

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

Жеребцов Дмитрий Дмитриевич

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

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Композиционные материалы обладают уникальными, принципиально другими свойствами по сравнению с традиционными материалами, что позволяет им приобретать все большую популярность для использования в тех областях, где традиционные материалы не обладают оптимальным набором свойств либо не подходят вовсе. Одним из способов изготовления композиционных материалов (КМ) является принцип самоармирования, при котором матричная и армирующая фазы состоят из идентичного материала (или относятся к одному классу материалов). При этом фазы обладают разной структурой, что позволяет достигать различных свойств компонентов композиционного материала.

С точки зрения характеристик наиболее упоминаемым и ценным общим свойством полимерных самоармированных композиционных материалов (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 композиционные материалы. Помимо этого, концепция самоармирования позволяет решить проблему сродства компонентов композиционных материалов. Концепция самоармирования и полученный опыт разработки СКМ также могут быть применены для изготовления СКМ на основе биоразлагаемых полимеров.

Волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) обладают рекордной удельной прочностью среди всех коммерчески доступных материалов. Такие выдающиеся свойства достигаются за счет ориентированной структуры макромолекул или, более детально, за счет одноосной ориентации углерод-углеродных связей вдоль оси волокна. Однако такое ориентированное состояние возможно достичь только в волокнах или в лентах на основе СВМПЭ, но не в объемных материалах. По сравнению с изотропным состоянием, волокна СВМПЭ обладают на 2 порядка большими механическими свойствами: пределом прочности и модулем упругости. При этом волокна СВМПЭ имеют такие же химические свойства, что и СВМПЭ в изотропном состоянии. В некоторых случаях применения изделий на основе СВМПЭ свойство инертности может оказаться преимуществом или даже необходимостью, однако из-за инертности СВМПЭ волокна сложно сочетать с материалами, традиционно применяющимися для изготовления композиционных материалов. В данном случае проблему изготовления объемных композиционных материалов на основе волокон СВМПЭ позволяет решить изготовление СКМ на основе волокон СВМПЭ.

В научной литературе уже представлены методы изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ, однако в изученных научных публикациях практически отсутствуют исследования волокон на молекулярном и надмолекулярном уровнях и исследования механизмов взаимодействия компонентов композиционного материала; не представлены исследования и испытания материала за исключением испытаний на растяжение и изгиб. Также в литературе практически не описаны способы упрощения изготовления изделий на основе волокон СВМПЭ.

Создание самоармированных композиционных материалов на основе СВМПЭ позволит в одном объемном изделии совместить выдающиеся свойства инертности и износостойкости СВМПЭ как материала, а также рекордные механические свойства волокон СВМПЭ. Заполнение пробелов в научном знании о самоармированных композиционных материалах на основе СВМПЭ будет способствовать развитию этого класса материалов, их улучшению и расширению области применения. Представленные выводы могут послужить основой для дальнейших исследований и инноваций в данной области.

Цели и задачи.

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 работы.

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.

Степень достоверности.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных исследовательских методов и оборудования, систематическим характером проведения

экспериментов, измерений и обработки данных, а также сопоставимостью с результатами других авторов.

Апробация результатов.

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.

Основное содержание работы изложено в 6 публикациях в изданиях, включенных в международные библиографические базы данных Web of Science и Scopus.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, показана степень ее проработанности, определены цель исследований и задачи, решение которых необходимо для ее достижения, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, а также представлена степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, который посвящен различным подходам изготовления самоармированных композиционных материалов. Раскрыта суть концепции самоармирования, показано развитие подходов и классификация СКМ. Отображены особенности формирования структуры СКМ на основе полимерных материалов. Показана привлекательность СКМ на основе волокон СВМПЭ, а также раскрыт потенциал применения подобных материалов, в том числе по сравнению с существующими коммерческими аналогами из других полимерных материалов. Обоснованно, что переработка СВМПЭ возможна только с помощью термического прессования. Существенное место в литературном обзоре уделено рассмотрению различных подходов изготовления СКМ и механизмов формирования структуры СКМ в зависимости от подходов изготовления. По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе, носящей методический характер, описаны применяемые материалы и методы экспериментальных исследований.

Основным материалом для изготовления экспериментальных образцов СКМ являются волокна СВМПЭ марки SK75 от компании *Dyneema* (Голландия), полученные методом гелеформования. Линейная плотность данных волокон составляет 440 дтекс, модуль упругости на растяжение равняется 129 ГПа, а прочность данных волокон достигает 3.6 ГПа. В данной работе также использовался порошок изотропного СВМПЭ, марка GUR 4120, производства компании *Ticona* (Германия). В одном из методов изготовления в качестве матричного материала использовался полиэтилен высокого давления (ПЭВД). В качестве растворителя применялся ортоксилол. Для проявления топологии использовалась химическая смесь на основе перманганата калия, серной кислоты и ортофосфорной кислоты.

СКМ были изготовлены по двум разным схемам: первая технология не требует внесения дополнительной матричной фазы и заключается в термическом прессовании волокон СВМПЭ до момента их частичного плавления, что позволяет сформировать матрицу СКМ непосредственно из СВМПЭ, полученного при плавлении волокон (рис. 1).

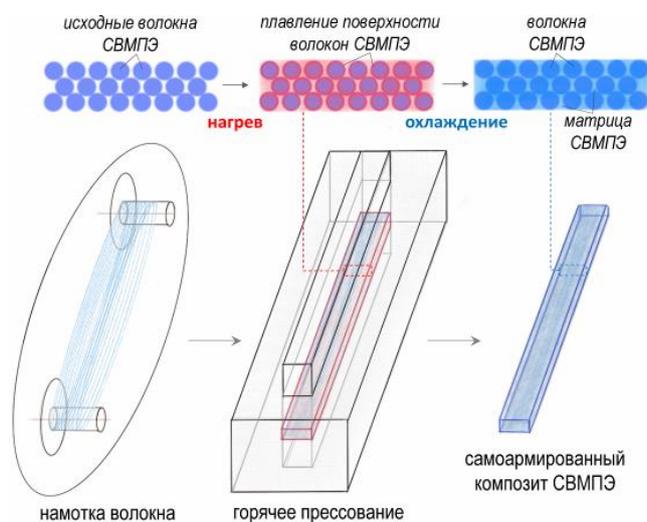


Рисунок 1 – Схема получения СКМ

Другой подход изготовления СКМ подразумевает внесение матричного материала через гель-фазу с последующим термическим прессованием полученных пропитанных филаментов. Для внесения матричной фазы в виде ПЭВД исходные волокна СВМПЭ пропускались через бункер с раствором в виде геля из ПЭВД и ортоксилолола. Температура геля составляла 130 °С. Филаменты были изготовлены при скорости 1 см/с и при высоте столба раствора в бункере для пропитки, равной 6 см. Ортоксилол после этого удаляли при последующей сушке филамента в сушильном шкафу. Количество внесенного ПЭВД можно контролировать с помощью концентрации геля (рис. 2).

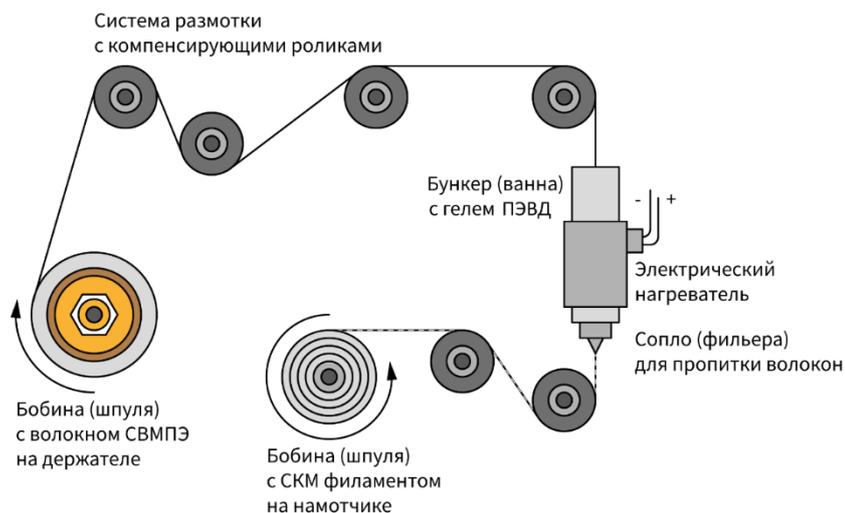


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для внесения ПЭВД в объем волокна СВМПЭ

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) в данной работе использовали для анализа влияния термического прессования на плавление волокна СВМПЭ. Степень кристалличности может быть рассчитана как площадь под ДСК-кривой зависимости теплового потока от температуры, поделенная на теплоту плавления полностью кристаллического образца. Данная цифра может служить косвенным показателем сохранения волокон. Помимо этого, ДСК-кривые могут показывать фазовые переходы материала при различных температурах.

Теплофизические свойства полученных СКМ идентифицировали методом динамического механического анализа (ДМА). Эксперимент проводили с использованием TA Instruments Q800 производства TA Instruments Inc.

Для изучения структуры СКМ на основе волокон СВМПЭ использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в режиме 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.

Для определения параметров кристаллической решетки СВМПЭ в составе СКМ, а также для определения фактора ориентации кристаллитов были подготовлены 2D-паттерны широкоугольной рентгеновской дифракции. Размер пучка был равен 200 мкм, а размер исходных волокон – 15–20 мкм, что позволяет считать, что ответный сигнал был получен в среднем от композиционного материала, а не от отдельного компонента композиционного материала.

Все механические испытания, описанные в данной работе, были проведены на универсальной испытательной машине Zwick Z020.

Для расширения базы знаний свойств СКМ на основе волокон СВМПЭ, а также для выявления зависимости свойств от параметров изготовления, были проведены испытания на изгиб согласно ГОСТ Р 56810–2015.

Для оценки взаимодействия компонентов СКМ были проведены испытания на межслойный сдвиг методом испытания короткой балки согласно ISO 14130.

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 (рис. 3).

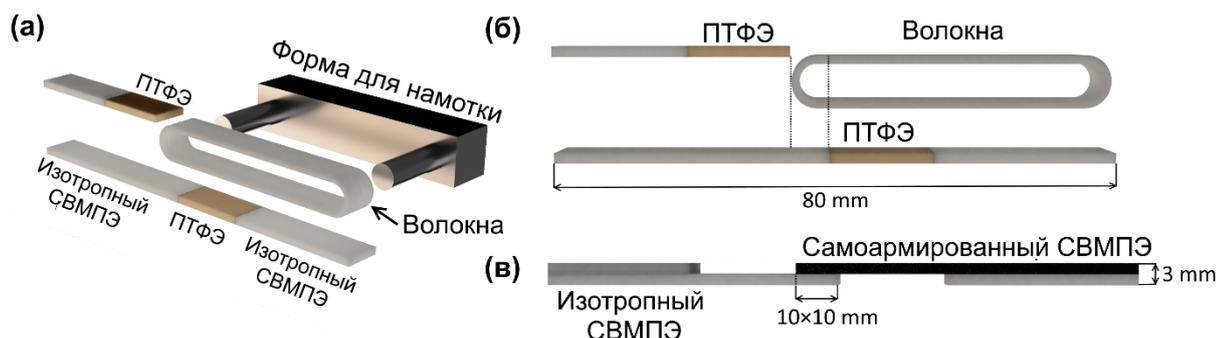


Рисунок 3 – Схематическая иллюстрация изготовления гибридных композиционных материалов на основе волокон СВМПЭ для испытаний на прочность на сдвиг

Испытания на ударную вязкость проводились по стандарту ГОСТ 4647–2015, где согласно описанию «материалы, у которых происходит разрушение с межслоевым сдвигом» был выбран тип образца 2/179–1 без надреза.

Для сравнения механических свойств при долгом воздействии нагрузки на СКМ и на изотропный СВМПЭ были проведены испытания на ползучесть согласно ГОСТ Р 57714–2017. Для СКМ направление волокон совпадало с прикладываемыми усилиями. Перманентная нагрузка на образец удерживалась в течение 5 часов.

Механические испытания на растяжение СКМ на основе волокон СВМПЭ проводились по стандарту ASTM D882-10. Для увеличения контакта между образцами и зажимами были использованы различные подходы: накладки с различными способами креплений к образцу (клей, заклепки, растворитель, наждачная бумага). Помимо этого, для увеличения концентрации напряжения на определенном участке на некоторых образцах была реализована геометрическая форма «кости» либо были выполнены надрезы.

Для выявления трибологических свойств СКМ на основе СВМПЭ были проведены трибологические испытания на универсальном трибометре SETR UMT-3 по возвратно поступательной схеме в сухом режиме.

В третьей главе представлены результаты анализа плавления волокна СВМПЭ в зависимости от параметров термического прессования, описан способ теоретической оценки плавления волокна, показан механизм формирования однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.

ДСК-анализ исходных волокон СВМПЭ при первом нагреве показал наличие двух явно выраженных пиков (147.4 °C и 154.9 °C) и одного малозаметного пика (159.2 °C), что связано с наличием нескольких фаз в исходном волокне (рис. 4). При температуре 147.4 °C происходит плавление орторомбической фазы. Далее при температуре 154.9 °C происходит фазовая трансформация орторомбической фазы в гексагональную, которая претерпевает плавление при температуре 159.2 °C. Степень кристалличности исходного волокна составляет 96.8 %. 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. При этом степень кристалличности переплавленного СВМПЭ при повторном нагреве уже составляет 54.4 %. На ДСК-кривой явно выражен только один пик при температуре 136.6 °C, который соответствует плавлению ламеллярной структуры.

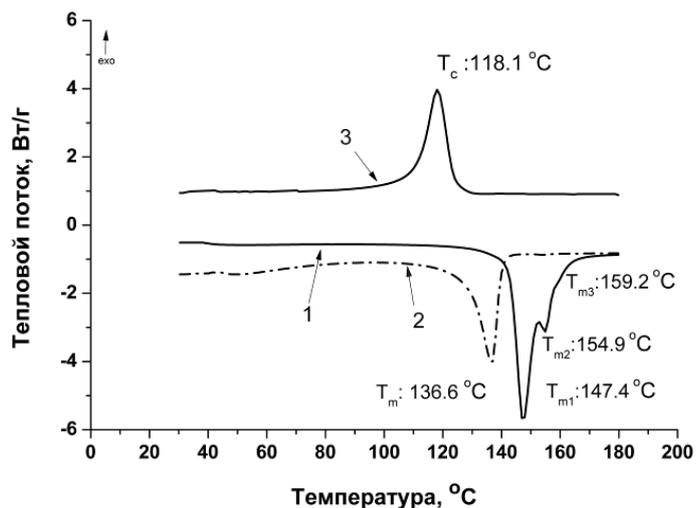


Рисунок 4 – ДСК кривых исходных СВМПЭ волокон:
1 – 1-й нагрев, 2 – 2-й нагрев, 3 – охлаждение

Данное релаксационное превращение СВМПЭ из ориентированного состояния к ламеллярной надмолекулярной структуре сопровождается потерей механических характеристик на несколько порядков, что может негативно сказаться на свойствах изготавливаемых СКМ.

Также был проведен ДСК-анализ для определения зависимости влияния температуры и внешних сил на ориентацию волокна СВМПЭ (рис. 5). Было проведено 2 вида анализа ДСК. В первом случае волокна были помещены в тигель для проведения ДСК-анализа волокон СВМПЭ 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 производили с исходным волокном СВМПЭ. Диапазон температур предварительного нагрева составлял $130\text{--}165\text{ °C}$, шаг – 1 °C . После первого нагрева до промежуточной температуры тигль с волокнами охлаждался до комнатной температуры, а затем повторно нагревался до 180 °C для проведения ДСК-анализа. Такая схема проведения эксперимента позволяет зафиксировать состояние волокон СВМПЭ при каждой промежуточной температуре предварительного нагрева. При повторном нагреве уже проводился ДСК-анализ, который позволял обнаружить на ДСК-кривых изменение состояния волокон, зафиксированное при промежуточной температуре.

Для волокон, нагретых в свободном состоянии до температуры 145 °C , на ДСК-кривой при температуре 133.6 °C 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 °C значительная доля СВМПЭ переходит от ориентированного к изотропному состоянию (рис. 5(а), черная кривая).

С другой стороны, на кривой ДСК волокон, нагретых до той же температуры 145 °C 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 (рис. 5(а), красная кривая).

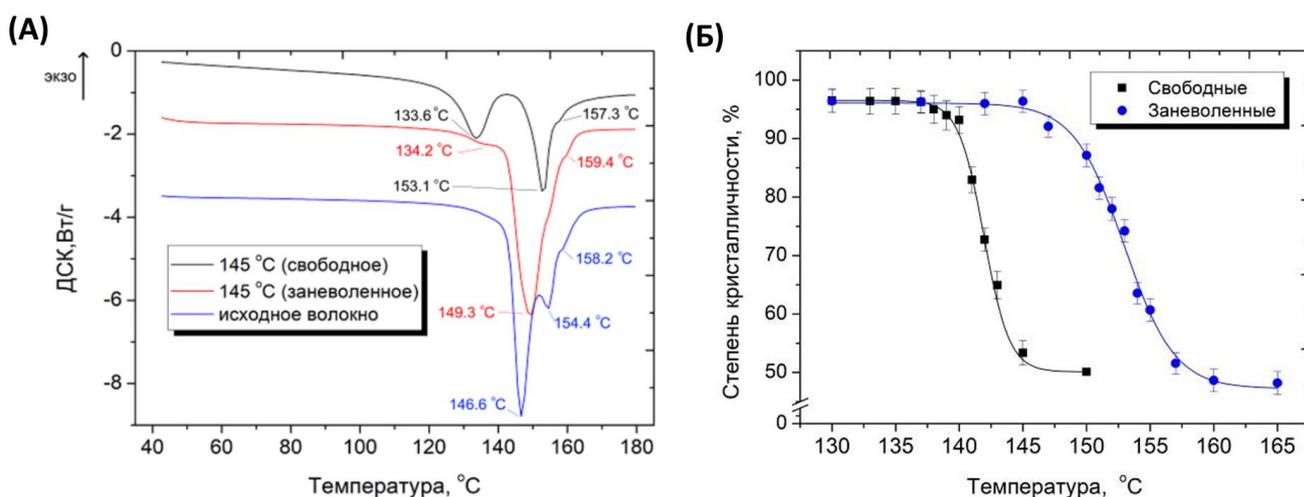


Рисунок 5 – (а) ДСК-кривые исходных волокон СВМПЭ в свободном и заневоленном состояниях после нагрева до 145 °С, (б) степень кристалличности волокон в зависимости от температуры предварительного нагрева в свободном и заневоленном состояниях

Также был проведен анализ изменения кристалличности в зависимости от температуры предварительного нагрева волокна и при различных состояниях волокна СВМПЭ: свободное или заневоленное (рис. 5(б)). Для волокон СВМПЭ в свободном состоянии существенное падение кристалличности начинается при температуре предварительного нагрева выше 141 °С, где кристалличность исходных волокон СВМПЭ падает с 96 % на 10 % и сильно уменьшается при последующем нагреве, достигая 52 % при 145 °С, и при дальнейшем нагреве практически не меняется. Также анализ зависимости кристалличности от температуры и состояния показал, что ограничение волокон на металлической рамке позволяет увеличить температуру начала серьезного падения кристалличности, и также позволяет уменьшить скорость падения кристалличности при дальнейшем нагреве. Температурой начала падения значений кристалличности в данном случае является 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.

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. Отсюда следует, что основными параметрами, влияющими на свойства СКМ, являются температура и давление, но не время выдержки при термическом прессовании (рис. 6).

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 независимо от времени выдержки. Волокна стремятся вернуть свою первоначальную форму, и если не компенсировать извне возникающие реактивные напряжения, будет происходить релаксация, сопровождающаяся значительной потерей механических свойств.

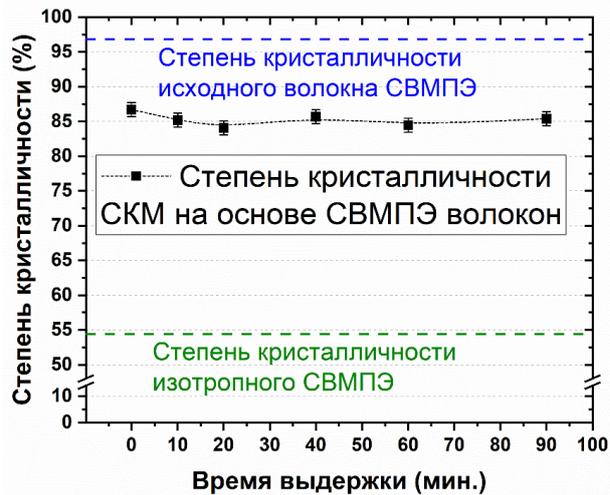


Рисунок 6 – Степень кристалличности однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных при 25 МПа, 165 °С и различном времени выдержки

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:

$$\frac{dT}{dP} = T_m \frac{\Delta V}{\Delta H_m},$$

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).

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:

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

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

$X_{\text{ориент}}$ – 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:

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

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

Используя полученные с помощью ДСК-анализа степени кристалличности исходных волокон СВМПЭ в свободном состоянии при различных температурах предварительного нагрева, 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 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 $\frac{dT}{dP}$. Подставляя значения в данное уравнение, получим, что смещение температуры происходит всего 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 научной литературы известно, что плавление СВМПЭ при высоких давлениях протекает не через прямой фазовый переход «орторомбическая фаза → расплав», а через промежуточную гексагональную мезофазу. 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 это давление составляет около 300 МПа. Учитывая используемое 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 уравнения 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. 7).

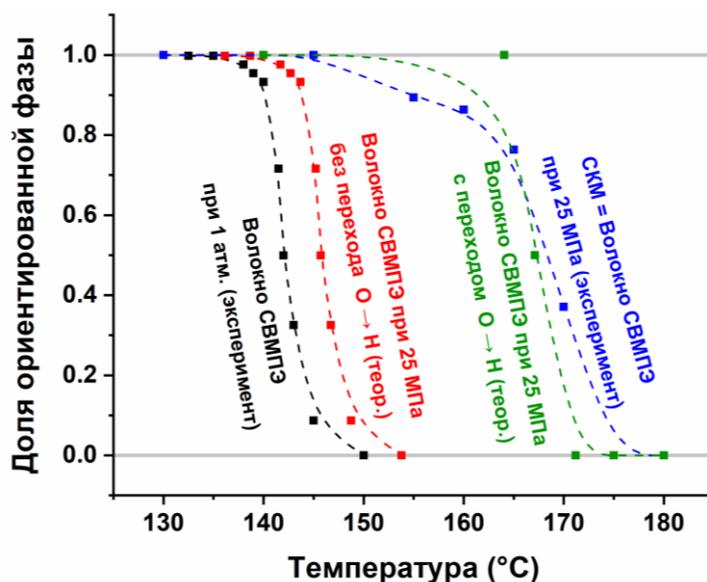


Рисунок 7 – Остаточная доля ориентированной фазы в волокнах СВМПЭ при различных давлениях в зависимости от температуры нагрева и расчетная доля с учетом и без учета перехода решетки из орторомбической (O) в гексагональную (H) при 25 МПа

Для анализа зависимости механических свойств однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ были проведены испытания на сдвиг внахлест СКМ, изготовленных при 25 МПа и при различных температурах. Также для определения влияния температуры термического прессования на ориентированную, высокопрочную фазу был проведен ДСК-анализ испытанных на сдвиг внахлест СКМ (рис. 8).

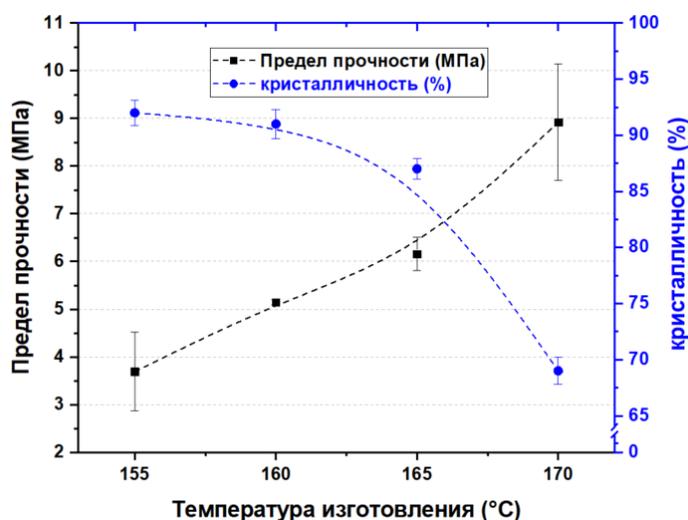


Рисунок 8 – Предел прочности на сдвиг внахлест и степень кристалличности образцов однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ без добавления матричной фазы, изготовленных при 25 МПа и при различных температурах

С ростом температуры показатель прочности при испытании на сдвиг возрастал, что говорит о повышении взаимодействия между компонентами СКМ. ДСК-анализ показал, что с ростом температуры падает кристалличность, а значит, падает и доля ориентированной, высокопрочной фазы. Повышение температур изготовления до больших значений (180–190 °C) приведет к полному переplаву ориентированной фазы СКМ, и тогда кривые предела прочности и кристалличности можно продолжить мысленно до значений изотропного СВМПЭ: ~25 МПа и ~54.4 % соответственно.

Однако испытания на сдвиг и ДСК-анализ не показывают, какие компоненты участвуют в формировании СКМ и как они взаимодействуют между собой. Для анализа структуры однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ были подготовлены образцы после продольного межслойного расслоения. Анализ СЭМ-изображений показал, что разрушение СКМ происходит всегда на границе волокон, т. е. нарушение сплошности объема отдельных волокон при разрушении СКМ не наблюдается (рис. 9). На СЭМ-изображениях сложно отдельно выделить матричную фазу. Также между волокнами после продольного 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 волоконообразованию, что характерно для СВМПЭ. Учитывая результаты испытаний на сдвиг, анализ СЭМ-изображений и анализ ДСК-кривых, можно сделать вывод, что взаимодействие волокон СКМ происходит за счет переплетения макромолекул СВМПЭ, претерпевших плавление из ориентированной фазы при термическом прессовании. При этом чем выше температура изготовления СКМ, тем большая доля ориентированной фазы СВМПЭ плавится на поверхности волокна и тем больше происходят межмолекулярные переплетения.

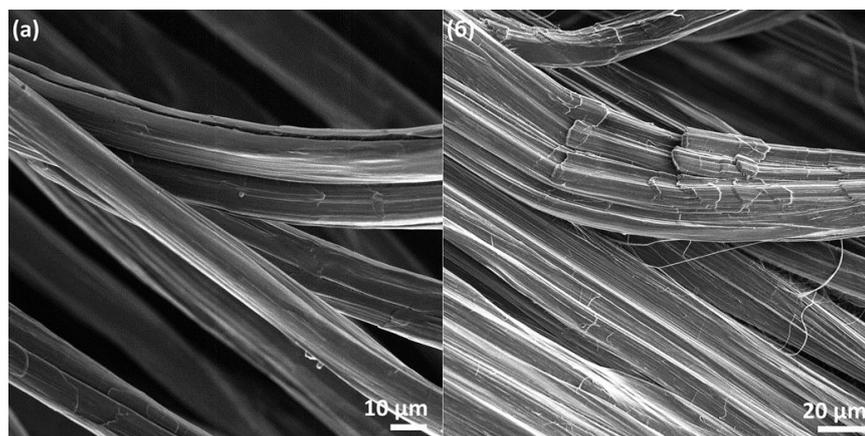


Рисунок 9 – СЭМ-изображение поверхности однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ после продольного межслойного расслоения. Образцы изготовлены под давлением 25 МПа и при (а) 145 °С или (б) 165 °С

Для выявления особенностей формирования СКМ и для изучения влияния температуры термического прессования на кристаллическую структуру СКМ были получены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы для образцов, изготовленных при различных температурах (рис. 10(а)).

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 работы, был ориентационный фактор (рис. 10(б)), который рассчитывается как

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

где $\langle \cos^2 \alpha_{(hkl,z)} \rangle$ – среднее значение квадрата косинуса радиального угла отклонения:

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

где $I(\alpha, \theta)$ – интенсивность рассеяния как функция радиального угла и угла Брегга θ .

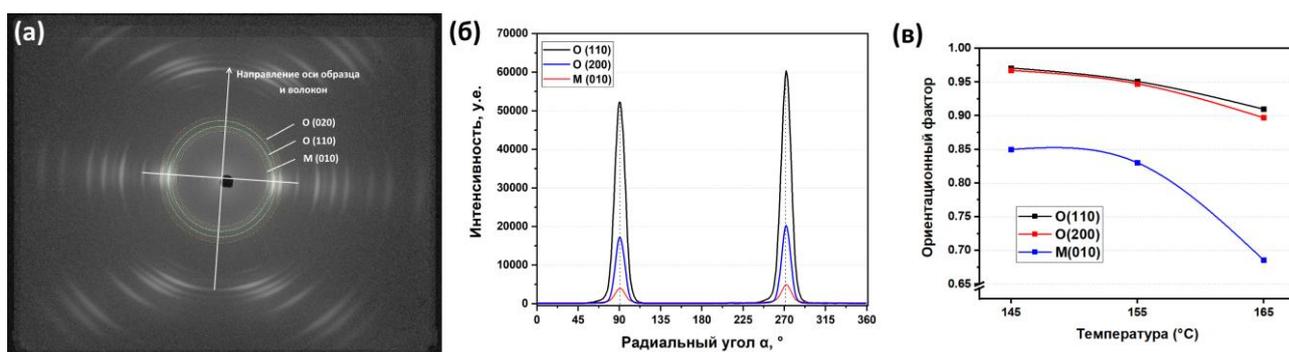


Рисунок 10 – (а) Широугольная рентгеновская двумерная дифрактограмма, (б) радиальное распределение интенсивности для СКМ, изготовленных при 145 °С и 25 МПа, (в) ориентационный фактор образцов СКМ, изготовленных при 25 МПа и различных температурах

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 (рис. 10(в)). 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 расплавленного СВМПЭ при охлаждении СКМ кристаллическая решетка расплавленного СВМПЭ кристаллизуется соосно, эпитаксиально с остаточной долей КВЦ.

В четвертой главе представлен широкий спектр свойств однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных методом термического прессования исходных волокон. 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.

Показано, что для однокомпонентных СКМ предел прочности и модуль упругости при испытании на изгиб с ростом температуры изготовления возрастают до максимального значения, а затем резко падают (рис. 11). 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 плавление. 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.

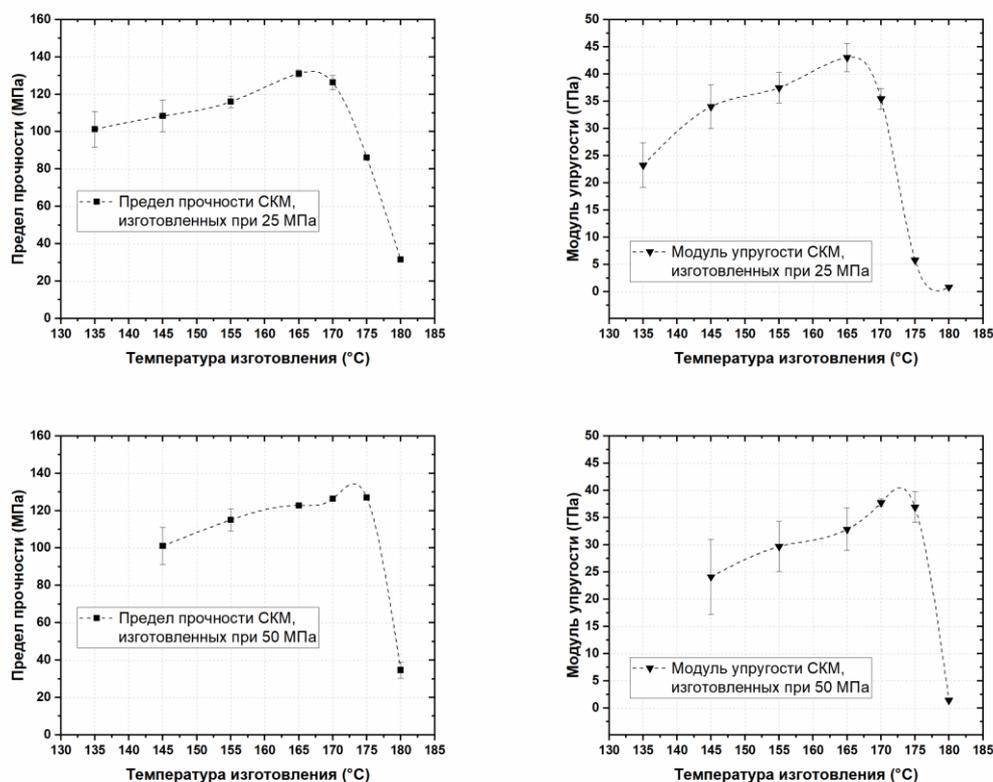


Рисунок 11 – Предел прочности и модуль упругости образцов однонаправленных однокомпонентных самоармированных композиционных материалов на основе СВМПЭ, изготовленных при разных температурах и при давлении 25 МПа и 50 МПа

Установлено, что предел прочности и модуль упругости достигали примерно одинаковых значений при разных давлениях изготовления, и ровнялись 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.

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. 12(б)), накладки из картона, приклеенные к образцам с помощью цианакрилатного клея. Предел прочности достигал 1440 МПа, модуль упругости – 40 ГПа (рис. 12(а)). 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. 12(в)). Образец после испытания визуально представляет из себя набор неконсолидированных волокон.

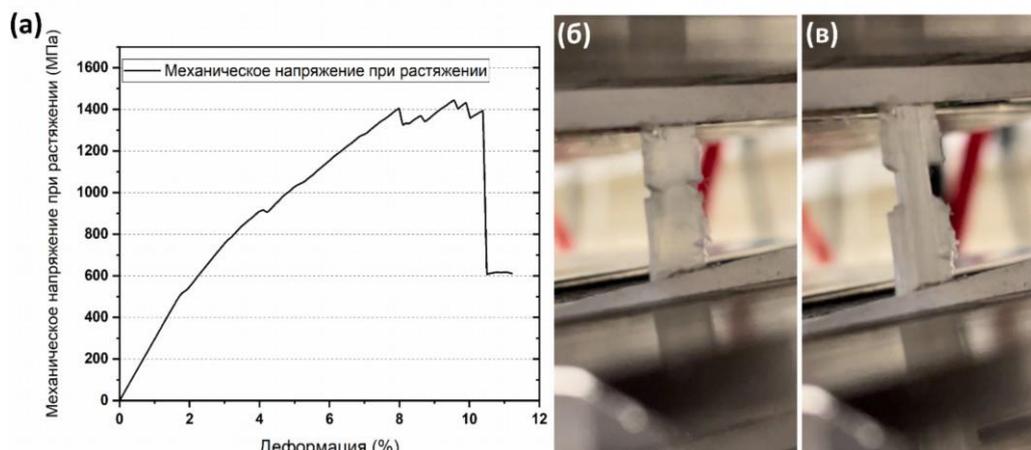


Рисунок 12 – (а) Механическое напряжение при испытании на растяжение однонаправленных однокомпонентных СКМ на основе СВМПЭ, изготовленных при 25 МПа и 165 °С, (б) фото образца СКМ с надрезами до испытания на растяжение, (в) фото образца СКМ с надрезами в момент испытания на растяжение

Для выявления зависимости взаимодействия между компонентами композиционного материала от параметров изготовления СКМ были проведены испытания на межслойный сдвиг методом изгиба короткой балки (рис. 13).

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 межслойном 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.

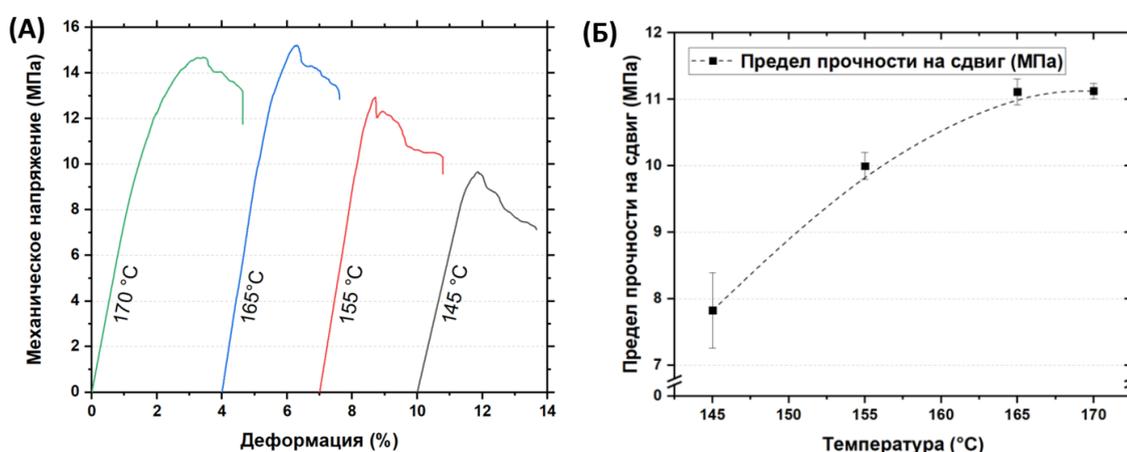


Рисунок 13 – (а) Механическое напряжение однонаправленных СКМ на основе волокон СВМПЭ без добавления матричной фазы при испытании на сдвиг методом короткой балки, (б) предел прочности на сдвиг образцов однонаправленных СКМ на основе волокон СВМПЭ без добавления матричной фазы, изготовленных при давлении 25 МПа в зависимости от температуры изготовления

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 изучаемых материалов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что большая часть деформации ползучести полимера приходится на начальный период испытаний, этот участок диаграммы соответствует неустановившейся (или затухающей) ползучести (рис. 14). 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 %. Двухкратное 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 %.

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.

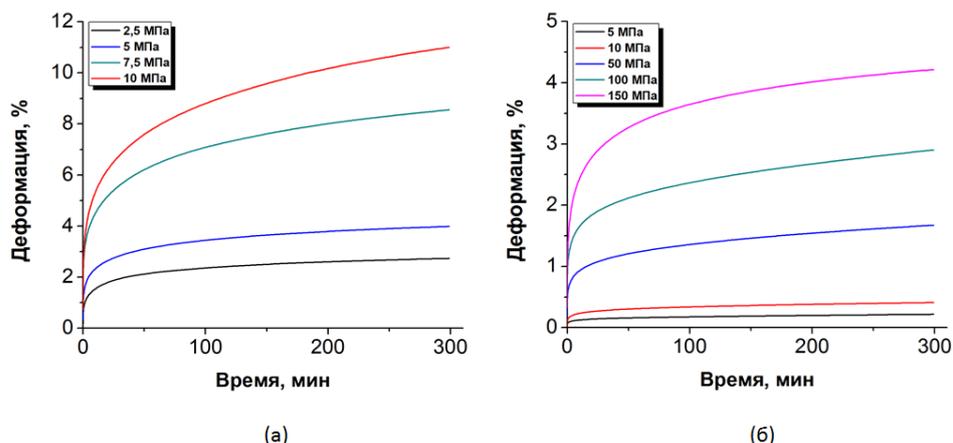


Рисунок 14 – Временные зависимости деформации ползучести (а) изотропного СВМПЭ и (б) однонаправленного СКМ, изготовленного при 25 МПа и 165 °С

Для определения поведения СКМ при высоких скоростях деформации были проведены ударные испытания СКМ по методу Шарпи без надреза (рис. 15). Для выявления зависимости работы разрушения от температуры изготовления СКМ были испытаны СКМ, изготовленные при 25 МПа и при 145 °С, 155 °С и 165 °С.

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.

С ростом температуры термического прессования возрастало удельное сопротивление удару, которое составило 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 более активной взаимной диффузией макромолекул с ростом температуры.

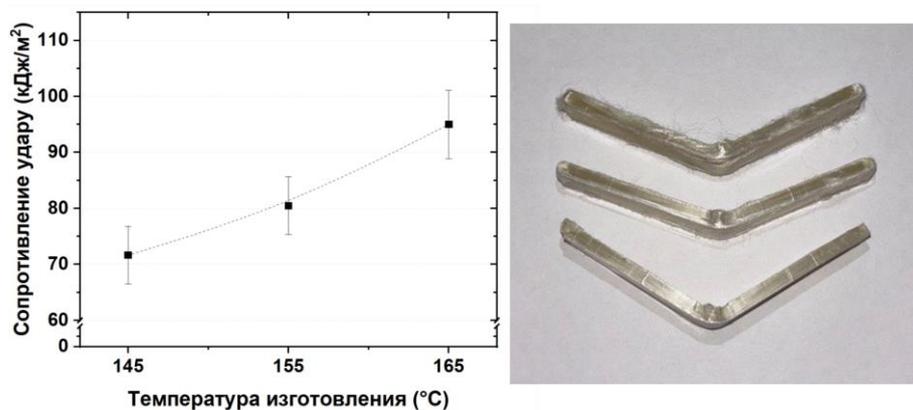


Рисунок 15 – Удельное сопротивление удару при испытании по Шарпи образцов однонаправленных СКМ на основе волокон СВМПЭ, изготовленных при давлении 25 МПа и при различных температурах

Учитывая отсутствие полного разрушения и волокнистую структуру на сгибе после испытания, можно сделать вывод, что основная энергия маятника при испытании была затрачена на разрушения матрицы и взаимодействия компонентов СКМ, а не на разрушение самих волокон. Исходя из этого, рост сопротивлению удара с ростом температуры изготовления свидетельствует об увеличении взаимодействия между компонентами СКМ, что также наблюдалось при испытании на сдвиг.

Были проведены сравнительные исследования трибологических характеристик полученных СКМ на основе волокон СВМПЭ и изотропного СВМПЭ (рис. 16). Полученные СКМ 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.

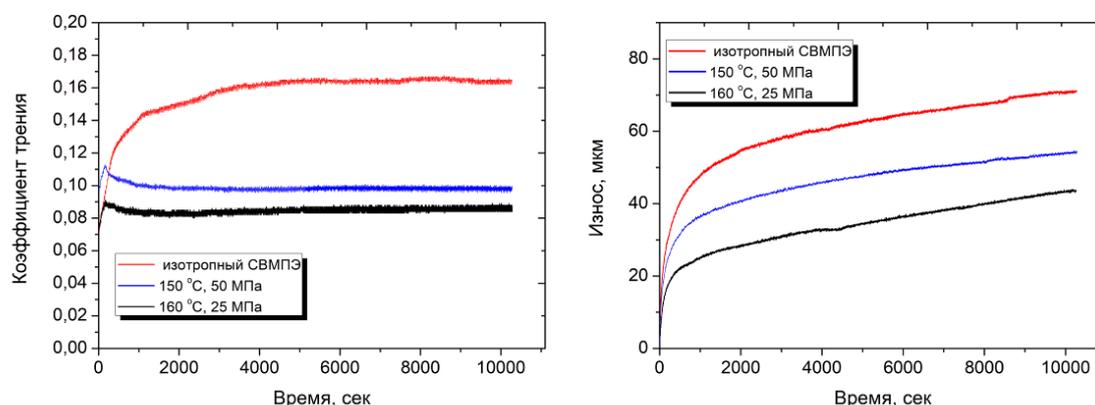


Рисунок 16 – Коэффициент трения и износ изотропного СВМПЭ и самоармированных композиционных материалов на основе волокон СВМПЭ при нагрузке 25 Н

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.

В пятой главе приведены результаты исследования структуры и свойств гибридных композиционных материалов на основе СВМПЭ, которые состоят из двух слоев: слоя изотропного СВМПЭ и другого слоя из однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ. Представленный способ изготовления изделий позволит уменьшить стоимость изделия с применением СКМ, а также позволит изготавливать изделия более сложной формы, т. к. термическое прессование изотропного порошка СВМПЭ производить гораздо легче, чем волокна СВМПЭ.

Для оценки прочности взаимодействия двух компонентов гибридного КМ были проведены испытания на сдвиговую прочность внахлест образцов гибридных материалов. Одна часть гибридного КМ состоит из изотропного СВМПЭ, другая часть – из однокомпонентного СКМ. Образец для испытания состоял из двух продольных пластин на одной прямой, где одна пластина только частично размещается на плоскости другой пластины. Таким образом, при растяжении гибрида нагружается именно часть примыкания пластин изотропного СВМПЭ и однокомпонентного СКМ на основе волокон СВМПЭ. Для определения влияния параметров изготовления на взаимодействие компонентов образцы для испытаний были изготовлены при различном давлении и температуре термического

прессования. Также для определения влияния параметров термического прессования на сдвиговую прочность гибридов и для оценки влияния этих параметров на сам СКМ была рассчитана кристалличность СКМ из результатов анализа ДСК. По данным показателям кристалличности можно судить о доле сохраненных волокон в слое СКМ. Результаты сдвиговой прочности гибридных КМ и степени кристалличности СКМ представлены в таблице 1.

Как и в случае формирования однокомпонентных СКМ, взаимодействие слоев гибридного КМ улучшалось с ростом температуры изготовления. Однако с ростом температуры изготовления падает кристалличность СКМ и, следовательно, снижается доля армирующего элемента непосредственно в СКМ. Дальнейшее повышение температуры изготовления приведет к резкому снижению механических свойств гибридного КМ, как это показано для однокомпонентных СКМ. Поэтому формирование гибридного слоистого СКМ на основе СВМПЭ зависит от двух конкурирующих с ростом температуры изготовления процессов: от улучшения взаимодействия между слоями и снижения доли армирующего элемента.

Повышение давления, как и в случае однокомпонентных СКМ, способствовало смещению температур плавления в большую сторону: чем выше давление, тем ниже доля переплавленного СВМПЭ, играющего роль матрицы, и ниже взаимодействие между слоями гибридного СКМ.

Таблица 1 – Прочность при испытании на сдвиг внахлест и кристалличность СКМ, полученных при разных температурах и давлениях

Температура термического прессования, °С	25 МПа		50 МПа	
	Прочность на сдвиг внахлест, МПа	Кристалличность СКМ, %	Прочность на сдвиг внахлест, МПа	Кристалличность СКМ, %
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

Для анализа поверхности разрушения гибридного КМ на границе слоев изотропного СВМПЭ и однокомпонентного СКМ были подготовлены СЭМ-изображения обоих слоев после испытания на сдвиг внахлест (рис. 17). На СЭМ-изображениях обоих слоев видны многочисленные фибриллярные структуры, которые также наблюдались на СЭМ-изображениях однокомпонентных СКМ. Отсюда аналогично формированию однокомпонентных СКМ можно заключить, что взаимодействие слоев гибридного КМ на основе СВМПЭ происходит за счет переплетения макромолекул при формировании композиционного материала на границе контакта слоев.

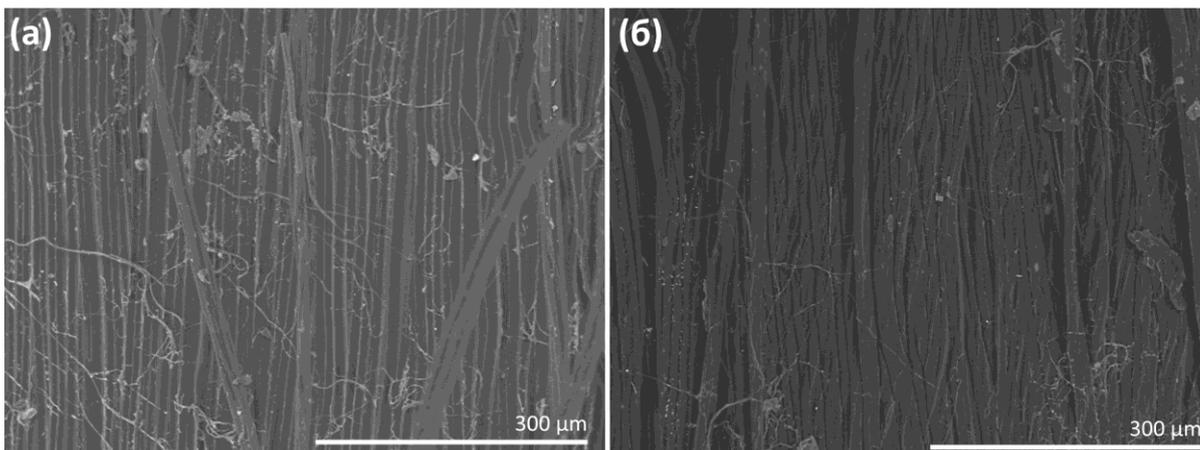


Рисунок 17 – СЭМ-изображение поверхностей (а) изотропной части, (б) чистого СКМ гибридного материала, изготовленного при 145 °С и 25 МПа после испытания на сдвиг внахлест

Для выявления влияния СКМ на свойства слоистого гибридного материала были проведены испытания на изгиб с варьированием доли СКМ в толщине гибридного материала (рис. 18). Доказано, что основной вклад в механические свойства гибридного материала вносит именно СКМ. Свойства практически линейно зависят от доли СКМ с небольшим отклонением в меньшую сторону при доле СКМ 50 % в толщине гибридного материала. Такое уменьшение объясняется сравнительно слабым взаимодействием между слоями СКМ и изотропного СВМПЭ по сравнению со свойствами самих материалов слоев.

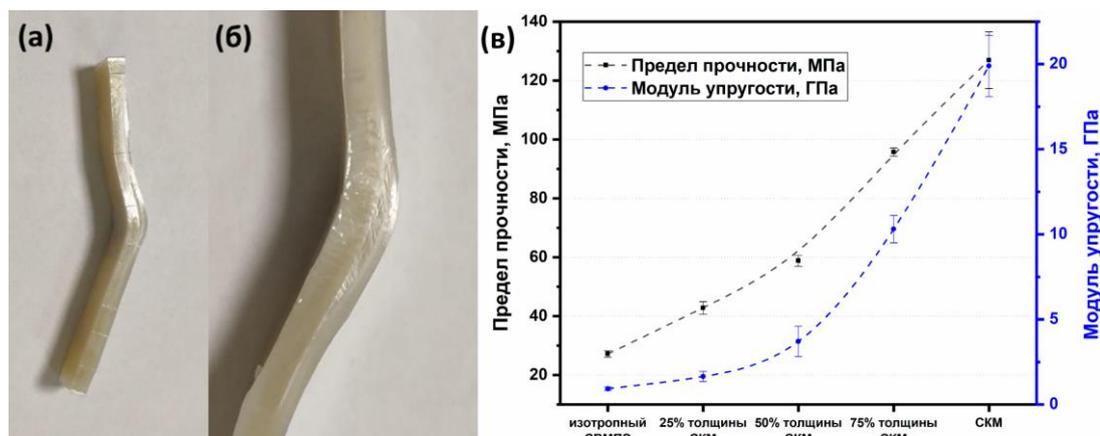


Рисунок 18 – (а), (б) Фото испытанных гибридных материалов и (в) предел прочности и модуль упругости при испытании на изгиб изотропного СВМПЭ, гибридных КМ и СКМ на основе СВМПЭ, изготовленных при 170 °С и 25 МПа

Помимо механических характеристик гибридных КМ, были изучены их структура на границе раздела СКМ и изотропного СВМПЭ (рис. 19). Здесь, как и в случае изучения механических свойств, были изучены гибриды, полученные при различных температурах и давлениях.

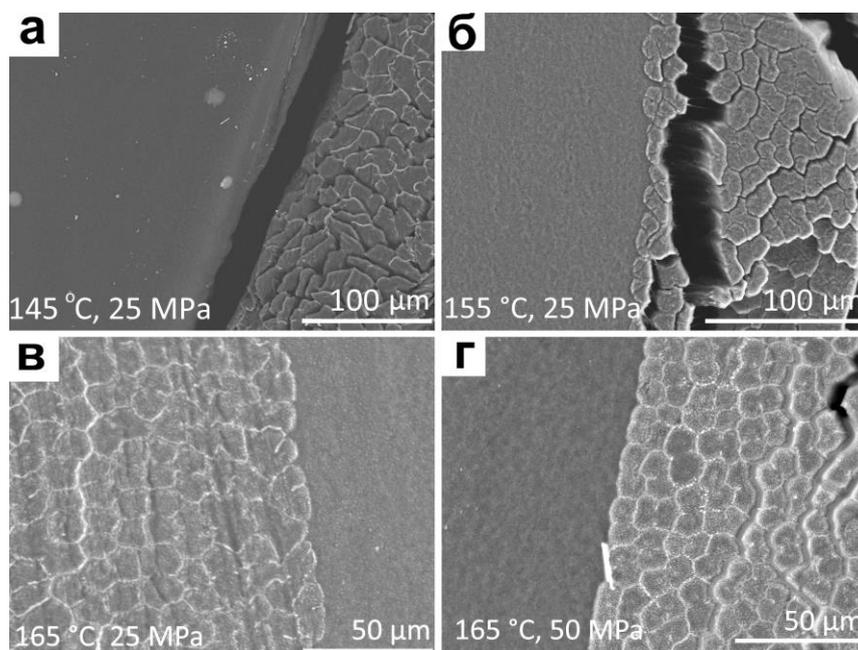


Рисунок 19 – СЭМ-изображение поперечного среза гибридных СКМ на основе СВМПЭ, полученных при различных режимах термического прессования

Наиболее однородная и бездефектная структура гибридного СКМ была достигнута при 165 °С и 25 МПа (рис. 19(в)). 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 СКМ обеспечивает эффективную передачу нагрузки между слоями и приводит к относительно высокой сдвиговой прочности.

Шестая глава посвящена получению, изучению свойств и особенностей формирования СКМ на основе волокон СВМПЭ с матричной фазой ПЭВД, внесенного через раствор ПЭВД в ортоксилоле.

Было выявлено, что зависимость содержания ПЭВД в филаменте практически линейно зависит от концентрации ПЭВД в растворе ксилолола (рис. 20(а)). Однако можно заметить, что существует отклонение от линейной зависимости в сторону уменьшения ПЭВД в филаменте при увеличении доли ПЭВД в ксилололе. Это связано с увеличением вязкости раствора с увеличением ПЭВД в ксилололе.

Для изучения влияния горячего раствора ПЭВД/ортоксилол на исходные волокна СВМПЭ был проведен ДСК-анализ филаментов (рис. 20(б)). 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. 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 плавится примерно в том же диапазоне температур, но пик плавления приходится на меньшую температуру, чем пик плавления чистого ПЭВД. Такое поведение объясняется формированием меньших по размеру и более дефектных кристаллитов ПЭВД в составе филамента по сравнению с исходным ПЭВД из-за последующей быстрой кристаллизации ПЭВД в филаменте после выхода из фильеры.

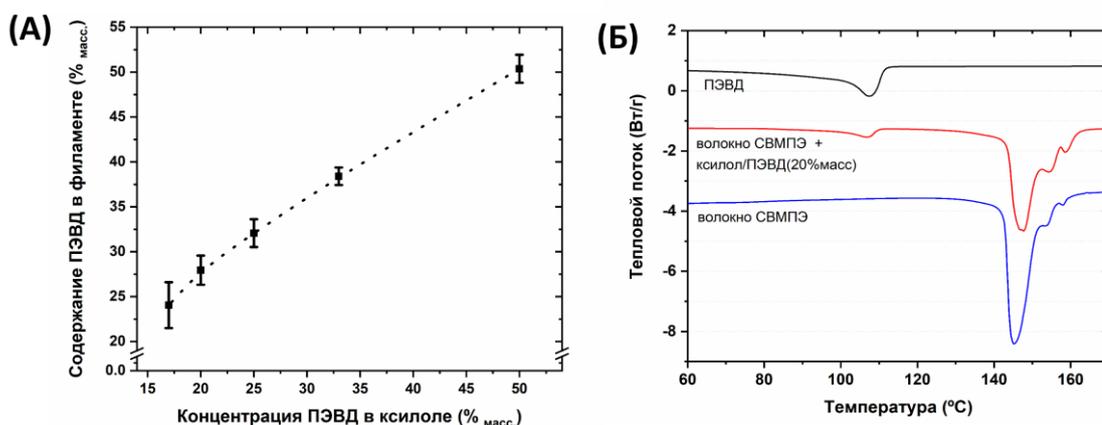


Рисунок 20 – (а) Зависимость массы ПЭВД в филаментах от концентрации раствора ПЭВД в ортоксилале и (б) результаты ДСК-анализа для филаментов СВМПЭ + ПЭВД с различным наполнением ПЭВД

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.

Для изучения структуры филаментов на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ были изготовлены шлифы, где исходные волокна или уже готовые филаменты были перпендикулярны для последующей съемки изображений в СЭМ (рис. 21). На снимках 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 волокнами СВМПЭ заполняются ПЭВД благодаря дополнительной стадии термического прессования.

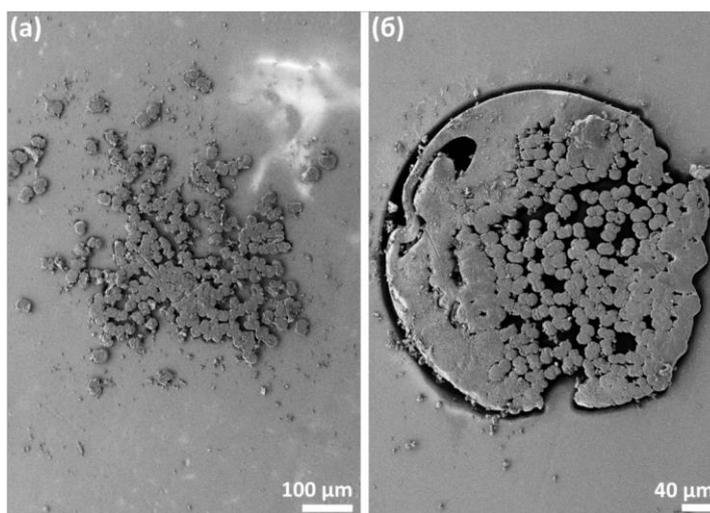


Рисунок 21 – СЭМ-изображение в поперечном сечении (а) исходных волокон СВМПЭ и (б) пропитанного филамента, состоящего из волокон СВМПЭ и ПЭВД (~50 %_{масс.})

Для изучения структуры непосредственно образцов двухкомпонентных СКМ на основе ПЭВД и волокон СВМПЭ, изготовленных из пропитанных филаментов, были подготовлены

шлифы, где ось волокна была перпендикулярна поверхности шлифа (рис. 22). После шлифовки поверхности образцов были подвергнуты химическому травлению. После всех этапов подготовки поверхности СКМ были сделаны СЭМ-изображения поперечных срезов.

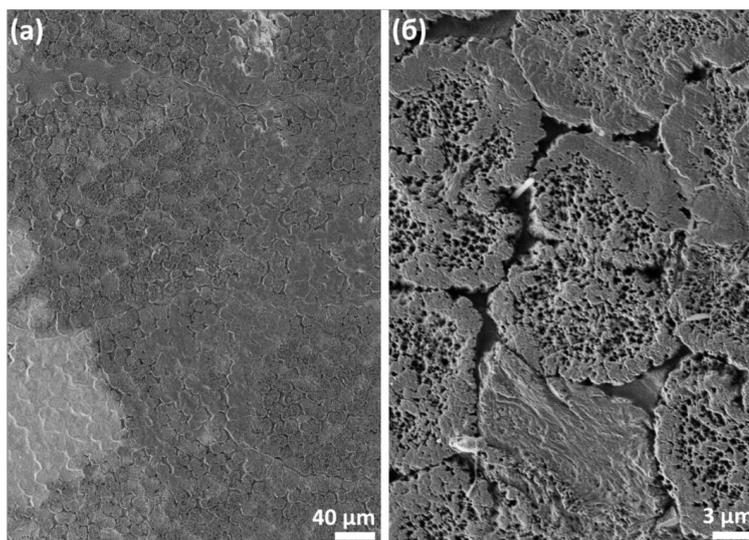


Рисунок 22 – СЭМ-изображение в поперечном сечении СКМ, состоящего из СВМПЭ волокон и ПЭВД (~ 24 %_{масс.})

Для сравнения механических свойств были проведены испытания на сдвиг методом короткой балки, который показывает кажущийся предел прочности КМ (рис. 23). В отличие от разрушения при испытании на сдвиг короткой балки СКМ без пропитки по графикам кривых разрушения СКМ ПЭВД/СВМПЭ видно, что разрушение происходит пластично (рис. 23(а)). 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.

Несмотря на неравномерное распределение ПЭВД по объему филамента, непосредственно в пресс-форме ПЭВД успевает расплавиться и равномерно распределиться по объему СКМ. При этом в объеме двухкомпонентного СКМ не было обнаружено пустот, как это было показано для однокомпонентных СКМ. Также можно заметить, что форма самих волокон значительно менее подвержена изменению по сравнению с волокнами в составе СКМ, изготовленных из волокон без пропитки ПЭВД.

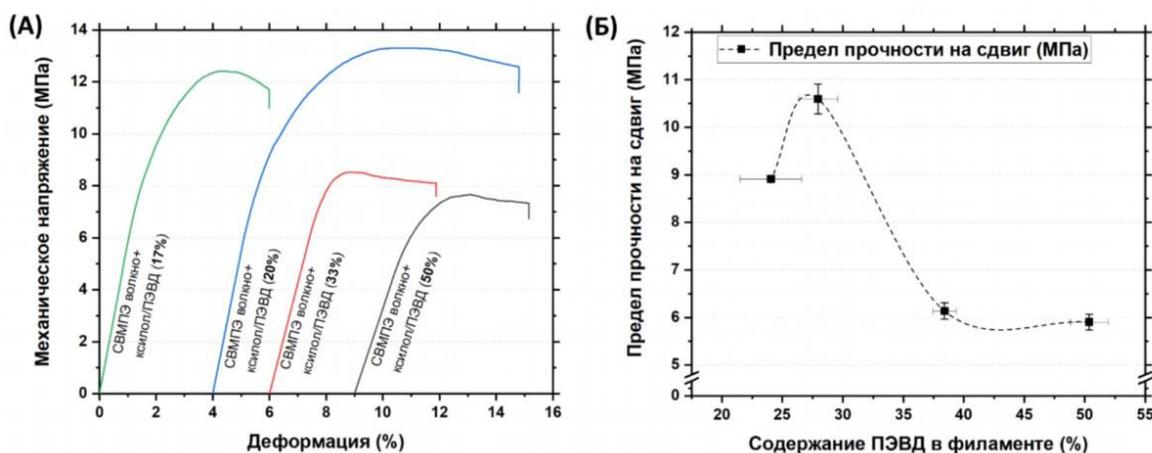


Рисунок 23 – (а) Механическое напряжение при испытании на сдвиг методом короткой балки и (б) предел прочности образцов однонаправленных СКМ на основе ПЭВД/СВМПЭ с различным содержанием ПЭВД

Для выявления зависимости предела прочности на сдвиг от содержания ПЭВД в филаменте ПЭВД/СВМПЭ была построена кривая зависимости предела прочности на сдвиг от содержания ПЭВД в конечном филаменте (рис. 23(б)). 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. Таким образом видно, что максимальное взаимодействие между составляющими двухкомпонентного СКМ достигнуто при массовом соотношении волокон СВМПЭ к ПЭВД примерно 75 к 25.

ВЫВОДЫ

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, включенных в библиографические базы данных цитирования Web of Science и Scopus:

1. E.S. Statnik, Yu.E.Gorshkova, A.I. Salimon, **D.D. Zherebtsov**, Kaloshkin, S.D. A.M. Korsunsky, In situ SAXS-WAXS Temperature Evolution Study of the Nanostructure of Self-Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). *Физическая мезомеханика*, 2025, том 28, №1

2. E. Statnik, **D. Zherebtsov**, V. Torokhov, D. Chukov, I. Larin, A. Salimon, S. Kaloshkin, Formation mechanism of a self-reinforced UHMWPE-based composite material under high pressure, *Materials Letters*, 2024, 137900, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137900>

3. **Zherebtsov, D.**; Chukov, D.; Royaud, I.; Ponçot, M.; Larin, I.; Statnik, E.S.; Drozdova, T.; Kirichenko, A.; Salimon, A.; Sherif, G.; et al. On the Structural Peculiarities of Self-Reinforced Composite Materials Based on UHMWPE Fibers. *Polymers* 2021, 13, 1408. <https://doi.org/10.3390/polym13091408>

4. **Zherebtsov, D.**; Chukov, D.; Statnik, E.; Torokhov, V. Hybrid Self-Reinforced Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. *Materials* 2020, 13, 1739. <https://doi.org/10.3390/ma13071739>

5. **Zherebtsov, D.**, Chukov, D., Torokhov, V. 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, 29, 1522–1527. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04582-7>

6. Dilyus I. Chukov, **Dmitrii D. Zherebtsov**, Leonid K. Olifirov, Valerii G. Torokhov, Aleksey V. Maksimkin, Comparison between self-reinforced composites based on ultra-high molecular weight polyethylene fibers and isotropic UHMWPE, *Mendelevov Communications*, 30, 1,2020, 49-51, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.016>

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Eugene S. Statnik, Pavel A. Somov, **Dmitry D. Zherebtsov**, Dmitry L. Saprykin, Leonid G. Saprykin, Vladimir V. Chernovolov, Nikita A. Polozov, Alexey I. Salimon. Micro-scale residual stress and deformation analysis in bimetal bronze-stainless steel samples produced by laser powder bed fusion technology, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 858,2022,144110,ISSN 0921-5093. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144110>

2. Patrick Aggrey, Igor A. Salimon, Alexey I. Salimon, Pavel Somov, Eugene Statnik, **Dmitry Zherebtsov**, Alexander M. Korsunsky, Tunable broadband absorption in continuous and porous textured Si/C bilayers: A comparative study, *Optical Materials*, Volume 133, 2022, 113048, ISSN 0925-3467. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113048>

3. Ignatyev SD, Statnik ES, Ozherelkov DY, **Zherebtsov DD**, Salimon AI, Chukov DI, Tcherdyntsev VV, Stepashkin AA, Korsunsky AM. Fracture Toughness of Moldable Low-Temperature Carbonized Elastomer-Based Composites Filled with Shungite and Short Carbon Fibers. *Polymers (Basel)*. 2022 Apr 27;14(9):1793. doi: 10.3390/polym14091793

4. Starkov VV, Gosteva EA, **Zherebtsov DD**, Chichkov MV, Alexandrov NV. Nanoporous Layers and the Peculiarities of Their Local Formation on a Silicon Wafer. *Processes*. 2022; 10(1):163. <https://doi.org/10.3390/pr10010163>

5. Sherif G, Chukov DI, Tcherdyntsev VV, Torokhov VG, **Zherebtsov DD**. Effect of Glass Fibers Thermal Treatment on the Mechanical and Thermal Behavior of Polysulfone Based Composites. *Polymers*. 2020; 12(4):902. <https://doi.org/10.3390/polym12040902>

6. E.S. Statnik, E.A. Sorokina, I.I. Larin, Kan Yu, A.I. Salimon, Kalyaev V.Yu., **D.D. Zherebtsov**, Zadorozhnyy M.Yu., Korsunsky A.M., The characterization of PVA/PHY hydrogels for 3D printing fabrication of organ phantoms, *Materials Today: Proceedings*, Volume 33, Part 4, 2020, Pages 1874-1879,ISSN 2214-7853,<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.343>