матрицей листами СВМПЭ, полученными при 132 °С и 13.8 МПа термическим прессованием (до 8.9 МПа в данной работе против примерно 2 МПа в [107] или до 1.5 МПа в [108]). Однако полученный предел прочности на сдвиг все еще примерно на порядок меньше по сравнению с углепластиками, где прочность на сдвиг составляет примерно 60–100 МПа [109,110].

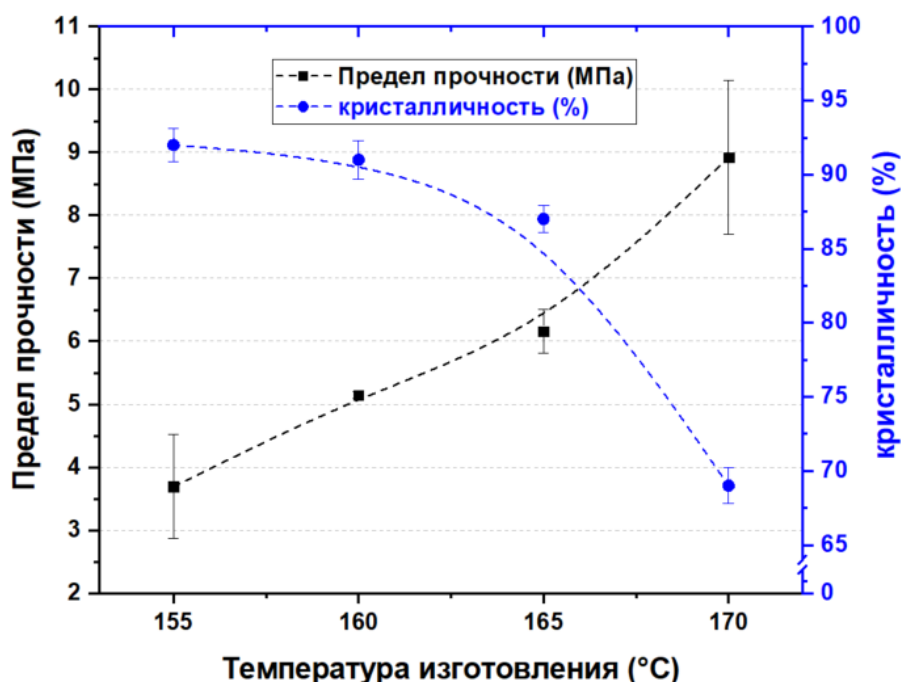


Рисунок 3.6 – Предел прочности на сдвиг внахлест образцов СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных при 25 МПа и при различных температурах

3.2.3 Влияние давления изготовления на кристалличность однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Исследование образцов однокомпонентных СКМ методом рамановской спектроскопии проводилось также для изучения влияния параметров термического прессования на кристалличность изучаемых материалов. Помимо влияния температуры изготовления, изучалось влияние давления на степень кристалличности образцов.

Исходный спектр, показанный для примера для образца, изготовленного при 155 °С и 25 МПа, на рисунке 3.7 черным цветом, для каждого образца загружался в программное

обеспечение Fityk, где автоматически были определены пики, показанные синим цветом на рисунке 3.7, а также их пересечения, после чего была построена кривая, являющаяся суммой подобранных пиков, показанных красным цветом на рисунке 3.7. Видно, что кривая, являющаяся суммой подобранных пиков, практически полностью совпадает с исходным спектром образца, что говорит о минимальных ошибках в автоматическом определении и построении пиков. Для выделения каждого пика из исходного спектра была использована функция Лагранжа, так как данная функция описывает поведение колебательных мод, которые регистрируются при рамановском рассеянии.

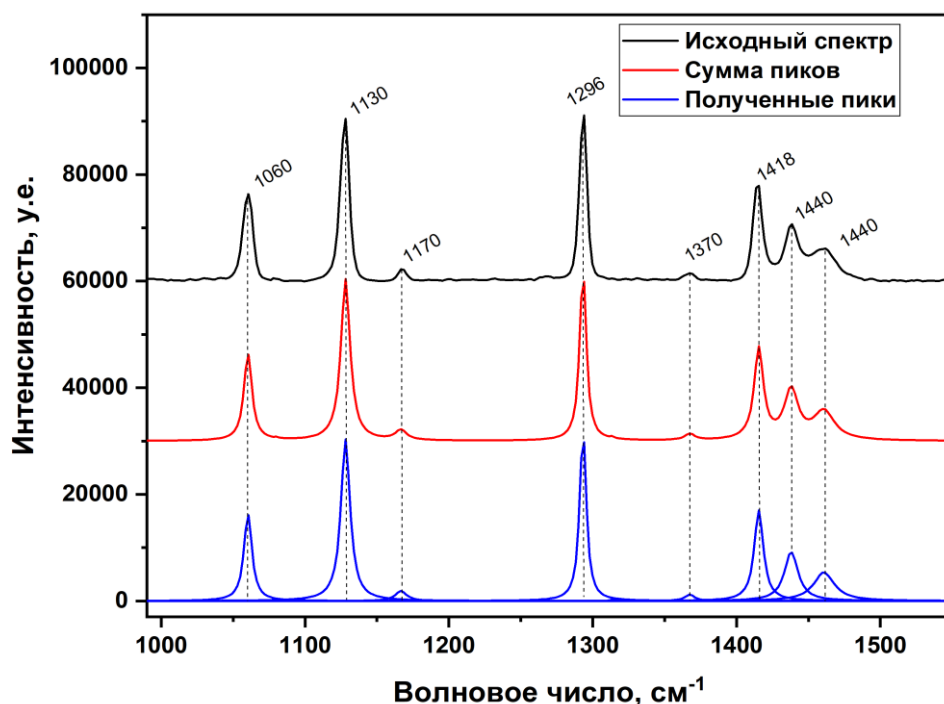


Рисунок 3.7 – оригинальный спектр (черный), сумма наложенных пиков (красный) и индивидуальные наложенные пики (синий) спектра рамановского рассеяния для образца, полученного при 155 °С и 25 МПа

Для каждого образца были выделены необходимые пики и их площади, что позволило вычислить кристалличность каждого образца, используя уравнение (2.2). Все вычисленные значения кристалличности для анализируемых образцов показаны в таблице 3.1. При сравнении результатов кристалличности для однокомпонентных СКМ, изготовленных при различных давлениях, видно, что повышение давления термического прессования препятствует более активному плавлению ориентированных кристаллитов в составе волокна СВМПЭ.

Таблица 3.1 – Кристалличность образцов СКМ в зависимости от температуры и давления термического прессования, рассчитанная при помощи результатов рамановского рассеяния

Температура	Кристалличность, %	
	25 МПа	50 МПа
155 °С	91.2	93.7
160 °С	89.8	92.7
165 °С	85.2	88.1
170 °С	67.1	82.8

Сравнивая результаты кристалличности, вычисленные методом ДСК и рамановского рассеяния, можно заметить, что данные не отличаются больше чем на 2 % для образцов, изготовленных при одних условиях, что говорит о хорошей повторяемости результатов. При этом значения кристалличности, полученные из рамановских спектров, всегда ниже, чем кристалличность, полученная методом ДСК, что часто наблюдается в других подобных работах.

3.2.4 Влияние времени термического прессования на формирование однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для анализа влияния времени выдержки при термическом прессовании на свойства и структуру однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ были изготовлены образцы СКМ при 165 °С и 25 МПа с различным временем выдержки: 0 мин., 10 мин., 20 мин., 40 мин., 60 мин. и 90 мин. Было выявлено, что время термического прессования никак не влияет на кристалличность СКМ, измеренную методом ДСК (рис. 3.8). Отсюда следует, что основными параметрами, влияющими на свойства СКМ, являются температура и давление, но не время выдержки при термическом прессовании.

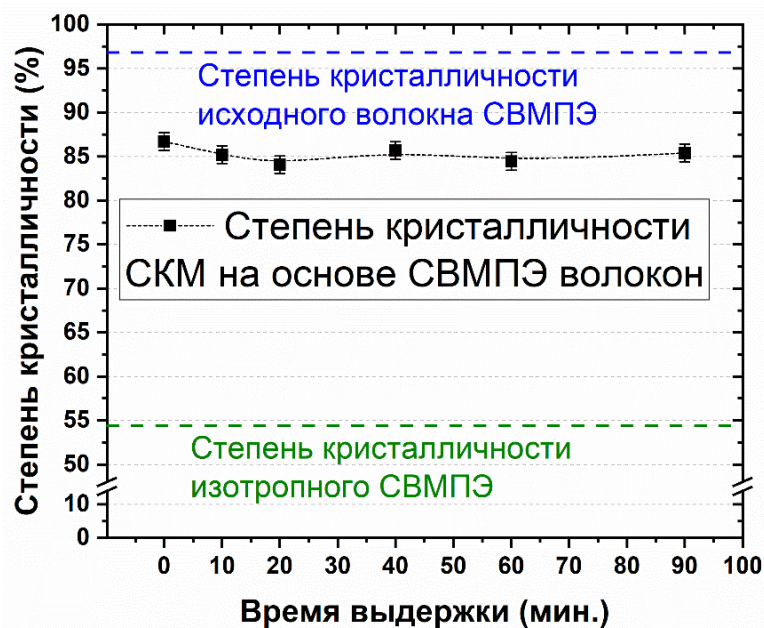


Рисунок 3.8 – Степень кристалличности СКМ на основе только волокон СВМПЭ, изготовленных при 25 МПа, 165 °С и различном времени выдержки

3.3 Оценка долей фаз в однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Как было показано ранее, свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ зависят от соотношения армирующей и матричной фаз. Данное соотношение определяется температурой и давлением термического прессования. Но, как известно, давление может влиять на температуру плавления в том числе полимеров. Поэтому для достижения необходимых, контролируемых и/или оптимальных свойств однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ необходимо уметь оценивать смещение температуры плавления в зависимости от давления. Смещение температуры плавления может быть оценено с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса [34]:

$$\frac{dT}{dP} = T_m \frac{\Delta V}{\Delta H_m}, \quad (3.1)$$

где $\frac{dT}{dP}$ – коэффициент смещения температуры на 1 единицу давления;

T_m – температура плавления при нормальном состоянии;

ΔV – изменение объема при фазовом переходе (при плавлении СВМПЭ: $0.97 \text{ г/см}^3 \rightarrow 0.90 \text{ г/см}^3$);

ΔH_m – теплота фазового перехода (при плавлении СВМПЭ: 4189 Дж/моль для одного мономерного звена [80]).

Для анализа смещения температуры плавления необходимо знать, какая степень материала переплавилась. Для этого применялась доля ориентированной фазы, из которой полностью состоят волокна СВМПЭ. Учитывая теплоту плавления, полученную при анализе ДСК-кривых (ΔH), и зная степени кристалличности ориентированной и переплавленной фаз, можно вывести следующее выражение:

$$X_{\text{ориент}} \times Dc_{\text{ориент}} \times \Delta H^{100} + X_{\text{изотроп}} \times Dc_{\text{изотроп}} \times \Delta H^{100} = \Delta H, \quad (3.2)$$

где ΔH^{100} – теплота плавления полностью кристаллического СВМПЭ (293 Дж/г [94]);

$X_{\text{ориент}}$ – доля ориентированной фазы;

$Dc_{\text{ориент}}$ – степень кристалличности ориентированной фазы;

$X_{\text{изотроп}}$ – доля переплавленной фазы в изотропном состоянии;

$Dc_{\text{изотроп}}$ – степень кристалличности переплавленной фазы в изотропном состоянии.

Подставляя значения, полученные из литературы и из ДСК-анализа исходных волокон (ΔH), получаем следующее выражение:

$$X_{\text{ориент}} \times 0.968 \times 293 \text{ Дж/г} + X_{\text{изотроп}} \times 0.544 \times 293 \text{ Дж/г} = \Delta H, \quad (3.3)$$

откуда легко найти долю ориентированной фазы, зная теплоту плавления ΔH , полученную из ДСК-анализа, и учитывая, что $X_{\text{ориент}} + X_{\text{изотроп}} = 1$.

Зная результаты кристалличности ДСК-анализа исходных волокон СВМПЭ в свободном состоянии, можно рассчитать долю ориентированной фазы при определенной температуре нагрева волокон СВМПЭ. Учитывая, что результаты ДСК проводятся при атмосферном давлении (0.1 МПа), то смещение температуры плавления при повышенном давлении (25 МПа или 50 МПа), применяющемся для формования СКМ, можно оценить с использованием уравнения Клапейрона – Клаузиуса. При этом температура, характерная для определенной доли сохранившейся ориентированной фазы, будет смещаться на полученное в уравнении значение $\frac{dT}{dP}$.

Для примера показан расчет сдвига температуры для кристаллитов, чье плавление происходит при температуре 140°C. Расчет будет производиться на 1 моль СВМПЭ.

$$\frac{dT}{dP} = T_m \frac{\Delta V}{\Delta H_m} = 140^\circ\text{C} \times \frac{\text{ММ}/\rho_{\text{расплав}} - \text{ММ}/\rho_{\text{волокна}}}{\Delta H_{m(\text{CH}_2)} \times \frac{\text{ММ}}{\text{ММ}_{\text{CH}_2}} \times Dc_{\text{ориент}}}, \quad (3.4)$$

Где MM – молекулярная масса СВМПЭ (Сделано допущение, что молекулярно-массовое распределение отсутствует);

$$\Delta V = \left(\frac{MM}{\rho_{\text{расплав}}} - \frac{MM}{\rho_{\text{волокон}}} \right) - \text{изменение объема 1 моля СВМПЭ } (\rho_{\text{расплав}} = 0.90 \text{ г/см}^3 \text{ и } \rho_{\text{волокон}} = 0.97 \text{ г/см}^3);$$

$\Delta H_{m(\text{CH}_2)}$ – теплота фазового перехода для одного мономерного звена (при плавлении СВМПЭ: 4189 Дж/моль);

MM_{CH_2} – молекулярная масса одного мономерного звена (14 г/моль);

$D_{\text{ориент}}$ – степень кристалличности ориентированной фазы (0.968 для исследуемых волокон СВМПЭ);

$$\Delta H_m = \Delta H_{m(\text{CH}_2)} \times \frac{MM}{MM_{\text{CH}_2}} \times D_{\text{ориент}} - \text{теплота плавления 1 моля волокон СВМПЭ.}$$

Подставляя значения в уравнение (3.4), получим, что коэффициент $\frac{dT}{dP}$ будет равен 0.147 °С/МПа. При давлении 25 МПа смещение температуры происходит всего примерно на 3.6 °С. Данное смещение температуры плавления находится примерно на 20 °С ниже, чем было получено экспериментально для СКМ, изготовленных при 25 МПа и при различных температурах.

Из литературы известно, что при высоких давлениях СВМПЭ претерпевает не прямое плавление «орторомбическая фаза → расплав», а через промежуточную гексагональную фазу [79]. При этом чем выше кристалличность и ориентированность СВМПЭ, тем ниже давление необходимо для фазового перехода «орторомбическая фаза → гексагональная фаза → расплав». Например, для волокон СВМПЭ давление, при котором происходит переход в гексагональную фазу, равняется примерно 10–15 МПа, а для изотропного СВМПЭ – около 300 МПа [56]. Учитывая давление прессования, равное 25 МПа, можно сделать вывод, что плавление СВМПЭ при термическом прессовании во время формования СКМ происходит по схеме перехода «орторомбическая фаза → гексагональная фаза → расплав». Для гексагональной фазы теплота плавления $\Delta H \approx 2000$ Дж/моль для одного мономерного звена, а пик плавления расположен между 156 °С и 163 °С. Подставляя данные значения в уравнение Клапейрона – Клаузиуса, получаем практически полное совпадение рассчитанной доли ориентированной фазы и экспериментально полученных данных доли ориентированной фазы из ДСК-кривых образцов СКМ, изготовленных при 25 МПа и при различных температурах (рис. 3.9а).

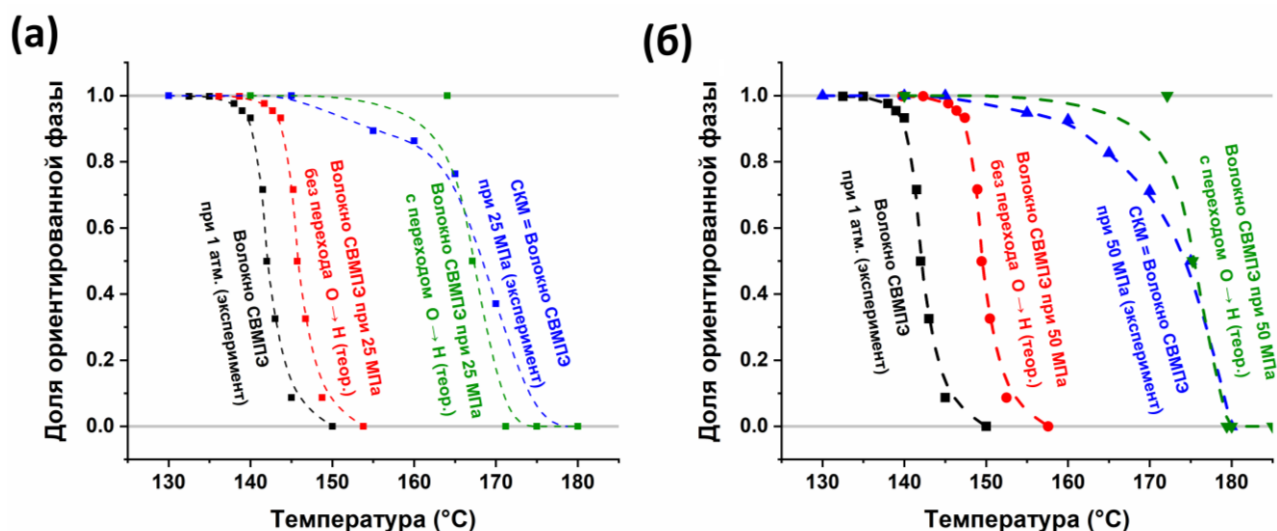


Рисунок 3.9 – Остаточная доля ориентированной фазы в волокнах СВМПЭ при различных давлениях в зависимости от температуры нагрева и расчетная доля с учетом и без учета перехода решетки из орторомбической (O) в гексагональную (H) при (а) 25 МПа и (б) 50 МПа

Также экспериментально посчитанная доля и расчетная доля ориентированной фазы с учетом перехода через гексагональную фазу практически полностью совпадает для СКМ, изготовленных при 50 МПа (рис. 3.9б).

3.4 Анализ структуры однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Испытания на сдвиг и анализ изменения кристалличности не показывают, какие компоненты учувствуют в формировании СКМ, как эти компоненты взаимодействуют между собой, и как параметры термического прессования влияют на структуру однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.

3.4.1 СЭМ-анализ однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для изучения структуры однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ были получены СЭМ-изображения поверхностей поперечных срезов СКМ (рис. 3.10).

На поперечном срезе СКМ видны контуры каждого отдельного волокна в составе изучаемых СКМ. Такая топология объясняется более сильным влиянием химического травления на менее кристаллическую матричную фазу, образующуюся при поверхностном плавлении каждого волокна СВМПЭ во время термического прессования.

Сами волокна в составе КМ стремятся принять гексагональную форму, образуя тем самым наиболее плотную компоновку элементов в объеме. Однако исходные волокна имеют цилиндрическую или овальную форму, и деформация волокон в составе СКМ свидетельствует о деформации волокон СВМПЭ во время термического прессования, что потенциально может приводить к возникновению внутренних напряжений непосредственно в волокне и в СКМ в целом.

Помимо этого, в структуре СКМ были обнаружены пустоты на границе волокон. Подобные дефекты структуры могут быть объяснены недостаточным плавлением СВМПЭ на поверхности, вследствие чего объема матричной фазы не хватает для локального заполнения пространства между волокнами.

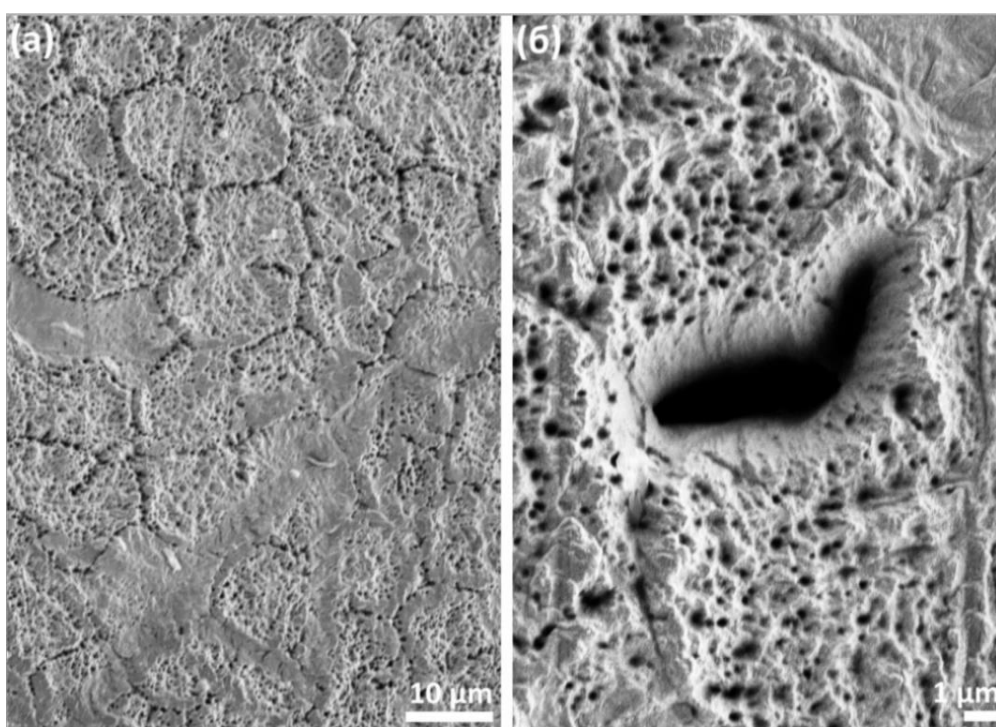


Рисунок. 3.10 – СЭМ-изображения поперечного среза однонаправленного однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленного при 165 °С и 25 МПа после травления

3.4.2 Оценка механизма разрушения однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для анализа структуры и анализа разрушения однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ были подготовлены образцы после продольного межслойного расслоения (рис. 3.11). Анализ СЭМ-изображений показал, что разрушение СКМ происходит всегда на

границе волокон, т. е. нарушение сплошности объема отдельных волокон при разрушении СКМ не наблюдается. На СЭМ-изображениях сложно отдельно выделить матричную фазу. Также между волокнами после межслойного расслоения наблюдается фибриллярная структура. В некоторых образцах было четко видно, что фибриллярные структуры протянуты между соседними волокнами. При этом чем выше температура термического прессования СКМ, тем больше фибриллярных структур наблюдалось между волокнами. Такие фибриллярные структуры обычно формируются во время разрушения полимерного материала из-за молекулярных переплетений и при склонности полимера к волокнообразованию, что характерно для СВМПЭ [111].

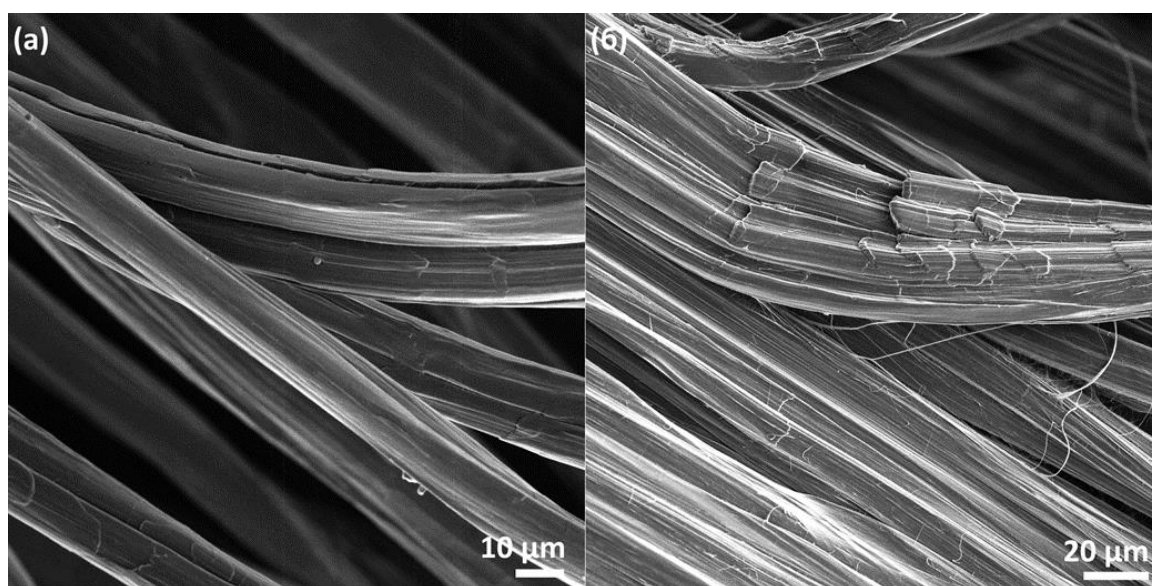


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения поверхности однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ после продольного межслойного расслоения. Образцы изготовлены под давлением 25 МПа и при (а) 145 °С или (б) 165 °С

3.4.3 Анализ кристаллической структуры однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для выявления особенностей формования СКМ и для изучения влияния температуры термического прессования на кристаллическую структуру СКМ были получены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы для образцов, изготовленных при различных температурах (рис. 3.12).

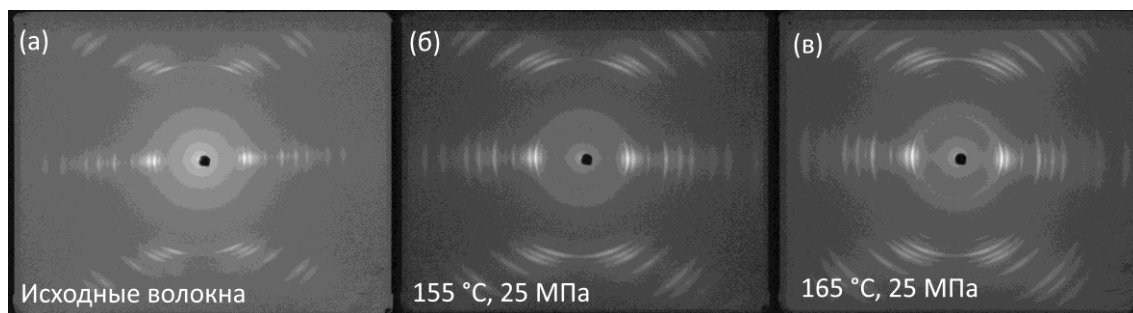


Рисунок 3.12 – Двумерные дифрактограммы (а) исходных волокон и однокомпонентных СКМ, изготовленных при 25 МПа и (б) 155 °С или (в) 165 °С

Для анализа кристаллической фазы исследуемых образцов по двумерной дифрактограмме каждого образца, показанной для примера на рисунке 3.13а, была построена одномерная дифрактограмма от центра двумерной дифрактограммы в обоих направлениях, где наиболее сильно проявились рефлексы. При этом направление оси образца и, следовательно, волокон в КМ заранее известно, так как известно положение образца относительно собирающей пластины. Таким образом, направления построения одномерного профиля дифрактограммы, показанной на рисунке 3.13б, составляют 90° и минус 90° относительно оси образца. При этом видно, что рефлексы обоих направлений совпадают, что говорит о правильном определении центра образца. Рентгеновский фазовый анализ показал, что образцы обладают высокой степенью кристалличности, так как на дифрактограммах практически отсутствует гало, характерное для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров. Также анализ одномерного профиля дифрактограммы показал, что малый рефлекс с низкой интенсивностью с пиком при угле 2θ , примерно равном 19.3° , соответствует плоскости (010) моноклинной кристаллической решетки (М (010)), а рефлексы при углах 2θ , примерно равных 21.5° и 24.1° , соответствуют рефлексам от плоскости (110) и (200) орторомбической кристаллической решетки (О (110) и О (200)) соответственно. Таким образом, было показано, что кристаллическая решетка однокомпонентного СКМ состоит из решетки с орторомбической сингонией, являющейся стабильной фазой для СВМПЭ, а также содержит небольшое количество моноклинной фазы. Моноклинная фаза СВМПЭ считается метастабильной фазой, вероятно, образованной из-за внутренних напряжений в процессе синтеза. Эти напряжения могут возникать в результате структурного формирования и сохраняются при охлаждении и испарении растворителя, способствуя ее стабильности [112]. Однако стоит отметить, что рентгеновский паттерн, характерный для моноклинной фазы, также проявляется и на дифрактограмме исходных волокон.

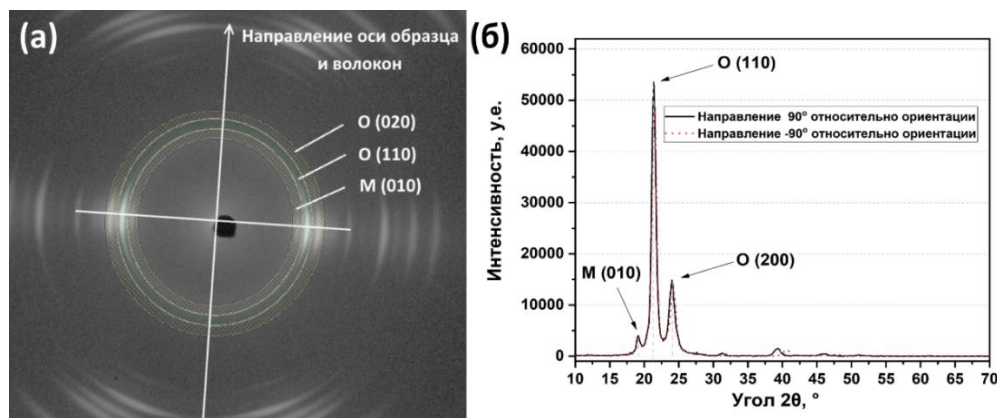


Рисунок 3.13 – Двумерная дифрактограмма (а) и одномерный профиль дифрактограммы (б) однокомпонентного СКМ, изготовленного при 145 °С и 25 МПа

3.4.4 Анализ ориентационного фактора однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Так как одноосная ориентация макромолекул в волокнах СВМПЭ обеспечивает им выдающиеся механические свойства, то ориентацию в однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ также можно считать важным фактором, влияющим на свойства. Основным показателем, рассчитываемым из двумерных рентгеновских дифрактограмм в рамках данной работы, был ориентационный фактор, который рассчитывается из радиальной интенсивности широкоугольных рентгеновских двумерных дифрактограмм по формулам (2.4) и (2.5) (рис. 3.14). Данный показатель также называется Герман-фактором и показывает преимущественную ориентацию всех кристаллитов в изучаемых СКМ. Вычисленный Герман-фактор для каждого рефлекса каждого изучаемого СКМ представлен в таблице 3.2.

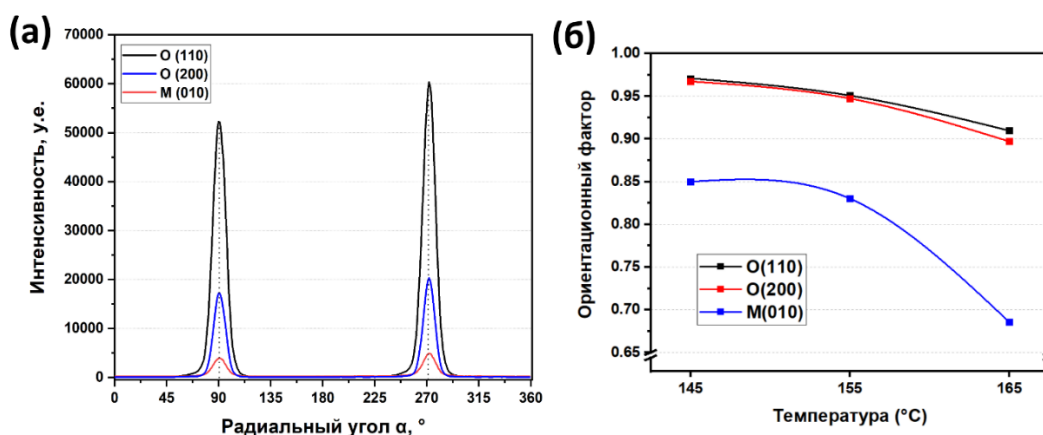


Рисунок 3.14 – (а) Радиальное распределение интенсивности для СКМ, изготовленных при 145 °С и 25 МПа, (б) ориентационный фактор образцов СКМ, изготовленных при 25 МПа и различных температурах

Таблица 3.2 – Герман-фактор f для каждой определенной кристаллографической плоскости для образцов, изготовленных при различных условиях

Т, °С	25 МПа			50 МПа		
	О (110)	О (200)	М (010)	О (110)	О (200)	М (010)
145 °С	0.97148	0.96837	0.86940	0.97512	0.97242	0.87740
155 °С	0.96049	0.95738	0.85905	0.96178	0.95786	0.86329
165 °С	0.96027	0.95433	0.85678	0.96097	0.95671	0.85913

Анализ зависимости ориентационного фактора от температуры изготовления СКМ показал, что ориентационный фактор незначительно снижается с ростом температуры плавления и остается более 0.9 для орторомбической кристаллической решетки. Учитывая показатели кристалличности, полученные при анализе ДСК, которые сильно зависят от температуры плавления, можно сказать, что с ростом температуры доля ориентированной фазы, состоящей из кристаллитов на вытянутых цепях (КВЦ), падает гораздо сильнее, чем ориентационный фактор в СКМ, показывающий ориентацию кристаллической решетки. Отсюда следует, что после затвердевания плавленого СВМПЭ при охлаждении СКМ кристаллическая решетка плавленого СВМПЭ кристаллизуется соосно, эпитаксиально с остаточной долей КВЦ.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

- Единственным способом изготовления однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ является термическое прессование при температурах выше температуры плавления исходных волокон. Необходимо прикладывать внешнее давление для компенсации реактивных волокон, которые приводят к релаксации и ухудшению свойств.
- При формировании однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ методом термического прессования плавление волокон СВМПЭ под давлением не зависит от времени выдержки, а зависит только от температуры и давления термического прессования.
- Прикладываемое внешнее давление повышает температуру плавления исходных волокон СВМПЭ преимущественно за счет появления аллотропического перехода «орторомбическая кристаллическая решетка → гексагональная кристаллическая решетка» под высоким давлением.

- Доля переплавленного СВМПЭ под давлением оценивается с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса с учетом перехода орторомбической кристаллической решетки в гексагональную под действием давления.
- Свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ определяются в основном двумя факторами: долей исходной сохранившейся ориентированной фазы и долей матричной фазы, появляющейся в результате частичного плавления волокон СВМПЭ. Чем выше температура термического прессования, тем больше доля матричной фазы и тем больше взаимодействие, но тем меньше остается ориентированной фазы. Повышенное давление, наоборот, способствует сохранению ориентированной фазы и препятствует формированию матричной фазы.
- При формировании однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ взаимодействие компонентов происходит за счет переплетения макромолекул СВМПЭ, претерпевших плавление на поверхности волокна СВМПЭ.
- После консолидации СКМ волокна СВМПЭ стремятся принять гексагональную форму, образуя тем самым наиболее плотную компоновку элементов в объеме. Однако между волокнами могут наблюдаться пустоты, которые являются дефектами, возникающими из-за недостатка переплавленного матричного СВМПЭ.
- Кристаллиты матричного СВМПЭ после термического прессования кристаллизуются эпитаксиально оставшимся ориентированным кристаллитам волокон СВМПЭ.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН СВМПЭ

В данной главе представлен широкий спектр свойств однонаправленных однокомпонентных СКМ только на основе волокон СВМПЭ, изготовленных методом термического прессования. Ранее было показано, что свойства и структура СКМ сильно зависят от параметров изготовления, поэтому большинство свойств было изучено для СКМ, изготовленных при различных давлениях и температурах термического прессования.

4.1 Испытания на изгиб однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Показано, что для однокомпонентных СКМ, изготовленных при зафиксированном давлении и при различных температурах, при испытании на изгиб предел прочности и модуль упругости возрастают до максимального значения при определенной температуре изготовления, и после максимальных значений резко падают при увеличении температуры изготовления (рис. 4.1). Данная закономерность сохраняется для СКМ, изготовленных при различных давлениях термического прессования. Рост механических свойств на участке температур изготовления до максимальных значений связан с ростом доли матричной фазы и улучшением взаимодействия матричной фазы и армирующих волокон, которые не претерпели плавления. При этом рост механических свойств наблюдается даже несмотря на уменьшение доли армирующего элемента. Однако после достижения максимальных значений механических свойств при больших температурах изготовления происходит более интенсивное плавление волокна, что приводит к дальнейшему резкому падению свойств из-за недостаточного объема армирующей фазы. При слишком высокой температуре изготовления весь объем ориентированной фазы переплавляется и свойства материала становятся сопоставимы с изотропным СВМПЭ.

Выявлено, что для однокомпонентных СКМ, изготовленных при одинаковом давлении, модуль упругости и предел прочности при испытании на изгиб достигали максимума значений при одинаковой температуре изготовления. Предел прочности и модуль упругости достигали примерно одинаковых значений, независимо от давления изготовления, а именно 130 МПа и 40–42 ГПа соответственно. При этом чем выше давление термического прессования при изготовлении СКМ, тем при большей температуре достигается максимальное значение предела прочности и модуля упругости. Такое смещение объясняется увеличением температуры плавления веществ с повышением давления, что описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

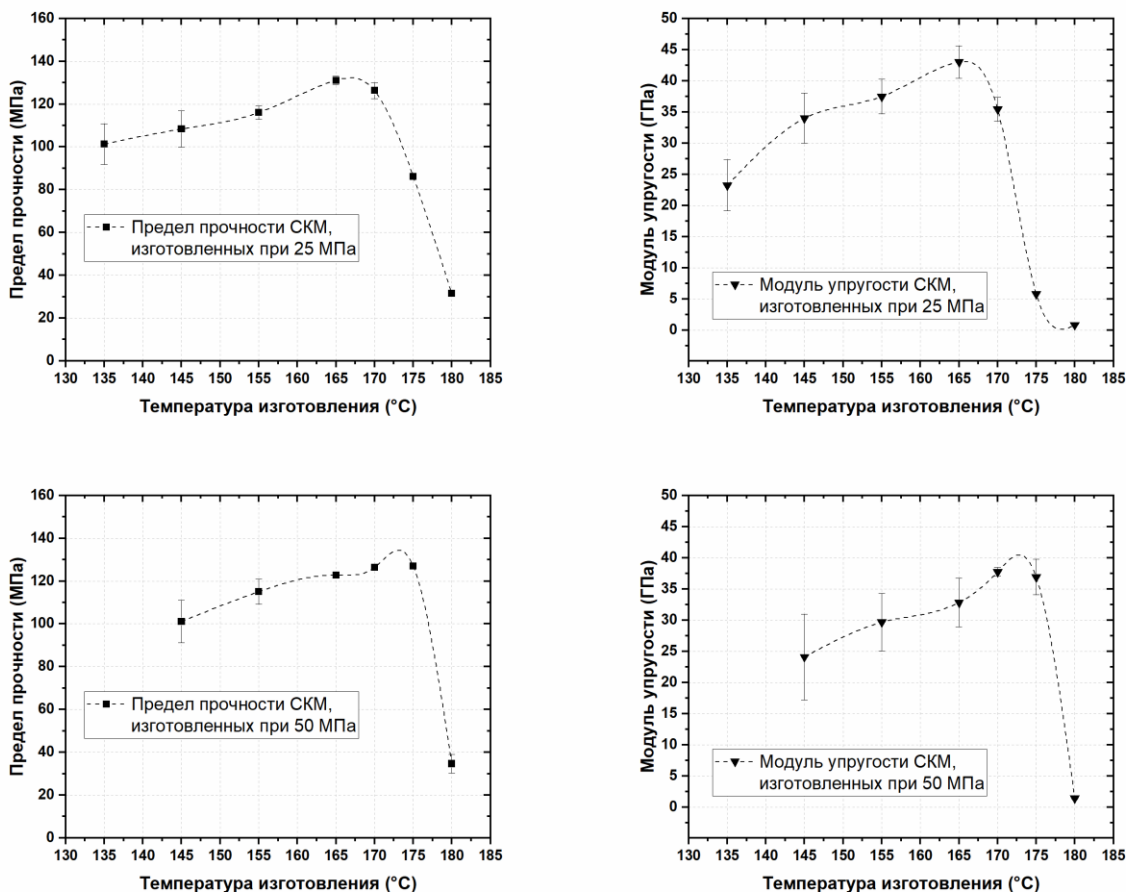


Рисунок 4.1 – Предел прочности и модуль упругости образцов однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ, изготовленных при разных температурах и при давлении 25 МПа и 50 МПа

4.2 Испытания на растяжение однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Испытания на растяжение СКМ на основе волокон СВМПЭ оказались достаточно сложными для реализации из-за высокой прочности волокон на растяжение и из-за крайне низкого коэффициента трения материала, вследствие чего образцы практически всегда проскальзывали в захватах. Максимальное напряжение достигало 600 МПа, но проскальзывание образца происходило в клеевом или заклепочном соединении, а сам образец не претерпевал значимых объемных изменений.

Для выявления механических свойств при растяжении самих СКМ необходимо добиться разрушения образцов СКМ, а не проскальзывания образцов в захвате. Для этого был экспериментально подобран единственный успешный способ пробоподготовки, при котором происходило разрушение образца между захватами: образец толщиной 200–300 мкм, шириной

5 мм, с V-образными надрезами по 1–1.5 мм с каждой стороны (рис. 4.2б), наклейки из картона, приклеенные к образцам с помощью цианакрилатного клея (рис. 4.2а). При этом для данных материалов линия разрушения не проходила между клиновидными надрезами, как это характерно, например, для хрупких материалов. Разрушение сплошности образца происходило вдоль волокон по границе их соприкосновения в объеме СКМ (рис. 4.2в). Образец после испытания визуально представляет из себя набор неконсолидированных волокон.

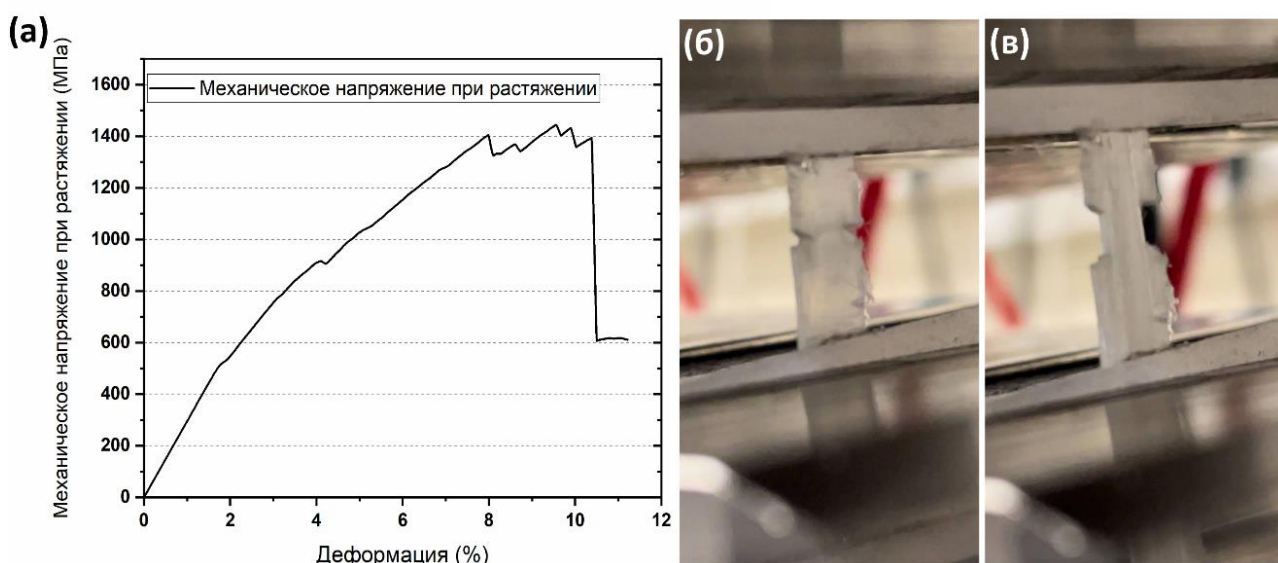


Рисунок 4.2 – (а) Механическое напряжение при испытании на растяжении однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ, изготовленных при 25 МПа и 165 °С, (б) фото образца СКМ с надрезами до испытания на растяжение, (в) фото образца СКМ с надрезами в момент испытания на растяжение

4.3 Испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для выявления зависимости взаимодействия между компонентами композиционного материала от параметров изготовления СКМ были проведены испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки.

Зависимость предела прочности на сдвиг от температуры изготовления однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ представлена на кривых механического напряжения (рис. 4.3а), а также на кривых зависимости предела прочности на сдвиг от температуры изготовления (рис. 4.3б).

Установлено, что характер разрушения образцов представляет собой одиночный сдвиг, образующийся между опорами. Прочность на сдвиг составляла 7.80 ± 0.56 МПа, 10.00 ± 0.20 МПа, 11.10 ± 0.19 МПа и 11.10 ± 0.12 МПа для образцов СКМ, изготовленных при температурах 145 °С, 155 °С, 165 °С и 170 °С соответственно.

Дальнейшее увеличение температуры изготовления СКМ до 180 °С привело только к пластическому сдвигу образца без разрушения при межслоевом сдвиге. Пластическая деформация при испытании на сдвиг методом короткой балки характерна для изотропных полимеров. Отсюда можно сделать вывод, что при высоких температурах изготовления СКМ весь объем волокон, т. е. ориентированной фазы переплавляется, формируя тем самым изотропный или слабо ориентированный объемный образец СВМПЭ. Это также подтверждается результатами испытаний на изгиб, где механические свойства образцов СКМ, изготовленных при 180 °С, были сопоставимы со свойствами изотропного СВМПЭ.

В то время как предел прочности в зависимости от температуры постоянно возрастает, модуль упругости сначала возрастает, затем снижается: модуль упругости был равен 4.10 ± 0.71 ГПа, 6.50 ± 0.04 ГПа, 6.50 ± 0.23 ГПа и 5.60 ± 0.52 ГПа для образцов СКМ, изготовленных при температурах 145 °С, 155 °С, 165 °С и 170 °С соответственно. При низких температурах изготовления СКМ малое количество переплавленного объема волокон СВМПЭ является недостаточным для приемлемой консолидации компонентов композиционного материала, поэтому изготовленные при более низких температурах термического прессования образцы СКМ обладают наименьшим пределом прочности и модулем упругости при испытании на сдвиг методом короткой балки. Высокая температура, напротив, приводила к хорошей консолидации, о чем свидетельствует максимальный предел прочности на сдвиг. Однако при высокой температуре уменьшается доля ориентированной фазы, что приводит к снижению модуля упругости образцов.

Учитывая поведение СКМ при расслоении, показанное на СЭМ-изображениях, можно заключить, что разрушение при сдвиге происходит непосредственно на границах волокон.

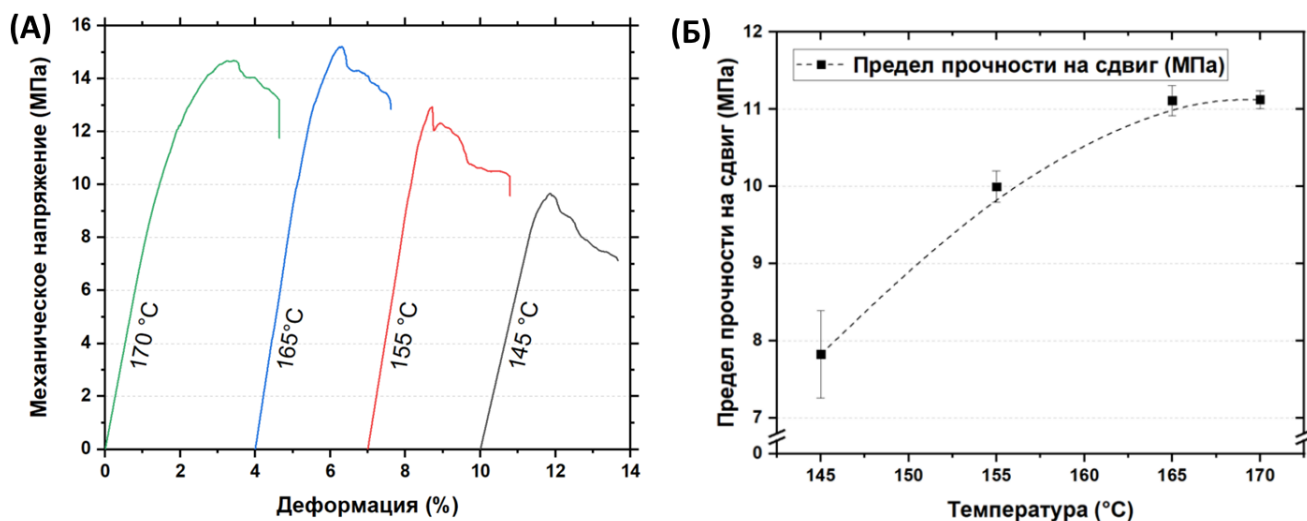


Рисунок 4.3 – (а) Механические напряжения и (б) предел прочности на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных при давлении 25 МПа в зависимости от температуры изготовления

4.4 Испытания на ползучесть однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Ползучесть является важным свойством полимерных материалов, которое описывает их склонность к пластической деформации под длительной нагрузкой, поэтому было принято решение о проведении исследования ползучести СКМ под статической нагрузкой полученных материалов (рис. 4.4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что большая часть деформации ползучести полимера приходится на начальный период испытаний, этот участок диаграммы соответствует неустановившейся (или затухающей) ползучести. Затем скорость деформации ползучести уменьшается со временем, и наблюдается линейный участок установившейся ползучести – деформации, идущей с постоянной скоростью.

Накопленная деформация изотропного СВМПЭ к концу испытаний при минимальной нагрузке 2.5 МПа составила 2.72 %. Двукратное увеличение прикладываемой нагрузки (до 5 МПа) приводит к росту скорости деформации исследуемых образцов, и деформация ползучести достигает значения 3.98 %. В то же время сопротивление ползучести СКМ значительно выше и при такой же нагрузке (5 МПа) деформация к концу испытаний составила всего 0.21 %. При дальнейшем увеличении приложенной нагрузки, как для изотропного, так и для самоармированного СВМПЭ, величина деформации увеличивается. Было показано, что для изотропного СВМПЭ деформация ползучести к концу испытаний при нагрузке 10 МПа составляет 11 %, а для СКМ даже при нагрузке 150 МПа – всего 4.2 %.

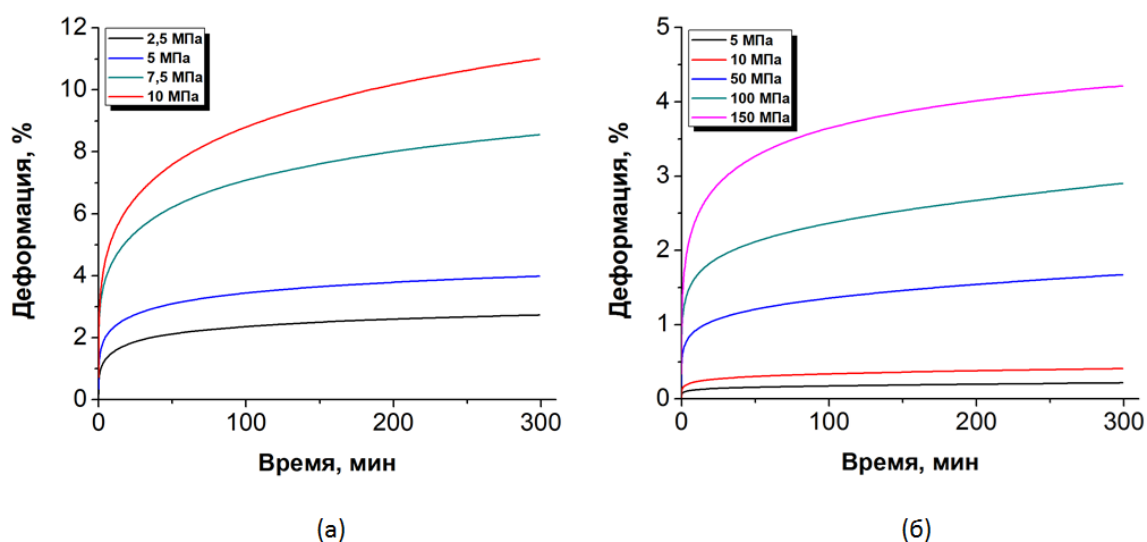


Рисунок 4.4 – Временные зависимости деформации ползучести (а) изотропного СВМПЭ и (б) однонаправленного однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленного при 25 МПа и 165 °С

Благодаря ориентированной структуре с высокой степенью кристалличности волокна из СВМПЭ не только обладают значительно более высокими физико-механическими характеристиками, но и менее подвержены ползучести под статической нагрузкой по сравнению с изотропным СВМПЭ. В результате ползучесть самоармированных композиционных материалов значительно ниже, по сравнению с изотропным СВМПЭ, и они способны работать при более высоких нагрузках без потери своих функциональных свойств.

4.5 Определение ударной вязкости по Шарпи без надреза однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Для определения поведения СКМ при высоких скоростях деформации были проведены ударные испытания СКМ по методу Шарпи без надреза. Для выявления зависимости работы разрушения от температуры изготовления СКМ были испытаны СКМ, изготовленные при 145 °С, 155 °С и 165 °С. Результаты испытаний представлены на рисунке 4.5.

Ни один из образцов во время испытания не был разрушен полностью, т. е. ни один образец после испытания не претерпевал разрушения сплошности. Все образцы изгибались под действием маятника, при этом не наблюдалось разрушения волокон в точке удара после испытания. Согласно стандарту, нельзя назвать полученный результат ударной вязкостью. Такой показатель в данном случае называется сопротивлением удару.

Удельное сопротивление удару составляло 72 ± 5 кДж/м², 80 ± 5 кДж/м² и 95 ± 6 кДж/м² для образцов, изготовленных при температуре 145 °С, 155 °С и 165 °С соответственно. Такое поведение можно объяснить улучшением взаимодействия компонентов СКМ с ростом температуры: чем выше температура, тем выше молекулярное взаимодействие между компонентами СКМ.

При этом можно заметить, что сопротивление удару СКМ, полученных при 165 °С, сопоставимо с ударной вязкостью для композиционных материалов на основе волокон СВМПЭ, изготовленных с использованием эпоксидной смолы в качестве матрицы, а также сопоставимы с некоторыми традиционными КМ на основе стеклянных и углеродных волокон [113,114]. Однако стоит заметить, что образцы, изготовленные из эпоксидной смолы в качестве матрицы, претерпевают либо полное разрушение, либо хрупкий изгиб, что можно объяснить гораздо большим количеством концентраторов напряжений в хрупкой матрице по сравнению с пластичной матрицей, которая формируется в СКМ во время термического прессования.

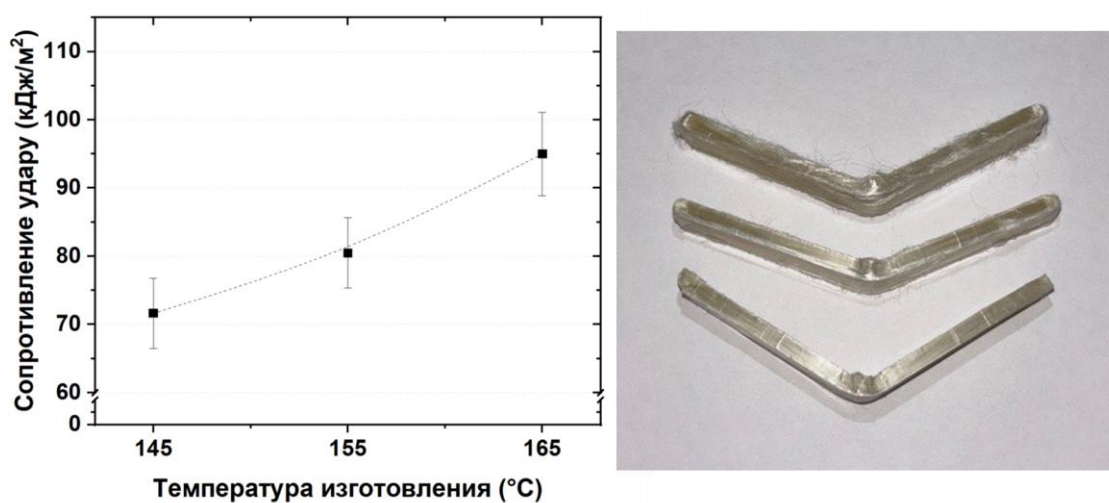


Рисунок 4.5 – Удельное сопротивление удару при испытании по Шарпи образцов однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных при давлении 25 МПа и при различных температурах

Учитывая отсутствие полного разрушения и волокнистую структуру на сгибе после испытания, а также уменьшение доли волокна в объеме СКМ с ростом температуры, можно сделать вывод, что основная энергия маятника при испытании была затрачена на разрушение матрицы и разрушение взаимодействия компонентов СКМ, а не на разрушение самих волокон. Исходя из этого, рост сопротивления удару с ростом температуры изготовления

свидетельствует об увеличении взаимодействия между компонентами СКМ, что также наблюдалось при испытании на сдвиг.

4.6 Трибологические испытания однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ

Были проведены сравнительные исследования трибологических характеристик полученных СКМ и СВМПЭ с изотропной структурой (рис. 4.6). Полученные СКМ на основе волокон СВМПЭ демонстрируют заметно более низкий коэффициент трения и износ по сравнению с изотропным СВМПЭ. Было обнаружено, что коэффициент трения самоармированных композиционных материалов более стабилен во времени. Износ при трении увеличивается с увеличением времени испытаний. Необходимо отметить, что наибольшая интенсивность изнашивания исследуемых материалов приходится на стадию приработки, после чего происходит существенное снижение износа, что подтверждается уменьшением угла наклона кривых износа.

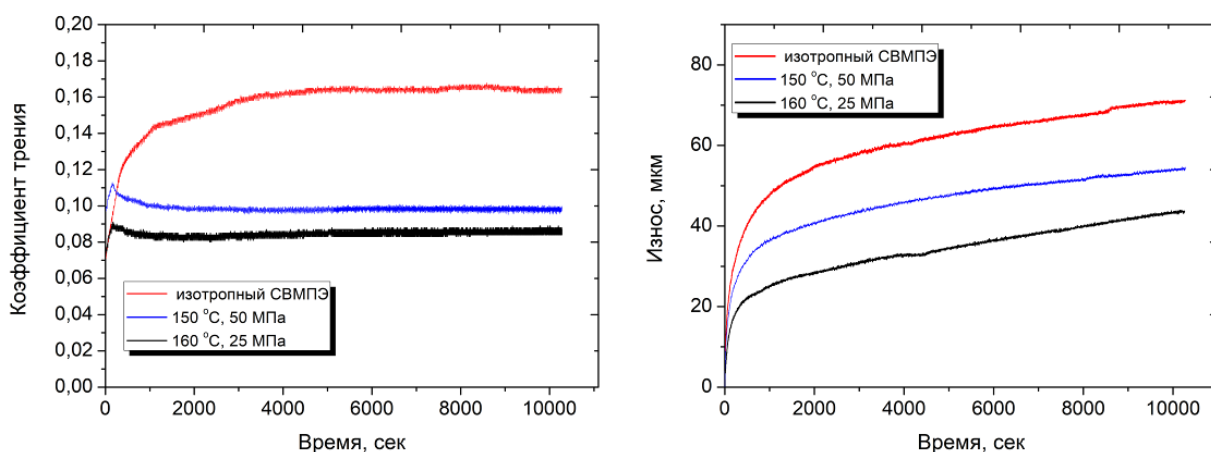


Рисунок 4.6 – Коэффициент трения и износ изотропного СВМПЭ и однокомпонентных СКМ при нагрузке 25 Н

Наличие высокопрочных СВМПЭ волокон в СКМ приводит к уменьшению пластической деформации поверхностного слоя в условиях циклического трения. Кроме того, волокна могут препятствовать распространению трещин в материале, уменьшая тем самым износ, связанный с расслоением материала.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

- Механические свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ сначала увеличиваются с ростом температуры изготовления, затем резко снижаются. Наличие экстремума механических свойств объясняется формированием матричной фазы из объема волокон при плавлении до достижения температуры экстремума и полным или существенным переплавом ориентированной фазы при температурах изготовления выше экстремума.
- Рост сопротивления удару и рост прочности на сдвиг с ростом температуры изготовления свидетельствуют об увеличении взаимодействия между компонентами СКМ.
- Благодаря ориентированной структуре ползучесть однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ значительно ниже, по сравнению с изотропным СВМПЭ, и они способны работать при более высоких нагрузках без потери своих функциональных свойств.
- Трибологические свойства однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ демонстрируют заметно более низкий коэффициент трения и износ по сравнению с изотропным СВМПЭ, который обладает одним из самых низких коэффициентов трения среди всех существующих материалов.
- При испытании на растяжение однокомпонентные СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленные методом термического прессования, продемонстрировали один из максимальных результатов предела прочности для данного класса материалов: предел прочности достигал 1440 МПа, модуль упругости – 40 ГПа.
- По результатам испытаний на изгиб, растяжение, межслойный сдвиг и по результатам ударных испытаний можно судить, что адгезионное взаимодействие по механизму взаимодиффузии макромолекул на поверхности волокон в составе СКМ является достаточно слабым, по крайней мере, в сравнении с классическими связующими.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КМ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Структурные преобразования СВМПЭ являются затратной процедурой, они увеличивают цену материала практически на порядок, если говорить об изготовлении волокна СВМПЭ. Следовательно, себестоимость изделий из изотропного СВМПЭ и из СКМ значительно отличается.

Помимо этого, могут существовать геометрические формы изделий, в которых проблематично выложить волокном весь объем изделия в пресс-форме. Например, к таким изделиям относится вкладыш эндопротеза, в котором крепежная ножка является узкой выступающей конструкцией (рис. 5.1). Продолжая пример вкладыша эндопротеза, можно также предположить, что не все изделие должно быть выполнено из СКМ: повышенные трибологические и механические свойства должны проявляться только на функциональной поверхности, т. е. на контакте вкладыша и головки тазобедренной части эндопротеза. Остальная часть может быть изготовлена из изотропного СВМПЭ, что также поможет в более легкой формовке в пресс-форме: по сравнению с волокном СВМПЭ гораздо проще просыпать реакторный порошок СВМПЭ в различные узкие отверстия и геометрические искривления и отпрессовать его.

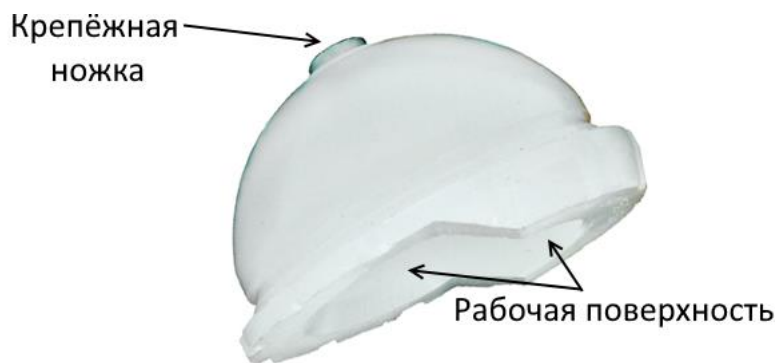


Рисунок 5.1 – Изображение вкладыша [115]

Таким образом, совмещение изотропного СВМПЭ и СКМ на основе СВМПЭ может решить несколько проблем:

- 1) применение концепции СКМ только в функционально необходимых местах изделия позволит удешевить изготовление изделия;

2) засыпка и формование порошка СВМПЭ в геометрически сложных областях изделия позволит упростить изготовление той части изделий, где это сделать проще, по сравнению с выкладкой волокна СВМПЭ в пресс-форме.

Поэтому важной задачей является изучение совмещения изотропного СВМПЭ с СКМ. К сожалению, использование клея в данном случае сильно ограничено: помимо существования областей, где клей просто является запрещенным к использованию (например, медицина), существует проблема адгезии СВМПЭ к каким-либо материалам. Поэтому в данной работе было принято решение, заключающееся в совмещении изотропного СВМПЭ и СКМ с помощью термического прессования. В данной работе такие изделия будут называться гибридными КМ на основе СВМПЭ.

5.1 Механические испытания гибридных КМ на основе СВМПЭ

Для оценки влияния вклада СКМ в свойства всего гибридного КМ были проведены испытания на изгиб гибридных КМ, изготовленных при температуре 170 °С и при давлении 25 МПа. Доля толщины СКМ в общей толщине образца составляла 25 %, 50 % или 75 %. Остальную толщину гибридного КМ составлял изотропный СВМПЭ. Также для сравнения были испытаны чистый изотропный СВМПЭ и чистый СКМ, изготовленный при тех же условиях.

Предел прочности практически линейно возрастал с ростом толщины СКМ в гибридном КМ и также почти составил прямую линию с характеристиками изотропного СВМПЭ и чистого СКМ, если строить график предела прочности от толщины СКМ в гибридном КМ (рис. 5.2). Предел прочности равнялся 27.2 ± 1.1 МПа, 42.8 ± 2.1 МПа, 58.8 ± 1.9 МПа, 95.7 ± 1.4 МПа и 126.9 ± 9.6 МПа, где доля толщины СКМ в гибридном КМ составила 0 % (изотропный СВМПЭ), 25 %, 50 %, 75 % и 100 % (чистый СКМ) соответственно. Однако зависимость модуля упругости от доли толщины СКМ в гибридном КМ заметно отклонялась от линейной зависимости. Модуль упругости при изгибе был равен 0.9 ± 0.1 ГПа, 1.7 ± 0.3 ГПа, 3.7 ± 0.9 ГПа, 10.3 ± 0.8 ГПа, 19.9 ± 1.8 ГПа для доли СКМ в гибридном КМ от 0 до 100 % с шагом в 25 %.

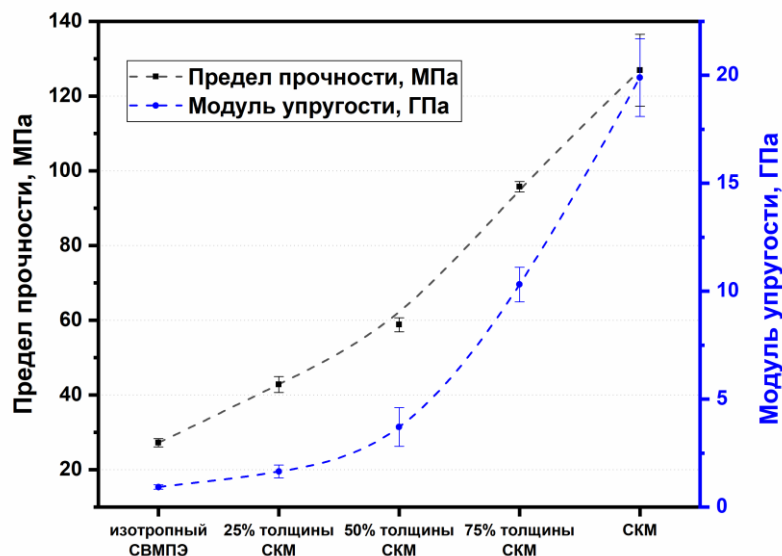


Рисунок 5.2 – Предел прочности и модуль упругости при испытании на изгиб изотропного СВМПЭ, гибридных КМ и однокомпонентного СКМ на основе СВМПЭ, изготовленных при 170 °С и 25 МПа

После проведения испытаний на изгиб гибридных КМ на границе компонентов наблюдалась волокнистая структура (рис. 5.3). Подобная структура после разрушения свидетельствует о том, что разрушение проходит не по границе СКМ и изотропного СВМПЭ, а по границе матричной фазы СКМ. Отсюда можно сделать вывод о том, что адгезия между компонентами сильнее, чем связь матрицы и волокна СВМПЭ в СКМ. С одной стороны, данный факт является положительным, так как точно можно сделать вывод о достаточном спекании двух слоев гибридных КМ. С другой стороны, можно сделать вывод о том, что даже при 170 °С формирования матрицы в СКМ недостаточно для того, чтобы удовлетворяющим образом выдерживать нагрузку.

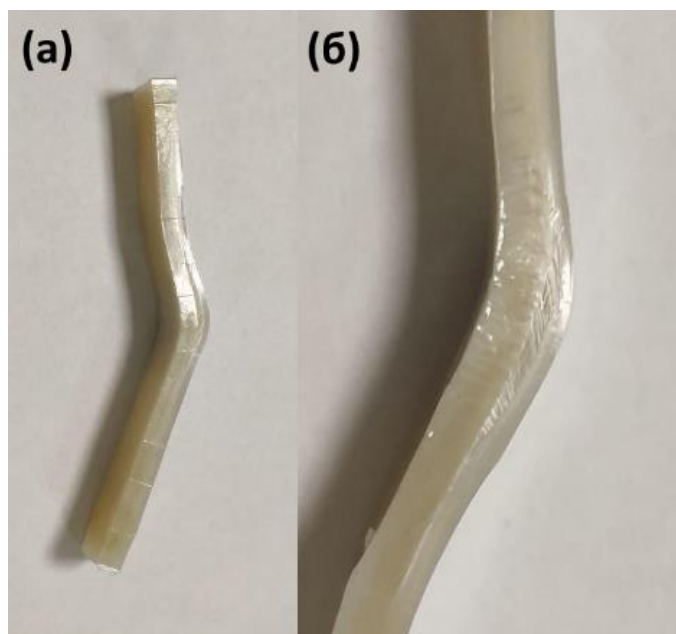


Рисунок 5.3 – Фотографии гибридного КМ, разрушенного при испытании на изгиб и изготовленного при 170 °С и 25 МПа

Для оценки прочности взаимодействия двух компонентов гибридного КМ были проведены испытания на сдвиговую прочность внахлест образцов при различных параметрах термического прессования. Образец для испытания состоял из двух продольных пластин на одной прямой, где одна пластина только частично размещается на плоскости другой пластины. Одна часть гибридного КМ состоит из изотропного СВМПЭ, другая часть – однонаправленный однокомпонентный СКМ на основе волокон СВМПЭ. Изготовление образца и его более четкая геометрия показаны во 2-й главе в пункте 2.2.4. Таким образом, при растяжении гибридного КМ нагружается именно часть примыкания пластин, т. е. разных слоев. Также для определения влияния параметров термического прессования на сдвиговую прочность гибридных КМ и для оценки влияния этих параметров на сам СКМ была рассчитана кристалличность СКМ из результатов ДСК-анализа. По данным показателям кристалличности можно судить о доле сохраненных в однокомпонентном СКМ волокон. В начале были испытаны и проанализированы гибридные КМ, изготовленные при 25 МПа и при различных температурах (рис. 5.4).

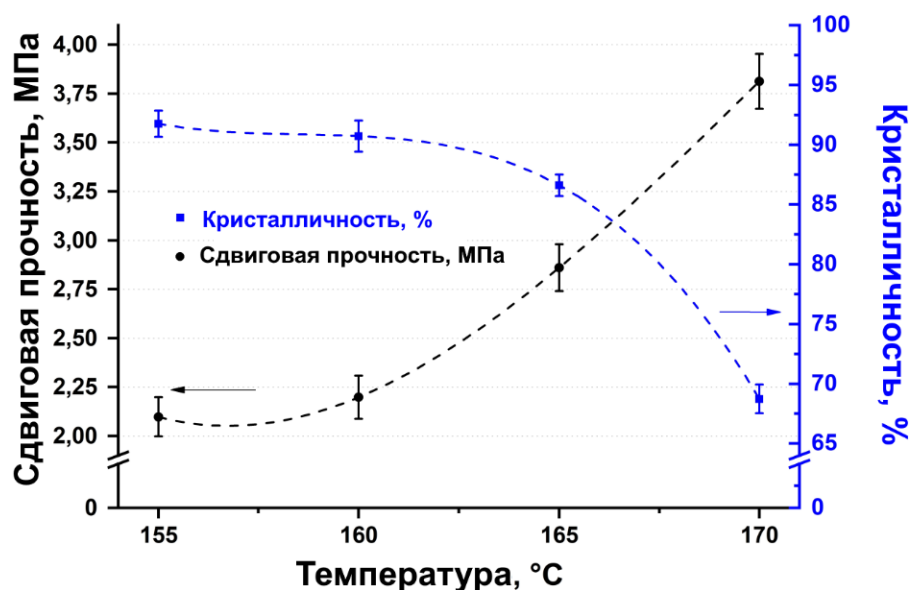


Рисунок 5.4 – Кристалличность и сдвиговая прочность гибридных КМ, полученных при 25 МПа и различных температурах

Логично рассуждать, что при повышении температуры термического прессования взаимодействие между компонентами, которое показывает прочность на сдвиг, будет возрастать за счет увеличения взаимной диффузии между изотропным СВМПЭ и СКМ. Прочность на сдвиг внахлест была равна $2,10 \pm 0,10$ МПа, $2,20 \pm 0,11$ МПа, $2,90 \pm 0,12$ МПа и $3,80 \pm 0,14$ МПа для образцов, полученных при 155 °С, 160 °С, 165 °С и 170 °С соответственно. Однако также логично заявление о падении кристалличности и механических свойств с ростом температуры термического прессования, как это было уже показано в главе 3. Для образцов СКМ из гибридных КМ, изготовленных при 25 Мпа, кристалличность снижалась от $92,0 \pm 1,1$ % до $69,0 \pm 1,2$ % с ростом температуры от 155 °С до 170 °С. При этом наибольшее снижение кристалличности наблюдается при переходе от 165 °С до 170 °С. Следовательно, несмотря на то, что повышение температуры влечет за собой повышение прочности взаимодействия компонентов гибридных КМ, доля сохранившихся волокон в СКМ снижается, что приводит к снижению механических свойств СКМ, как это было показано в главе 3.

Также для изучения влияния давления на свойства гибридных КМ были проведены испытания на сдвиг образцов, изготовленных при давлении 50 МПа и при температурах от 155 °С до 170 °С с шагом в 5 °С (рис. 5.5а и 5.5б). Как и в случае с образцами, изготовленными при 25 МПа, предел прочности при сдвиге возрастает, а кристалличность падает при росте температуры термического прессования. Прочность на сдвиг была равна $1,10 \pm 0,12$ МПа, $1,40 \pm 0,16$ МПа, $2,30 \pm 0,18$ МПа и $2,90 \pm 0,09$ МПа для образцов, изготовленных при 155 °С,

160 °С, 165 °С и 170 °С соответственно (рис. 5.5в и 5.5г). При этом кристалличность понижалась с 94.0 ± 0.9 % до 84.0 ± 1.7 % для соответствующих температур, приведенных ранее.

Для наглядности в таблице 5.1 показаны все значения прочности на сдвиг внахлест и кристалличности для гибридных КМ, изготовленных при давлении 25 МПа или 50 МПа и температурах от 155 °С до 170 °С.

Таблица 5.1 – Прочность на сдвиг и кристалличность СКМ, полученных при разных температурах и давлениях

Температура термического прессования, °С	25 МПа		50 МПа	
	Прочность на сдвиг, МПа	Кристалличность, %	Прочность на сдвиг, МПа	Кристалличность, %
155	2.10 ± 0.10	92.0 ± 1.1	1.10 ± 0.12	94.0 ± 0.9
160	2.20 ± 0.11	91.0 ± 1.3	1.40 ± 0.16	93.0 ± 1.2
165	2.90 ± 0.12	87.0 ± 0.9	2.30 ± 0.18	89.0 ± 1.3
170	3.80 ± 0.14	69.0 ± 1.2	2.90 ± 0.09	84.0 ± 1.7

Можно заметить, что значения прочности на сдвиг для образцов, изготовленных при 50 МПа, значительно меньше, чем для образцов, изготовленных при 25 МПа при одинаковых температурах. Это различие объясняется меньшим образованием матричной фазы при частичном плавлении волокон СВМПЭ, что не позволяет образовать прочную границу раздела с изотропным СВМПЭ. Как уже упоминалось в 3-й главе, это может быть объяснено увеличением температуры плавления при повышении давления. Также более низкие показатели сдвиговой прочности могут быть объяснены более медленным процессом взаимодиффузии между образованной матрицей и изотропным СВМПЭ. То есть повышенное давление ограничивает подвижность молекул, и любое явление, сопровождающееся их движением (диффузия, плавление, релаксация), будет замедляться или вовсе ограничиваться с повышением давления [82,116].

Также можно заметить, что при низких температурах термического прессования (155 °С и 160 °С) кристалличность у СКМ, изготовленных при разных давлениях, примерно совпадает и отличается на несколько процентов. Однако сдвиговая прочность отличается примерно в 2 раза. Это также свидетельствует о том, что взаимодиффузия с ростом давления снижается.

Также влияние температуры изготовления на взаимную диффузию можно проследить не только по значению сдвиговой прочности, но и по деформации при разрушении. Логично предположить, что чем выше температура, тем выше степень взаимодиффузии, и чем выше эта степень, тем выше деформация при разрушении. Это подтверждается для образцов, изготовленных при давлении 50 МПа при различных температурах (рис. 5.5в).

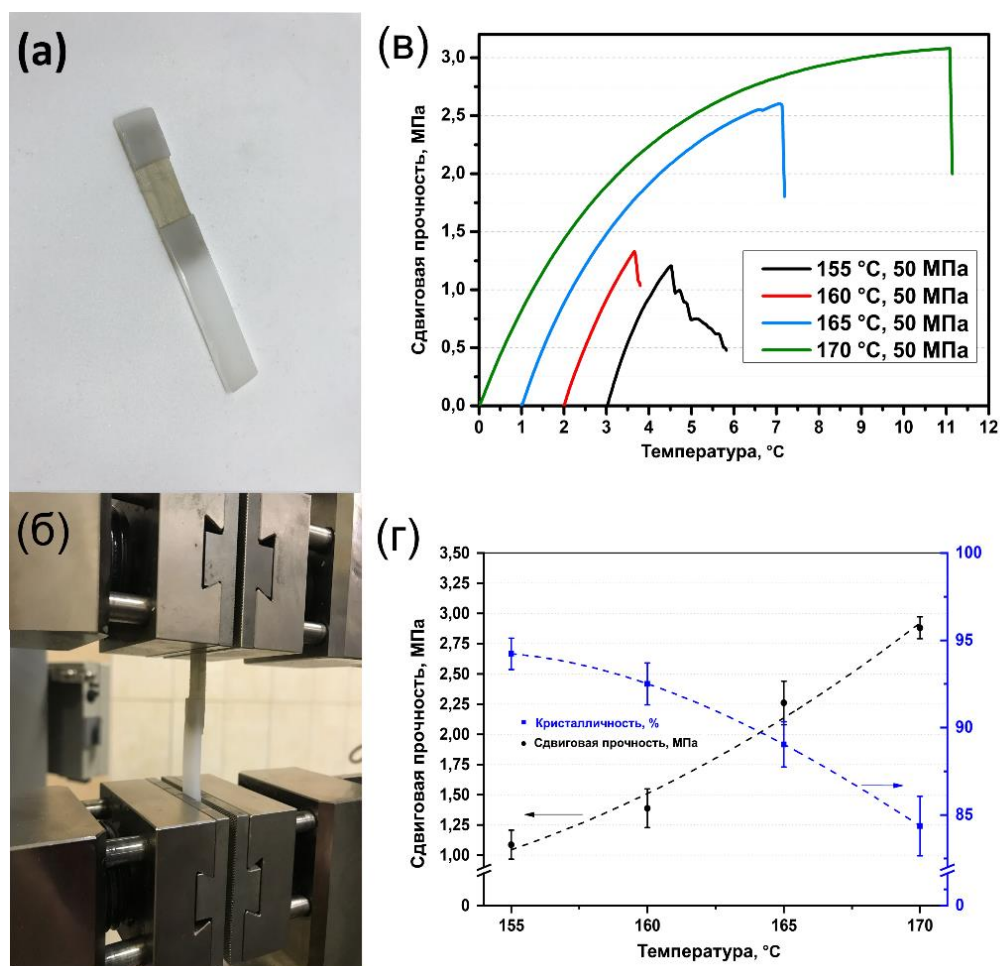


Рисунок 5.5 – Внешний вид образцов для испытаний (а, б), диаграммы деформации (в) и прочности на сдвиг (г) гибридных КМ, полученных при давлении 50 МПа и различных температурах

5.2 Структурные исследования гибридных КМ на основе СВМПЭ

Помимо механических характеристик гибридных КМ, также были изучены их структура на границе раздела СКМ и изотропного СВМПЭ. Здесь, как и в случае изучения механических свойств, были изучены гибридные КМ, полученные при различных температурах и давлениях (рис. 5.6).

Выявлено, что при низких температурах термического прессования (145 °С и 25 МПа) при попытке сделать поперечный срез граница раздела компонентов гибридного КМ разрушалась, при этом СКМ просто отслаивался от изотропного СВМПЭ, а сам СКМ оставался в целостном состоянии (рис. 5.6а). Такое расслоение на границе компонентов говорит о недостаточном спекании между компонентами, т. е. образованного матричного слоя при частичном плавлении волокон и взаимной диффузии между компонентами было недостаточно.

При повышении температуры термического прессования до 155 °С спекание между изотропным СВМПЭ и прилегающими к нему филаментами СВМПЭ было достаточным для пресечения расслоения. Однако этой температуры было недостаточно для формирования достаточного количества матричной фазы и, следовательно, для формирования прочной связи между филаментами, о чем говорит расслоение и растрескивание между отдельными филаментами.

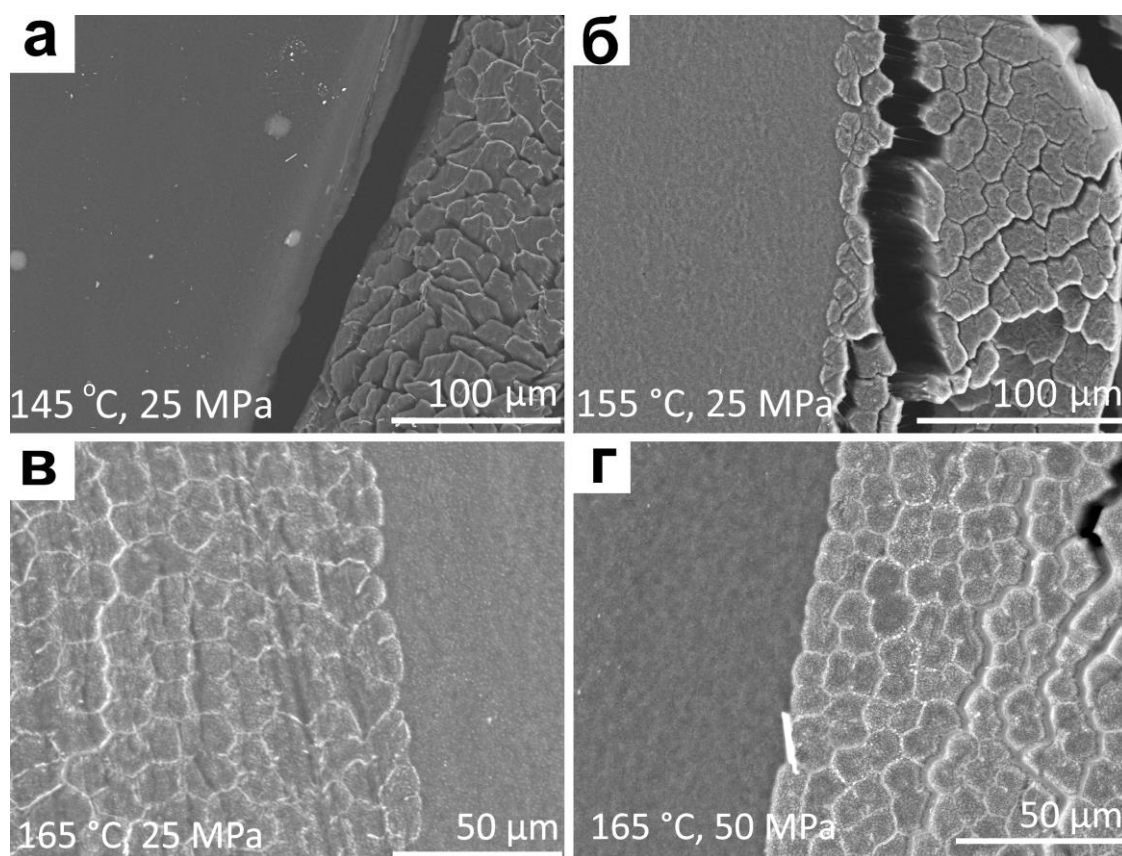


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображения поперечного среза гибридных КМ на основе СВМПЭ, полученных при различных режимах термического прессования

Наиболее однородная и бездефектная структура гибридного КМ была достигнута при 165 °С и 25 МПа (рис. 5.6в). Граница между компонентами на всем протяжении границы

раздела была монолитной, без расслоений, в то время как в объеме СКМ также отсутствовали явные дефекты в виде трещин и разрушений. Такая граница раздела между компонентами гибридного КМ обеспечивает эффективную передачу нагрузки между слоями и приводит к относительно высокой сдвиговой прочности.

Также была исследована структура гибридного КМ, изготовленного при повышенном давлении. Как было показано в главе 3, повышенное давление приводит к смещению температуры плавления в большую сторону. Данный факт также работает и для гибридного КМ. По сравнению с гибридным КМ, изготовленным при 165 °С и 25 МПа и обладающим бездефектной структурой, гибридный КМ, изготовленный при 165 °С и 50 МПа, обладает также монолитной границей раздела компонентов, однако имеет расслоение между волокнами внутри объема СКМ. Такая структура может быть объяснена недостаточным количеством образованной матричной фазы.

Также граница раздела изотропного СВМПЭ и СКМ была рассмотрена на более приближенном уровне (рис. 5.7). Между отдельными филаментами, граничащими с изотропным СВМПЭ и с самим изотропным полимером, прослеживается слой матричного полимера, который был получен от частичного плавления волокон. Однако несмотря на то, что был образован четкий слой плавленного СВМПЭ, это не привело к размытию границ, и между компонентами гибридного КМ все равно прослеживается четкая граница раздела. Такая четкая граница раздела говорит о том, что между компонентами не произошло взаимной проникающей диффузии на значимом уровне.

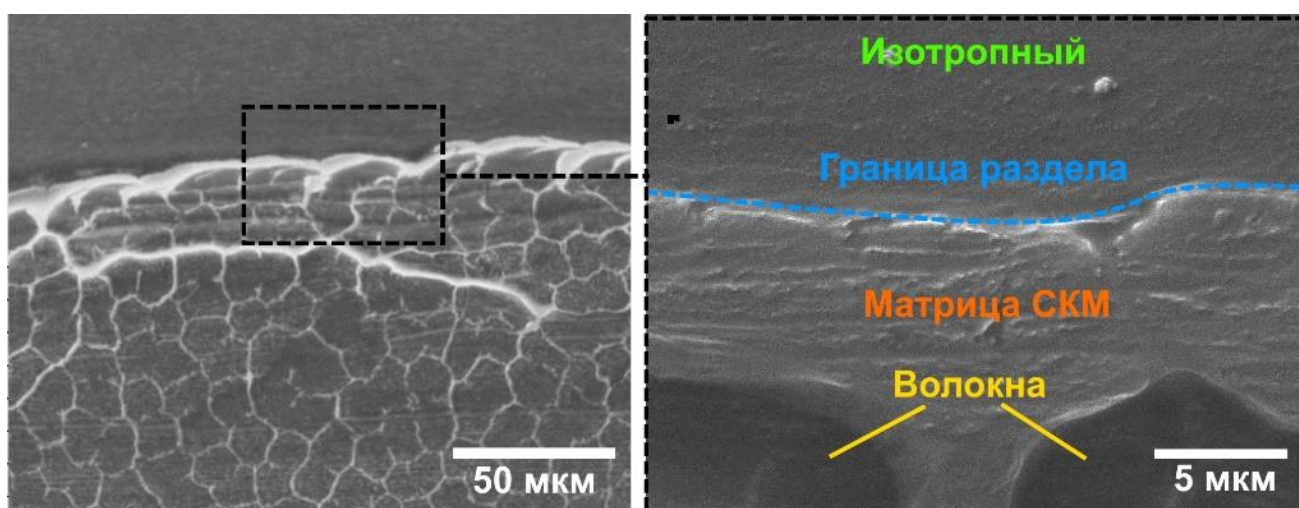


Рисунок 5.7 – Граница раздела гибридных КМ, полученных при температуре 165 °С и давлении 25 МПа

Помимо изучения поперечного среза гибридных КМ, были также исследованы поверхности образцов после разрушения на сдвиг внахлест (рис. 5.8).

После разрушения на обеих частях гибридного КМ остались фибриллы, диаметр которых на несколько порядков меньше, чем размер филаментов, из которых состоит волокно СВМПЭ [117] (рис. 5.8). Как и в случае однокомпонентных СКМ, можно сделать вывод, что данные структуры формируются при разрушении или деформации СВМПЭ из претерпевших взаимное переплетение макромолекул, которые находились до термического прессования в различных слоях гибридного КМ.

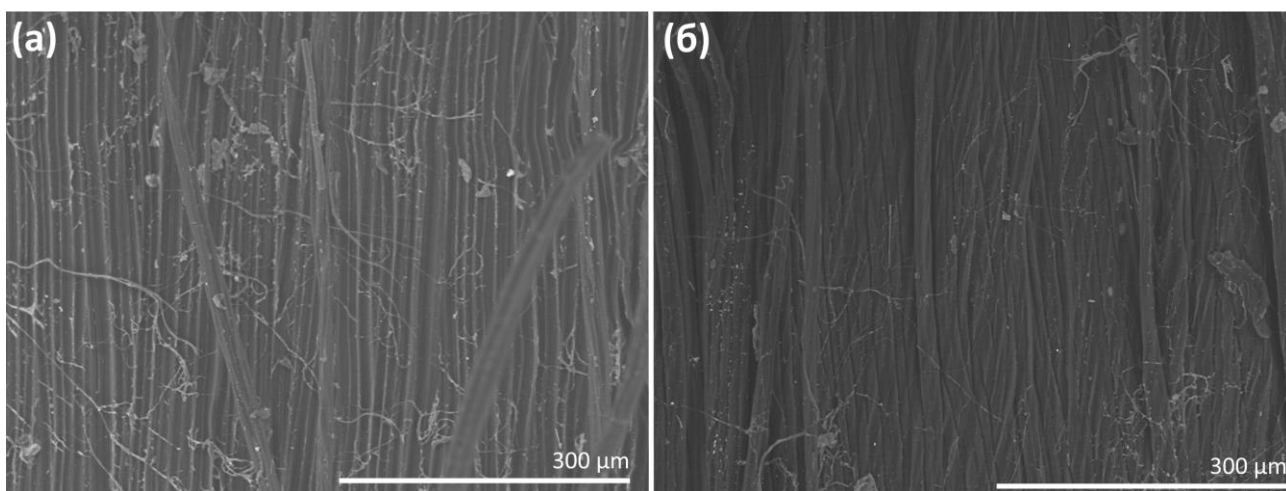


Рисунок 5.8 – СЭМ-изображения поверхностей (а) изотропного СВМПЭ и (б) однокомпонентного СКМ, полученных после испытания на сдвиг внахлест из гибридного КМ, изготовленного при 145 °С и 25 МПа

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

- В данной главе был показан способ изготовления слоистых гибридных композиционных материалов, состоящих из изотропного СВМПЭ и самоармированных композиционных материалов на основе волокон СВМПЭ. Механические свойства гибридного КМ определяются практически линейно свойствами однокомпонентного СКМ.
- Основываясь на зависимости свойств от параметров изготовления и учитывая наличие фибриллярных структур на границе разрушения, можно сделать вывод, что взаимодействие между компонентами КМ происходит за счет переплетения соседних макромолекул, находящихся в разных слоях гибридного КМ.

- Учитывая зависимость свойств гибридных КМ и входящих в их состав СКМ от параметров изготовления, существует необходимость поиска оптимальных условий в изготовлении гибридных КМ: с одной стороны, влияние высокой температуры и низкого давления приводит к хорошей диффузии, к хорошему взаимодействию между компонентами гибридного КМ и, следовательно, к повышению прочности между компонентами, а с другой – те же условия приводят к повышенному переплаву, к потере ориентации и, следовательно, к снижению механических свойств СКМ, который должен нести основную нагрузку в составе гибридного КМ.
- Несмотря на попытки скомпоновать различные по структуре СВМПЭ, все еще существует проблема отсутствия четкого расчета или хотя бы оценки взаимной диффузии при заданных условиях термического прессования, которое бы позволило максимизировать взаимодействие между изучаемыми компонентами.

ГЛАВА 6. СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СКМ НА ОСНОВЕ ПЭВД И ВОЛОКОН СВМПЭ

Как уже отмечалось в главе 1, наиболее высокие механические свойства СКМ на основе ПЭ были достигнуты в работах, где применялось сочетание армированного элемента в виде волокон или лент на основе ПЭ и дополнительно внесенной матрицы. Однако все предложенные методы обладают некоторыми недостатками:

- чередование компонентов при выкладке в пресс-форме усложняет процесс выкладки и также требует четкого контроля температурного окна термического прессования [26,65];
- внесение порошка требует равномерного распределения и контроля температуры [37];
- методы, предлагающие пропитку раствором, производят ограниченное количество материала: одна намотка в объеме раствора [13,35].

В данной работе был предложен метод получения пропитанного филамента, состоящего из волокон СВМПЭ и вносимого через раствор с ортоксилолом ПЭВД. В качестве матрицы был выбран именно ПЭВД из-за того, что из линейки ПЭВД, ПЭНД или СВМПЭ только из ПЭВД удавалось получить стабильный раствор. Растворы ортоксилолола с ПЭНД или СВМПЭ демонстрировали расслоение внутри бункера для пропитки. Из-за высокой вязкости полимеров не был рассмотрен вариант использования расплава, а рассматривался только вариант совмещения полимера пропитки с органическим растворителем.

Непрерывный процесс создания филаментов описан в п. 2.2.2. Представленный способ пропитки позволяет непрерывно получать пропитанный жгут для изготовления СКМ методом термического прессования, а также варьировать наполнение матричной фазы в двухкомпонентном СКМ в зависимости от многих параметров, включая концентрацию раствора, время контакта и диаметр фильеры.

В данной работе были зафиксированы некоторые из этих параметров: диаметр фильеры был равен 0.04 мм, скорость волокна составляла 1 м/с, высота столба раствора в бункере составляла 6 см в зависимости от времени и расхода геля. Выбор некоторых параметров обсуждается ниже. После изготовления филаментов, содержащих различное количество ПЭВД, были изготовлены однонаправленные двухкомпонентные СКМ, где армирующим элементом является волокно СВМПЭ, а матричной фазой – ПЭВД. Все образцы были изготовлены методом термического прессования при температуре 135 °С и давлении 25 МПа.

Время нагрева составляло 40 мин., время выдержки – 10 мин. Охлаждение от максимальной температуры до 70 °С составляло около 40 мин.

6.1 Изготовление филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Внесение дополнительного материала на поверхность волокон или лент и/или их пропитка является стандартным методом обработки материалов в индустрии [118]. Основным показателем такого процесса является время контакта волокон с вносимым материалом. Для определения влияния пропитки волокон СВМПЭ с помощью раствора ПЭВД в ортоксилоле от различных параметров процесса пропитки были проведены предварительные запуски установки с различными параметрами высоты столба и скорости филамента. Именно эти параметры напрямую влияют на время контакта волокон и раствора и, следовательно, на внесение дополнительного матричного материала в объем филамента.

Для тестовых запусков установки применялся раствор ортоксилола с ПЭВД (20 %_{масс.}). В качестве значений высоты столба использовались 2 значения: 2 см и 6 см. Скорость была равна 1 м/с или 2.5 м/с. Далее полученный при одном из 4 тестовых режимов филамент нарезался на участки длиной 1 м с последующей сушкой в течение 2 часов при 80 °С. Далее масса каждого филамента была измерена на аналитических весах. Зная массу волокна до пропитки и после, можно вычислить массу внесенного материала в объем волокна следующим образом:

$$C_{\text{масс.}}(\text{ПЭВД}) = 1 - \frac{M(\text{волокно})}{M(\text{филамент})}, \quad (6.1)$$

где $C_{\text{масс.}}(\text{ПЭВД})$ – массовая концентрация (%) ПЭВД в полученном филаменте;

$M(\text{волокно})$ – масса 1 м исходного волокна СВМПЭ до пропитки;

$M(\text{филамент})$ – масса 1 м полученного филамента после тестового запуска.

Количество участков для измерения равнялось 3. Погрешность измерения массы составила не более 2 % в рамках 1 тестового режима, что говорит о равномерности нахождения ПЭВД по длине филамента.

Для филаментов, изготовленных при скорости 2.5 м/с массовое содержание внесенного ПЭВД не сильно зависело от высоты столба, и составило 16–18 % и 13–18 % для высоты столба раствора 2 см и 6 см соответственно. Однако при скорости 1 м/с время контакта волокна с раствором было увеличено в 2.5 раза, что сильно сказалось на количестве ПЭВД в филаменте. При высоте столба 2 см содержание ПЭВД составило 20–23 %, а при 6 см – 26–29 %. В рамках данной работы было решено зафиксировать условие получения филамента таким образом, чтобы количество матричной фазы в последующих образцах СКМ было

максимальным. Таким образом, все остальные филаменты были изготовлены при скорости 1 см/с и при высоте столба раствора в бункере для пропитки, равной 6 см.

В работе применялся раствор ПЭВД и ортоксилола, содержащего 17 %_{масс.} ПЭВД, 20 %_{масс.} ПЭВД, 25 %_{масс.} ПЭВД, 33 %_{масс.} ПЭВД или 50 %_{масс.} ПЭВД. Для каждой концентрации были изготовлены филаменты для определения влияния концентрации раствора на содержание ПЭВД в филаменте. Для полученных филаментов также была измерена масса трех филаментов длиной 1 м (рис. 6.1). Было выявлено, что зависимость содержания ПЭВД в филаменте практически линейно зависит от концентрации ПЭВД в растворе ортоксилола.

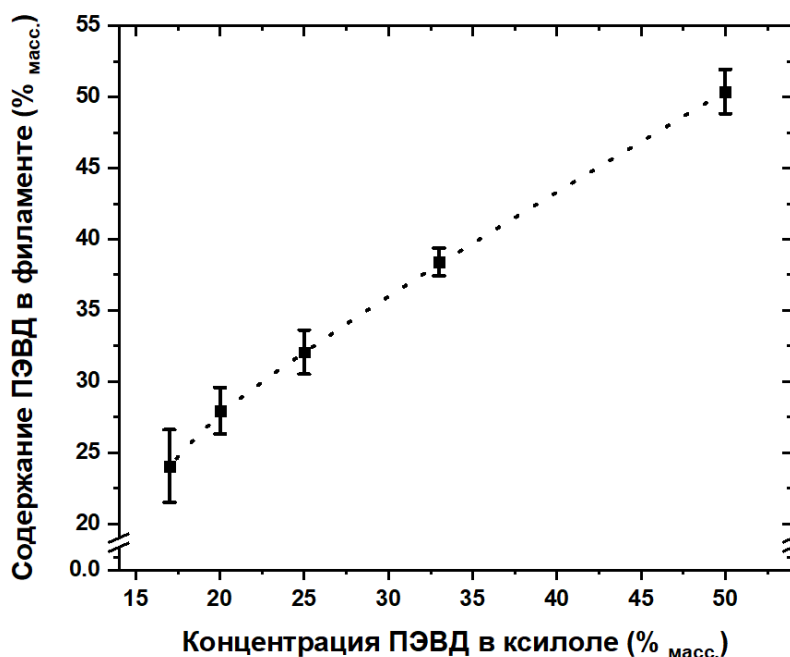


Рисунок 6.1 — Зависимость массы ПЭВД в филаментах на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ от концентрации раствора ПЭВД в ортоксилоле

Однако можно заметить, что существует отклонение от линейной зависимости в сторону уменьшения ПЭВД в филаменте при увеличении доли ПЭВД в ортоксилоле. Это связано с увеличением вязкости раствора с увеличением ПЭВД в ортоксилоле.

6.2 Теплофизические исследования филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Для изучения влияния метода изготовления филаментов на теплофизические свойства компонентов филамента был проведен ДСК-анализ исходного ПЭВД, исходных волокон СВМПЭ и самих филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ (рис. 6.2).

Плавление ПЭВД в чистом виде начиналось примерно при 90 °С, а заканчивалось при 113 °С. Пик плавления приходился на 107 °С. При этом видно, что ПЭВД в объеме филамента также плавится примерно в том же диапазоне температур, но пик плавления приходится на меньшую температуру, чем пик плавления чистого ПЭВД. Такое поведение объясняется формированием меньших и более дефектных кристаллитов ПЭВД после выхода филамента из фильеры. После бункера, где температура составляет 130 °С, филамент попадает в среду с комнатной температурой. Учитывая размер филамента (200 мкм), можно предположить, что остывание и, следовательно, кристаллизация происходят практически моментально. Для полукристаллических полимеров, включая ПЭВД и СВМПЭ, скорость охлаждения может сильно влиять на размер и дефектность кристаллитов [119]. Более мелкие и дефектные кристаллиты плавятся при меньшей температуре, значит, можно сделать вывод о том, что ПЭВД в составе филамента является более дефектным и/или с меньшими кристаллитами, по сравнению с чистым ПЭВД, примененным в работе. Однако в данном случае структура ПЭВД в составе филамента не играет никакой роли, так как филамент будет подвергнут дополнительной термической обработке во время формования СКМ при термическом прессовании.

Волокно СВМПЭ в чистом виде начинает плавиться при 141 °С, вершина первого пика плавления находится при 146 °С, второго – при 153 °С, третьего – при 158 °С, конец плавления происходит при 163 °С. Плавление волокна в объеме филамента происходит примерно при тех же температурах. Небольшое смещение пиков волокна в чистом виде и в объеме филамента может быть объяснено движениями волокна во время релаксации.

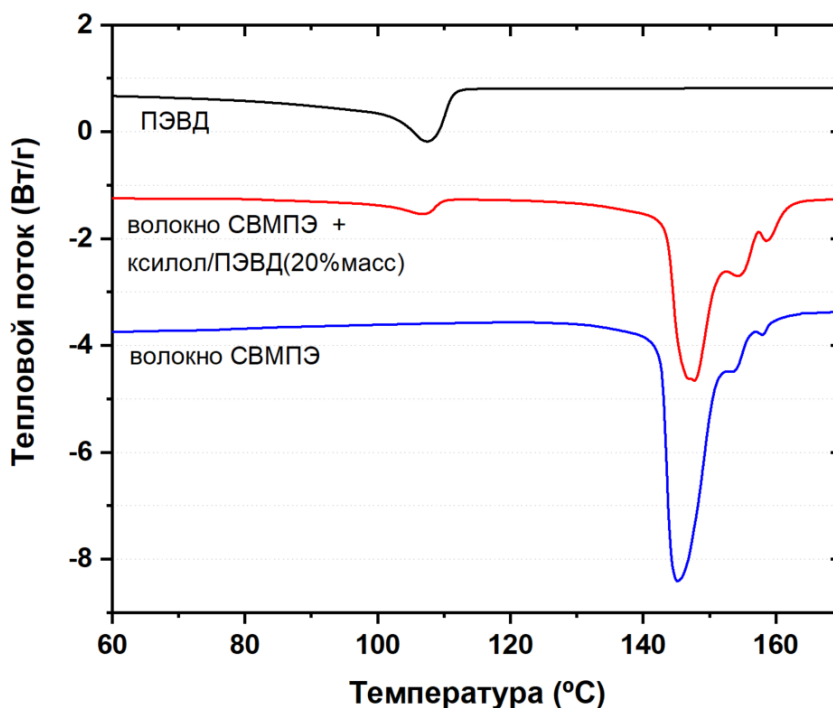


Рисунок 6.2 – Результаты ДСК-анализа ПЭВД, исходных волокон СВМПЭ и филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Основным наблюдением анализа ДСК-кривых чистых компонентов и филаментов стал факт отсутствия видимых изменений волокна в филаменте. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при прохождении бункера с раствором, чья температура составляет 130 °С, не происходит значимого изменения волокна и, следовательно, падения механических свойств относительно исходного волокна СВМПЭ. На основании этих данных было принято решение об изготовлении СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ при температуре 135 °С, которая лежит в интервале температур между окончательным плавлением ПЭВД и началом плавления волокон СВМПЭ.

6.3 Анализ структуры филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Для изучения структуры филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ были подготовлены шлифы, где исходные волокна СВМПЭ или изготовленные филаменты были перпендикулярны плоскости шлифа для последующей съемки изображений в СЭМ (рис. 6.3). Волокно и филаменты заливались эпоксидной смолой, затем все шлифы подготавливались и снимались согласно методике, описанной в пункте 2.3.2.

На СЭМ-изображениях видно, что основная масса ПЭВД была расположена на поверхности филамента, т. е. ПЭВД практически не проникал между волокнами СВМПЭ.

Несмотря на то, что были выбраны параметры изготовления филамента таким образом, чтобы максимизировать объем ПЭВД внутри филамента, пустоты внутри филамента и большой объем на поверхности филамента указывают на неоптимально выбранные параметры. Для более равномерного распределения необходимо уменьшать диаметр фильеры, а также увеличивать время нахождения волокон в растворе. Однако как будет показано далее, пустоты между волокон СВМПЭ заполняются ПЭВД благодаря дополнительной стадии термического прессования.

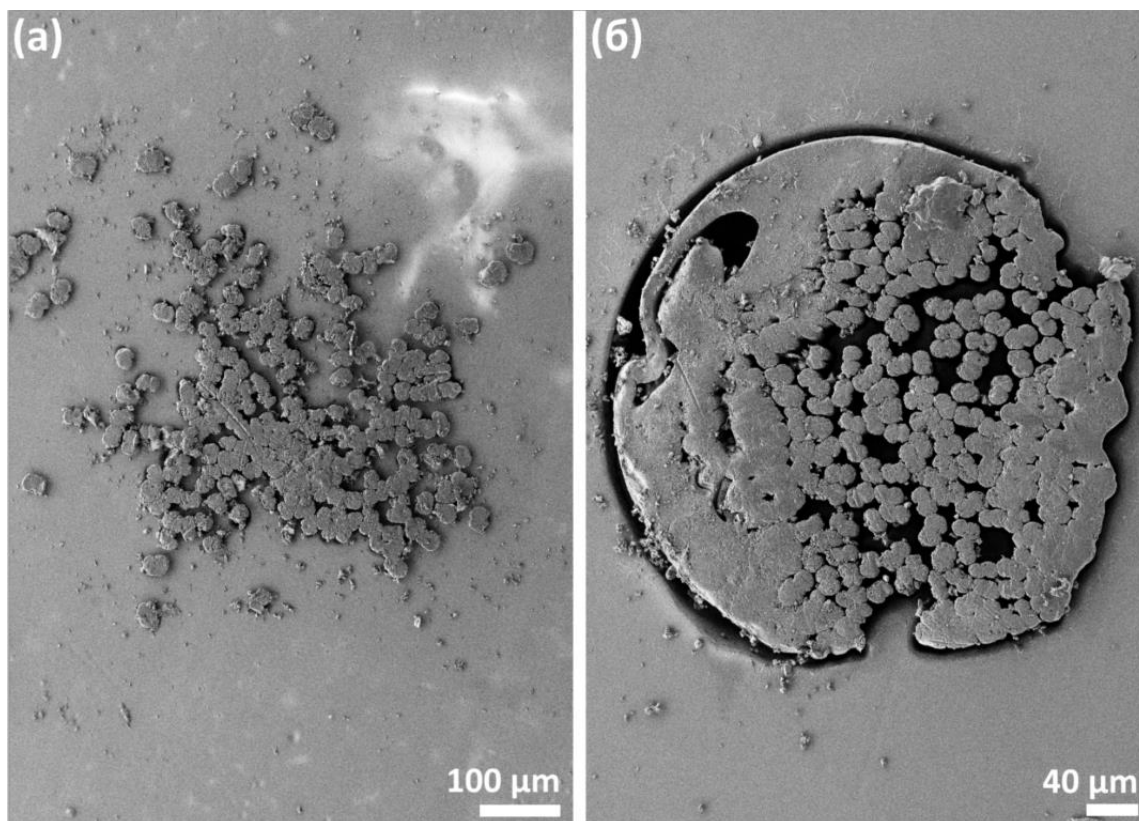


Рисунок 6.3 – СЭМ-изображения поперечного среза (а) исходных волокон СВМПЭ и (б) филамента на основе ПЭВД (~50 %_{масс.}) и волокон СВМПЭ

Также были сделаны СЭМ-изображения поверхности расщепленных филаментов вдоль оси волокна. Примерно половина волокон была предварительно удалена из состава филамента, и далее производилось накопление СЭМ-изображений непосредственно волокон СВМПЭ, находящихся внутри пропитанного филамента. Как и ожидалось после обнаружения пустот на СЭМ-изображениях поперечных срезов филаментов, поверхность волокон, находящихся внутри объема пропитанного филамента, была слабо изменена по сравнению с поверхностью исходного волокна. Однако для волокон СВМПЭ, которые были непосредственно в контакте с ПЭВД, наблюдалось другое состояние. Каждое волокно СВМПЭ покрыто слоем ПЭВД, с отходящими игольчатыми иерархичными структурами (рис. 6.4). При

этом видно, что чем больше было содержание ПЭВД в пропитывающем растворе с ортоксилолом, тем больше было игольчатых структур на поверхности волокон. Образование таких структур объясняется испарением ксилола из объема раствора. Подобный феномен образования структур из раствора с удалением растворителя был ранее описан в литературе с различными подходами к удалению растворителя [120,121]. На СЭМ-изображениях видно, что ПЭВД равномерным слоем распределен по поверхности волокон СВМПЭ. Угол контакта между ПЭВД и волокнами достаточно мал, что говорит о хорошем смачивании и, следовательно, о хорошем взаимодействии между компонентами филамента, что далее может положительно повлиять на механические свойства самого СКМ.

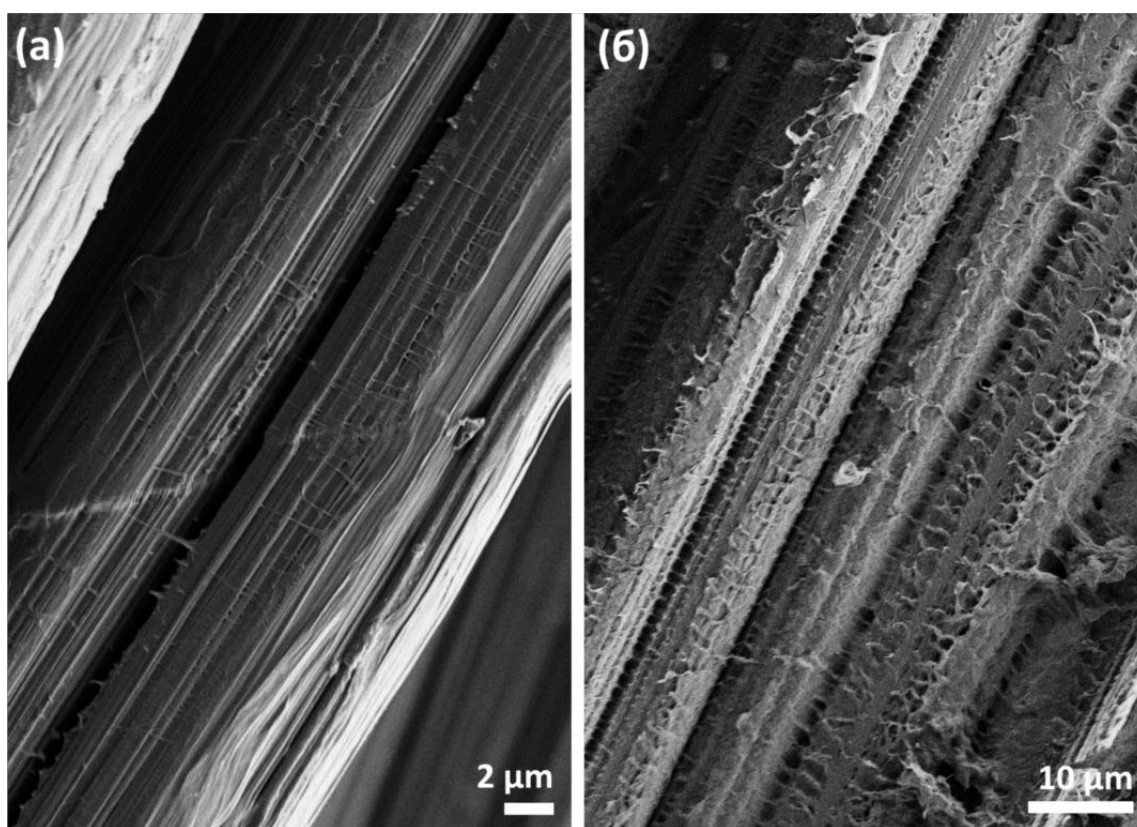


Рисунок 6.4 – СЭМ-изображения продольного сечения расщепленных филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ. Содержание ПЭВД (а) ~ 24 %_{масс.} или (б) ~ 50 %_{масс.}

6.4 Анализ структуры двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Для изучения структуры непосредственно однонаправленных двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ, изготовленных из пропитанных филаментов, были изготовлены шлифы, где ось волокна была перпендикулярна поверхности шлифа. Обработка

шлифов и съемка СЭМ-изображений проводились согласно методике, описанной в пункте 2.3.2.

Как видно на СЭМ-изображениях поперечных срезов двухкомпонентных СКМ (рис. 6.5), несмотря на неравномерное распределение ПЭВД по объему филамента, непосредственно в пресс-форме при плавлении ПЭВД успевают расплавиться и равномерно распределиться по объему СКМ. При этом в объеме СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ не было обнаружено пустот, как это было показано для однокомпонентных СКМ в главе 3. Также можно заметить, что форма самих волокон значительно менее подвержена изменению по сравнению с волокнами в составе однокомпонентных СКМ, изготовленных из волокон СВМПЭ без пропитки ПЭВД.

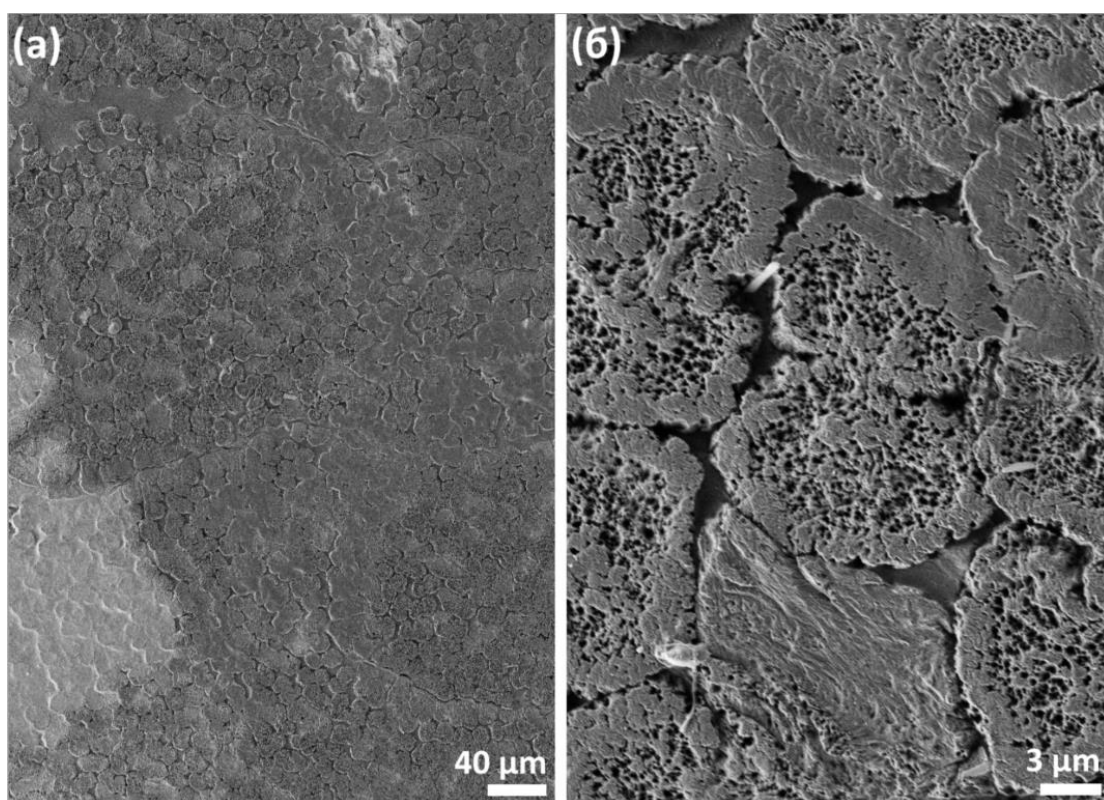


Рисунок 6.5 – СЭМ-изображения поперечного среза двухкомпонентного СКМ на основе ПЭВД (~ 24 %_{масс.}) и волокон СВМПЭ

Для анализа структуры после разрушения двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ были подготовлены образцы после продольного межслойного расслоения (рис. 6.6). Как и в случае однокомпонентных СКМ, разрушение происходит без нарушения сплошности самих волокон. Само разрушение происходит только за счет разрушения матрицы, которая остается на поверхности волокон. На СЭМ-изображениях видно, что ПЭВД распределен на поверхности волокон СВМПЭ равномерно.

Установлено, что чем выше доля ПЭВД в филаментах, тем больше наблюдается ПЭВД в составе двухкомпонентных СКМ. Для образцов с меньшим содержанием матричной фазы можно наблюдать отдельные волокна с матричным полимером между ними и на их поверхности. Для образца с содержанием ПЭВД $\sim 50\%$ _{масс.} отдельные волокна практически не просматриваются, а видны только их очертания под слоем матричного ПЭВД.

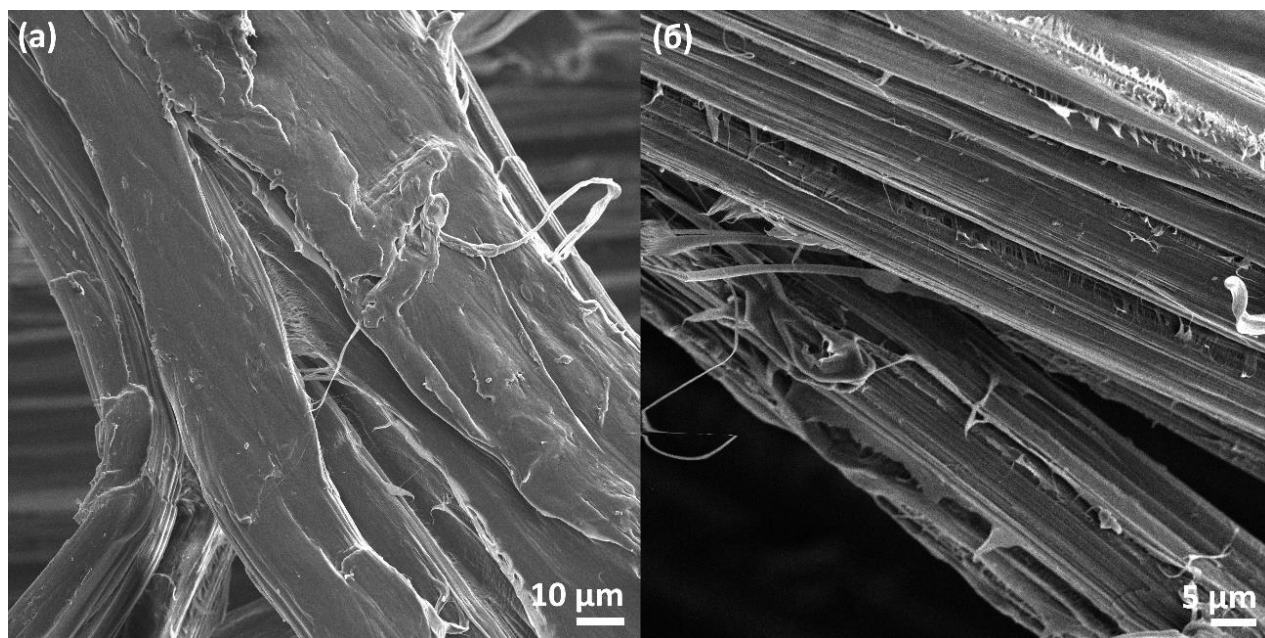


Рисунок 6.6 – СЭМ-изображения поверхности однонаправленных двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ после продольного межслойного расслоения.

Содержание ПЭВД в СКМ составляет (а) $\sim 50\%$ _{масс.} или (б) $\sim 24\%$ _{масс.}

Исходя из анализа СЭМ-изображений двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ после расслоения можно сделать вывод, что взаимодействие компонентов данного типа СКМ происходит за счет поверхностной адгезии на границе фаз, а не за счет макромолекулярного переплетения, как у однокомпонентных СКМ.

6.5 Механические испытания двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ

Для сравнения механических свойств были проведены испытания на сдвиг методом короткой балки, который показывает кажущийся предел прочности КМ. В отличие от разрушения при испытании на сдвиг короткой балки однокомпонентных СКМ, по графикам кривых разрушения СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ видно, что разрушение происходит пластично (рис. 6.7). Судя по СЭМ-изображениям после расслоения, вероятнее

всего, пластичное разрушение происходит за счет деформации матричного ПЭВД между волокнами и за счет проскальзывания волокон между собой. Пластичные материалы могут поглощать значительно больше энергии перед полным разрушением, что может позволить использовать двухкомпонентные СКМ в другом и, скорее всего, более широком спектре применения по сравнению с однокомпонентными СКМ, которые демонстрируют хрупкое поведение разрушения.

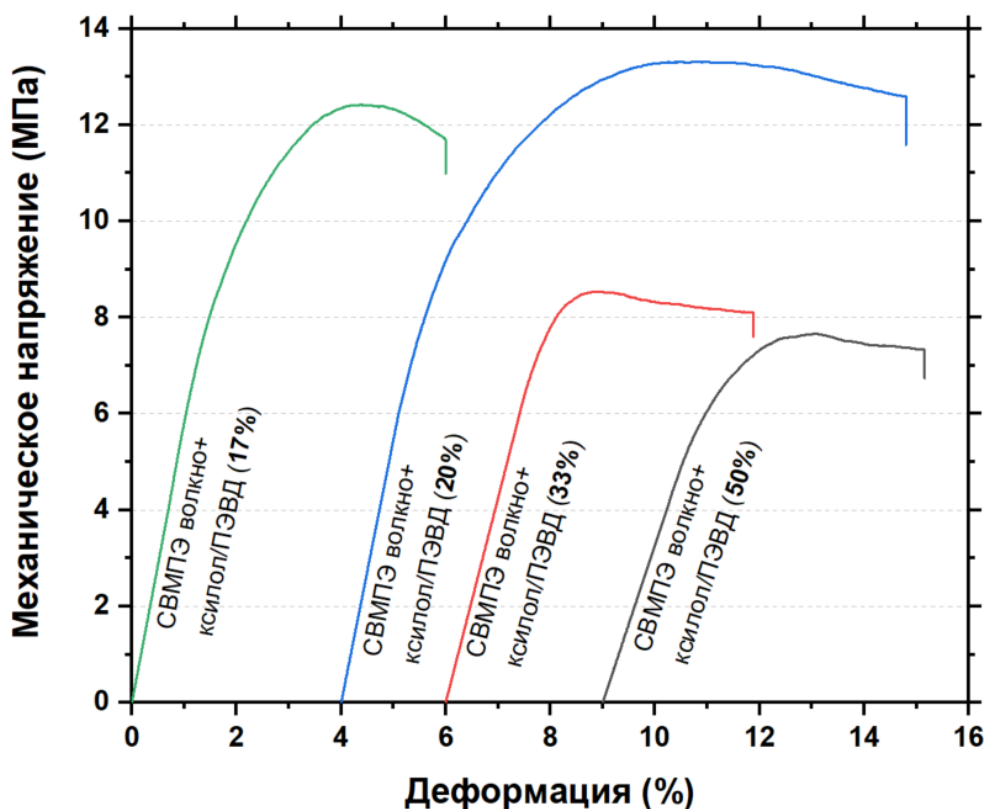


Рисунок 6.7 – Механическое напряжение двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ при испытании на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки

Для выявления зависимости предела прочности на межслойный сдвиг от содержания ПЭВД в двухкомпонентном СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ была построена кривая зависимости предела прочности на сдвиг от содержания ПЭВД в конечном филаменте (рис. 6.8). Прочность на сдвиг составляла 5.9 ± 0.16 МПа, 6.1 ± 0.17 МПа, 10.6 ± 0.31 МПа и 8.90 ± 0.07 МПа для образцов СКМ, изготовленных из филаментов с содержанием ПЭВД 24.0 ± 2.6 %_{масс.}, 28.0 ± 1.6 %_{масс.}, 38.0 ± 1.0 %_{масс.} и 50.0 ± 1.6 %_{масс.} соответственно. Содержание ПЭВД в филаменте было взято из кривой, полученной в пункте 6.1. Таким образом, видно, что максимальное взаимодействие между составляющими

двухкомпонентного СКМ достигнуто при массовом соотношении волокон СВМПЭ к ПЭВД примерно 75 к 25.

Для определения поведения двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ были проведены ударные испытания по методу Шарпи без надреза. Были испытаны СКМ с двумя различными содержаниями ПЭВД: $\sim 24\%_{\text{масс.}}$ и $\sim 50\%_{\text{масс.}}$. Как и в случае однокомпонентных СКМ, после испытания не наблюдалось разрушение сплошности, не наблюдалось разрывов волокна на месте сгиба. Удельное сопротивление удару составляло 107 ± 3 кДж/м² и 78 ± 8 кДж/м² для образцов двухкомпонентного СКМ, с содержанием ПЭВД $\sim 24\%_{\text{масс.}}$ и $\sim 50\%_{\text{масс.}}$ соответственно. Можно заметить, что максимальные значения удельного сопротивления удара для двухкомпонентного СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ выше, чем у однокомпонентных СКМ. Что также подтверждает тезис о том, что разрушение данного типа СКМ требует большей энергии по сравнению с однокомпонентными СКМ, которые демонстрируют хрупкое поведение разрушения.

Учитывая отсутствие разрушения сплошности, как и для однокомпонентных СКМ, можно заключить, что энергия разрушения тратится на разрушение взаимодействия между компонентами СКМ, деформацию матрицы, но не на разрушение армирующих волокон. Однако в случае двухкомпонентных СКМ видно, что чем больше доля волокон в СКМ, тем больше удельное сопротивление удару. Отсюда можно предположить, что значимую долю энергии поглощает волокно при его деформации. Увеличение количества армирующих волокон в композиционном материале повышает его ударопрочность за счет повышения прочности, лучшего распределения нагрузки, повышения жесткости и прочности, эффективных механизмов рассеивания энергии и повышения трещиностойкости [122].

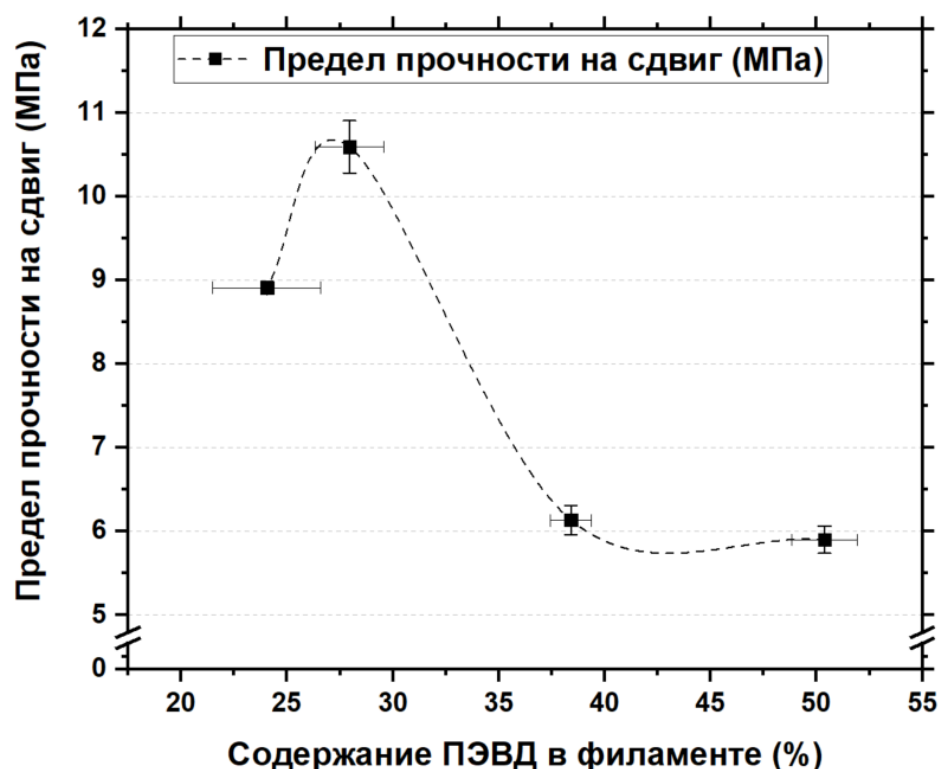


Рисунок 6.8 – Предел прочности на межслойный сдвиг однонаправленных двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ, изготовленных при температуре 135 °С и при давлении 25 МПа в зависимости от наполнения филамента

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

- Предложен непрерывный способ формирования филамента за счет внесения матричного полимера ПЭВД в волокно СВМПЭ для последующего создания двухкомпонентного СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ.
- Внесение ПЭВД в объем волокон СВМПЭ и дальнейшее термическое прессование филаментов не вызывает плавление волокон, что позволяет полностью сохранить свойства исходных волокон.
- По сравнению с однокомпонентными СКМ, внесение матричного ПЭВД позволяет формовать СКМ при более низкой температуре, а также лучше сохранять исходную форму волокон. Все это потенциально позволяет уменьшить внутренние напряжения в изготавливаемых СКМ.
- Формирование двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ с матричной фазой из ПЭВД происходит за счет поверхностной адгезии на границе фаз, а не за счет макромолекулярного переплетения, как у однокомпонентных СКМ.

- Оптимальные характеристики двухкомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ с матричной фазой из ПЭВД достигнуты при соотношении волокон СВМПЭ к ПЭВД примерно 75 к 25.
- Характеристики двухкомпонентного СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ сопоставимы с характеристиками однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ. Однако, вероятнее всего, при улучшении установки пропитки, улучшении или изменении метода пропитки и при выборе другого, более высокомолекулярного и более прочного и жесткого полиэтилена в качестве матричного полимера свойства двухкомпонентных СКМ окажутся значительно выше по сравнению с однокомпонентными СКМ.

ВЫВОДЫ К РАБОТЕ:

1. Представлен способ изготовления однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ методом термического прессования с частичным плавлением кристаллической части волокон, где доля переплавленного СВМПЭ под давлением оценивается с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса с учетом перехода орторомбической кристаллической решетки в гексагональную под действием давления.

2. При формировании однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ взаимодействие компонентов происходит за счет переплетения макромолекул СВМПЭ, претерпевших плавление на поверхности волокна СВМПЭ.

3. При формировании однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ методом термического прессования плавление волокон СВМПЭ под давлением не зависит от времени выдержки, а зависит только от температуры и давления термического прессования.

4. Свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ определяются в основном двумя факторами: долей исходной сохранившейся ориентированной фазы и долей матричной фазы, появляющейся в результате частичного плавления волокон СВМПЭ. Чем выше температура термического прессования, тем больше доля матричной фазы и тем больше взаимодействие, но тем меньше остается ориентированной фазы. Повышенное давление, наоборот, способствует сохранению ориентированной фазы и препятствует формированию матричной фазы.

5. Получены гибридные слоистые композиционные материалы, состоящие из изотропного СВМПЭ и СКМ. Взаимодействие происходит за счет переплетения макромолекул при формировании композиционного материала на границе контакта слоев. Степень взаимодействия и свойства таких гибридных материалов можно также регулировать путем сохранения заданной доли ориентированной высокопрочной фазы при термическом прессовании.

6. Формирование двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ с матричной фазой из ПЭВД происходит за счет поверхностной адгезии на границе фаз, а не за счет макромолекулярного переплетения, как у однокомпонентных СКМ. Оптимальные характеристики двухкомпонентного СКМ достигнуты при соотношении волокон СВМПЭ к ПЭВД примерно 75 к 25.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zheng H. et al. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review // *Composites Part B: Engineering*. 2022. Vol. 233. P. 109639.
2. Cruz J., Figueiro R. Surface Modification of Natural Fibers: A Review // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 155. P. 285–288.
3. Chhetri S., Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021. Vol. 140. P. 106146.
4. Ravi K. et al. Influence of nanoceramic interlayer on polymer consolidation during cold-spray coating formation // *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 273. P. 116254.
5. Gao C. et al. Development of self-reinforced polymer composites // *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37, № 6. P. 767–780.
6. Amer M.S., Ganapathiraju S. Effects of processing parameters on axial stiffness of self-reinforced polyethylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 81, № 5. P. 1136–1141.
7. Manninen M.J. et al. Shear strength of cancellous bone after osteotomy fixed with absorbable self-reinforced polyglycolic acid and poly-L-lactic acid rods // *J Mater Sci: Mater Med*. 1992. Vol. 3, № 4. P. 245–251.
8. Hine P.J., Olley R.H., Ward I.M. The use of interleaved films for optimising the production and properties of hot compacted, self reinforced polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68, № 6. P. 1413–1421.
9. Capiati N.J., Porter R.S. The concept of one polymer composites modelled with high density polyethylene // *J Mater Sci*. 1975. Vol. 10, № 10. P. 1671–1677.
10. Loos J. et al. Morphological investigations of polypropylene single-fibre reinforced polypropylene model composites // *Polymer*. 2001. Vol. 42, № 8. P. 3827–3834.
11. Hine P.J. et al. The hot compaction of high modulus melt-spun polyethylene fibres // *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1993. Vol. 28, № 2. P. 316–324.
12. Olley R.H. et al. Morphology of compacted polyethylene fibres // *Journal of Materials Science*. 1993. Vol. 28, № 4. P. 1107–1112.
13. Lacroix F. v., Werwer M., Schulte K. Solution impregnation of polyethylene fibre/polyethylene matrix composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1998. Vol. 29, № 4. P. 371–376.
14. Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35, № 10. P. 1288–1310.

15. Alcock B., Peijs T. Technology and Development of Self-Reinforced Polymer Composites // Polymer Composites – Polyolefin Fractionation – Polymeric Peptidomimetics – Collagens / ed. Abe A. et al. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Vol. 251. P. 1–76.
16. Mukhopadhyay S., Adak B. Single-Polymer Composites. Boca Raton London New York: CRC Press, 2018. 268 p.
17. Composites Market Size & Forecast, [Электронный ресурс] // MarketsandMarkets. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/composite-market-200051282.html> (дата обращения: 24.12.2023).
18. Krishnan P., M S.C. Self-Reinforced Polymer Composites: The Science, Engineering and Technology. Boston: Walter de Gruyter, 2023. 400 p.
19. Santos R.A.M., Gorbatikh L., Swolfs Y. Commercial self-reinforced composites: A comparative study // Composites Part B: Engineering. 2021. Vol. 223. P. 109108.
20. Zhang W. et al. Gel-spun fibers from magnesium hydroxide nanoparticles and UHMWPE nanocomposite: The physical and flammability properties // Composites Part B: Engineering. 2013. Vol. 51. P. 276–281.
21. Schneeberger C., Wong J.C.H., Ermanni P. Hybrid bicomponent fibres for thermoplastic composite preforms // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 103. P. 69–73.
22. Kumar Sen S., Raut S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. Vol. 3, № 1. P. 462–473.
23. Karger-Kocsis J., Bárány T. Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends // Composites Science and Technology. 2014. Vol. 92. P. 77–94.
24. Севастьянов Д.В. et al. Самоармированные полимерные композиты - классификация, получение, механические свойства и применение (обзор): 4 (52) // Труды ВИАМ. Россия, Москва: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», 2017. № 4 (52). P. 102–116.
25. Chirikov A.A., Sokolova M.D., Gogoleva O.V. Development of method for welding of ultra-high molecular weight polyethylene by electromagnetic induction // Procedia Structural Integrity. 2020. Vol. 30. P. 23–27.
26. Marais C., Feillard P. Manufacturing and mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites // Composites Science and Technology. 1992. Vol. 45, № 3. P. 247–255.
27. Deng M., Shalaby S.W. Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites // Biomaterials. 1997. Vol. 18, № 9. P. 645–655.

28. Guan sing et al. Morphology and properties of self-reinforced high density polyethylene in oscillating stress field // *Polymer*. 1997. Vol. 38, № 20. P. 5251–5253.
29. Zhang G. et al. Self-reinforcement of high-density polyethylene/low-density polyethylene prepared by oscillating packing injection molding under low pressure // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 71, № 5. P. 799–804.
30. Chukov D.I. et al. Comparison between self-reinforced composites based on ultra-high molecular weight polyethylene fibers and isotropic UHMWPE // *Mendelev Communications*. 2020. Vol. 30, № 1. P. 49–51.
31. Zherebtsov D. et al. Manufacturing of Single-Polymer Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers by Hot Compaction // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2020. Vol. 29, № 3. P. 1522–1527.
32. Chukov D. et al. Structure and mechanical properties of self-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 52, № 12. P. 1689–1698.
33. Hine P.J. et al. A COMPARISON OF THE HOT-COMPACTION BEHAVIOR OF ORIENTED, HIGH-MODULUS, POLYETHYLENE FIBERS AND TAPES * // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2001. Vol. 40, № 5. P. 959–989.
34. Rein D.M. et al. Controlling the properties of single-polymer composites by surface melting of the reinforcing fibers // *Polym. Adv. Technol.* 2002. Vol. 13, № 10–12. P. 1046–1054.
35. Cohen Y., Rein D.M., Vaykhansky L. A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene // *Composites Science and Technology*. 1997. Vol. 57, № 8. P. 1149–1154.
36. Teishev A., Marom G. The effect of transcrystallinity on the transverse mechanical properties of single-polymer polyethylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. Vol. 56, № 8. P. 959–966.
37. Chand N., Kreuzberger S., Hinrichsen G. Influence of processing conditions on the tensile properties of unidirectional UHMWPE fibre/LDPE composites // *Composites*. 1994. Vol. 25, № 9. P. 878–880.
38. Patil N.A., Njuguna J., Kandasubramanian B. UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization // *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 125. P. 109529.
39. Kanaga Karuppiyah K.S. et al. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity // *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 4, № 5. P. 1401–1410.
40. Rhee S.H., Ludema K.C. Mechanisms of formation of polymeric transfer films // *Wear*. 1978. Vol. 46, № 1. P. 231–240.

41. Dayyoub T. et al. The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline: 1 // *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 11, № 1. P. 23.
42. Zhang D. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*. Amsterdam: Woodhead Publishing Ltd, 2014. 230 p.
43. Green E.C. et al. Gel-spinning of mimetic collagen and collagen/nano-carbon fibers: Understanding multi-scale influences on molecular ordering and fibril alignment // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017. Vol. 65. P. 552–564.
44. Vlasblom M.P., Van Dingenen J.L.J. The manufacture, properties and applications of high strength, high modulus polyethylene fibers // *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*. Elsevier, 2009. P. 437–485.
45. Fejdyś M. et al. Ballistic Helmet Development Using UHMWPE Fibrous Materials // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2015. Vol. 23. P. 89–97.
46. Siskey R. et al. UHMWPE Homocomposites and Fibers // *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Elsevier, 2016. P. 398–411.
47. Han G. et al. Study of the Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber Rope // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 155892501601100.
48. *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*. 1st edition / ed. Bunsell A.R. Boca Raton, Fla.: Woodhead Publishing, 2009. 696 p.
49. Zherebtsov D. et al. On the Structural Peculiarities of Self-Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE Fibers // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 9. P. 1408.
50. Babu N.K. et al. Self-reinforced polymer composites: An opportunity to recycle plastic wastes and their future trends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. Vol. 139, № 46. P. e53143.
51. Peijs A.A.J.M., Jacobs M.J.N., Lemstra P.J. High-performance polyethylene fibers // *Fiber reinforcements and general theory composites* / ed. Chou T.W., Kelly A., Zweben C. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 263–301.
52. Yao D., Li R., Nagarajan P. Single-polymer composites based on slowly crystallizing polymers // *Polymer Engineering & Sci*. 2006. Vol. 46, № 9. P. 1223–1230.
53. Alcock B. et al. Direct Forming of All-Polypropylene Composites Products from Fabrics made of Co-Extruded Tapes // *Appl Compos Mater*. 2009. Vol. 16, № 2. P. 117–134.
54. Ward I.M., Hine P.J. Novel composites by hot compaction of fibers // *Polym. Eng. Sci*. 1997. Vol. 37, № 11. P. 1809–1814.
55. Bárány T., Izer A., Karger-Kocsis J. Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications // *Polymer Testing*. 2009. Vol. 28, № 2. P. 176–182.

56. Tsubakihara S., Nakamura A., Yasuniwa M. Hexagonal Phase of Polyethylene Fibers under High Pressure // *Polym J.* 1991. Vol. 23, № 11. P. 1317–1324.
57. Tsubakihara S., Nakamura A., Yasuniwa M. Melting and Crystallization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with Appearance of Hexagonal Phase I. Melting Processes of Fibers under Constrained State // *Polym J.* 1996. Vol. 28, № 6. P. 489–495.
58. Statnik E. et al. Formation mechanism of a self-reinforced UHMWPE-based composite material under high pressure // *Materials Letters.* 2025. Vol. 382. P. 137900.
59. Jenckel E., Teege E., Hinrichs W. Transkristallisation in hochmolekularen Stoffen // *Kolloid-Zeitschrift.* 1952. Vol. 129, № 1. P. 19–24.
60. Quan H. et al. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites // *Composites Science and Technology.* 2005. Vol. 65, № 7–8. P. 999–1021.
61. Li H. et al. Influence of crystallization temperature on the morphologies of isotactic polypropylene single-polymer composite // *Polymer.* 2004. Vol. 45, № 23. P. 8059–8065.
62. Chen E.J.H., Hsiao B.S. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites // *Polym. Eng. Sci.* 1992. Vol. 32, № 4. P. 280–286.
63. Pompe G., Mäder E. Experimental detection of a transcrystalline interphase in glass-fibre/polypropylene composites // *Composites Science and Technology.* 2000. Vol. 60, № 11. P. 2159–2167.
64. Joseph P.V. et al. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2003. Vol. 34, № 3. P. 253–266.
65. Teishev A. et al. Polyethylene fibers-polyethylene matrix composites: Preparation and physical properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. Vol. 50, № 3. P. 503–512.
66. Dong P. et al. Pursuit of the correlation between yield strength and crystallinity in sintering-molded UHMWPE // *Polymer.* 2021. Vol. 215. P. 123352.
67. Wenig W., Schöller T. Transfer of load from matrix to fiber in self-reinforced polymer composites // *Colloid Polym Sci.* 1991. Vol. 269, № 12. P. 1212–1223.
68. McHugh A.J. et al. Flow-Induced Crystallization and Self-Reinforcement During Extrusion // *International Polymer Processing.* 1991. Vol. 6, № 3. P. 208–211.
69. Song M.S., Hu G.X. Study on the relationship between the mechanical properties and processing for self-reinforced polymers: A method for estimating the theoretical strength of UHMWPE fiber // *Polymer Testing.* 1991. Vol. 10, № 5. P. 367–378.
70. Song M.S., Hu G.X., He Z.R. Study of the relationship between the mechanical properties and processing for self-reinforced polymers: A kinetic model theory of tensile strength for self-reinforced polymers // *Polymer Testing.* 1991. Vol. 10, № 5. P. 345–365.

71. Lee I.-H., Schultz J.M. Adhesion in laminates of highly oriented polypropylene sheets // *Polymer*. 1986. Vol. 27, № 8. P. 1219–1227.
72. Taraiya A.K., Richardson A., Ward I.M. Production and properties of highly oriented polypropylene by die drawing // *J of Applied Polymer Sci*. 1987. Vol. 33, № 7. P. 2559–2579.
73. Burke P.E., Weatherly G.C., Woodhams R.T. Uniaxial roll-drawing of isotactic polypropylene sheet // *Polymer Engineering & Sci*. 1987. Vol. 27, № 7. P. 518–523.
74. Bigg D.M. Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers—A review // *Polymer Engineering & Sci*. 1988. Vol. 28, № 13. P. 830–841.
75. Lee H. et al. True self-reinforced composites enabled by tuning of molecular structure for lightweight structural materials in future mobility // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 465. P. 142996.
76. Rj Y. et al. The Hot Compaction of Spectra Gel-Spun Polyethylene Fiber // *J. Mater. Sci*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1997. Vol. 32, № 18. P. 4821–4832.
77. Ward I.M., Hine P.J. The science and technology of hot compaction // *Polymer*. 2004. Vol. 45, № 5. P. 1413–1427.
78. Ward I.M., Hine P.J. Novel composites by hot compaction of fibers // *Polymer Engineering & Sci*. 1997. Vol. 37, № 11. P. 1809–1814.
79. Rein D.M. et al. Phase transitions in ultraoriented polyethylene fibers under moderate pressures: A synchrotron X-ray study // *J Polym Sci B Polym Phys*. 2004. Vol. 42, № 1. P. 53–59.
80. Rein D.M., Khalfin R.L., Cohen Y. Analysis of melting transitions in extended-chain polymer crystals // *J Polym Sci B Polym Phys*. 2004. Vol. 42, № 12. P. 2238–2244.
81. Shavit-Hadar L. et al. Compacted UHMWPE fiber composites: Morphology and X-ray microdiffraction experiments // *J Polym Sci B Polym Phys*. 2007. Vol. 45, № 13. P. 1535–1541.
82. Shavit-Hadar L. et al. Harnessing the Melting Peculiarities of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers for the Processing of Compacted Fiber Composites // *Macro Materials & Eng*. 2005. Vol. 290, № 7. P. 653–656.
83. Shavit-Hadar L. et al. The path to “single-component composites”: An in situ X-ray study of melting and crystallization of extended-chain polyethylene fibers under pressure // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005. Vol. 238, № 1–4. P. 39–42.
84. Zherebtsov D. et al. Hybrid Self-Reinforced Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 7. P. 1739.
85. Zhou Y.-G., Su B., Wu H.-H. Effect of Cold-Drawn Fibers on the Self-Reinforcement of PP/LDPE Composites // *J. of Materi Eng and Perform*. 2017. Vol. 26, № 8. P. 4072–4082.

86. Peacock A. Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2014. 544 p.
87. Zhuang X., Yan X. Investigation of damage mechanisms in self-reinforced polyethylene composites by acoustic emission // Composites Science and Technology. 2006. Vol. 66, № 3–4. P. 444–449.
88. Fibrxl – Dyneema Product Data Sheet – FXL 07 – 2020. [Электронный ресурс] <https://fibrxl.com/wp-content/uploads/2020/07/FibrXL-PDS-performance-0720-DEF-Dyneema.pdf> (дата обращения: 11.01.2025).
89. ГОСТ 16337–77. Межгосударственный стандарт. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2005.
90. ГОСТ 4204–77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Кислота серная. Технологические условия. – М.: Стандартиформ, 2006.
91. ГОСТ 6552–80: Межгосударственный стандарт. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технологические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
92. ГОСТ 20490–75. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1975. ИПК Издательство стандартов, 1999.
93. ASTM D3417-83: Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization of Polymers by Thermal Analysis.
94. Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal Melting. First Edition. New York: Academic Press, 1980. 363 p.
95. Kurelec L. et al. Chain Mobility in Polymer Systems: On the Borderline between Solid and Melt. 3. Phase Transformations in Nascent Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder at Elevated Pressure As Revealed by in Situ Raman Spectroscopy // Macromolecules. 2000. Vol. 33, № 15. P. 5593–5601.
96. Wojdyr M. *Fityk* : a general-purpose peak fitting program // J Appl Crystallogr. 2010. Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.
97. ГОСТ Р 56810-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. – М.: Стандартиформ, 2016.
98. ASTM D5868-01(2023): Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding.
99. ГОСТ 32659-2014 (ISO 14130-:1997). Межгосударственный стандарт. Композиты полимерные. Методы испытаний. Определение кажущегося предела прочности при межслойном сдвиге методом испытания короткой балки. – М.: Стандартиформ, 2015.

100. ГОСТ 4647–2015 (ISO 179-1:2010). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. – М.: Стандартиформ, 2017.
101. ГОСТ Р 57714-2017. Национальный стандарт Российской Федерации. Композиты полимерные. Определение ползучести при растяжении, ползучести при сжатии и разрушения при ползучести. – М.: Стандартиформ, 2017.
102. ASTM D882-10: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
103. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л: Химия Ленингр. отд-ние, 1982. 77 р.
104. Jarrousse, Gauthier. “Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature.” (2004).
105. Antipov E.M. et al. Effect of the degree of extension on the phase composition and tendency toward mesomorphism of UHMWPE in gel-spun oriented fibers // Polym. Sci. Ser. A. 2007. Vol. 49, № 6. P. 663–670.
106. Pennings A.J., Zwijnenburg A. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. VI. Melting behavior of continuous fibrillar polyethylene crystals // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979. Vol. 17, № 6. P. 1011–1032.
107. Bogetti T.A. et al. Interlaminar shear characterization of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) composite laminates // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 98. P. 105–115.
108. Meshi I. et al. Delamination behavior of UHMWPE soft layered composites // Composites Part B: Engineering. 2016. Vol. 98. P. 166–175.
109. Dong L., Harding J. A single-lap shear specimen for determining the effect of strain rate on the interlaminar shear strength of carbon fibre-reinforced laminates // Composites. 1994. Vol. 25, № 2. P. 129–138.
110. Abdullah S. et al. A review on carbon fiber-reinforced hierarchical composites: mechanical performance, manufacturing process, structural applications and allied challenges // Carbon Letters. Korean Carbon Society (한국탄소학회), 2022. Vol. 32, № 5. P. 1173–1205.
111. Petrov A., Rudyak V.Yu., Chertovich A. Optimal Entanglement of Polymers Promotes the Formation of Highly Oriented Fibers // Macromolecules. American Chemical Society, 2022. Vol. 55, № 15. P. 6493–6504.
112. Anokhin D.V. et al. Pattern of Monoclinic Phase Distribution in Nascent UHMWPE Particles // Phys. Solid State. 2020. Vol. 62, № 8. P. 1493–1499.
113. Erkliğ A., Doğan N.F., Bulut M. Charpy impact response of glass fiber reinforced composite with nano graphene enhanced epoxy // PEN. 2017. Vol. 5, № 3.

114. Heimbs S. et al. Comparison of impact behaviour of glass, carbon and Dyneema composites // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2019. Vol. 233, № 3. P. 951–966.
115. Тазобедренный сустав [Электронный ресурс]. URL: <https://www.triomed.pro/catalogue/endoprotezirovanie/tazobedrennyy-sustav> (дата обращения: 07.01.2024).
116. Zhorin V.A. et al. Molecular mobility in polyethylene after plastic flow under pressure // Polymer Science U.S.S.R. 1989. Vol. 31, № 6. P. 1437–1443.
117. Balzano L. et al. Multiscale Structure and Microscopic Deformation Mechanisms of Gel-Spun Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Fibers // Macromolecules. 2019. Vol. 52, № 14. P. 5207–5216.
118. Chaudhary B. et al. Review of Fiber-Reinforced Composite Structures with Multifunctional Capabilities through Smart Textiles: 3 // Textiles. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. Vol. 4, № 3. P. 391–416.
119. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: учеб. пособие. Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2001. 345 с.
120. Lermontov S.A. et al. Ultra-high molecular weight polyethylene with hybrid porous structure // Polymer. 2020. Vol. 202. P. 122744.
121. Basko A., Pochivalov K. Current State-of-the-Art in Membrane Formation from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: 11 // Membranes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, № 11. P. 1137.
122. Wang Z., Xian G. Impact performances of fiber reinforced polymer composites and cables: A review // Composite Structures. 2023. Vol. 319. P. 117128.