

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

на правах рукописи

Дайюб Тарек

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ С ОРИЕНТИРОВАННОЙ
СТРУКТУРОЙ**

01.04.07 физика-конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Максимкин Алексей Валентинович

Москва, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	5
Введение	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Свойства и применения СВМПЭ	12
1.2. Структура СВМПЭ	14
1.3. Ориентационное упрочнение полимеров	20
1.4. Кавитация в полимерах	23
1.5. Методы переработки реакторных порошков СВМПЭ	29
1.5.1. Переработка СВМПЭ методом термопрессования	30
1.5.2. Плунжерная экструзия СВМПЭ	31
1.5.3. Гель-формование	32
1.6. Способы получения ориентированного СВМПЭ	34
1.7. Трибологические свойства СВМПЭ с ориентированной структурой	42
1.8. Постановка задач исследования	45
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1. Используемые полимерные материалы	48
2.2. Наноразмерный углеродный наполнитель. Функционализация наполнителя.....	50
2.3. Метод введения наполнителя и модифицирующих добавок в полимерную матрицу.....	55
2.4. Разработка метода получения высокоориентированных материалов на основе СВМПЭ.....	56
2.5. Методы проведения структурных исследований полученных материалов.....	60
2.5.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	60
2.5.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	61
2.5.3. Динамический механический анализ (ДМА).....	62

2.6. Методики проведения механических и трибологических испытаний.....	63
2.6.1. Испытание лент СВМПЭ на растяжение.....	63
2.6.2. Трибологические испытания.....	64
2.7. Получение текстурированной пористой структуры с использованием сверхкритического диоксида углерода.....	66
Глава 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРУПНОТОННАЖНЫХ МАРОК СВМПЭ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ	68
3.1. Надмолекулярная структура реакторных порошков СВМПЭ.....	68
3.2. Фазовая диаграмма состояния СВМПЭ - “плохой растворитель”.....	70
3.3. Надмолекулярная структура ксерогелей и высокоориентированных лент СВМПЭ.....	72
3.4. Модели ориентационного упрочнения СВМПЭ. Эффект кавитации.....	76
3.5. Механические свойства высокоориентированных лент СВМПЭ.....	84
3.6. Роль полиэтиленового воска в модифицировании надмолекулярной структуры СВМПЭ.....	87
Глава 4. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ	93
4.1. Надмолекулярная структура ксерогелей и высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП	93
4.2. Механические свойства высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП. Влияние ГНП на эффект кавитации в СВМПЭ	96
4.3. Трибологические свойства высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП	101
Глава 5. ТЕКСТУРИРОВАННАЯ ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА В СВМПЭ, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	109

5.1. Описание пористой структуры “шиш-кебаб” в СВМПЭ типа	109
5.2. Физическая модель формирования пористой структуры ”шиш-кебаб” в СВМПЭ при кристаллизации в среде сверхкритического диоксида углерода.....	115
Выводы	118
Список литературы.	123

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

ПЭ – полиэтилен

ПП – полипропилен

ПВД – полиэтилен высокой плотности

ПНД – полиэтилен низкой плотности

КВЦ – кристаллы на вытянутых цепях

КСЦ – кристаллы на сложенных цепях

ПЭ-воск – полиэтиленовый воск

ГНП – графеновые нанопластинки

ПАНИ – полианилин

СКФ – сверхкритический флюид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ДМА – динамический механический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Полимеры и композиты на их основе занимают все большее место в ряду конструкционных материалов, вытесняя традиционные материалы. И если традиционные полимерные материалы обладают свойствами в десятки раз худшими, чем металлы и керамические материалы, то для инженерных полимеров свойства уже сопоставимы. Создание особой надмолекулярной структуры позволяет улучшить прочностные характеристики в 100 и более раз.

Ориентационная вытяжка является эффективным способом улучшения физико-механических свойств для многих полимерных материалов. Исходная надмолекулярная структура определяет способность полимера к ориентационной вытяжке. Для достижения высоких значений эффективной вытяжки надмолекулярная структура полимера должна обладать рядом свойств таких, как низкая степень физических зацеплений, высокая степень кристалличности, однородностью по молекулярно-массовому распределению. Увеличение молекулярной массы сопровождается увеличением плотности физических зацеплений макромолекул и приводит к формированию еще больших перенапряжений макромолекул в реакторном порошке полимера в процессе его синтеза. Крупнотоннажные марки полимеров обладают высокой плотностью физических зацеплений, что накладывает ряд ограничений при получении материалов с ориентированной структурой. Поиск способов модифицирования структуры и построение физических моделей трансформации надмолекулярной структуры в процессе ориентационного упрочнения полимеров является актуальным направлением. Настоящая диссертационная работа направлена на построение физических моделей трансформации надмолекулярной структуры в процессе ориентационного упрочнения СВМПЭ и поиск новых способов модифицирования надмолекулярной структуры с использованием полиэтиленового воска и функционализированных графеновых нанопластин.

Цели и задачи.

Целью диссертационной работы является построение физических моделей, описывающих механизмы трансформации надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в процессе термоориентационной вытяжки и поиск новых подходов модифицирования надмолекулярной структуры для увеличения способности к ориентационному упрочнению.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд следующих задач:

- построить физические модели ориентационного упрочнения СВМПЭ в зависимости от механизма трансформации надмолекулярной структуры;
- подобрать модификатор и изучить его влияние на процессы термоориентационного упрочнения СВМПЭ;
- разработать метод получения высокоориентированных нанокomпозиционных материалов СВМПЭ;
- установить механизмы влияния функционализированных графеновых нанопластин на надмолекулярную структуру и термоориентационное поведение СВМПЭ;
- исследовать механические и трибологические свойства полученных высокоориентированных нанокomпозиционных материалов;
- построить физическую модель формирования пористой структуры "шиш-кебаб" при кристаллизации СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода;

Научная новизна.

1. Построены физические модели ориентационного упрочнения СВМПЭ в зависимости от механизма деформации надмолекулярной структуры полимера, описывающие вероятность возникновения эффекта кавитации.

2. Продемонстрировано, что добавки ПЭ-воск выступают в качестве межмолекулярной смазки и увеличивает подвижность макромолекул СВМПЭ, следствием чего является увеличение степени кристалличности ксерогелей

СВМПЭ и формированию однородной ламеллярной структуры, имеющей высокую предрасположенность к термоориентационному упрочнению.

3. Продemonстрировано, что добавление ПЭ-воска снижает эффект кавитации, возникающий в полимере в процессе его термоориентационного упрочнения. ПЭ-воск уменьшает напряжения, возникающие на аморфной фазе в процессе термоориентационной вытяжки, что снижает эффект кавитации.

4. Добавление графеновых нанопластин в полимерную матрицу СВМПЭ увеличивает эффект кавитации в процессе термоориентационного упрочнения полимера.

5. Впервые осуществлена кристаллизация растворенных макромолекул СВМПЭ на поверхности ориентированных кристаллов СВМПЭ в условиях сверхкритического диоксида углерода, в результате чего, была получена надмолекулярная структура шиш-кебаб с высокой степенью кристалличности и отсутствием аморфной фазы между “дисками”. Отсутствие аморфной фазы позволяет получать высококристаллические материалы СВМПЭ с текстурованной пористостью.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Научная значимость работы заключается в разработанных механизмах ориентационного упрочнения ориентированных лент из крупнотоннажных марок СВМПЭ, позволяющих достигать высоких механических и трибологических свойств, а также минимизировать эффект кавитации. В частности, было показано, что ПЭ-воск выступает в роли межмолекулярной смазки. В процессе кристаллизации ксерогелей СВМПЭ благодаря присутствию ПЭ-воска происходит увеличение степени кристалличности и формирование ламеллярной кристаллической структуры с высокой предрасположенностью к термоориентационной вытяжке. На основе разработанного метода получения ориентированных лент СВМПЭ были получены высокоориентированные материалы, обладающие пределом прочности до 1320 МПа и модулем упругости до 57 ГПа. Добавление графеновых нанопластин, функционализированных

полианилином, способствует снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости, однако способствует интенсификации процессов кавитации в процессе ориентационной вытяжки СВМПЭ.

Кристаллизация макромолекул СВМПЭ на поверхности протяженных кристаллов КВЦ, в среде сверхкритического диоксида углерода, приводит к формированию надмолекулярной структуры "шиш-кебаб", отличающейся отсутствием аморфной фазы между дисками ламелей, что создает текстурированную пористость в материала.

Полученные ориентированные ленты СВМПЭ могут найти широкое применение в качестве материалов, формирующих поверхность трения, например в качестве покрытия для подшипников скольжения, различных направляющих и роликов, работающих в условиях сухого трения. Ленты СВМПЭ с текстурированной пористостью могут быть использованы в качестве теплоизолирующих материалов, фильтров и сепараторов для аккумуляторов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Межламеллярное и внутриламеллярное скольжения кристаллической фазы в процессе трансформации надмолекулярной структуры СВМПЭ при термоориентационном упрочнении, определяют интенсивность эффекта кавитации;

2. Интенсификация процессов кавитации в процессе термоориентационного упрочнения негативно сказывается на конечных механических свойствах высокоориентированных лент СВМПЭ и приводит к увеличению процессов фибриллизации (разделению на отдельные фибриллы) ориентированной структуры полимера;

3. ПЭ-воск при добавлении в СВМПЭ выступает в качестве низкомолекулярной смазки, что способствует увеличению степени кристалличности ксерогелей и снижает эффект кавитации за счет снижения напряжений на аморфной фазе в процессе термоориентационного упрочнения СВМПЭ;

4. Термоориентационное упрочнение позволяет многократно улучшить антифрикционные свойства материалов на основе СВМПЭ. Использование антифрикционного наполнителя ГНП и встраивание его в полимерную матрицу является эффективным способом увеличения износостойкости нанокомпозитов;

5. Проведение кристаллизации СВМПЭ в условиях сверхкритического диоксида углерода является эффективным способом получения текстурированной пористой структуры;

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: 10th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, 25-26 апреля 2019 г., НИТУ “МИСиС”, г. Москва, Россия; 12-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 27 – 28 октября 2020 г., ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, г. Троицк, Россия; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», 12 – 23 апреля 2021 г., МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия; X-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ “МИСиС”, г. Москва, Россия.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 9 публикациях, включенных в библиографические базы данных цитирования Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, приготовлении образцов, проведении механических и трибологических испытаний, проведении ДСК исследований, статистической

обработке полученных результатов. Постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в работе, проведены совместно с научным руководителем.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 01.04.07 физика-конденсированного состояния.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводы и списка литературы, включающего 192 наименование. Всего 147 страниц, в том числе 56 рисунок и 13 таблиц.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Свойства и применения СВМПЭ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является полимером с простой химической формулой, в которую входят только водород и углерод, однако иерархия молекулярной структуры СВМПЭ довольно сложна [1, 2]. СВМПЭ получают полимеризацией этилена с использованием катализаторов Циглера — Натта на основе компонентов титана [3]. СВМПЭ классифицируется как линейный, аморфно-кристаллический гомополимер, с молекулярной массой более $1 \cdot 10^6$ г/моль. Благодаря столь высокой молекулярной массе СВМПЭ обладает хорошими механическими свойствами, высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, имеет широкий температурный диапазон применения (от -200 °С до 100 °С), низкую плотность $0,95$ г/см³, высокую химическую стойкость и почти нулевое водопоглощение [4-9].

СВМПЭ имеет широкий спектр применений благодаря своим превосходным механическим и трибологическим свойствам, которые превосходят свойства других распространенных материалов, таблица 1.1. Листы из СВМПЭ используются в качестве футеровочных покрытий для защиты металлических поверхностей бункеров и кузовов, обеспечивая защиту от различных сыпучих твердых материалов (песок, гравий и т.д.) [10]. СВМПЭ широко используется в морском строительстве, в качестве морских док-станций, что связано с высокой химической стойкостью СВМПЭ [11]. Также высокоориентированные волокна СВМПЭ применяются для изготовления индивидуальных бронежилетов и бронепластин для защиты транспортных средств. В гражданском применении из высокоориентированных волокон СВМПЭ изготавливают стойкие к порезам перчатки, высокопрочные канаты, альпинистское снаряжение и рыболовную леску [12, 13]. СВМПЭ является химически инертным и биосовместимым полимером, с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, что

позволяет использовать его в качестве полимерных вкладышей эндопротезов тазобедренного и коленного суставов [14, 15].

Таблица 1.1. Механические свойства известных материалов по сравнению с СВМПЭ

Материал	Предел прочности на растяжение, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа
СВМПЭ GUR 4120 [16]	43	20	470	0.720
Волокна СВМПЭ Dyneema®	3900	3300	3-4	109-132
Нержавеющая сталь марки AL 17-4 (H- 900)	1340	1220	10	196
Нержавеющая сталь марки AISI 316L	515	205	40	0.200
Нержавеющая сталь марки AISI 304	505	215	70	0.193 – 0.200
Арамидное волокно марки DuPont™ Kevlar® 49	3620	3000	2.4	112

По сравнению с наиболее распространенными нержавеющими сталями типами AISI 304 и AISI 316L, которые широко используются в быту и промышленности [17, 18], волокна СВМПЭ имеют больший модуль упругости и предел прочности, достигающий 132 ГПа и 3,9 ГПа, соответственно [19]. Механические свойства СВМПЭ волокон близки к свойствам арамидных волокон [20]. С другой стороны, СВМПЭ имеет очень низкий коэффициент трения, равный 0,25 для изотропного СВМПЭ и 0,05 для высокоориентированных волокон СВМПЭ производства Dyneema. СВМПЭ является самосмазывающимся материалом, с высокой стойкостью к истиранию, превышающей износостойкость стали до 15 раз [21]. По своим трибологическим свойствам СВМПЭ превосходит нейлон и полиформальдегид, которые широко применяются в приложениях, требующих низкий коэффициент трения [22, 23]. СВМПЭ имеет коэффициент

трения близкий к политетрафторэтилену, но СВМПЭ превосходит его по износостойкости [24].

СВМПЭ с высокоориентированной структурой обладает превосходными механическими и трибологическими свойствами, что делает его одним из лучших материалов для промышленного и медицинского применения, где необходимы высокопрочные материалы, с низким коэффициентом трения. В настоящее время высокоориентированные материалы на основе СВМПЭ получают с использованием специальных дорогих реакторных порошков, которые имеют высокую стоимость и не доступны на открытом рынке. Эти обстоятельства сильно ограничивают широкое распространение материалов СВМПЭ с ориентированной структурой. Для переработки реакторных порош СВМПЭ в высокоориентированные волокна в высокоориентированные волокна и ленты широко применяется метод гель формования [25]. Добавление растворителя в этом методе приводит к формированию ламеллярной кристаллической структуры в СВМПЭ, с оптимальным количеством физических зацеплений. Благодаря такой структуре материал приобретает склонность к многократному ориентационному вытягиванию. Дальнейшая ориентация производится при температурах 120 °С – 150 °С, степень вытяжки может достигать $\lambda=100-150$ и более. Главным недостатком применения метода гель формования является необходимость использования очень большого количества растворителя. Так, в промышленности, для переработки 1 грамма крупнотоннажных марок СВМПЭ необходимо использовать до 250 мл растворителя, что сильно увеличивает стоимость конечного изделия. Появляются проблемы связанные с дальнейшей утилизацией отработанного растворителя.

1.2. Структура СВМПЭ

Простой химический состав СВМПЭ находится в противоречии с более сложной иерархической организацией структуры на молекулярном и

надмолекулярном уровнях. На молекулярном уровне, рисунок 1.1, элементарные звенья цепи СВМПЭ могут вращаться, совершать крутильные колебания и складываться в упорядоченную кристаллическую структуру. На надмолекулярном уровне кристаллиты образуют ламеллярную структуру, которая показана на рисунке 1.2. Аморфная и кристаллическая фазы случайно расположены в СВМПЭ [3, 26].

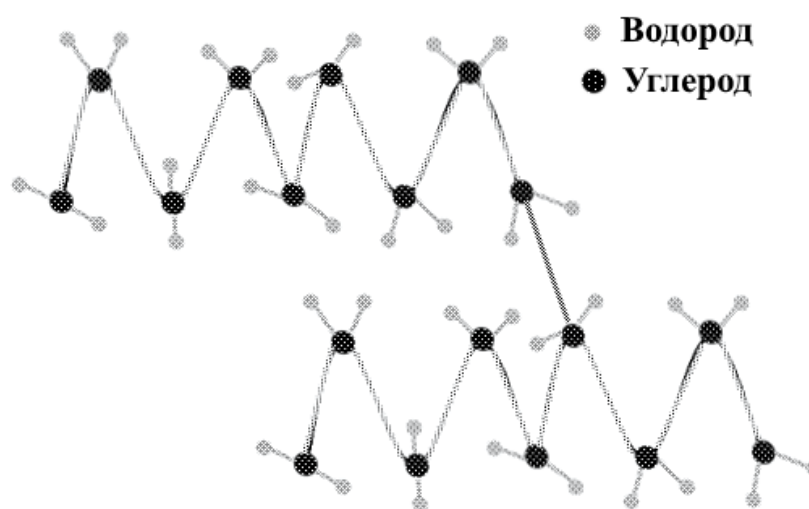


Рисунок 1.1 - молекулярная структура СВМПЭ

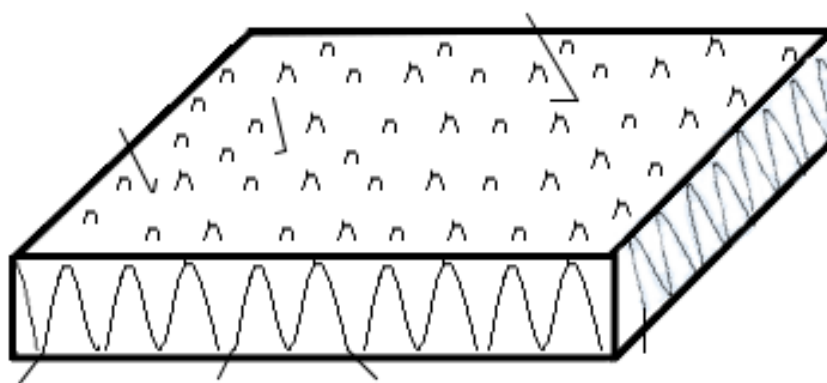


Рисунок 1.2 - структура ламеллярного кристалла ПЭ

Ламеллярные пластинчатые кристаллы, пронизанные аморфными проходными макромолекулами, образуют основной тип надмолекулярной структуры СВМПЭ, рисунок 1.3.

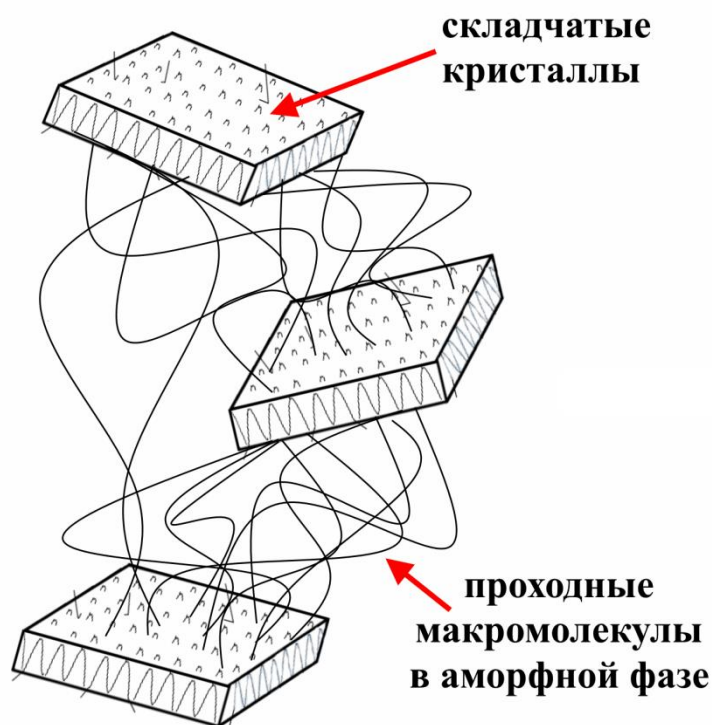


Рисунок 1.3 - пластинчатая надмолекулярная структура СВМПЭ

Другим типом надмолекулярной структуры ПЭ является сферолитная надмолекулярная структура. Образование сферолитной надмолекулярной структуры возможно при кристаллизации макромолекул из концентрированных растворов или расплавов. Рост сферолитов начинается из зародыша при кристаллизации, из которого происходит рост ламелей одинаковой ориентации и симметрией относительно центра. Пространство между ламелями сферолита заполнено большим числом проходных цепей или закристаллизованных фибриллярных тяжей, которые связывают ламели сферолитов друг с другом. Сферолиты имеют низкую степень кристалличности в диапазоне 20-70%. Сферолиты подразделяются на радиальные и кольцевые. В радиальных сферолитах лучи совпадают с направлением главной оси макромолекулы и сохраняют постоянное направление. Кольцевые сферолиты имеют скрученные пластинчатые кристаллы, в результате изменения направления кристаллографических осей вдоль радиуса.

Пример кольцевого сферолита показан на рисунке 1.4. Концентрические кольца образованы из участков ламелей, повернутых друг относительно друга на 90° [27].



Рисунок 1.4 - схематическое изображение сферолитной структуры

Учитывая, что СВМПЭ представляет собой аморфно-кристаллический полимер с двухфазной структурой, процесс термоориентационной вытяжки аморфной фазы, путем приложения растягивающих напряжений, приводит к ускорению кристаллизации СВМПЭ и формированию фибриллярной структуры (рисунок 1.5) [28]. Фибриллярная структура состоит из пучков микрофибрилл, которые также состоят из кристаллов на вытянутых цепях (КВЦ) и ориентированных аморфных слоев СВМПЭ (Рис. 1.5). Микрофибриллярная структура описывается с помощью двухфазной модели с кристаллическими слоями толщиной d_c и аморфными слоями толщиной d_a , которые вместе образуют большой период d_{ac} [29].

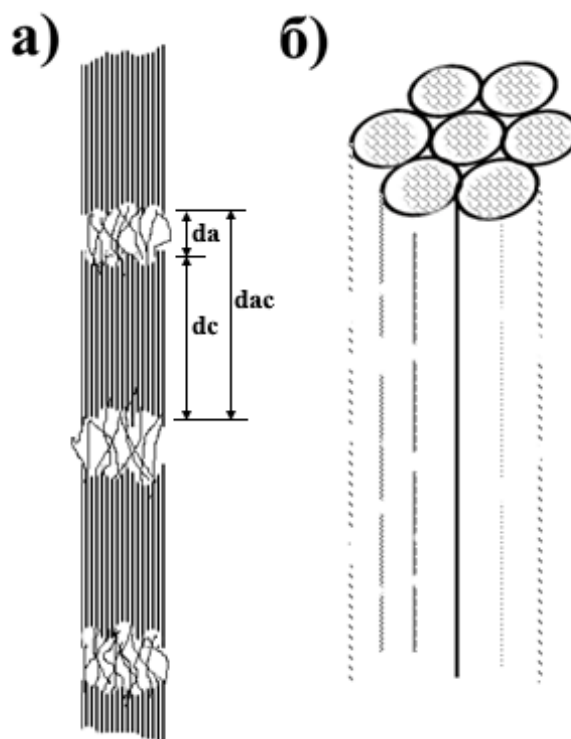


Рисунок 1.5 - схематическое изображение (а) микрофибриллы и (б) фибриллы

СВМПЭ может иметь еще одну надмолекулярную структуру, которая называется “шиш-кебаб”. Эта структура состоит из центрального стержня, образованного кристаллами на вытянутых цепях (КВЦ) [30], мезоморфной фазы [31] или даже единичной вытянутой цепи [32], и групп ламеллярных кристаллов на сложенных цепях (КСЦ), нанизанных на центральный стержень (Рис. 1.6) [33]. Считается, что в высокоориентированных полиэтиленовых волокнах преобладает надмолекулярная структура “шиш-кебаб” [34, 35]. Центральный стержень в структуре “шиш-кебаб” имеет температуру плавления на 15-20 °С выше температуры плавления ламеллярной структуры [33]. Надмолекулярная структура “шиш-кебаб” может формироваться не только в условиях растягивающих напряжений, но и в условиях сдвига или смешанного течения [36]. Главное условие образования надмолекулярной структуры “шиш-кебаб” заключается в том, что градиент скорости, направленный вдоль оси полимерной цепи, был выше определенной критической скорости деформации. Кристаллизация вытянутых цепей может быть объяснена кинетическими и термодинамическими причинами.

Вытянутые цепи имеют более низкий кинетический барьер, по сравнению с хаотически расположенными полимерными цепочками, который необходимо преодолеть для начала кристаллизации. Поэтому образование КВЦ более энергетически выгодно в результате кристаллизации вытянутых цепей. Вытянутые макромолекулы имеют более низкую конформационную энтропию, чем свернутые, что приводит к увеличению температуры плавления кристаллов КВЦ. КВЦ могут выступать в качестве зародышей для последующей кристаллизации свернутых цепей, которые образуют ламеллярную кристаллическую структуру из КСЦ. Сами сегменты ламеллярной структуры могут закручиваться в сферолитах, или они могут оставаться прямыми и параллельными направлению ориентации, в зависимости от величины растягивающих напряжений при ориентации [37].

Ламеллярные кристаллы в надмолекулярной структуре “шиш-кебаб” могут быть двух видов: макрокебаб и микрокебаб. Микрокебаб прикреплен к центральному стержню, а макрокебаб выращен на микрокебабе и не соединен с центральным стержнем. Поэтому макрокебаб можно удалить с центрального стержня растворителем или расплавить при высоких температурах. Микрокебаб термически более стабилен и его нельзя удалить даже сильным растворителем [37, 38].

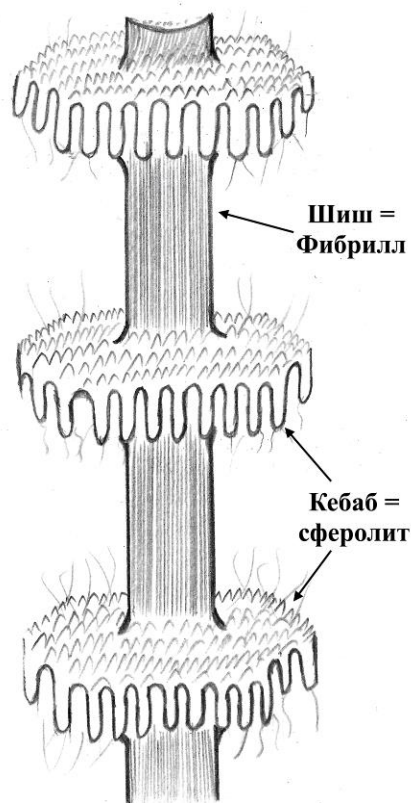


Рисунок 1.6 - схематическое изображение структуры типа "шиш-кебаб"

1.3. Ориентационное упрочнение полимеров

Складки макромолекул на поверхности ламеллярных кристаллов не являются регулярными, а расположение макромолекул в кристаллах характеризуется определенным беспорядком, зависящим от условий кристаллизации полимера, особенно скорости переохлаждения [39, 40]. Следовательно, довольно значительное количество макромолекул покидает кристалл и входит в соседний аморфный слой в виде связующих макромолекул, которые могут переплетаться с другими цепочками в аморфной фазе и снова заходить в кристаллическую фазу. Макромолекулы в аморфной фазе, соединяющие два и более соседних кристалла, называются проходными. Связь между соседними кристаллами может также осуществляться за счёт зацепления двух петель от разных ламелей. Все эти макромолекулы, пересекающие кристаллическую и аморфную фазы, обеспечивают прочную ковалентную связь между кристаллической и аморфной

фазами. В целом механические свойства аморфно-кристаллических полимеров в значительной степени определяются присутствием связывающих макромолекул в аморфной фазе, особенно проходными макромолекулами. В случае отсутствия связующих макромолекул кристаллиты удерживались бы вместе только слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием или водородными связями, и они могли бы легко скользить относительно друг друга под действием напряжений, что способствовало макроскопической хрупкости полимера [41, 42].

Ориентационное упрочнение является эффективным способом увеличения всего комплекса механических свойств для полимерных материалов, в результате крупномасштабной ориентации аморфной и кристаллической фаз. Степень ориентационного упрочнения зависит от внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относят молекулярную структуру, когезионную прочность, величину молекулярной массы и молекулярно-массовое распределение, степень кристалличности и плотность физических зацеплений макромолекул. Важными внешними факторами являются скорость деформации, температура, напряженное состояние и геометрия образца. Механизмы ориентационного упрочнения достаточно сложны и могут протекать по различным путям, в зависимости от морфологии полимера и типа наведенных напряжений (растягивающих, сдвигающих или сжимающих). Механизмы ориентационного упрочнения могут меняться при достижении определенных величин деформации, за счет изменения надмолекулярной структуры и ее ориентации в полимере.

Кристаллы полимера могут деформироваться по механизму кристаллографического скольжения. Однако кристаллографическое скольжение ограничивается расположением макромолекул в складчатых кристаллах, которое определяет плоскость скольжения. Поскольку процесс кристаллографического скольжения не может привести к разрыву макромолекул, скольжение дислокаций будет возможно только по плоскостям параллельным осям цепочек [42-44].

Ключевым структурным параметром аморфной фазы является плотность физических зацеплений макромолекул. Узлы зацеплений, которые действуют как

стабильные связи и выполняют роль физических "поперечных сшивок", в значительной степени ограничивают подвижность макромолекул в аморфной фазе. Физические зацепления образуют в аморфной фазе полимера макроскопически непрерывную квазиизотропную фазу, которая при повышении напряжений в процессе деформации приводит к неравномерному распределению напряжений между макромолекулами. Это в свою очередь приводит к росту локальных напряжений в местах зацеплений (узлах) макромолекул, особенно по достижению предела текучести полимера. При превышении напряжений предела текучести в аморфной фазе будет происходить разрушение макромолекул в местах зацеплений (узлов). Процесс разрушения макромолекул в узлах будет способствовать снижению плотности (распутыванию) физических зацеплений этих узлов [45-48].

Ориентация полимерных материалов подразумевает приложение растягивающих напряжений при температуре ниже температуры плавления полимера. В процессе ориентирования в полимерах наблюдаются морфологические преобразования, связанные с переходом из разупорядоченного состояния с ламеллярной кристаллической структурой (для аморфно-кристаллических полимеров) в высокоориентированное состояние с фибриллярной структурой [49]. Однако для полимеров с высокой молекулярной массой, таких как СВМПЭ, достижение высоких степеней ориентации макромолекул СВМПЭ сопряжено с рядом технологических трудностей. Эти трудности связаны с высокой плотностью физических зацеплений макромолекул, что приводит к высокому индексу текучести расплава. Физические зацепления макромолекул препятствуют скольжению макромолекул СВМПЭ в процессе ориентации, и приводят к неравномерному распределению напряжений между макромолекулами. Перенапряжение отдельных макромолекул приводит к локальному их разрушению. Все эти причины не позволяют достигать высоких степеней ориентации.

В процессе ориентации на начальном этапе локально формируются вытянутые макромолекулы, что приводит к ориентационному упрочнению полимера под действием одноосных растягивающих напряжений. Рост количества вытянутых макромолекул полимера, как правило, увеличивается с ростом степени вытяжки. Поэтому для достижения максимального эффекта упрочнения необходимо достигать высоких степеней вытяжки полимера. Повышение температуры ориентации способствует увеличению подвижности макромолекул, что упрощает их переориентацию в процессе вытяжки [2]. Кроме того, если скорость вытяжки достаточно высока, чтобы предотвратить обратную релаксацию макромолекул, то это будет способствовать рекристаллизации макромолекул [50]. Такая кристаллизация макромолекул полимера, под действием растягивающих напряжений, может быть ограничена только локальной макромолекулярной релаксацией [51]. С другой стороны, поскольку время релаксации макромолекул СВМПЭ довольно велико из-за наличия высокой плотности физических зацеплений, то медленная динамика релаксации способствует сохранению нуклеационных центров для кристаллизации под действием растягивающих напряжений.

1.4. Кавитация в полимерах

В течение многих лет эффект кавитации связывали только с процессами разрывов и нарушения сплошности в низкомолекулярных жидкостях [52, 53]. На кавитацию, возникающую в низкомолекулярных жидкостях, влияют следующие факторы: (а) величина возникающих растягивающих напряжений и их соотношение с прочностью на разрыв самой низкомолекулярной жидкости, (б) физические и термодинамические параметры жидкости и (в) наличие зародышей кавитации в виде пузырьков пара и газа, или твердых примесей [54].

В случае аморфно-кристаллических полимеров явление эффекта кавитации наблюдается во время кристаллизации из расплава [55-57] и при растяжении [58,

59]. Как и в случае с низкомолекулярными жидкостями, движущей силой эффекта кавитации в аморфно-кристаллических полимерах является отрицательное давление, создаваемое в материале. Отрицательное давление создается во время кристаллизации в областях, плотно окруженных растущими сферолитами, и именно здесь в основном наблюдаются кавитационные пузыри. При растяжении полимеров полости могут образовываться в межсферолитных областях и внутри самих сферолитов, что делает это явление более интенсивным и инициируется на ранней стадии деформирования (по достижению предела текучести).

Если деформация аморфно-кристаллического полимера сопровождается кавитацией, то она локализуется в аморфной фазе материала. В некоторых случаях свойства аморфной фазы полимера при температуре выше температуры стеклования могут быть близки к свойствам низкомолекулярных жидкостей. Существенным отличием является наличие проходных макромолекул между кристаллитами и физических зацеплений между макромолекулами в аморфной фазе полимера, что заметно ограничивает подвижность макромолекул.

Деформация аморфно-кристаллических полимеров происходит в соответствии с тремя основными механизмами: внутриламеллярное скольжение, межламеллярное скольжение и разделение, и вращение стопок ламелей [43, 60]. Как упоминалось в предыдущем пункте, деформация по механизму внутриламеллярного скольжения происходит в кристаллической фазе полимера за счет скольжения складчатых макромолекул, находящихся в кристаллах по плоскостями, что приводит к ориентации макромолекул и образованию фибриллярной структуры, которая состоит из вытягивающих макромолекул в направлении вытягивания, рисунок 1.7. Главной особенностью этого механизма является формирование ориентационной кристаллической структуры без эффекта кавитации, т.е. без образования пустот в аморфной фазе ориентационного полимера.

Деформирование аморфно-кристаллического полимера по механизму межламеллярного скольжения и разделения приводит к образованию эффекта

кавитации. Этот механизм заключается в изменении расстояний между соседними ламелями, когда направление приложения напряжений перпендикулярно поверхности ламелей, рисунок 1.7. На интенсивность протекания деформирования полимера по механизму межламеллярного скольжения оказывает структура материала, особенно количество и распределение проходных макромолекул между кристаллитами, и размер кристаллической фазы. Разделение ламелей в объеме вытянутого образца должно сопровождаться либо «вливанием» материала в раскрывающиеся промежутки между ламелями, либо интенсивным процессом образования полостей. Из-за ограничений, возникающих из-за соседних ламелей и их больших поперечных размеров, первый тип сжатия кажется маловероятным, так как он потребовал бы массивного разрыва связывающих молекул [61]. Следует отметить, что для материалов, которые характеризуются относительно высоким модулем упругости и способностью к значительной пластической деформации (СВМПЭ и полиэтилен высокой плотности), процесс разделения ламелей сопровождается локальными изменениями плотности образца, конечным результатом которых является формирование неоднородности материала (каверн). Визуально этот эффект выражается в сильном побелении образца, по достижению высоких степеней вытяжки.

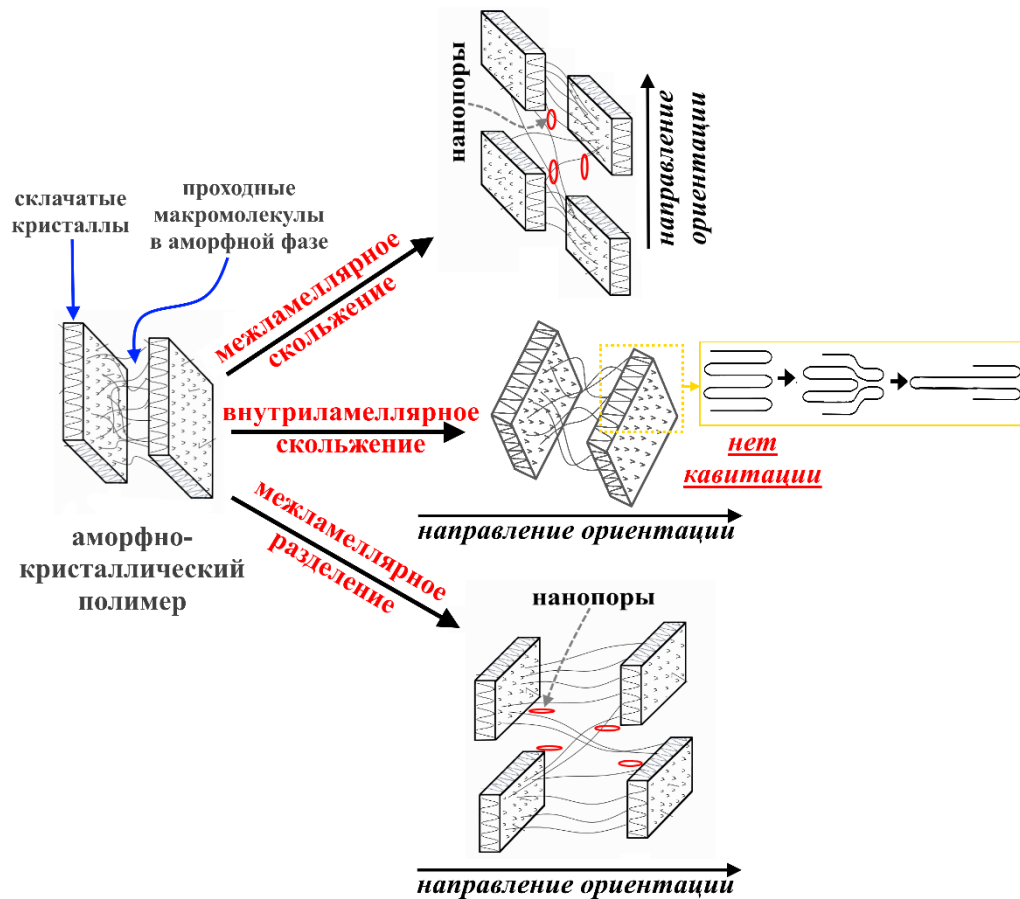


Рисунок 1.7 – механизмы деформирования аморфно-кристаллического полимера

В сферолитной надмолекулярной структуре, состоящей из радиально расположенных ламелей и аморфных областей, три характерные области следует учитывать при одноосной ориентации. Эти области различаются взаимным расположением ламелей, поэтому их механический отклик под действием одноосной ориентации будет существенно различаться, рисунок 1.8.

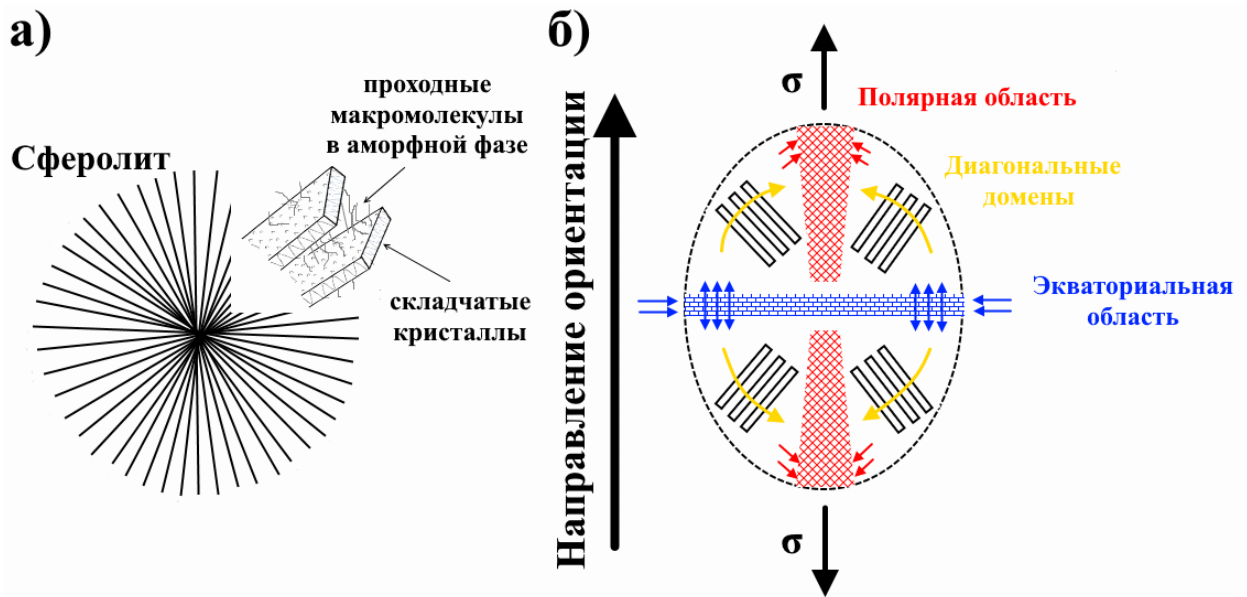


Рисунок 1. 8 - (а) схематическое изображение сферолитной структуры, (б) эффект приложенного напряжения на характерные области сферолита при одноосной ориентации

В полярной области (выделено красным цветом на рисунке 1.8) большинство ламелей расположены параллельно направлению деформации. Двумя наиболее важными процессами, происходящими при деформации сферолита в этой области, являются образование микрошейки и микрополостей [62]. Следовательно, полярная область сферолита демонстрирует самое высокое сопротивление пластической деформации при одноосном растяжении.

В экваториальной области (выделено синим цветом на рисунке 1.8) ламели расположены перпендикулярно направлению деформации. Начальная деформация сферолита начинается в этой области, что объясняется наличием легко активируемых механизмов деформации аморфной фазы.

В диагональных доменах деформация ламелей происходит промежуточно по отношению к механизмам межламеллярного скольжения и вращения ламелей. Процесс ламеллярного разделения будет сопровождаться сдвигом межламеллярных аморфных слоев. Результатом сложных процессов в этой области является вращение ламелей в направлении приложенного напряжения и макроскопические изменения в форме сферолита (сферолит принимает форму эллипса). Под действием растягивающих напряжений ламели ориентируются под

углом $\approx 45^\circ$ к направлению приложения напряжений и вращаются под действием внутри- и межламеллярного скольжения. Этот тип деформации и изменение формы сферолита являются результатом образования дополнительных растягивающих и сжимающих напряжений как в экваториальной, так и в полярной областях [62].

Под действием внешних растягивающих напряжений и специфической ориентации стопок ламелей по отношению к напряжениям, механизмы деформации ламелей в экваториальной области блокируются. В результате ламели испытывают напряжения, которые приводят к образованию полостей в этой области сферолита. Кроме того, аналогичные процессы должны происходить и в полярной области сферолита. Однако особое расположение кристаллитов в полярной области сферолита предотвращает деформацию аморфной фазы.

Доминантный механизм протекания деформации аморфно-кристаллических полимеров при растяжении зависит от многих факторов, таких как скорости деформации, при которой первые полости в материале появляются непосредственно перед или вскоре после достижения предела текучести [63, 64]; температуры вытяжки, которая оказывает важное влияние на деформацию кристаллической фазы (повышение температуры вытяжки способствует снижению напряжений, вызывающих деформацию кристаллической фазы) [65]; молекулярной массы [66, 67]; термической предыстории [66, 68]; ламеллярной ориентации [64].

В работах [69, 70] авторами была доказана сильная зависимость проявления эффекта кавитации от скорости деформации изотактического полипропилена. Увеличение скорости деформации приводило к увеличению напряжений, при которых полимер достигал предел текучести. Это означает, что кристаллическая фаза подвергается воздействию больших напряжений, что увеличивает вероятность возникновения эффекта кавитации.

В работе [71] было отмечено, что увеличение молекулярной массы полимера способствует увеличению плотности физических зацеплений макромолекул.

Физические зацепления в аморфной фазе являются упрочняющим элементом, который увеличивает прочность аморфной фазы и, следовательно, снижает эффект кавитации.

Кроме того, деформация полимеров с крупными, прочными и бездефектными кристаллами, в таких полимерах как полипропилен (ПП), полиэтилен высокой плотности (ПВД) и СВМПЭ, сопровождается интенсивными процессами кавитации. Если полимер обладает мелкокристаллической и дефектной структурой, например, как полиэтилен низкой плотности (ПНД), деформация происходит при значительно меньшей кавитации. Это связано с тем, что пластическая деформация мелких и дефектных кристаллов начинается при более низких напряжениях, которые не превышают прочность аморфной фазы [72]. Это означает, что процесс кавитации более интенсивен в полимерах с высокой прочностью кристаллической фазы, поскольку это вызывает передачу больших напряжений на аморфную фазу [72].

Тип приложения деформации (растяжение, сжатие или сдвиг) на полимер оказывает ключевую роль на появление кавитации [65]. При одноосном растяжении деформация кристаллической фазы преимущественно осуществляется по механизму межламеллярного скольжения, который сопровождается разрывом и проскальзыванием макромолекул в аморфной фазе. При сжимающих и сдвигающих напряжениях преимущественно деформация кристаллической фазы происходит по механизму внутриламеллярного скольжения, и ориентация макромолекул происходит без образования каких-либо полостей.

1.5. Методы переработки реакторных порошков СВМПЭ

СВМПЭ при температуре выше температуры плавления не переходит в вязкотекучее состояние, в отличие от традиционных полиэтиленов. Поэтому такие методы переработки, как литье под давлением, экструзия и выдувное формование не могут быть использованы для переработки СВМПЭ без

предварительной модификации полимера. Основными методами переработки СВМПЭ являются термопрессование, плунжерная экструзия и гель-формование, в виду чего СВМПЭ производится в виде мелкодисперсного порошка [73, 74].

1.5.1. Переработка СВМПЭ методом термопрессования

СВМПЭ перерабатывается методом термического прессования с 1950-х годов [3]. Основным механизмом консолидации частиц СВМПЭ при термическом прессовании является самодиффузия, при которой макромолекулы полимера проникают в соседние частицы. Кинетика межзеренной диффузии обеспечивается высоким давлением, при котором обеспечивается контакт частиц и повышением температуры на 30 – 50 °С выше температуры плавления СВМПЭ, при которой достигается наибольшая термодинамическая подвижность макромолекул. Поскольку скорость диффузии макромолекул СВМПЭ довольно низкая и ограниченная, то требуется достаточно много времени выдерживать материал при повышенной температуре и давлении, чтобы молекулярные цепи могли мигрировать через границы зерен [75, 76]. Из-за относительно низкой теплопроводности СВМПЭ продолжительность цикла термопрессования будет зависеть от конкретной геометрии пресс-формы и объема консолидируемого материала. В некоторых случаях время термопрессования изделий из СВМПЭ может достигать 24 часов. Длительное время формования также необходимо для поддержания медленных и равномерных скоростей нагрева и охлаждения всего продукта в процессе консолидации [74].

Физические и механические свойства готового продукта из СВМПЭ могут быть в определенной степени адаптированы путем регулирования параметров цикла термического прессования СВМПЭ, как это было продемонстрировано в работе [77]. Конечные свойства СВМПЭ изделий будут зависеть от функции температуры, давления и скорости охлаждения в процессе термопрессования.

1.5.2. Плунжерная экструзия СВМПЭ

Наиболее распространенным методом, используемым для переработки реакторных порошков СВМПЭ в объемные изделия, является плунжерная экструзия (рисунок 1.9) [78 - 80]. Метод плунжерной экструзии СВМПЭ был разработан в США в 1970-х годах, как альтернатива для шнековых экструдеров, которые не могли перерабатывать СВМПЭ с высоким индексом текучести расплава [78]. Плунжерная экструзия состоит из следующих основных процессов: подачи сырья, уплотнения, плавления и пластификации, продавливания через формообразующую фильеру и охлаждения. Основным недостатком использования плунжерной экструзии СВМПЭ это цикличность процесса и накопление больших остаточных напряжений в экструдированных материалах СВМПЭ, что требует проведения дополнительных операций, связанных с отжигом [81].

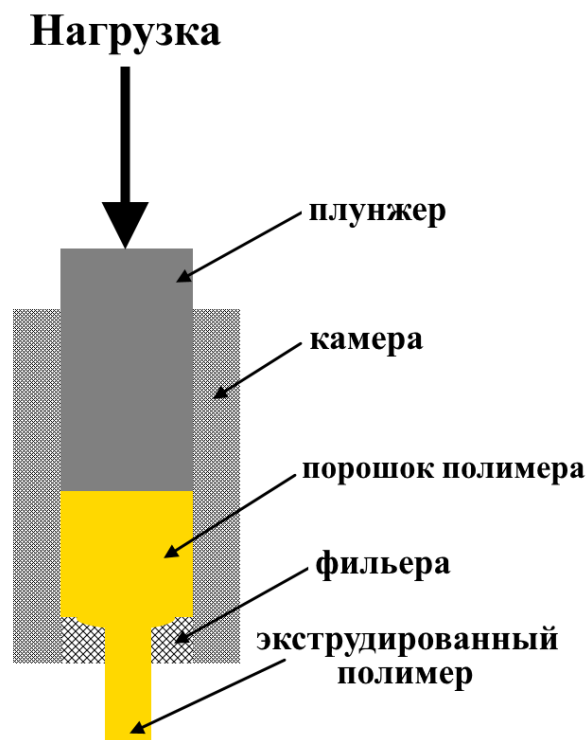


Рисунок 1.9 - Схема процесса плунжерной экструзии

1.5.3. Гель-формование

Многие специальные методы прядения были разработаны с учетом растущих требований к характеристикам волокнистых материалов. В промышленности широкое распространение получили такие методы прядения, как гель-формование, электроспиннинг и комбинированное прядение из композитных материалов. Метод гель-формования широко применяется в производстве высокопрочных волокон с высокими механическими свойствами [82]. Первый патент на метод гель-формования появился в 1950-х годах, но поскольку молекулярная масса исходных полимеров, используемых в то время, была слишком низкой, полученное волокно не имело ожидаемых механических свойств. Спустя десять лет разработка углеродных волокон с высокими механическими свойствами снова привлекла внимание к проблеме получения полимерных волокон методом гель-формования. Технология гель-формования постоянно обновляется и улучшается, а диапазон ее применения расширился от низкомолекулярных полиэтиленов до сырья с высокой молекулярной массой (поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, СВМПЭ и т.д.). Этот метод стал одним из основных методов производства полимерных волокон с высокими механическими свойствами [83].

Суть метода гель-формования заключается в растворении полимера в растворителе, при температуре близкой к температуре плавления полимера. Для гомогенизации раствора используют различные типы мешалок или шнековые экструдеры. После гомогенизации полученный раствор продавливают через фильеры и охлаждают. В процессе охлаждения подвижность макромолекул снижается и полимер частично кристаллизуется, в результате чего вязкость увеличивается и раствор переходит в гелеобразное состояние. Полученный гель имеет относительно идеальную надмолекулярную структуру, с высокой степенью кристалличности и малым количеством зацеплений макромолекул, для

дальнейшего термоориентирования, с целью получения высокопрочного и высокомодульного волокна.

Общий процесс гель-формования по сухому методу можно разделить на четыре этапа [83-85]:

- Растворение полимера в растворителе. Молекулярные цепи полимерных материалов могут иметь высокую плотность физических зацеплений, которые оказывают негативный эффект на процессы ориентирования. Растворение полимеров в растворителе формирует оптимальную плотность физических зацеплений макромолекул, что способствует увеличению способности к растяжению геля волокна СВМПЭ;

- Экструзия раствора через фильеры и быстрое охлаждение. В процессе быстрого охлаждения раствор переходит в гелеобразное состояние в результате частичной кристаллизации полимера. В полученном геле волокне сохраняется оптимальная плотность физических зацеплений макромолекул, что способствует образованию высокопрочного волокна с высоким модулем упругости;

- Удаление растворителя. К наиболее используемым методам удаления растворителя при прядении геля волокон относятся метод естественной сушки и использование экстрагентов, которые в основном направлены на удаление остатков растворителя из геля волокна. Экстрагент может замещать растворитель геля волокна на основе принципов диффузии и проникновения. При получении геля волокон выбор растворителя и экстрагента оказывают прямое влияние на дальнейшую стабильность процессов ориентационной вытяжки;

- Завершающим этапом является процесс термоориентационной вытяжки геля волокон, при котором гелевое волокно при повышенных температурах может быть вытянуто в 100 и более раз. В процессе ориентационной вытяжки происходит разворачивание макромолекул и формирование фибриллярной структуры, основу которой составляют кристаллы на вытянутых цепях (КВЦ).

1.6. Способы получения ориентированного СВМПЭ

К наиболее важным свойствам СВМПЭ относятся антифрикционные свойства, в том числе способность работать в условиях сухого трения; а также уникальные механические свойства в высокоориентированном состоянии (волокна и ленты). Макромолекулы СВМПЭ имеют ковалентную связь С-С, которая обладает очень высокой энергией - 335 кДж/моль. Поэтому особый интерес представляет получение материалов СВМПЭ с высокоориентированной надмолекулярной структурой, в которых разрушение преимущественно происходит по основной связи С-С. Например, для предельно ориентированных волокон на основе СВМПЭ предел прочности достигает 3,3-3,9 ГПа, а модуль упругости составляет 110-140 ГПа [86]. Трибологические свойства СВМПЭ также могут быть значительно улучшены за счет приобретения ориентированной структуры, которая приводит к снижению коэффициента сухого трения и значительному увеличению износостойкости [87]. Поэтому существует большой интерес в получении материалов на основе СВМПЭ с высокой степенью ориентации макромолекул для дальнейшего производства различных трибологических продуктов, которые могут быть использованы в общем машиностроении, а также в имплантологии и медицине.

Поскольку СВМПЭ имеет высокую молекулярную массу, его индекс текучести является довольно высоким. Поэтому изготовление высокоориентированных материалов СВМПЭ путем формования из расплава не эффективно [88]. Это связано с высокой плотностью физических зацеплений макромолекул аморфной фазе, которые препятствуют движению цепей СВМПЭ во время процесса ориентации и приводит к преждевременному разрыву макромолекул СВМПЭ. Поэтому метод гель-формования считается предпочтительным методом для получения высокоориентированных материалов на основе СВМПЭ [83, 89].

Растворителями, которые в настоящее время используются в методе гель-формования СВМПЭ, являются парафиновое масло, декалин и парафин. Лучшим эффектом растворения обладает декалин; но он не может использоваться в крупномасштабном производстве из-за его высокой цены. В настоящее время в качестве растворителя обычно используется смесь керосина и эмульгирующего масла. Наиболее часто используемыми экстрагентами являются трихлортрифторэтан, декан и бензин [90, 91]. Главным недостатком использования метода гель-формования для получения высокоориентированных материалов из СВМПЭ является необходимость использования очень большого количества растворителя. Для переработки 1 г СВМПЭ необходимо использовать до 250 мл растворителя, что означает увеличение стоимости конечного продукта. Также есть проблемы, связанные с дальнейшей утилизацией использованного растворителя. Очевидным недостатком метода гель-формования является то, что в нем используются опасные для окружающей среды растворители, которые необходимо утилизировать; в результате стоимость конечного продукта значительно увеличивается [92, 93]. Поэтому в последние три десятилетия внимание исследователей было сосредоточено на разработке альтернативной технологии производства волокон из реакторных порошков СВМПЭ без использования растворителей (твёрдофазная переработка) [92, 94]. Для твёрдофазной переработки СВМПЭ в высокоориентированные материалы необходимо использовать специальные марки реакторных порошков, которые должны обладать специальной структурой, морфологией и дисперсностью [95]. Получение таких реакторных порошков СВМПЭ со стабильными свойствами в промышленных масштабах является сложной технологической задачей [96, 97]. Также существуют сложности в определении оптимальных условий для всех основных стадий непрерывного твёрдофазного формования СВМПЭ [92, 98]. Морфология реакторного порошка СВМПЭ с волокнообразующими свойствами задается на стадии его синтеза. Используя метод твёрдофазной переработки СВМПЭ, удастся получать высокоориентированные волокна с пределом

прочности на разрыв до 2,5 ГПа [95, 99]. Использование реакторных порошков СВМПЭ с волокнообразующими свойствами снижает или исключает полное использование растворителей для переработки СВМПЭ в высокоориентированные материалы. Процесс формования реакторных порошков СВМПЭ без использования растворителей состоит из двух важных этапов. Первый это компактирование реакторных порошков при комнатной температуре, для получения механически прочных заготовок. Уплотнение обеспечивает хороший контакт между частицами реакторного порошка и удаление воздуха между ними [98]. Второй важный этап - монолитизация, когда компактированный реакторный порошок СВМПЭ подвергается отжигу при температуре ниже температуры плавления, для последующего ориентационного вытягивания [98, 99]. Важными параметрами этих двух процессов являются давление, прикладываемое к реакторному порошку, время выдержки полимерного под давлением и температура отжига. Эти параметры влияют на дальнейшую способность СВМПЭ к ориентационной вытяжке. Однако до сих пор не определена оптимальная морфология реакторного порошка СВМПЭ для получения ориентированных материалов с высокими значениями физико-механических характеристик [100]. Это связано с трудностями в контроле молекулярной массы и морфологии синтезируемых реакторных порошков СВМПЭ с помощью специальных катализаторов.

Реакторные порошки СВМПЭ с волокнообразующими свойствами в силу особых условий их производства имеют более высокую цену по сравнению с традиционными крупнотоннажными марками СВМПЭ. Одна из главных проблем - отсутствие на рынке реакторных порошков СВМПЭ с волокнообразующими свойствами. Реакторные порошки СВМПЭ с волокнообразующими свойствами производятся по индивидуальному заказу крупных компаний-производителей волокна СВМПЭ, таких как компания Dyneema® DSM. Поэтому в настоящее время перспективным направлением является разработка новых подходов получения высокоориентированных материалов на основе доступных

крупнотоннажных марок СВМПЭ. Однако перед использованием крупнотоннажных марок СВМПЭ для производства высокоориентированных материалов, необходимо модифицировать их надмолекулярную структуру.

Крупнотоннажные марки СВМПЭ синтезируются при помощи суспензионной полимеризации, с использованием гетерогенного катализатора Циглера-Натта с углеводородом в качестве разбавителя [101]. Поскольку активные центры в таких каталитических системах расположены относительно близко друг к другу и проявляют различную активность при заданном наборе условий полимеризации, цепи растут в непосредственной близости друг от друга, что приводит к широкому молекулярно-массовому распределению. Кроме того, из-за относительно высокой температуры полимеризации 60-100 °С кристаллизация полимерных цепей происходит относительно медленно, и получаемый полимер имеет низкую кристалличность с очень высокой плотностью физических зацеплений макромолекул, поскольку у растущих цепей недостаточно времени для того, чтобы кристаллизоваться [102]. Физические зацепления, образованные перекрытием макромолекул, ограничивают движение полимерных цепей и влияют на физические свойства всего полимера. Плотность физических зацеплений макромолекул обычно определяется вязкостью полимерной жидкости или комплексным модулем выхода на плато полимера. Физические зацепления макромолекул оказывают значительное влияние на реологические свойства и механические свойства полимера. С точки зрения вязкости расплава полимера, когда скорость сдвига равна нулю, вязкость полимера пропорциональна молекулярной массе полимера.

Поскольку молекулярная масса полимера (M_m) пропорциональна длине цепи, то зависимость вязкость полимера (η) от молекулярной массы полимера (M_m) будет соответствовать критической величине $M_{\text{крит}}$, характеризующей значение молекулярной массы полимера, начиная с которого в системе образуется флуктуационная сетка зацеплений. Когда молекулярная масса превышает $M_{\text{крит}}$,

вязкость полимера становится пропорциональна молекулярной массе, как показано в уравнениях (1.1) и (1.2) [103]:

$$\eta \sim M_m (M_m < M_{\text{крит}}) \quad (1.1)$$

$$\eta \sim M_m^{3.4} (M_m \geq M_{\text{крит}}) \quad (1.2)$$

Как правило, $M_{\text{крит}}$ обычно находится в диапазоне 10 000–20 000 г/моль, а молекулярная масса СВМПЭ превышает 10^6 г/моль. Таким образом, вязкость СВМПЭ может быть оценена по уравнению 1.2. Чрезвычайно высокая молекулярная масса СВМПЭ приводит к формированию высокой плотности физических зацеплений макромолекул. Физические зацепления макромолекул оказывают значительное влияние на процессы ориентирования [67, 104].

Как результат, высокая молекулярная масса и высокая плотность физических зацеплений макромолекул СВМПЭ приводит к высокому индексу текучести расплава, что накладывает серьезные ограничения при получении ориентированных СВМПЭ материалов. Получение высокоориентированных материалов на основе СВМПЭ, путем модификации структуры более дешевых крупнотоннажных коммерческих марок СВМПЭ в надмолекулярную структуру с волокнообразующими свойствами, является перспективным направлением. К перспективным способам модификации надмолекулярной структуры крупнотоннажных марок СВМПЭ можно отнести модификации с использованием деформаций сдвига и добавления низкомолекулярных добавок. Добавление низкомолекулярных полиэтиленов направлено на снижение вязкости СВМПЭ до технологически приемлемых значений, при сохранении в максимально возможной степени его механических свойств [105, 106]. В работе [106] композиты СВМПЭ/низкомолекулярного полиэтилена были приготовлены с использованием декалина в качестве растворителя при температуре 135 °С в токе азота. Далее после сушки в печи при температуре 115-130 °С была осуществлена ориентация путем одноосного растяжения. Авторы сообщили, что для не ориентированных пленок степень кристалличности увеличивается по мере увеличения содержания низкомолекулярного полиэтилена. Для ориентированных

пленок наблюдался рост степени кристалличности с увеличением степени вытяжки. Однако увеличение концентрации низкомолекулярного полиэтилена способствовало снижению степени кристалличности ориентированных пленок. Также они отметили, что на ориентацию кристаллитов влияет величина степени вытяжки и состав композита. При не высокой степени вытяжки степень ориентации кристаллитов низкомолекулярного полиэтилена становится хуже с увеличением концентрации низкомолекулярного полиэтилена. С другой стороны, с увеличением степени вытяжки кристаллиты низкомолекулярного полиэтилена приняли высокую ориентацию, как кристаллиты СВМПЭ. Такое ориентационное поведение кристаллитов низкомолекулярного полиэтилена авторы связали с существованием оптимального уровня физических зацеплений между макромолекулами СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена, который привел к трансформации кристаллитов низкомолекулярного полиэтилена в процессе ориентации кристаллитов СВМПЭ.

Фазовое поведение смесей полиолефинов является решающим фактором. Однако физические свойства компонентов слишком похожи, чтобы можно было обнаружить фазовое разделение непосредственно в расплаве не только смеси ПНД/ПВД [107, 108] и ПНД/низкомолекулярного полиэтилена [109], но также смесей ПНД/СВМПЭ и ПВД/СВМПЭ. В работе [110] изучали смешиваемость расплавов смесей полимеров, состоящих из высокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтиленов. Было обнаружено, что смеси ПВД/СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена/СВМПЭ хорошо смешиваются в расплаве, в то время как смесь ПНД/СВМПЭ демонстрировала разделение фаз в расплаве. Результаты ДСК продемонстрировали, что смеси на основе низкомолекулярного полиэтилена/СВМПЭ имеют один относительно широкий пик плавления и кристаллизации, что говорит о протекании совместной кристаллизации в полученных смесях. Для смесей ПВД/СВМПЭ результаты ДСК продемонстрировали один пик плавления и кристаллизации, так как пики плавления и кристаллизации ПВД и СВМПЭ находятся в непосредственной

близости. Для смесей ПНД/СВМПЭ результаты ДСК продемонстрировали два или три отдельных пика в зависимости от концентрации полимеров в смеси, которые явно указывают на разделение исходных компонентов в смеси ПНД/СВМПЭ. Авторы предложили объяснение, что ПНД и СВМПЭ обладают различными скоростями кристаллизации. Поэтому при понижении температуры макромолекулы СВМПЭ начинают кристаллизоваться первыми, а макромолекулы ПНД, которые находятся в виде эмульсии в расплаве смеси ПНД/СВМПЭ, проникают в растущий зародыш кристалла СВМПЭ, что приводит к разделению фаз и получению несколько пиков кристаллизации. В работе [111] была приготовлена смесь СВМПЭ/ПНД, с содержанием СВМПЭ 50 масс.%. Смесь была приготовлена методом твердофазного смешения. Полученная смесь имела подходящую вязкость для переработки путем экструзии расплава и полученные образцы продемонстрировали значительное улучшение ударной вязкости. Кроме того, для всех смесей СВМПЭ/ПНД, полученных в результате твердофазного смешения и смешения в растворе (массовая доля СВМПЭ 5 масс. %), данные неізотермической кристаллизации показали, что компоненты смеси участвовали в совместной кристаллизации. Тогда как для смеси, полученной смешением в расплаве и содержащей СВМПЭ 5 масс. %, были хорошо заметные агломераты СВМПЭ. Признаки совместной кристаллизации отсутствовали в результате плохого диспергирования СВМПЭ в матрице ПНД.

Низкомолекулярный полиэтилен широко используется для улучшения, как технологических свойств, так и свойств конечного продукта при переработке многих полимерных материалов. Добавление низкомолекулярного полиэтилена к матрице СВМПЭ позволяет снизить вязкость расплава и улучшает способность к дальнейшей ориентационной вытяжки [112]. Низкомолекулярный полиэтилен может выступать в качестве растворителя для СВМПЭ, что способствует улучшению механических и реологических свойств [113]. В работе [114] сообщали, что полиэтиленовый воск способен кристаллизоваться на удлиненных цепях ПНД при совместной кристаллизации, что приводит к образованию

структуры шиш-кебаб. Такая совместная кристаллизация при получении волокон ПНД/СВМПЭ/ПЭ-воск предотвращает возникновение хрупкости или ухудшения механических свойств, которые могут произойти в результате присутствия ПЭ-воска в качестве независимого или несвязанного компонента. Они также отметили, что это такое упрочнение позволило улучшить механические свойства ПНД, что привело к увеличению модуля упругости с 0,81 ГПа до 3,77 ГПа и прочности на разрыв с 27,3 МПа до 134,2 МПа, при добавлении 28 масс.% ПЭ-воска и 12 масс.% СВМПЭ. В работе [113] были приготовлены пленки на основе СВМПЭ ($M_m = 10^6$ г/моль) и ПЭ-воска ($M_m = 1000$ г/моль). Концентрация ПЭ-воска до 80 масс. % рассматривалась как растворитель. Образцы были подготовлены используя метод термопрессования при температуре 180 °С и давлении 100 бар. Затем образцы были вытянуты изотермически при температуре 100 °С. Улучшение реологических свойств и достижение максимальной степени вытяжки было достигнуто при концентрации 60 масс. % ПЭ-воска. Прочность на разрыв вытянутых полиэтиленовых смесей была увеличена с ~ 1 ГПа до $\sim 1,5$ ГПа, а модуль упругости был увеличен более чем в два раза.

В работе [115] было отмечено, что присутствие ПЭ-воска в концентрации до 54 масс. % СВМПЭ выполняло роль технологической добавки, снижающей вязкость расплава. Увеличение ПЭ-воска до 63 масс. % приводило уже к улучшению свойств смеси. Кроме того, они обнаружили, что наиболее интенсивное увеличение механических свойств происходило при 68 масс. % ПЭ-воска. При такой концентрации ПЭ-воска модуль упругости увеличился с 0,9 ГПа до 4,8 ГПа, а предел прочности на растяжение с 24 МПа до 201 МПа.

Углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены и графен, активно используются для улучшения трибологических и механических свойств полимерных материалов [116, 117]. Углеродные наноматериалы имеют развитую поверхность и размеры близкие к размерам макромолекул полимеров, что открывает большие возможности для регулирования надмолекулярной структуры полимеров. Во многих исследованиях была отмечена возможность возникновения

гетерогенной кристаллизации полимеров на поверхности нанотрубок, фуллеренов и графена [118]. Кроме того, высокое аспектное соотношение сторон углеродных наноматериалов делает их перспективными материалами, позволяющими регулировать ориентацию кристаллической фазы в аморфно-кристаллических полимерах, вследствие возможности осуществления направленной кристаллизации полимера на поверхности наполнителя [119]. В работе [120] были получены композиты на основе СВМПЭ и оксида графена, с использованием жидкофазного смешения с использованием ультразвука и последующим термопрессованием. По сравнению с исходным СВМПЭ было обнаружено увеличение степени кристалличности с увеличением концентрации оксида графена. Также было обнаружено, что предел прочности на разрыв имел оптимальные значения при содержании оксида графена от 0,5 до 12 масс. %.

1.7. Трибологические свойства СВМПЭ с ориентированной структурой

Трибология - наука, занимающаяся исследованием и описанием контактного взаимодействия твёрдых деформируемых тел при их относительном перемещении. Коэффициент трения это величина, применяемая к паре материалов и характеризующая поверхности при их скольжении друг относительно друга. Сила трения может быть выражена как:

$$F_f = \mu \cdot N \quad (1.3)$$

где F_f - сила трения (Н), N - нормальная сила (Н), μ - коэффициент трения.

СВМПЭ в изотропном состоянии имеет высокую износостойкость, низкий коэффициент трения, обладает самосмазывающимися свойствами и высокой химической инертностью. Однако у СВМПЭ есть некоторые критические ограничения, которые не позволяют использовать этот материал в полной мере в качестве инженерного материала. Объемный СВМПЭ с изотропной структурой имеет низкие значения модуля упругости, предела текучести и проявляет высокую ползучестью под действием постоянной и высокой нагрузки.

Наиболее эффективным способом повышения механических и трибологических свойств СВМПЭ является ориентационное упрочнение, увеличение кристалличности и армирование различными типами наполнителей [121]. Процесс ориентации структуры СВМПЭ оказывает важное влияние не только на механические, но и на трибологические свойства.

В большинстве работ при изучении ориентационного упрочнения СВМПЭ акцент делается на изучение механических свойств и существует только ограниченное количество работ, в которых было изучено влияние ориентации структуры на трибологическое поведение ориентированных нанокompозиционных материалов на основе СВМПЭ. В работе [122] было продемонстрировано снижение износа ориентированного СВМПЭ в процессе трения, как вдоль, так и поперек ориентированной структуры СВМПЭ. Было отмечено, что при сухом трении происходит ориентирование макромолекул СВМПЭ на поверхности образца, что повышает износостойкость материала. Поверхность износа СВМПЭ имела волнистую морфологию. Ширина волны была пропорциональна толщине ламели, которая, в свою очередь, уменьшается при ориентировании СВМПЭ. Толщина пленки фрикционного переноса оказывается тоньше в случае ориентированного СВМПЭ. В работе [123] было показано, что величина износа СВМПЭ сильно зависит от типа скольжения образца по поверхности контртела. При однонаправленном (возвратно-поступательное движение, схема трения пин-диск) и разнонаправленном (движение по схеме “восьмерка”) движениях износ СВМПЭ в последнем случае оказался на два порядка выше. Было обнаружено, что в процессе однонаправленного скольжения по поверхности контртела макромолекулы СВМПЭ ориентируются по направлению движения. Как результат, поверхность СВМПЭ становится более прочной и износостойкой. При движении образца по схеме “восьмерка” ориентирования макромолекул практически не происходит, что объясняет повышенный износ СВМПЭ. В работе [124] исследовали влияние молекулярной ориентации СВМПЭ на трение и износ при скольжении по контртелу с грубой поверхностью. Было установлено, что в

условиях абразивного износа, а также в условиях разнонаправленного движения, ориентированный СВМПЭ не имеет существенных преимуществ перед изотропным СВМПЭ. В работе [125] проводились трибологические испытания ориентированного СВМПЭ в условиях абразивного износа по возвратно-поступательной схеме трения. Разница в износостойкости ориентированного и неориентированного СВМПЭ оказалась незначительной. В работе [126] была разработана модель износа, позволяющая изучить изменение молекулярной структуры СВМПЭ под действием разнонаправленных полей напряжений на поверхности трения. Авторы предложили, что в процессе однонаправленного движения при трении происходит реорганизация молекулярной структуры СВМПЭ под действием пластических напряжений. Молекулы вытягиваются вдоль направления скольжения, что приводит к упрочнению поверхности материала. В случае же разнонаправленного движения образца происходит размягчение поверхности СВМПЭ и снижение износостойкости.

Добавление низкомолекулярного полиэтилена к СВМПЭ может улучшить механические свойства и снизить коэффициент трения, но его действие в качестве низкомолекулярной смазки может привести к снижению износостойкости [115]. Добавление антифрикционных добавок к СВМПЭ с ориентированной структурой, таких как углеродные материалы, будет дополнительно способствовать снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости этих пленок. Кроме того, углеродные материалы могут оказывать положительное влияние на термоориентационные процессы СВМПЭ [127]. В работе [128] было установлено, что увеличение содержания ГНП в матрице СВМПЭ способствует увеличению механических свойств (с 45 МПа до 68 МПа), снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости в 4 раза. Увеличение износостойкости композитов, главным образом, происходило за счет увеличения механических свойств и смазывающего эффекта от межслоевого разрушения слоистого ГНП. В работе [129] было показано, что добавление 1,0 масс. % оксида нанографена привело к значительному повышению твердости и износостойкости композитов на основе

СВМПЭ, тогда как коэффициент трения увеличился. Так же было отмечено изменение механизма износа с усталостного на абразивный, после добавления оксида графена. В работе [130] были получены нанокомпозиты СВМПЭ/оксид графена двумя способами. Первый - расслоение оксида графена в органическом растворителе и восстановление его до графена перед введением в полимер. Второй - восстановление оксида графена после введения в полимер с использованием метода восстановления *in situ*. Полученные пленки СВМПЭ/оксид графена, полученные первым методом, имели более высокую степень кристалличности, высокие механические свойства и лучшее сопротивление ползучести по сравнению с пленками, полученными по второму методу. Использование графена в композитах, полученных вторым способом, приводит к ограничению движений полимерных цепей графеном. Авторы работы пришли к выводу, что метод получения нанокомпозитов СВМПЭ/графен оказывает прямое влияние на свойства конечных материалов. Они предположили, что нанокомпозиты СВМПЭ/графен, полученные первым методом, подходят для использования в качестве высокопрочных материалов, с высоким сопротивлением ползучести, тогда как композиты, полученные по второму методу, лучше подходят для применений, где требуется большая пластичность.

1.8. Постановка задач исследований

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что ориентационная вытяжка является эффективным способом улучшения физико-механических свойств для многих полимерных материалов. Исходная надмолекулярная структура определяет способность полимера к ориентационной вытяжке. Для достижения высоких значений эффективной вытяжки надмолекулярная структура полимера должна обладать рядом свойств таких, как низкая степень физических зацеплений, высокая степень кристалличности, однородностью по молекулярно-массовому распределению. Увеличение молекулярной массы сопровождается увеличением плотности физических

зацеплений макромолекул и приводит к формированию еще больших перенапряжений макромолекул в реакторном порошке полимера в процессе его синтеза. Крупнотоннажные марки полимеров обладают высокой плотностью физических зацеплений, что накладывает ряд ограничений при получении материалов с ориентированной структурой. Поиск способов модифицирования структуры и построение физических моделей трансформации надмолекулярной структуры в процессе ориентационного упрочнения полимеров является актуальным направлением.

Разработка новых высокопрочных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающих великолепными трибологическими свойствами является актуальной проблемой современного материаловедения. Для получения высокоориентированных волокон и лент на основе СВМПЭ необходимо использование специального реакторного порошка, обладающего оптимальной надмолекулярной структурой, придающей полимеру волокнообразующие свойства. Учитывая сложность синтеза реакторного порошка СВМПЭ с волокнообразующими свойствами и его высокую стоимость, развитие технологий изготовления высокоориентированных лент из крупнотоннажных марок СВМПЭ, предназначенных для переработки методами прессования и плунжерной экструзии, имеет высокие практическое значение.

Целью диссертационной работы является построение физических моделей, описывающих механизмы трансформации надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в процессе термоориентационной вытяжки и поиск новых подходов модифицирования надмолекулярной структуры для увеличения способности к ориентационному упрочнению.

Таким образом, для поставленной в данной работе цели необходимо решить следующие задачи:

- построить физические модели ориентационного упрочнения СВМПЭ в зависимости от механизма трансформации надмолекулярной структуры;

- подобрать модификатор и изучить его влияние на процессы термоориентационного упрочнения СВМПЭ;
- разработать метод получения высокоориентированных нанокпозиционных материалов СВМПЭ;
- установить механизмы влияния функционализированных графеновых нанопластин на надмолекулярную структуру и термоориентационное поведение СВМПЭ;
- исследовать механические и трибологические свойства полученных высокоориентированных нанокпозиционных материалов;
- построить физическую модель формирования пористой структуры "шиш-кебаб" при кристаллизации СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Используемые полимерные материалы.

В качестве полимерных матриц разрабатываемых композиционных материалов использовались две марки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). СВМПЭ марки GUR 4120, производства “Celanise”, со средней молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль и среднем размером частиц 120 мкм; и СВМПЭ марки производства ООО “Казаньоргсинтез” (Казань, Россия), со средней молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль и среднем размером частиц 70 мкм. Основные физические и механические свойства СВМПЭ GUR 4120 представлены в таблице 2.1 и таблице 2.2.

Таблица 2.1. Физические свойства СВМПЭ GUR 4120 [16]

Свойства	Единица измерения	Метод испытания	GUR 4120
Плотность	г/см ³	ISO 1183	0,93
Число вязкости (ЧВ)	мл/г	ISO 1628 -3	2300
Характеристическая вязкость $[\eta]$	мл/г	-	2000
Средняя молекулярная масса	г/мол	-	$5 \cdot 10^6$
Удлиненное напряжение F (150/10)	МПа	ISO 11542-2	0,24

Таблица 2.2. Механические свойства СВМПЭ GUR 4120, измеренные в стандартных условиях, ISO 527-2/1B [16]

Свойства	Единица измерения	GUR 4120
Предел текучести	МПа	20
Удлинение по достижению предела текучестей	%	14
Предел прочности на растяжение	МПа	43
Номинальное удлинение при разрыве	%	470
Модуль упругости	МПа	720

В качестве наполнителя использовали полиэтиленовый воск (ПЭ-воск) ПЛВН-3Б, производства ООО «ИНХИМТЕК» (Самара, Россия), со средней молекулярной массой 4000 г/моль. ПЭ-воск является не окисленным, неполярным линейным низкомолекулярным полиэтиленом, полученным в процессе высокотемпературной деструкции полиэтилена высокого давления. Основные технические характеристики ПЭ-воск ПЛВН-3Б представлены в таблице 2.3.

ПЭ-воск имеет высокую степень разветвления (рисунок 2.1) со значением кристалличности в диапазоне 40–50%.



Рисунок 2.1 - упрощенное представление цепочки ПЭ-воска с определенной степенью разветвленности

Основные области применения полиэтиленового воска: [131]:

- Смазка/пластификатор для ПВХ;
- Диспергирующий агент/пластификатор в суперконcentратах;
- Приготовление парафиновых смесей;
- Регулятор вязкости в клеях-расплавах;
- Гидрофобный наполнитель для дорожной разметки, лакокрасочных материалов, полиролей.

Таблица 2.3. Основные технические характеристики ПЭ-воска ПЛВН-3Б [131]

Характеристика	Значение	Метод анализа
Динамическая вязкость при 140 °С, мПа*сек	300-450	ГОСТ EN 13302-2013
Температура каплепадения, °С	104-108	ГОСТ 6793-74
Температура плавления, °С	102-106	ГОСТ 4255-75
Пенетрация при 25 °С, 10-1 мм	Менее 3	ГОСТ 11501-78
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,910-0,930	ГОСТ 15139
Внешний вид	Чешуйки произвольной формы / порошок (мик- рогранула)	Визуально
Цвет	Белый	Визуально

2.2. Наноразмерный углеродный наполнитель. Функционализация наполнителя.

В качестве углеродного наполнителя были использованы графеновые нанопластинки (ГНП), полученные окислительным интеркалированием вспененного графита с последующей ультразвуковой обработкой. ГНП

производства ООО «НаноТехЦент» (Тамбов, Россия). Основные характеристики ГНП представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Характеристики ГНП

Параметр	Значение
Число графеновых слоев	15-25
Толщина нанопластин, нм	6-8
Размер нанопластин в плоскости, мкм	2-10
Удельная поверхность (по адсорбции метиленового голубого), м ² /г	100-120
Содержание кислорода, масс. %	9-13
Содержание серы, масс. %	≤1

Графен представляет собой монослой sp^2 -гибридизованных атомов углерода, расположенных в двумерной решетке. Графен имеет хорошие термические, механические и электрические свойства, и считается чрезвычайно жестким материалом, поскольку имеет предел прочности на разрыв 130 ГПа, модуль Юнга 1 ТПа [132]. Все эти свойства делают графен наиболее предпочтительным наполнителем по сравнению с углеродными материалами в полимерных композитах. Благодаря плоской структуре графена его диспергирование в полимерной матрице осуществляется легче, по сравнению с другими углеродными наполнителями [133, 134]. Графеновые нанопластинки имеют поверхность богатую реакционноспособными функциональными группами, которые играют важную роль в связях между графеновыми нанопластинками и полимерными матрицами [135, 136].

Однако графеновые нанопластинки демонстрируют агрегацию, вызванную Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между отдельными листами, что приводит к снижению удельной поверхности. Следовательно, полианилин можно

использовать вместе с графеном в качестве материала с псевдоемкостью для увеличения удельной поверхности ГНП [137-139]. Полианилин был выбран для функционализации ГНП благодаря его невысокой стоимости, хорошей дисперсности и совместимости с полиэтиленовой матрицей [140, 141]. ПАНИ обладает свойствами антистатика и покрывая поверхность ГНП выступает в качестве псевдоконденсатора, что увеличивает однородность распределения ГНП/ПАНИ в полимерной матрице и оказывает важную роль на процессы кристаллизации макромолекул полимера [142, 143].

ГНП были функционализированы путем отложения полианилина (ПАНИ) на поверхность нанопластинок графена. Функционализацию проводили путем диспергирования 2 граммов ГНП в дистиллированной воде (500 мл) с использованием ультразвуковой обработкой. Концентрированную соляную кислоту добавляли к суспензии в количестве, необходимом для начального уровня $\text{pH} = 1$. Затем реакционную массу анилина (1,28 г, $2,76 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и персульфата аммония (2,62 г, $3,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л) добавляли и перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Образование ПАНИ происходило в результате окислительной полимеризации анилина в соответствии со схемой, которая показана на рисунке 2.2. Содержание ПАНИ в полученном материале определяли по полученной массе на массу исходного ГНП. Масса образца полученного материала составляла 3,3 г, поэтому содержание ПАНИ составляло около 40 масс. %.

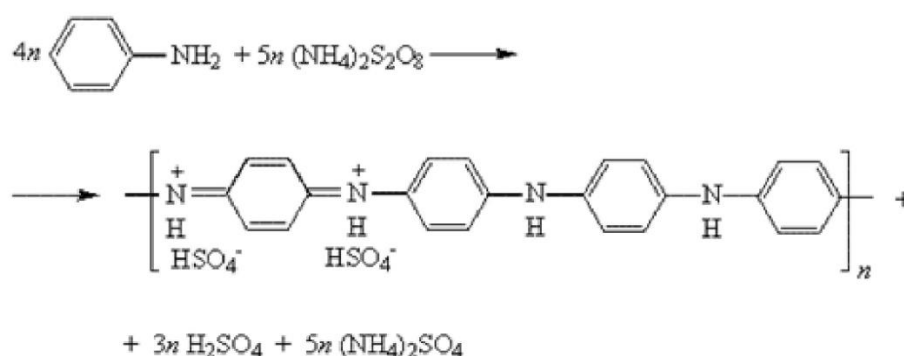


Рисунок 2.2 - схема окислительной полимеризации анилина

Согласно работе [144] существуют различные типы кислородсодержащих групп ($-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) на поверхности ГНП, которые могут быть получены химическим расслоением графита. Эти группы могут взаимодействовать с макромолекулами ПАНИ путем электростатического притяжения и образовывать водородные связи [145, 146]. В зависимости от метода молекулярной динамики, по результатам моделирования взаимодействий ПАНИ с окисленными углеродными наноструктурами (ГНП и углеродные нанотрубки) [147], карбоксильная группа оказывает направляющее влияние на положение макромолекул ПАНИ в модифицирующем слое, и они связаны друг с другом через π - π -электронное взаимодействие и силы Ван-дер-Ваальса.

Рисунок 2.3 демонстрирует СЭМ исходного и модифицированного ГНП. Видно, что структура слоя ПАНИ на поверхности ГНП является чешуйчатой. Присутствие ПАНИ на поверхности ГНП было подтверждено с помощью Рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 2.4). Спектры комбинационного рассеяния для немодифицированного ГНП показали три типичных широких пика при ~ 1326 , 1590 и 2673 см^{-1} , приписанных модам D, G и 2D, соответственно. Пики при 1593 , 1504 , 1330 , 1171 , 832 , 577 см^{-1} указывают на присутствие ПАНИ в качестве протонированной формы изумрудной соли [148].

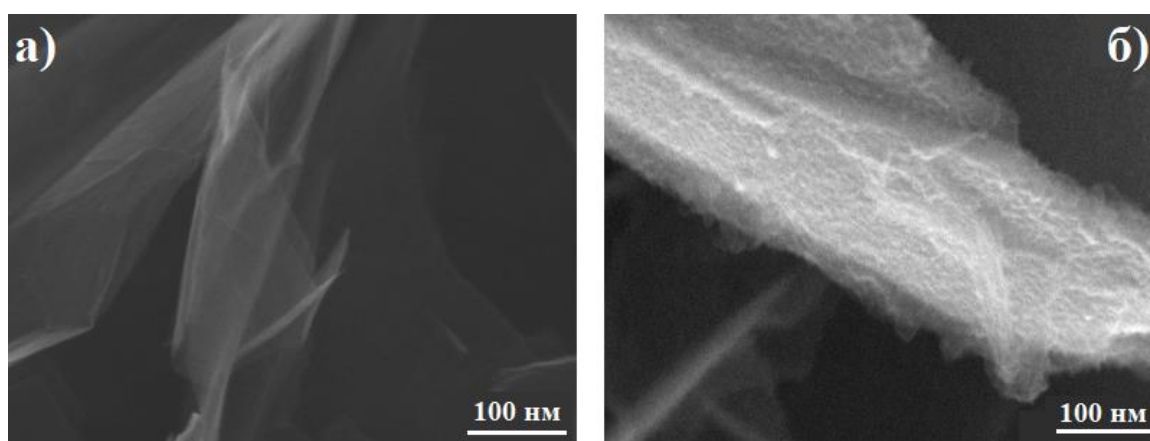


Рисунок 2.3 - СЭМ- изображения (а) немодифицированного ГНП и (б) модифицированного ГНП

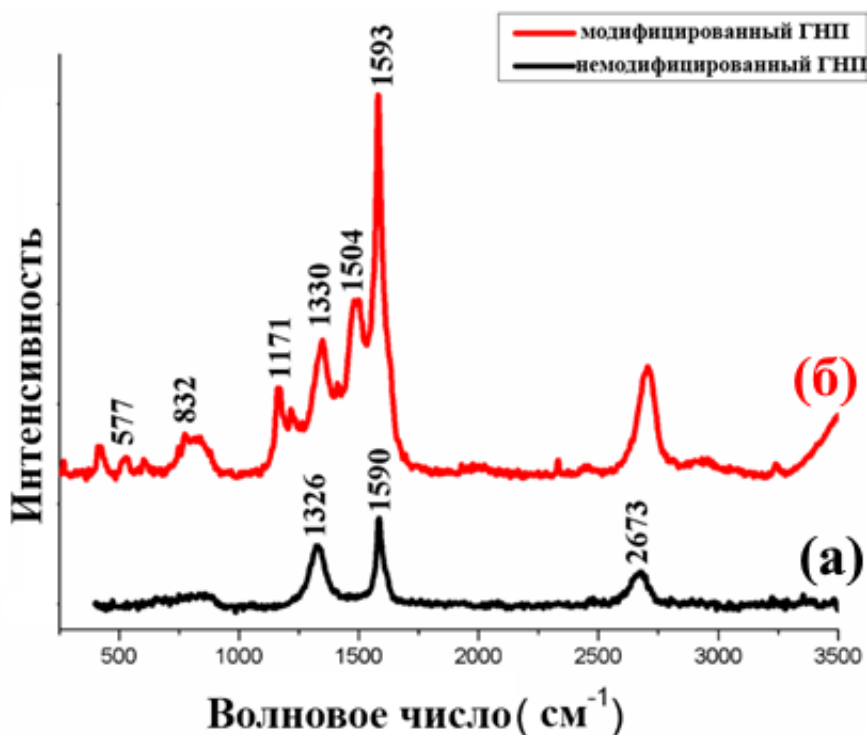


Рисунок 2.4 - рамановские спектры (а) немодифицированного ГНП и (б) модифицированного ГНП

Поскольку СВМПЭ имеет чрезвычайно высокую молекулярную массу, его индекс текучести считается очень высоким. Поэтому получение высокоориентированных материалов СВМПЭ с использованием технологий литья под давлением и экструзии не является эффективным [83]. Высокая молекулярная масса способствует формированию высокой плотности физических зацеплений макромолекул СВМПЭ в аморфной фазе, которые ограничивают движение макромолекул СВМПЭ в процессе ориентационного упрочнения, что приводит к неравномерному распределению напряжений и преждевременному разрыву макромолекул, что не позволяет достигать высоких степеней вытяжки полимера. Технология гель-формования СВМПЭ позволяет получать ксерогели СВМПЭ с высокой степенью кристалличности и оптимальной плотностью физических зацеплений макромолекул, что положительно сказывается при проведении термоориентационной вытяжки. В настоящей работе растворитель п-ксилол был использован в качестве пластификатора при получении лент СВМПЭ.

2.3. Метод введения наполнителя и модифицирующих добавок в полимерную матрицу СВМПЭ.

Введение наполнителей в полимерную матрицу путем твердофазного смешения и механического легирования довольно широко используются [149, 150]. Эти методы позволяют синтезировать нанокпозиционные материалы в твердой фазе в виде порошка, вследствие процессов деформации частиц и измельчения, в результате повторяющихся событий столкновения мелющих тел с порошками полимера и наполнителя. В процессе твердофазного смешения высокие ударные нагрузки воздействуют на исходный порошок полимера, и могут приводить к различным структурным изменениям, в результате движения макромолекул на межмолекулярном и внутримолекулярном уровнях. Степень воздействия на структуру полимера оказывает температура, интенсивность и длительность приложения напряжений.

Введение ПЭ-воска и ГНП/ПАНИ в СВМПЭ осуществляли с использованием мельницы планетарного типа АПФ-3. Твердофазную обработку проводили в стальных барабанах объемом 0,4 литра. В качестве мелющих тел использовали стальные шары (ШХ15) диаметром от 7 до 9,5 мм и общей массой 900 грамм. Масса полимера загружаемого в стальной барабан составляла 50 грамм. Скорость вращения водила была постоянной 450 об/мин. Длительность механической обработки варьировали от 1 до 1,5 часов. Температура образцов контролировалась в процессе измельчения с использованием текущей воды для охлаждения барабанов, чтобы температура внутри барабанов не превышала 60 °С.

Таким образом были приготовлены композиционные порошки на основе СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль и ГНП/ПАНИ, с содержанием ГНП/ПАНИ 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 масс. %. Композиционные порошки на основе СВМПЭ и исходного ГНП были получены в тех же концентрациях и были использованы в качестве контрольных образцов.

На основе СВМПЭ GUR 4120 с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль были получены композиционные порошки, содержащие ПЭ-воск в концентрациях 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 10,0 и 20,0 масс. %, а также композиционные порошки СВМПЭ GUR 4120 с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, содержащие 1,0 масс. % ПЭ-воска и ГНП/ПАНИ с концентрациями 0,01, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 масс. %.

2.4. Разработка метода получения высокоориентированных материалов на основе СВМПЭ.

Крупнотоннажные марки полимеров обладают высокой плотностью физических зацеплений, что накладывает ряд ограничений при получении материалов с ориентированной структурой.

СВМПЭ имеет очень высокую вязкость расплава вследствие высокой плотности физических зацеплений макромолекул полимера. Поэтому исходная надмолекулярная структура крупнотоннажных марок СВМПЭ не позволят достигать высоких механических свойств при использовании многостадийной ориентационной вытяжки. Для получения высокопрочных материалов на основе СВМПЭ применяют метод гель-формования [82-86]. Ранее также был предложен подход для получения объемных ориентированных лент на основе СВМПЭ с использованием небольшого количества [151].

В диссертационной работе для получения лент СВМПЭ использовали растворитель п-ксилол. Количество растворителя варьировали от 1,5 до 2,5 мл на 1 гр. полимера, в зависимости от молекулярной массы СВМПЭ. Экструдирование гелей СВМПЭ производили с использованием плунжерного экструдера UE-MSL при температурах 143-150 °С (рисунок 2.5), через фильеру размером 10*2 мм и скоростью экструзии 500 мм/мин. Экструдированные гели сушили в течение 96 часов при комнатной температуре с целью удаления растворителя и получения ксерогелей (не содержащих растворителя).



Рисунок 2.5 - экструзия СВМПЭ плунжера экструдера UE-MSL (а), экструдированные гели (ксерогель) (б)

На первом этапе получения ориентированных лент СВМПЭ производили прокатку ксерогелей СВМПЭ на вальцах (вальцы производства Bolon Precision Testing Machine Co.,LTD, Китай, модель BL-6175-A). Ксерогели СВМПЭ были прокатаны при температуре 100 – 110 °С до достижения степени вытяжки 1,5–2,5. После этого производили многоступенчатую термоориентационную вытяжку в диапазоне температур от 110 °С до 142 °С, с использованием лабораторной установки, состоящей из шаговых двигателей, ванны с теплоносителем (силиконовое масло) и термостата (рисунок 2.6). Температура масла поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ °С. В таблицах 2.5 и 2.6 приведены использованные термоориентационные режимы, температуры вытяжки и достигнутые значения степени вытяжки. Для исследования присутствия ПЭ-воска и его концентрации на процесс термоориентирования ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск, а также для исследования влияния температуры вытяжки на значения максимальной степени вытяжки лент СВМПЭ/ПЭ-воск было разработано три различных режима, рисунок 2.7. Температура плавления имеет прямо пропорциональное отношение к молекулярной массой полиэтилена только в случае если полиэтилен имеет молекулярную массу ниже 10^6 г / моль [152]. Поскольку ПЭ-воск имеет значительную меньшую молекулярную массу, то термодинамическая подвижность его макромолекул по сравнению с СВМПЭ

значительно выше. Следовательно, в первом термоориентационном режиме, рисунок 2.7, максимальная температура вытяжки лент СВМПЭ/ПЭ-воск составляла 140 °С, где содержание ПЭ-воска составляло до 20,0 масс. %.

При содержании ПЭ-воска в смесях СВМПЭ/ПЭ-воск ниже 2,0 масс. % температура плавления этих смесей будет близка к температуре плавления СВМПЭ (142,3 °С), что дает возможность увеличить температуру вытяжки до 142 °С. Во втором термоориентационном режиме максимальная температура вытяжки лент СВМПЭ/ПЭ-воск с содержанием ПЭ-воска в диапазоне 0,1–2,0 масс. % была увеличена до 142 °С, рисунок 2.7.

Поскольку, присутствие ПЭ-воска в качестве полиэтилена с низкой молекулярной массой может снизить вязкость смесей СВМПЭ/ПЭ-воск, что даст возможность прикладывать более жесткие растягивающие напряжения к лентам СВМПЭ/ПЭ-воск в процессе термоориентационного вытягивания и получить более высокую степень вытяжки. Поэтому в третьем термоориентационном режиме были применены более жесткие растягивающие напряжения на промежуточных этапах термоориентирования, рисунок 2.7.

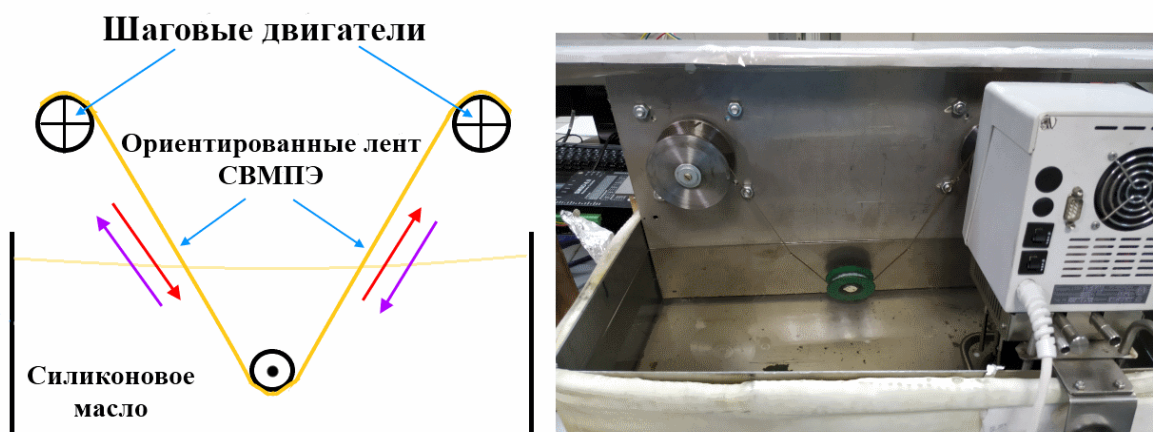


Рисунок 2.6 – Схема и фотография установки, демонстрирующие процесс термоориентационной вытяжки лент СВМПЭ

Таблица 2.5. Термоориентационные режимы и достигнутые значения степени вытяжки на каждом этапе термоориентации для композитов СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль/ГНП/ПАНИ

Температура, °С	Степень вытяжки, λ
110	10-12
120	19-21
130	28-30
140	57-64

Таблица 2.6. Термоориентационные режимы и достигнутые значения степени вытяжки на каждом этапе термоориентации для композитов СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, наполненных ПЭ-воском и СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, наполненных ПЭ-воском и ГНП/ПАНИ

Тип термоориентационного режима	Температура, °С	Степень вытяжки, λ	
		СВМПЭ/ПЭ-воск	СВМПЭ/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ
Первый термоориентационный режим	120	5-6	6-10
	130	9-11	11-18
	135	14-16	13-21
	140	18-47	28-47
Второй термоориентационный режим	120	5-6	-
	130	9-11	-
	135	14-16	-
	140	18-20	-
	142	26-45	-
Третьей термоориентационный режим	120	5-6	-
	130	11-13	-
	135	16-18	-
	140	20-22	-
	142	33-44	-

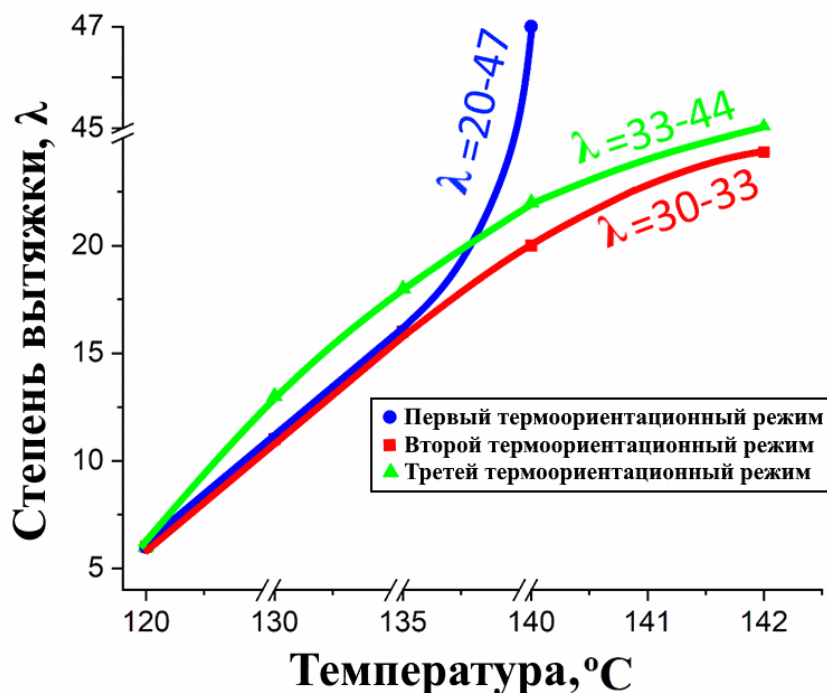


Рисунок 2.7 - режимы термоориентационного вытягивания для лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск

2.5. Методы проведения структурных исследований полученных материалов.

2.5.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Теплофизические свойства композитов СВМПЭ измеряли методом ДСК с помощью прибора NETZSCH DSC 204 F1 согласно стандарту ASTM D 3417-83. На каждый тип образца производили не менее 3-х измерений. Исследования проводили при следующих режимах: нагрев от 35 °C до 180 °C, выдержка 5 мин, охлаждение до 35 °C, выдержка 5 мин, и снова нагрев до 180 °C. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 °C/мин. Измерения проводили в токе инертного газа – аргона. Основными параметрами для обработки кривых ДСК были $T_m^{\text{начало}}$ - начало пика плавления, T_m - пик температуры плавления и $T_m^{\text{конец}}$ - конец пика плавления (рисунок 2.8). Степень кристалличности рассчитывали, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца, к

тепловому эффекту полностью кристаллизованного полиэтилена ($\Delta H_f = 293$ Дж / г) [153]:

$$\chi = \Delta H_m / \Delta H_f, \% \quad (2.1)$$

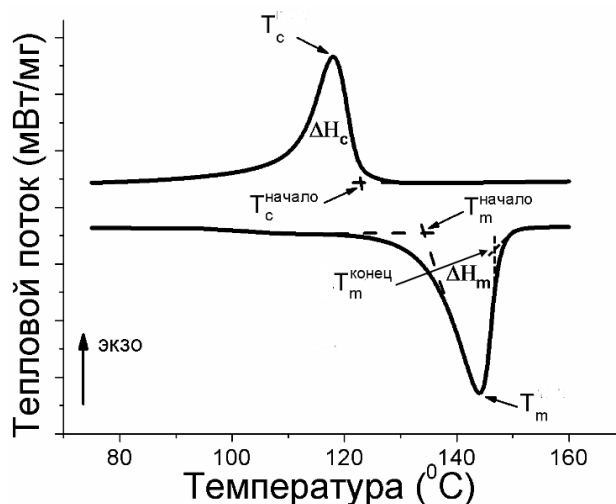


Рисунок 2.8 - типичные ДСК кривые плавления и кристаллизации для СВМПЭ

2.5.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была использована для изучения структуры ксерогелей и лент СВМПЭ. Структуру ксерогелей и лент СВМПЭ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega 3SB» при ускоряющем напряжении 20 кВ. Чтобы избежать накопления заряда, поверхность полимера была покрыта слоем платины толщиной 10–20 нм, с использованием установки JFC-1600. Поверхность для изучения ксерогелей СВМПЭ получали путём квазихрупкого скола. Для этого на образце делали клиновидный надрез и образец выдерживался в жидком азоте ($T=77\text{K}$) не менее 30 минут. Разлом образца осуществляли в среде жидкого азота по клиновидному надрезу.

С целью измерения площади кавитации в экспериментальных образцах были получены образцы, путем разрыва ориентированных лент СВМПЭ в продольном направлении. Боковая поверхность таких образцов была исследована на СЭМ. Для каждого состава было изучено не менее 10 образцов. Для расчета площади

общей кавитации по снимкам СЭМ была использована программа "Image J" (Fiji). Использование функции "threshold" для редактирования поверхности СЭМ-изображений ориентированных лент СВМПЭ позволило рассчитать общую площадь кавитации в процентах. Для расчета среднего размера пор и длин фибрилл высокоориентированных лент в программе "Image J" была использовалась функция "measure", после установки правильного масштаба СЭМ-изображений и определения необходимой длины или площади.

2.5.3. Динамический механический анализ (ДМА).

Динамический механический анализ DMA Q800 (TA Instruments, США) был использован для оценки выхода на плато модуля упругости СВМПЭ при температуре в области плавления полимера. Полимерные материалы с высокой плотностью физических зацеплений между макромолекулами при температуре выше температуры плавления демонстрируют сохранение и выход на плато модуля упругости [154].

Образцы для испытаний ДМА были получены на основе ксерогелей СВМПЭ и имели прямоугольную форму размером 40*2*0,2 мм. На рисунке 2.9 приведена схема проведения испытаний на ДМА. В процессе испытаний на ДМА образцы ксерогелей СВМПЭ подвергались нагреву от 30 °С до 180 °С с постоянной скоростью 2 °С/мин. В процессе нагрева образцы подвергались деформированию на величину 0,05%, с частотой приложения деформации равной 1 Гц.

Для аморфно-кристаллических полимеров появление выхода на плато модуля упругости, при температуре выше температуры плавления полимера, связано с высокой плотностью физических зацеплений между макромолекулами, которые после расплавления кристаллической фазы сохраняют в материале упругие свойства. Ширина и свойства этой области зависят от молекулярной массы между физическими зацеплениями (M_e) и описываются уравнением (2.2):

$$E_N^{\circ} = \frac{\rho RT}{M_e} = N_e RT \quad (2.2)$$

E_N° - Модуль плато;

M_e - молекулярная масса между зацеплениями макромолекул;

ρ - плотность полимера при температуре плато;

R - универсальная газовая постоянная;

T - Температура плато;

N_e - числовая плотность сегмента между двумя соседними поперечными связями.

Согласно теории высокоэластичного состояния [155] степень вытяжки полимеров увеличивается с уменьшением плотности физических зацеплений макромолекул.

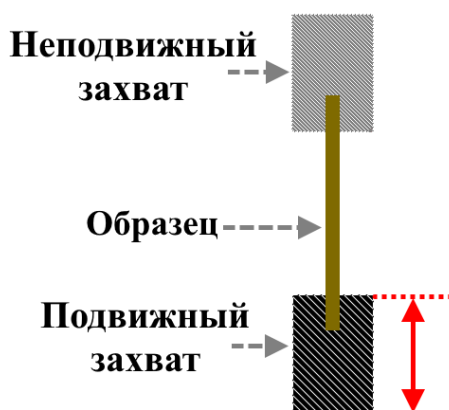


Рисунок 2.9 - схема испытаний ДМА в режиме растяжения

2.6. Методики проведения механических и трибологических испытаний.

2.6.1. Испытание лент СВМПЭ на растяжение.

Прочность на растяжение ориентированных лент СВМПЭ измеряли в соответствии с ASTM D882-10, с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z020 при скорости нагружения 10 мм/мин. Не менее 5 измерений было произведено для каждого состава композиционного материала, рисунок 2.10 (а,б). Перед проведением испытаний поверхность лент очищали

ацетоном, для удаления остатков силиконового масла, которое могло остаться после процессов ориентационной вытяжки. Ленты СВМПЭ имеют очень низкий коэффициент трения, что создает трудности при проведении механических испытаний. В процессе проведения механических испытаний ленты СВМПЭ могут выскальзывать из захватов испытательной машины. Увеличение давления зажима захватов приводит к повреждению лент и преждевременному их разрушению в процессе проведения механических испытаний. Поэтому перед проведением механических испытаний концы лент заклеивали в тонкий картон размером $60 \times 50 \text{ мм}^2$ (рисунок 2.10 (в)). Испытания лент проводили с использованием зажимных губок с тонкими выемками, для минимизации концентраторов локальных напряжений в зоне захвата.

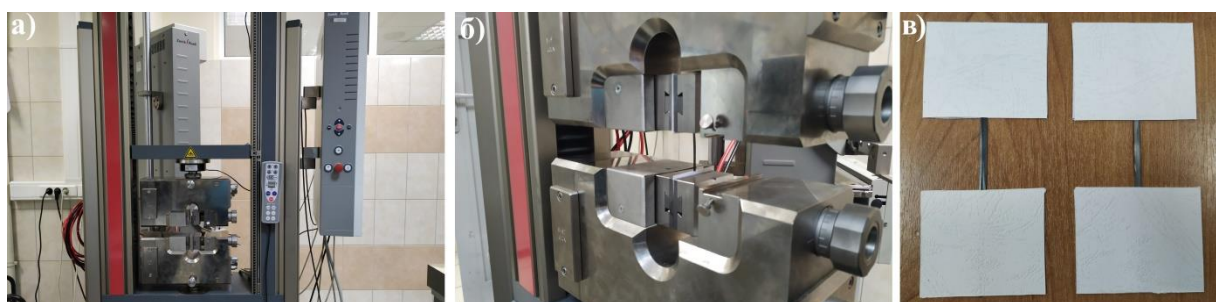


Рисунок 2.10 – Фотографии, демонстрирующие а,б) процесс испытаний на растяжение ориентированных лент СВМПЭ на универсальной испытательной машины Zwick / Roell Z020 и в) ориентированные ленты СВМПЭ перед проведением испытаний

2.6.2. Трибологические испытания.

Трибологические испытания полученных композиционных материалов проводили на испытательном стенде CETR - UMT-3 (Bruker Corporation, Карлсруэ, Германия), с целью определения трибологических характеристик в режиме сухого трения, имитирующих работу нагруженных узлов трения, рисунок 2.11. Трибологические испытания были проведены в соответствии со стандартом ASTM G 99 – 95a.

Для трибологических испытаний была использована модель трения Pin-on-Disk. Для закрепления ориентированной ленты СВМПЭ была изготовлена специальная оснастка, выполняющая роль Pin, для закрепления ориентированной ленты СВМПЭ, рисунок 2.12. Изготовленная оснастка обеспечивала стабильную фиксацию ленты СВМПЭ на протяжении всего эксперимента и возможность ее фиксации к контртелу. Направление трения совпадало с направлением ориентации лент СВМПЭ. В качестве Disk (контртела) был использован диск из нержавеющей стали 440С диаметром 62 мм, с шероховатостью $72,85 \pm 1,82$ нм. После каждого испытания контртело полировали алмазной пастой с зернистостью 40-60 мкм.

Трибологические испытания проводили с использованием нормальной нагрузки на Pin 30 Н и линейной скоростью 1 м/с. Контактное давление на образцах лент СВМПЭ зависело от ширины ленты и площади формируемого пятна износа. Для большинства образцов контактное давление было около 4 МПа. Трибологические характеристики испытуемых материалов были определены после прохождения пути трения (L) равного 21,6 км. На каждый состав ленты СВМПЭ было испытано не менее 3 образцов.

Линейная интенсивность износа (I_{lw} , мкм/м.м²) рассчитывалась следующим образом:

$$I_{lw} = \frac{\Delta Z}{L \cdot S_f}$$

где: ΔZ - изменение износа образца при испытании (мкм), L - пути трения (м), S_f - площадь трения образца (м²).

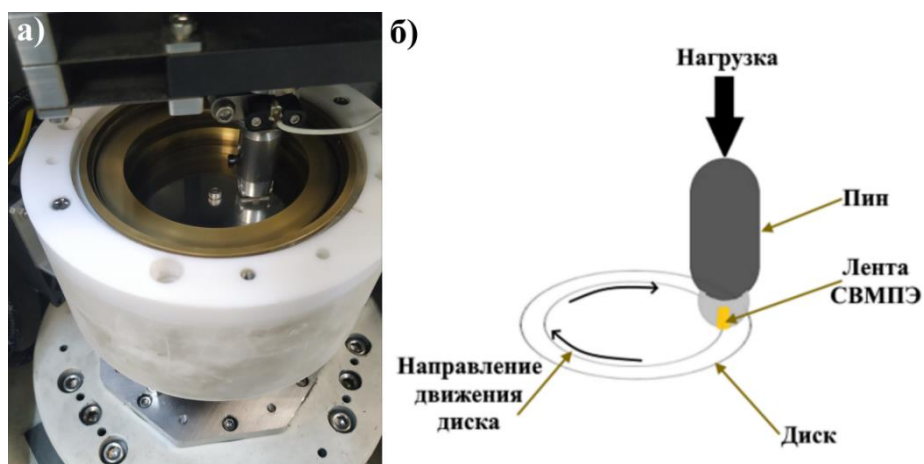


Рисунок 2.11 – а) фотография, демонстрирующая проведение трибологических испытаний на трибометре CETR - UMT-3 и б) схема испытаний Pin-on-Disk

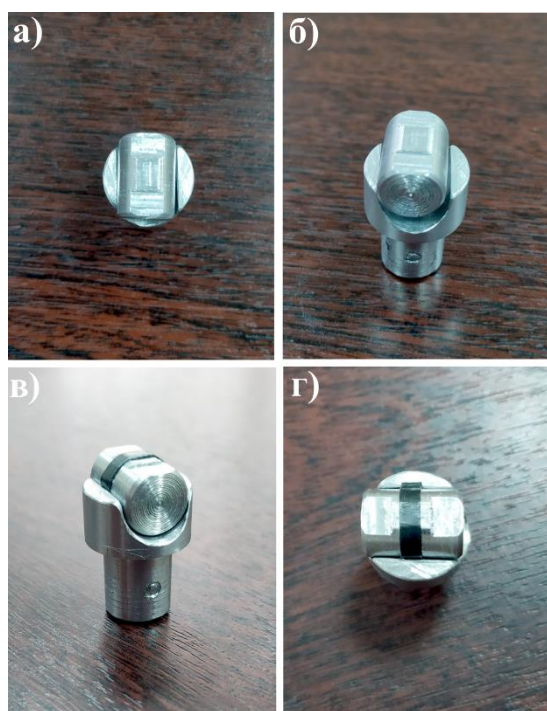


Рисунок 2.12 – а, б) изготовленная оснастка, выполняющая роль Pin, для закрепления ориентированной ленты СВМПЭ, в, г) изготовленная оснастка, выполняющая роль Pin, с закрепленной ориентированной лентой на основе СВМПЭ

2.7. Получение текстурированной пористой структуры с использованием сверхкритического диоксида углерода.

В диссертационной работе были проведены оригинальные исследования, направленные на изучение кристаллизации СВМПЭ на поверхности

ориентированных макромолекул СВМПЭ в условиях сверхкритического CO_2 . Суть эксперимента состояла в предварительной выдержке (набухании) ориентированной ленты СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль в п-ксилоле при температуре 110°C , в течение 48 часов, рисунок 2.13. За это время происходило проникновение п-ксилола в аморфную фазу и частичное расплавление кристаллической фазы СВМПЭ, за счет давления набухания растворителя. Далее снижали температуру в реакторе и осуществляли промывку образца жидким CO_2 при температуре 20°C и давлении 150 атм в течение 2 ч. При этих условиях происходило полное замещение п-ксилола в капиллярах СВМПЭ на сверхкритический CO_2 . Затем температуру в реакторе увеличивали до 50°C с целью превращения жидкого CO_2 в сверхкритический флюид и выдерживали образец в течение 2-2,5 ч. Далее плавно в течение 30–40 мин снижали давление до атмосферного и извлекали образец.

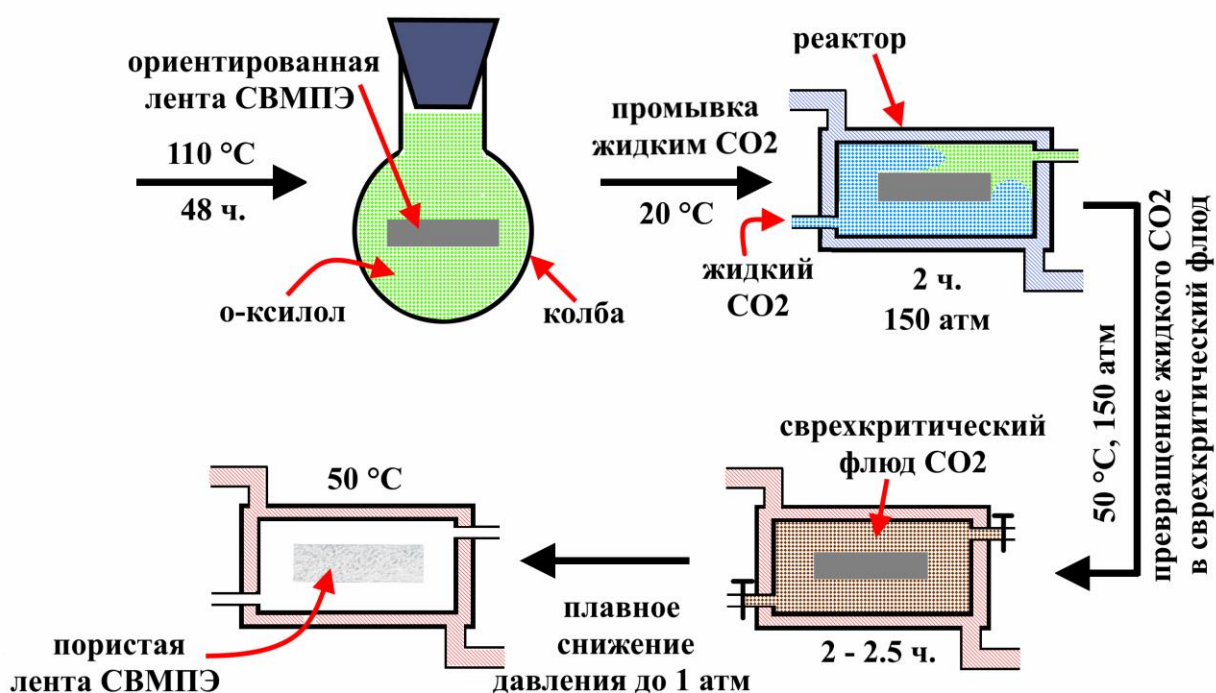


Рисунок 2.13 -Схема эксперимента по кристаллизации СВМПЭ на поверхности ориентированных макромолекул СВМПЭ в условиях сверхкритического CO_2

Глава 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРУПНОТОННАЖНЫХ МАРОК СВМПЭ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

3.1. Надмолекулярная структура реакторных порошков СВМПЭ.

На рисунках 3.1 и 3.2 представлена СЭМ надмолекулярной структуры реакторных порошков СВМПЭ. Надмолекулярная структура обоих реакторных порошков СВМПЭ характеризуется наличием большого числа фибриллоподобных тяжей, соединяющих пластинчатые кристаллы. Образование подобной фибриллярной структуры обусловлено высокой скоростью полимеризации макромолекул при синтезе, в результате которых появляются растягивающие напряжения, действующие на уже синтезированные слои полимера [156, 157]. Фибриллярная морфология реакторного порошка СВМПЭ способствуют неравномерному распределению напряжений на макромолекулы в процессе их ориентационной вытяжки, что ведет к возникновению перенапряжений отдельных цепей и их разрыву [158-161]. Фибриллы значительно труднее подвергаются растворению. При крупнотоннажном производстве полимеров, с экономической точки зрения, очень важным параметром является скорость выхода готового реакторного порошка. При интенсификации процесса синтеза СВМПЭ увеличивается количество активных центров роста цепи, что приводит к увеличению плотности физических зацеплений макромолекул СВМПЭ еще на стадии их синтеза. Высокая плотность физических зацеплений макромолекул является одной из основных причин ограничения способности полимера к многократной вытяжке [3].

Высокая плотность физических зацеплений полимерных цепей затрудняет кристаллизацию. Степень кристалличности по ДСК для порошка СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль равна 75 %, а для СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль равна 67 %. Морфология выбранных реакторных порошков

СВМПЭ свидетельствует об отсутствии у них предрасположенности к многократной ориентационной вытяжке.

Поскольку СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль имеет меньшую вязкость и потенциально обладает меньшей плотностью физических зацеплений макромолекул, то отработку методики получения высокоориентированных лент СВМПЭ было решено отработать на этом материале.

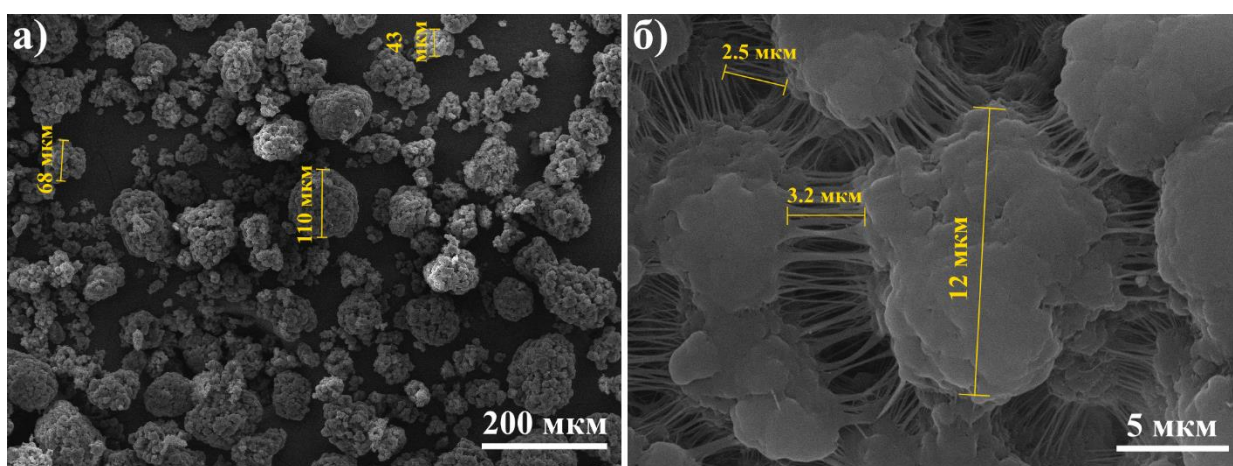


Рисунок 3.1 - Морфология реакторных порошков СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль при различных увеличениях

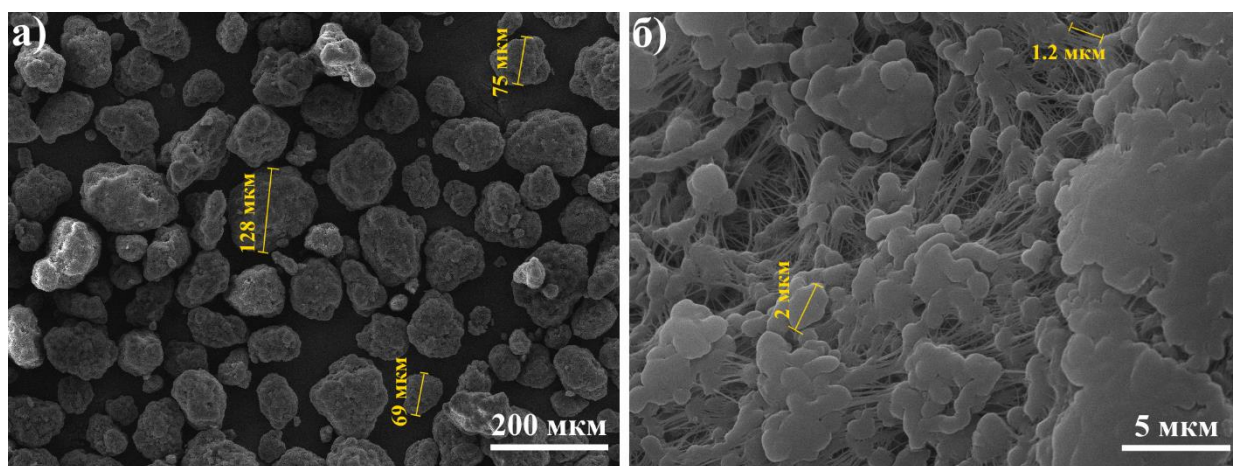


Рисунок 3.2 - Морфология реакторных порошков СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль при различных увеличениях

3.2. Фазовая диаграмма состояния СВМПЭ - “плохой растворитель”.

На рисунке 3.3 представлено схематическое изображение фазовой диаграммы для СВМПЭ с “плохим растворителем”. В качестве растворителей для СВМПЭ используют декалин, парафиновое масло, ксилол и др. На рисунке 3.3 показано 4 области, отвечающие за следующие фазы: 1 – гомогенный раствор; 2 – гель (растворитель находится в аморфной фазе полимера, с сохранение кристаллической фазы, выступающей в качестве узлов геля), 3 - растворитель + гель, 4 – эмульсия, состоящая из раствора полимера в растворителе и раствора растворителя в полимере. Линия ABC бинодаль, выше которой происходит полное расплавление кристаллической фазы полимера, линия BD показывает условия образования геля. Линия ABE - показывает температурную границу превращения двухфазной системы в однофазную. В области 2 растворитель проникает в аморфную фазу, и создает напряжения на кристаллическую фазу (давление набухания), что снижает температуру плавления (линия BC). Постепенное снижение температуры плавления кристаллита происходит за счет растяжения проходных цепей, которые вытягивают один или несколько атомов цепи из кристаллита. Точка В соответствует минимальной концентрации полимера в растворителе, ниже которой достигается минимальная температура плавления. Считается, что в этой области уже находятся кристаллиты полимера, которые не связаны между собой проходными макромолекулами. Поэтому их температура плавления уже не будет зависеть от давления набухания [162, 163].

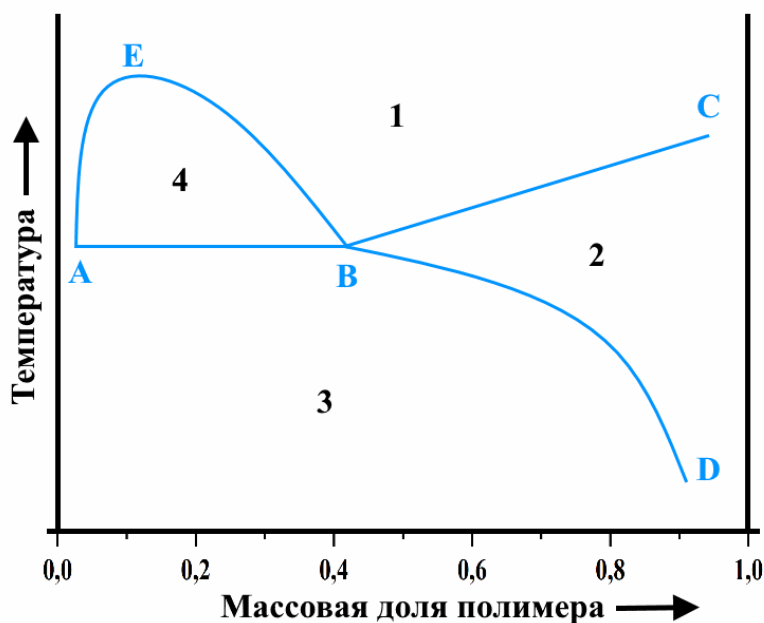


Рисунок 3.3 – фазовая диаграмма для СВМПЭ – “плохой растворитель”

Классическая методика гель-формования СВМПЭ осуществляется при концентрации полимера от 3% до 20% в растворителе [25, 83]. При комнатной температуре СВМПЭ не растворяется ни в одном из известных растворителей. Постепенное увеличение температуры приводит к проникновению растворителя в аморфные области СВМПЭ и образованию двухфазной системы, рисунок 3.3 область 3. При нагревании выше температуры плавления СВМПЭ образуется эмульсия, в которой подвижность макромолекул полимера резко возрастает, рисунок 3.3 область 4. Для дальнейшего перехода к гомогенному раствору производят дальнейшее повышение температуры, которое, однако, ограничено температурой кипения растворителя и температурой начала термодеструкции полимера. На этой стадии получения гомогенного раствора очень важным является использование различных размешивающих устройств, так как набухшие частицы СВМПЭ имеют высокую тенденцию к образованию устойчивых агломератов, что значительно затрудняет равномерное проникновение растворителя по всему объему. Использование высоких концентраций растворителя в способе гель-формования обусловлено необходимостью раздвижения макромолекул СВМПЭ на достаточно большие расстояния, в результате чего происходит снижение плотности физических зацеплений

макромолекул. Уменьшение плотности физических зацеплений способствует упрощению складывания макромолекул в процессе кристаллизации и формированию больших кристаллов.

Использование большого количества растворителя приводит к сильному увеличению стоимости конечного изделия и появлению проблем, связанных с дальнейшей утилизацией отработанного растворителя. В диссертационной работе была выбрана концентрация СВМПЭ (молекулярная масса $1 \cdot 10^6$ г/моль) в п-ксилоле 1 гр СВМПЭ на 2 мл растворителя или 38 масс. %, и 1 гр СВМПЭ (молекулярная масса $5 \cdot 10^6$ г/моль) на 2,5 мл растворителя или 32 масс. %. Такая концентрация определяет путь получения гомогенного раствора через области $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, рисунок 3.3. Снижение концентрации растворителя при получении ориентированных лент СВМПЭ будет способствовать снижению конечной стоимости изделий.

3.3. Надмолекулярная структура ксерогелей и высокоориентированных лент СВМПЭ.

На рисунке 3.4 представлена СЭМ ксерогеля СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль. Морфология ксерогеля характеризуется однородной ламеллярной структурой.

На рисунке 3.5 представлена СЭМ ксерогель СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, из которой видно, что морфология полимера характеризуется большим количеством фибрилло подобных тяжей. Очевидно, что высокая молекулярная масса полимера способствует формированию высокой плотности физических зацеплений макромолекул, что требует использования дополнительных подходов для увеличения волокнообразующих свойств полимера. В качестве модифицирующей добавки был использован ПЭ-воск. Надмолекулярная структура ксерогель СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$

г/моль, содержащая 1,0 масс.% ПЭ-воск, рисунок 3.6, характеризуется однородной ламеллярной структурой. Фибрилло подобные тяжи отсутствуют.

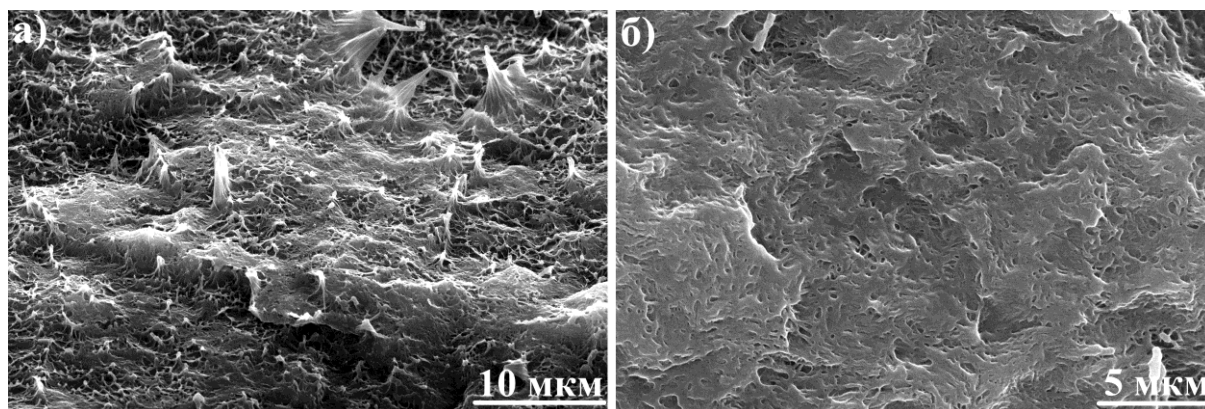


Рисунок 3.4 - СЭМ ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль

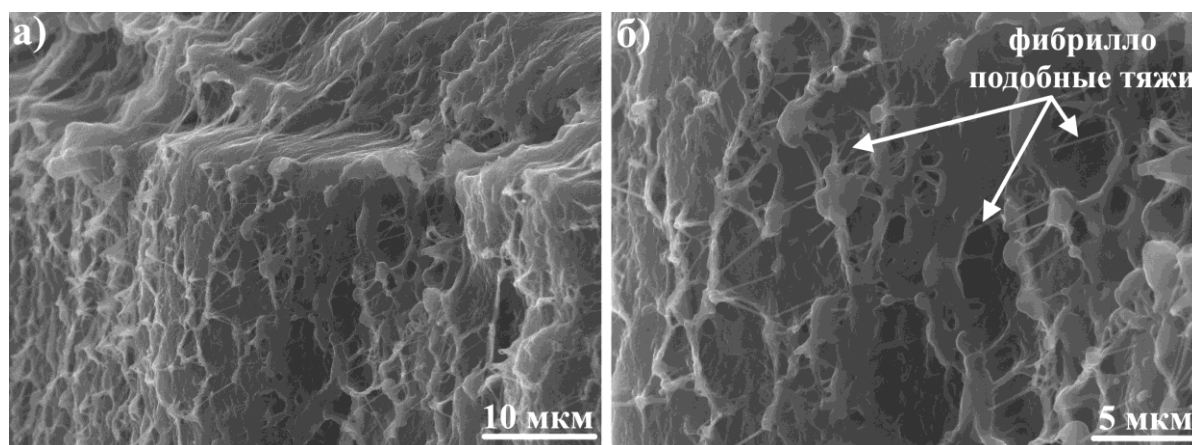


Рисунок 3.5 - СЭМ ксерогелей СВМПЭ GUR 4120 с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль

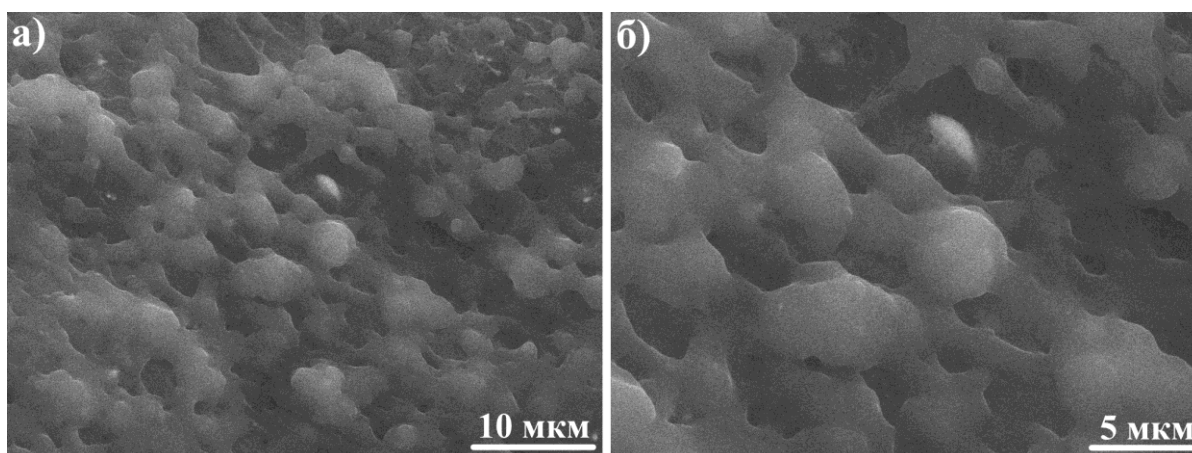


Рисунок 3.6 - СЭМ ксерогелей СВМПЭ GUR 4120 с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ /1,0 масс.%
ПЭ-воск

На рисунке 3.7 представлена зависимость степени кристалличности ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль от концентрации ПЭ-воска. При концентрации ПЭ-воска до 0,5 масс. % степень кристалличности остается на уровне ошибки измерения степени кристалличности ксерогеля СВМПЭ без ПЭ-воска. При содержании ПЭ-воска в диапазоне 0,5–2,0 масс.%, кристалличность ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск увеличивается до 82 %. В процессе смешения СВМПЭ с ПЭ-воском в мельнице планетарного типа, ПЭ-воск распределяется по поверхности части СВМПЭ. В процессе гелеобразования СВМПЭ, п-ксилол в первую очередь растворяет низкомолекулярный ПЭ-воск, находящийся на поверхности частиц СВМПЭ. ПЭ-воск, как олигомер, полностью растворяется в п-ксилоле при температуре близкой к температуре плавления ($\approx 110^\circ\text{C}$), как показано на рисунке 3.8 [163]. Согласно фазовой диаграмме СВМПЭ - “плохой растворитель”, рисунок 3.3, область 2 представляет собой однофазную микрогетерогенную смесь, которая представляет собой раствор низкомолекулярного компонента в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера. Тогда раствор ПЭ-воска в п-ксилоле должен проникать в аморфные области СВМПЭ. После охлаждения гелей СВМПЭ (переход в область 3 на фазовой диаграмме СВМПЭ - “плохой растворитель”, рисунок 3.3) ПЭ-воск будет оставаться в аморфной фазе СВМПЭ и участвовать в дальнейшей кристаллизации. Причем ПЭ-воск может играть роль межмолекулярной смазки, которая способна увеличивать подвижность макромолекул и, как следствие, будет способствовать увеличению степени кристалличности ксерогелей [29, 164]. Именно этим эффектом может быть объяснено увеличение степени кристалличности ксерогелей СВМПЭ при добавлении 0,5–2,0 масс.% ПЭ-воска.

ПЭ-воск имеет высокую степень ответвлений от основной цепи, что определяет его не высокую степень кристалличности (45%). При концентрации ПЭ-воска более 2,0 масс.% ПЭ-воск начинает сказываться его влияние на общую степень кристалличности ксерогелей. Поэтому при концентрации ПЭ-воска от 2,0 масс.% до 20,0 масс.%, кристалличность ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск снижается,

рисунок 3.7, за счет добавления в систему значимого количества компонента с низкой степенью кристалличности [165].

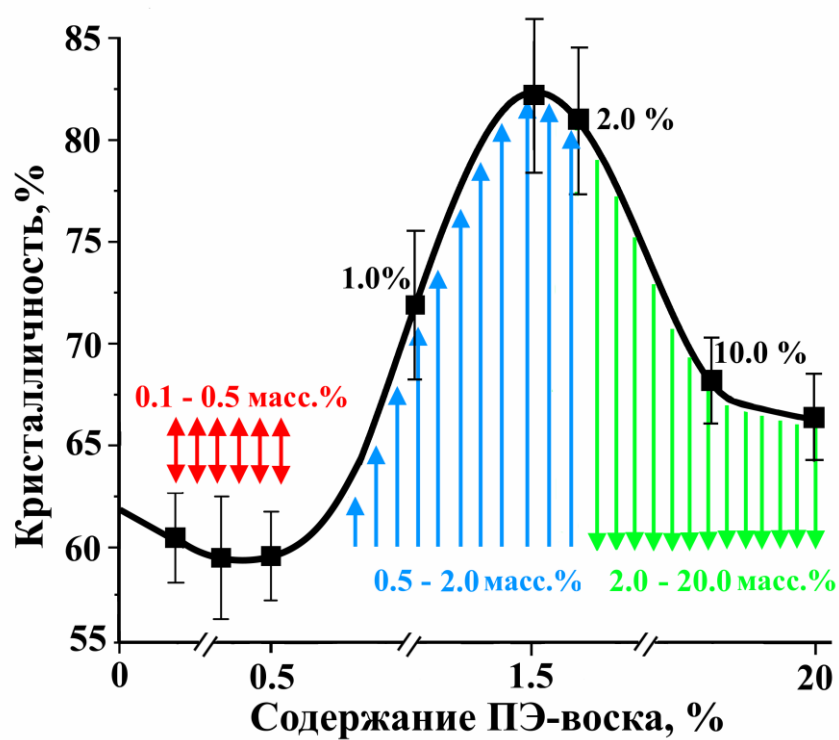


Рисунок 3.7 - кристалличность ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск в зависимости от концентрации ПЭ-воска

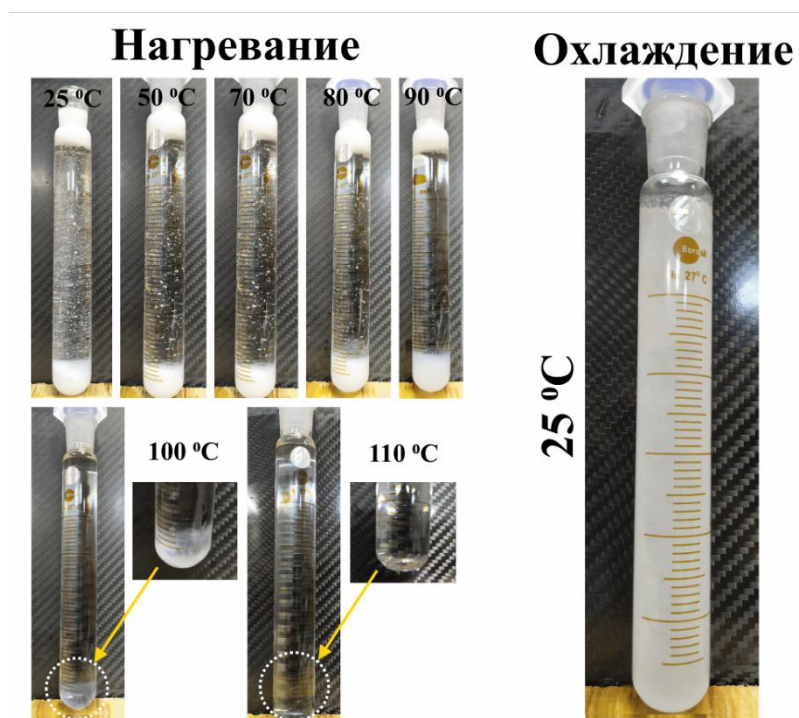


Рисунок 3.8 – фотографии, демонстрирующие растворение ПЭ-воска в п-ксилоле в зависимости от температуры

3.4. Модели ориентационного упрочнения СВМПЭ. Эффект кавитации.

В процессе ориентационного упрочнения СВМПЭ путем приложения растягивающих напряжений трансформация кристаллической фазы происходит преимущественно по механизму межламеллярного скольжения, рисунок 3.9 [43, 60]. Механизм межламеллярного скольжения сопровождается дроблением кристаллической фазы на отдельные блоки, в результате формирования отрицательного давления в поперечном направлении приложения растягивающих напряжений. Этот процесс сопровождается интенсивным формированием полостей (эффект кавитации).

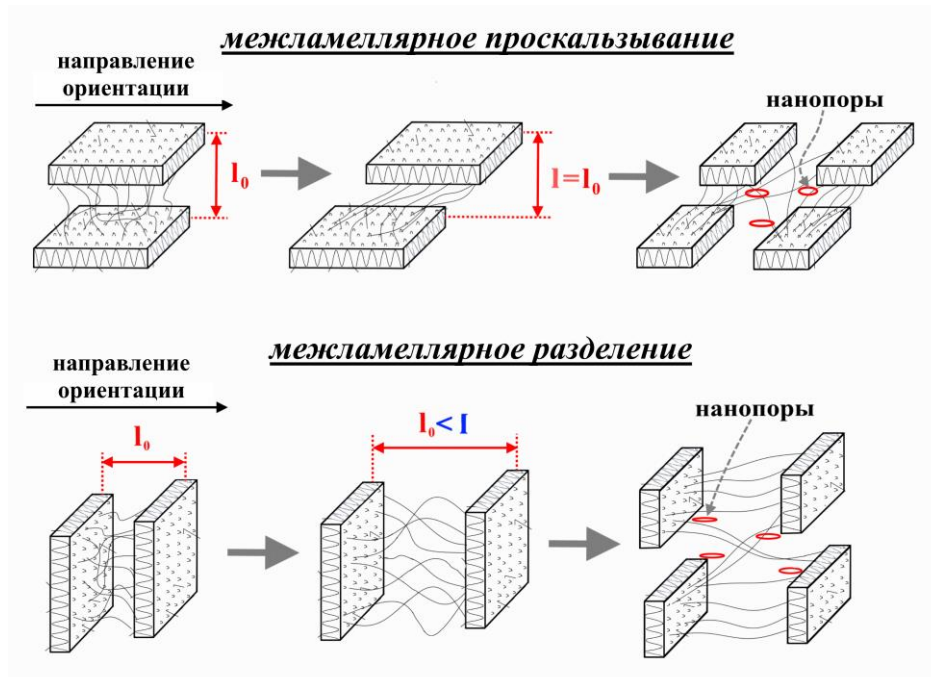


Рисунок 3.9 - схема механизма фрагментирования ламелей при механизме межламеллярного скольжения в зависимости от расположения ламелей к направлению приложения растягивающих напряжений. l_0 - первоначальное расстояние между двумя ламелями, l - расстояние между двумя ламелями после деформации

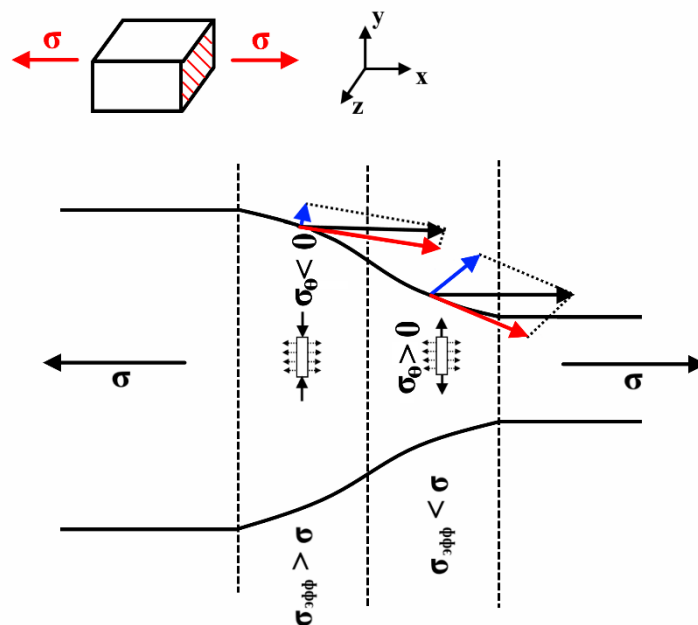


Рисунок 3.10 - схематическое изображение возникновения отрицательных поперечных напряжений в образце при приложении растягивающих напряжений

В области формирования микрошейки, при приложении растягивающих напряжений к полимерному материалу, профиль образца не будет однородным, а тензор напряжений отклоняется от одноосного, так что в дополнение к одноосному напряжению (σ) возникают окружные напряжения (σ_θ), рисунок 3.10. Таким образом, пластическая деформация образца может быть описана в терминах местного эффективного напряжения ($\sigma_{эфф}$) [166]. Эффективное напряжение численно равно приложенным одноосным напряжениям, которые вызывают такую же эффективную деформацию, как и деформация, создаваемая комплексным полем напряжений. Степень пластической деформации увеличивается за счет эффекта трехосности, если поперечные напряжения являются сжимающими, и, наоборот, уменьшается, если поперечные напряжения являются растягивающими. Т.е. когда осесимметричный образец деформируется при растяжении, профиль образца становится сильно неоднородным и возникают поперечные компоненты напряжения за счет начала локализации деформации. В результате в полимерных материалах при одноосном растяжении возникают растягивающие поперечные напряжения, которые вызывают эффект кавитации [63, 64].

Рисунок 3.11 демонстрирует физическую модель трансформации кристаллической фазы в лентах СВМПЭ в процессе одноосного ориентирования. В зависимости от ориентации исходной ламеллярной кристаллической структуры, по отношению к направлению прикладываемых растягивающих напряжений, в области формирования микрошейки полимера происходит межламеллярный сдвиг, с последующим фрагментированием ламелей на отдельные блоки или фрагментация ламелей на отдельные блоки в результате возникновения отрицательных напряжений в направлении перпендикулярном приложению растягивающей нагрузки. В результате фрагментации ламелей на аморфной фазе возникают напряжения. Если сопротивление аморфной фазы меньше возникающего отрицательного давления, то прикладываемые растягивающие

напряжения будут причиной возникновения эффекта кавитации, до активации механизма деформации кристаллической фазы [69, 70].

С дальнейшим увеличением степени ориентации лент СВМПЭ кристаллические блоки начинают ориентироваться в направлении приложения растягивающих напряжений и формируют микрофибриллы, характеризующиеся чередованием аморфной и кристаллической фаз. Увеличение степени вытяжки лент СВМПЭ сопровождается увеличением размеров пор в межфибрилярном пространстве. Такой эффект называется эффектом кавитации в аморфно-кристаллических полимерах при приложении растягивающих напряжений. Кавитация является отрицательным эффектом, так как приводит к снижению прочностных свойств, способствует разделению полимера на отдельные фибриллы и снижает эффективность ориентационного упрочнения.

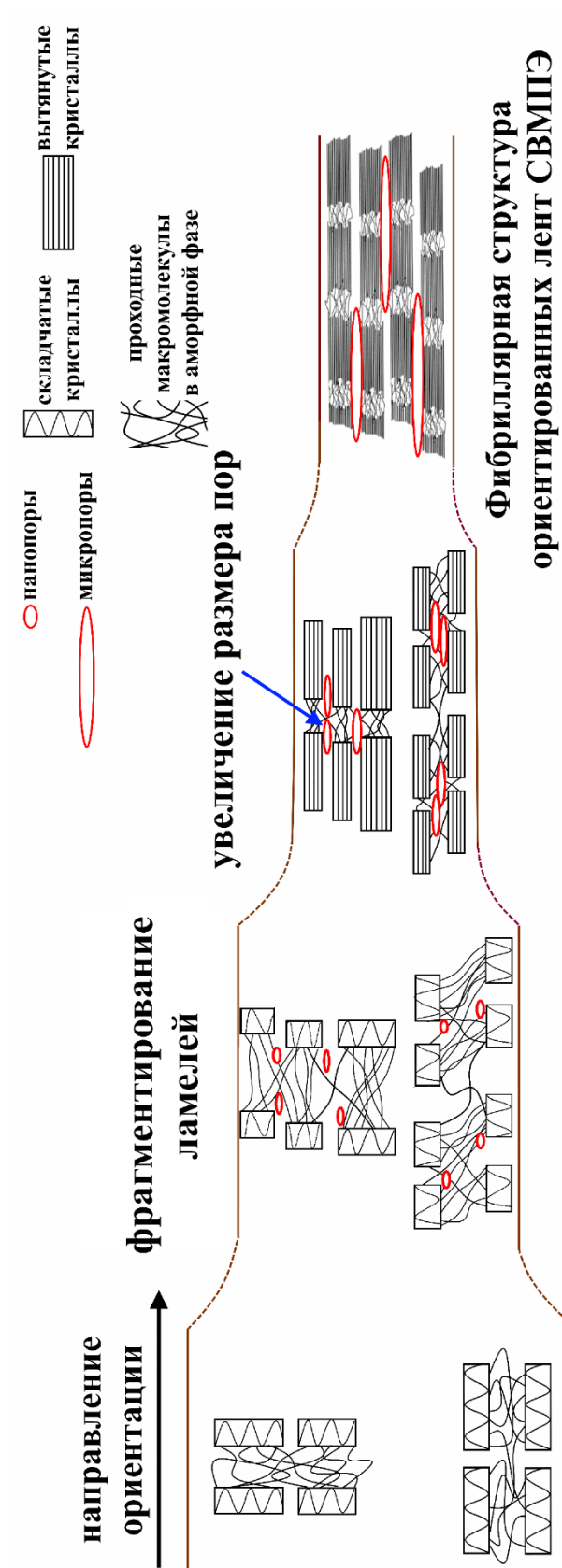


Рисунок 3.11 - физическая модель трансформации кристаллической фазы в лентах СВМПЭ в процессе одноосного ориентирования по механизму межламеллярного скольжения

Если деформация кристаллической фазы начинается до достижения критических напряжений на аморфной фазе, вызывающих кавитацию, то деформация полимера идет без кавитации [72]. Поэтому для уменьшения процессов кавитации, в процессе термоориентационной вытяжки, образцы ксерогелей СВМПЭ были предварительно прокатаны на вальцах при температуре 110 °С до достижения деформации 100 %. В процессе прокатки деформация кристаллической фазы СВМПЭ протекает при сдвигающих напряжениях, что активирует механизм внутриламеллярного скольжения, который не сопровождается эффектом кавитации. Механизм внутриламеллярного скольжения представлен на рисунке 3.12. В процессе внутриламеллярного скольжения происходит сдвиговое скольжение кристаллографических плоскостей вдоль плоскости [100] в направлении основной цепи [001]. Такое скольжение создается в результате тонкого скольжения линейных дефектов (винтовой дислокации) вдоль плоскости скольжения. В результате внутриламеллярного скольжения происходит увеличение толщины складки ламелей и увеличение их длины (большого периода). Такой механизм деформации кристаллической структуры является наиболее благоприятным при ориентационном упрочнении полимеров [65].

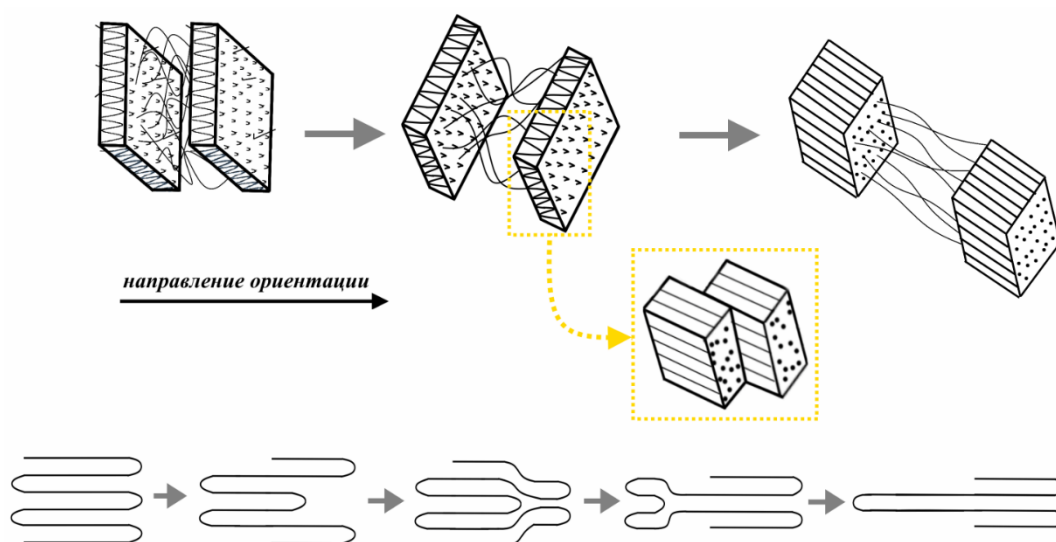


Рисунок 3.12 - схема внутриламеллярного механизма скольжения при возникновении касательных напряжений на кристаллической фазе СВМПЭ

На рисунке 3.13 представлена физическая модель ориентационного упрочнения лент СВМПЭ при использовании сдвиговых напряжений. Ориентация лент СВМПЭ с использованием вальцов приводит к возникновению касательных напряжений на кристаллической фазе, что активирует механизм внутриламеллярного механизма скольжения. Использование вальцов для ориентации лент СВМПЭ ограничено достижением деформации 100 %. После прокатки в СВМПЭ начинает формироваться микрофибрилярная структура, состоящая из чередующихся слоев аморфной и кристаллической фаз с перекошенными кристаллитами. После перехода к традиционному способу ориентирования лент путем приложения одноосных растягивающих напряжений сформированная микрофибрилярная структура создает касательные напряжения на кристаллической фазе, что способствует дальнейшей ориентации кристаллитов СВМПЭ по механизму внутриламеллярного скольжения. Однако по достижению высоких степеней вытяжки микрофибриллы примут ориентацию в направлении приложения растягивающих напряжений, что будет способствовать смене механизма деформирования кристаллической фазы на преимущественный механизм межламеллярного скольжения с образованием эффекта кавитации. Однако в этом случае эффект кавитации будет возникать на более поздних этапах термоориентационной вытяжки лент, что будет способствовать минимизации этого эффекта.

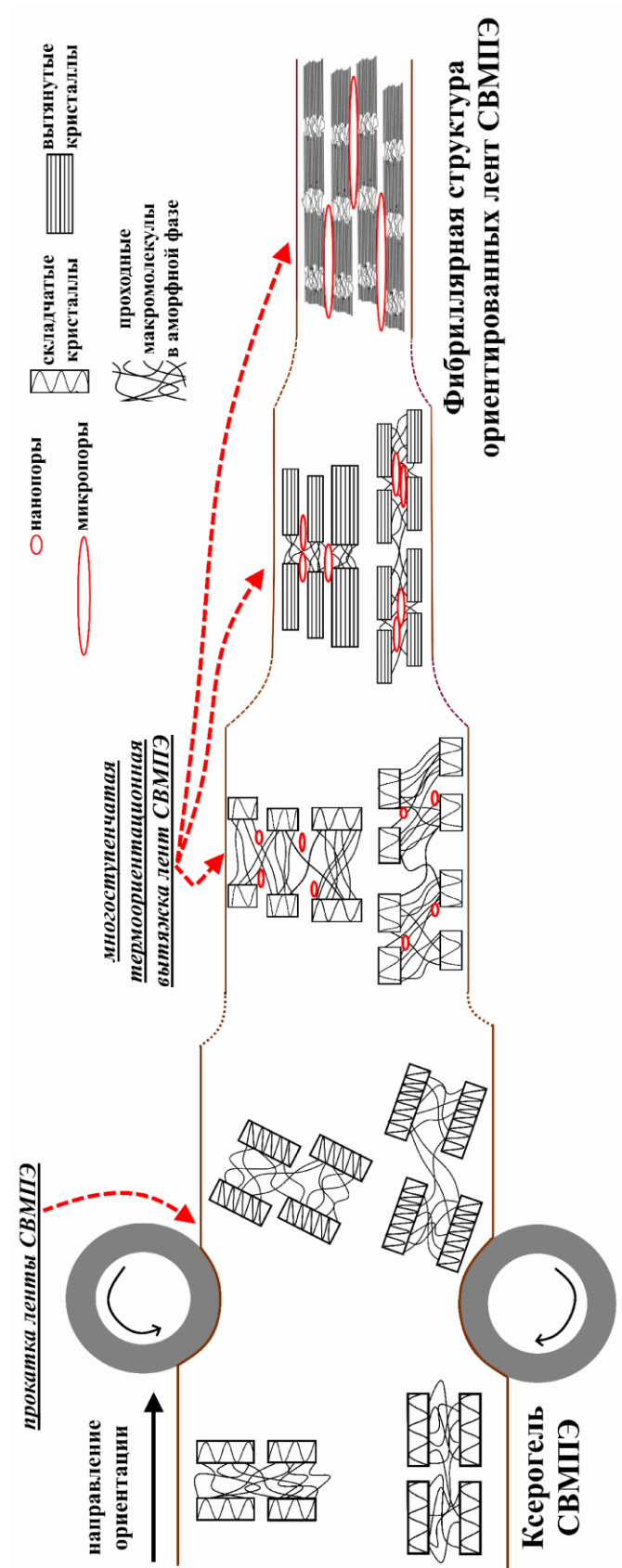


Рисунок 3.13 - физическая модель ориентационного упрочнения лент СВМПЭ при использовании сдвиговых напряжений при деформировании кристаллической фазы

3.5. Механические свойства высокоориентированных лент СВМПЭ.

Термоориентационная вытяжка с приложением только растягивающих напряжений ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль приводит к получению ориентированных лент с максимальной степенью вытяжки до 35, пределом прочности на растяжение до 920 МПа, модулем упругости до 35 ГПа и относительным удлинением 4.5%. Степень кристалличности полученных ориентированных лент достигает 94%.

Термоориентационная вытяжка путем приложения только растягивающих напряжений ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль приводит к получению ориентированных лент с низкими значениями прочностных свойств (предел прочности 295 МПа, модуль упругости 3,8 ГПа) и сопровождается интенсивным побелением образцов, рисунок 3.14. Интенсивное побеление ориентированных лент СВМПЭ связано с формированием внутри материала большого количества пор размером более 1 мкм, в результате протекания эффекта кавитации.

Приложение сдвигающих деформаций в начальный момент ориентирования ксерогелей СВМПЭ снижает эффект кавитации. Предварительно прокатанные на вальцах при температуре 110 °С до достижения деформации 100 % ксерогели СВМПЭ и после этого подвергнутые термоориентационной вытяжке демонстрируют меньшее изменение цвета, что подтверждает рисунок 3.14. Предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение для таких образцов ориентированных лент СВМПЭ, равно 720 МПа, 18,2 ГПа и 5,1 %, соответственно. Предварительные полученные данные демонстрируют, что использование сдвигающих напряжений является эффективным способом активации внутриламеллярного механизма скольжения при получении ориентированных лент СВМПЭ. Поэтому все остальные ориентированные

ленты СВМПЭ были получены с использованием предварительной прокатки ксерогелей СВМПЭ на вальцах.

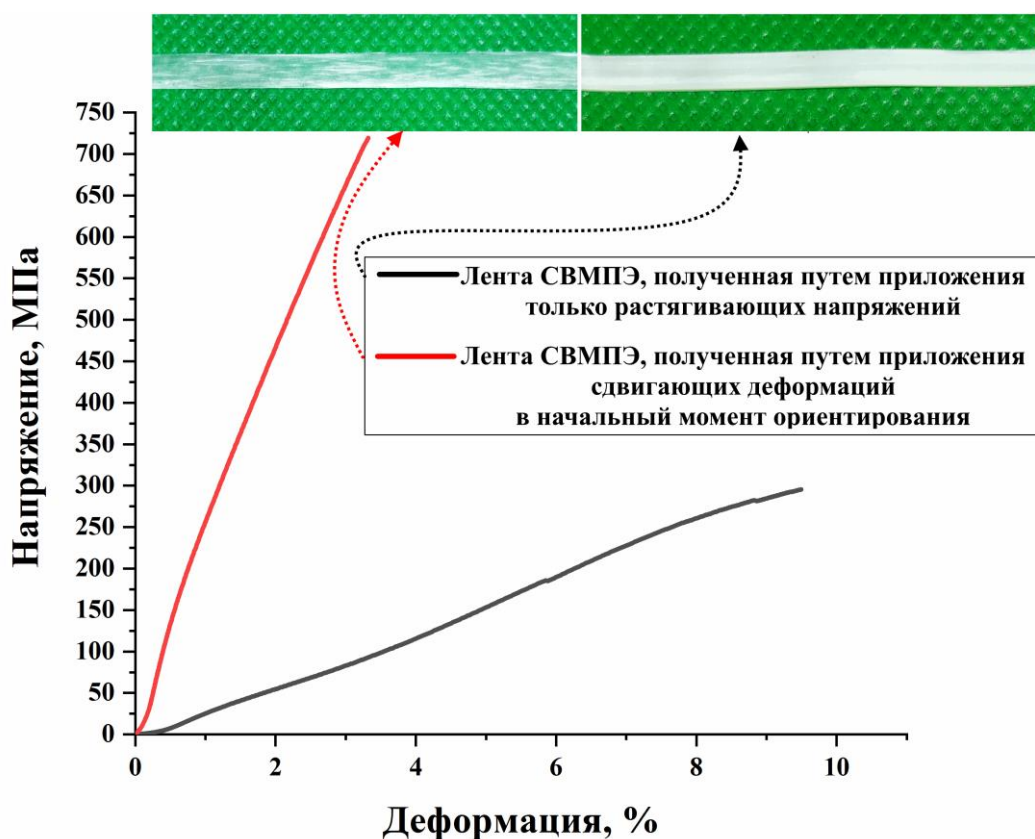


Рисунок 3.14 - диаграммы нагружения для ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. Черным цветом представлена кривая нагружения для ориентированной ленты СВМПЭ, полученной с использованием только растягивающих напряжений. Красным цветом представлена кривая нагружения для ориентированной ленты СВМПЭ, полученной с использованием сдвигающих и растягивающих напряжений

В таблице 3.1 представлены результаты механических испытаний на растяжение для полученных ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск в зависимости от концентрации ПЭ-воска и режимов термоориентационного вытягивания. Наибольшее увеличение предела прочности на 83% (до 1320 ± 31 МПа) было достигнуто при содержании ПЭ-воска 1,0 масс. % с использованием первого термоориентационного режима. Работа разрушения была увеличена с 10 МДж/м^3 до 107 МДж/м^3 . Максимальное увеличение модуля упругости на $66 \div 71$ % было обнаружено при содержании ПЭ-воска от

1,0 масс. % до 2,0 масс. % при использовании второго и третьего термоориентационных режимов. Второй и третий термоориентационные режимы являются более мягкими режимами ориентирования, которые приводят к получению лент с более высокой степенью вытяжки при концентрации ПЭ-воска 0,1-2,0 масс. %, что главным образом сказывается на увеличении модуля упругости.

При добавлении ПЭ-воска в концентрациях 10,0-20,0 масс. % наблюдается резкое увеличение максимальной степени вытяжки ($\lambda_{\text{макс}}$) лент до 47. Максимальная степень вытяжки ($\lambda_{\text{макс}}$) зависит от молекулярной массы смесей СВМПЭ/ПЭ-воск (M_m) и от массовой доли СВМПЭ в смесях (ϕ) следующим образом [167]:

$$\lambda_{\text{макс}} \sim (\phi M_m)^{-\alpha} \quad (3.1)$$

где α -степенной коэффициент для п-ксилола равный 0,5, ϕ – массовая доля высокомолекулярного полимера в смеси, M_m – молекулярная масса смесей полимеров [93, 167].

Молекулярную массу смесей СВМПЭ/ПЭ-воск можно рассчитать по следующему уравнению (3.2) [168]:

$$M_m = \phi M_m^{\text{СВМПЭ}} + (1 - \phi) M_m^{\text{ПЭ-воск}} \quad (3.2)$$

где: $M_m^{\text{СВМПЭ}}$ и $M_m^{\text{ПЭ-воск}}$ – это молекулярная масса СВМПЭ и ПЭ-воска, соответственно.

Как видно из уравнения (3.2), взаимосвязь между M_m и ϕ является линейной, и M_m линейно уменьшается при уменьшении значения ϕ . В случае первого термоориентационного режима при концентрации ПЭ-воска 0,1-2,0 масс.%, максимальная степень вытяжки находится в диапазоне 20-25. Увеличение концентрации ПЭ-воска до 10,0-20,0 масс. % приводит к снижению M_m и резкому увеличению конечной степени вытяжки до 30-47, без эффективного увеличения механических свойств.

Таблица 3.1. Механические свойства ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск

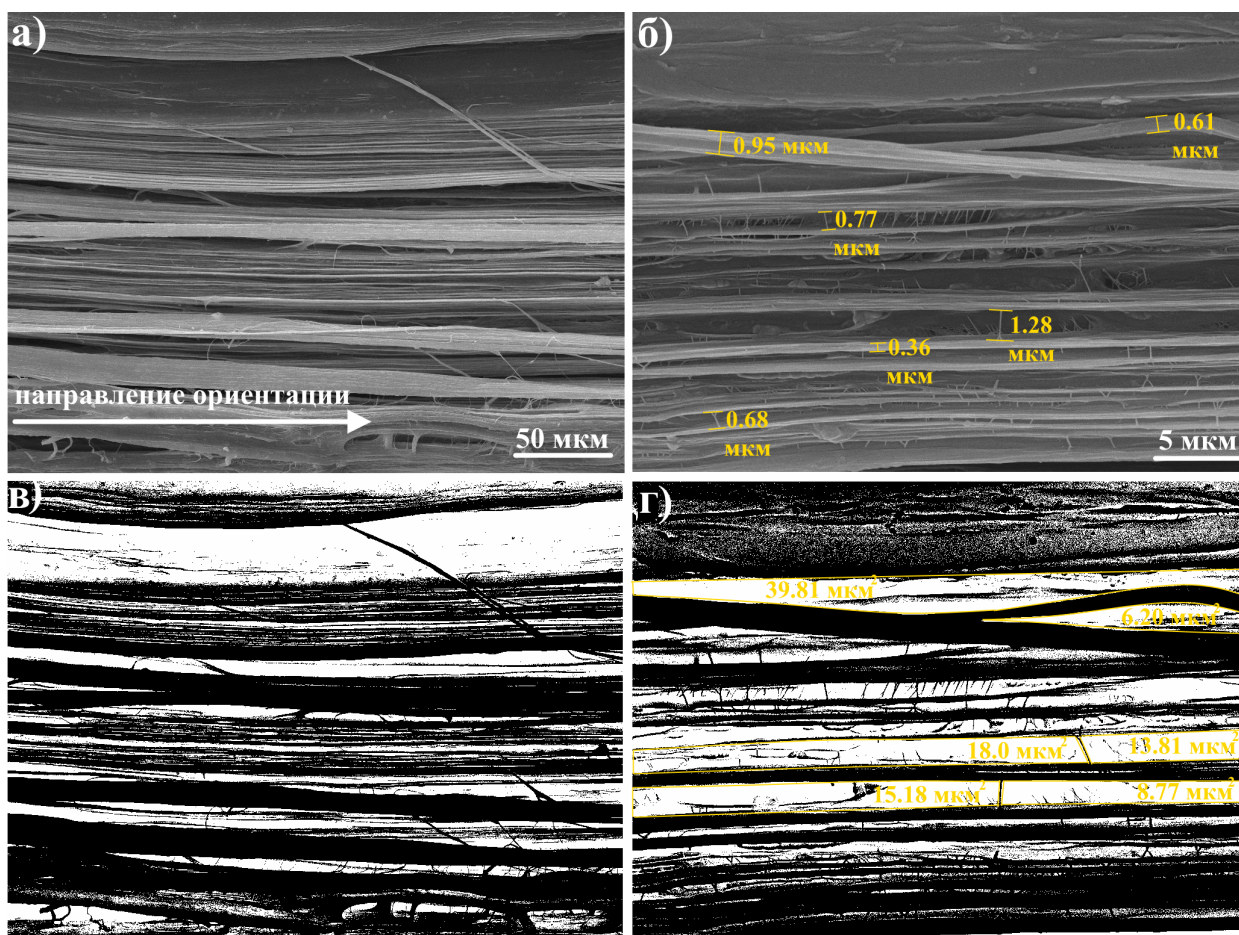
Термоориентационный режим	Содержание ПЭ-воска, %	Степень вытяжки	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Работа разрушения, Мдж/м ³
Первый термоориентационный режим	0	19	18,2±1,3	720±32	5,1±0,4	10,1±0,2
	0,1	20	26,2 ± 1,2	1080 ± 52	5,61 ± 1,1	70,5±6,3
	0,2	20	26,0 ± 1,7	1090 ± 59	5,90 ± 1,0	70,7±6,8
	0,5	23	30,6 ± 4,7	963 ± 117	4,65 ± 0,7	51,8±4,8
	1,0	23	31,6 ± 2,0	<u>1320 ± 31</u>	7,35 ± 1,4	<u>106,6±10,1</u>
	2,0	25	30,8 ± 2,3	1110 ± 82	5,55 ± 1,9	72,5±6,8
	10,0	47	<u>34,2 ± 0,7</u>	883 ± 18	3,6 ± 0,3	34,6±2,8
	20,0	30	33,2 ± 3,3	866 ± 59	6,3 ± 0,55	63,1±6,4
Второй термоориентационный режим	0	30	33,2 ± 2,6	743 ± 68	4,20 ± 0,35	32,0±5,1
	0,1	30	44,8 ± 2,8	<u>1290 ± 59</u>	5,25 ± 0,75	<u>72,8 ± 6,1</u>
	0,2	30	44,8 ± 6,1	1260 ± 109	5,50 ± 0,45	72,6 ± 6,2
	0,5	33	35,0 ± 4,8	1080 ± 134	4,60 ± 0,90	67,5 ± 7,1
	1,0	33	<u>55,2 ± 3,5</u>	1080 ± 104	3,1 ± 0,40	58,2 ± 5,3
	1,5	30	51,2 ± 3,7	1100 ± 37	3,75 ± 0,45	45,9 ± 6,2
Третьей термоориентационный режим	0	-	-	-	-	-
	0,5	44	48,8 ± 3,5	1130 ± 76	4,0 ± 0,45	51,3 ± 5,5
	1,0	37	44,4 ± 0,1	<u>1210 ± 50</u>	5,2 ± 0,75	<u>75,5 ± 5,6</u>
	1,5	37	52,0 ± 6,4	1120 ± 105	3,3 ± 0,75	57,6 ± 5,1
	2,0	33	<u>56,8 ± 3,1</u>	1150 ± 81	3,3 ± 0,45	46,3 ± 5,0

3.6. Роль полиэтиленового воска в модифицировании надмолекулярной структуры СВМПЭ.

Было установлено, что добавление ПЭ-воска положительно сказывается на увеличении степени кристалличности ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск. Степень кристалличности ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск находится в диапазоне от 84% до 98%, в зависимости от режима термоориентационного вытягивания, таблица 3.2. Для ориентированных лент СВМПЭ без ПЭ-воска степень кристалличности равна СВМПЭ 75÷77%. Увеличение степени кристалличности ориентированных лент подтверждает выдвинутое предположение о роли ПЭ-воска в качестве межмолекулярной

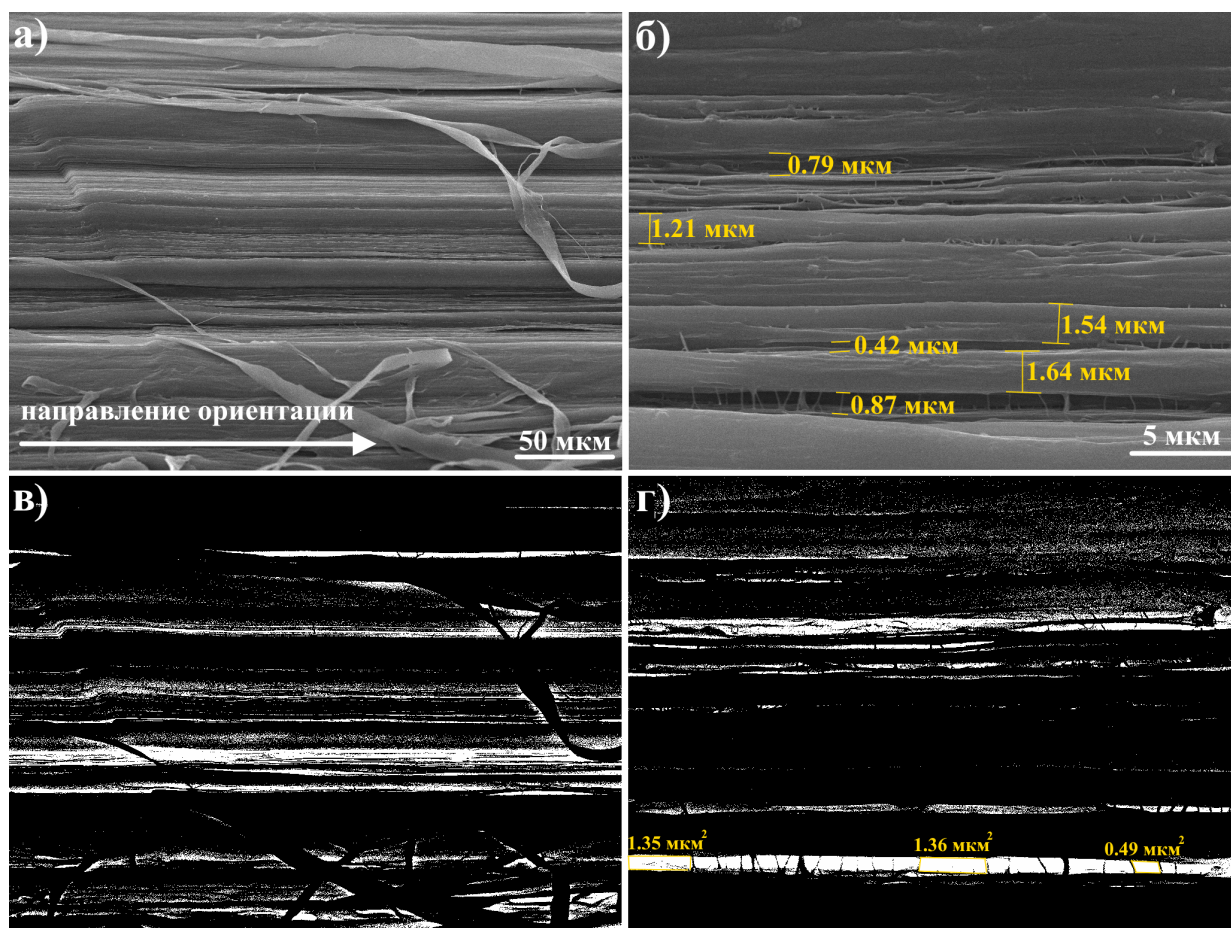
смазки, которая увеличивает подвижность цепей и способствует увеличению степени кристалличности.

Процесс кавитации (образование пустот) в структуре ориентированных лент СВМПЭ приводит к снижению механических свойств и интенсификации процессов фибриллизации материала. Добавление ПЭ-воска снижает количество пустот в ориентированных лентах СВМПЭ. На рисунках 3.15, 3.16 и 3.17 представлены фотографии СЭМ внутренней поверхности ориентированных образцов СВМПЭ, демонстрирующие наличие пор и размер пучков фибрилл. Обработка массива фотографий поверхности ориентированных лент СВМПЭ с использованием программы image J показала, что площадь кавитации ориентированных лент СВМПЭ составляет 38 ± 2 % (рисунок 3.15), а при добавлении 1,0 масс. % ПЭ-воска площадь кавитации снижается до 10 ± 1 % и 13 ± 2 %, и зависит от термоориентационного режима (рисунки 3.16 и 3.17). Из рисунках 3.16 и 3.17 видно, что для ориентированных лент СВМПЭ/1%ПЭ-воск со степенью вытяжки 23 и 33, площадь кавитации увеличивается не значительно (с 10 ± 1 % до 13 ± 2 %), однако сопровождается интенсификацией процессов разделения материала на отдельные фибриллы, значительным снижением предела прочности с 1320 МПа до 1080 МПа и снижением работы разрушения с 107 МДж/м^3 до 58 МДж/м^3 .



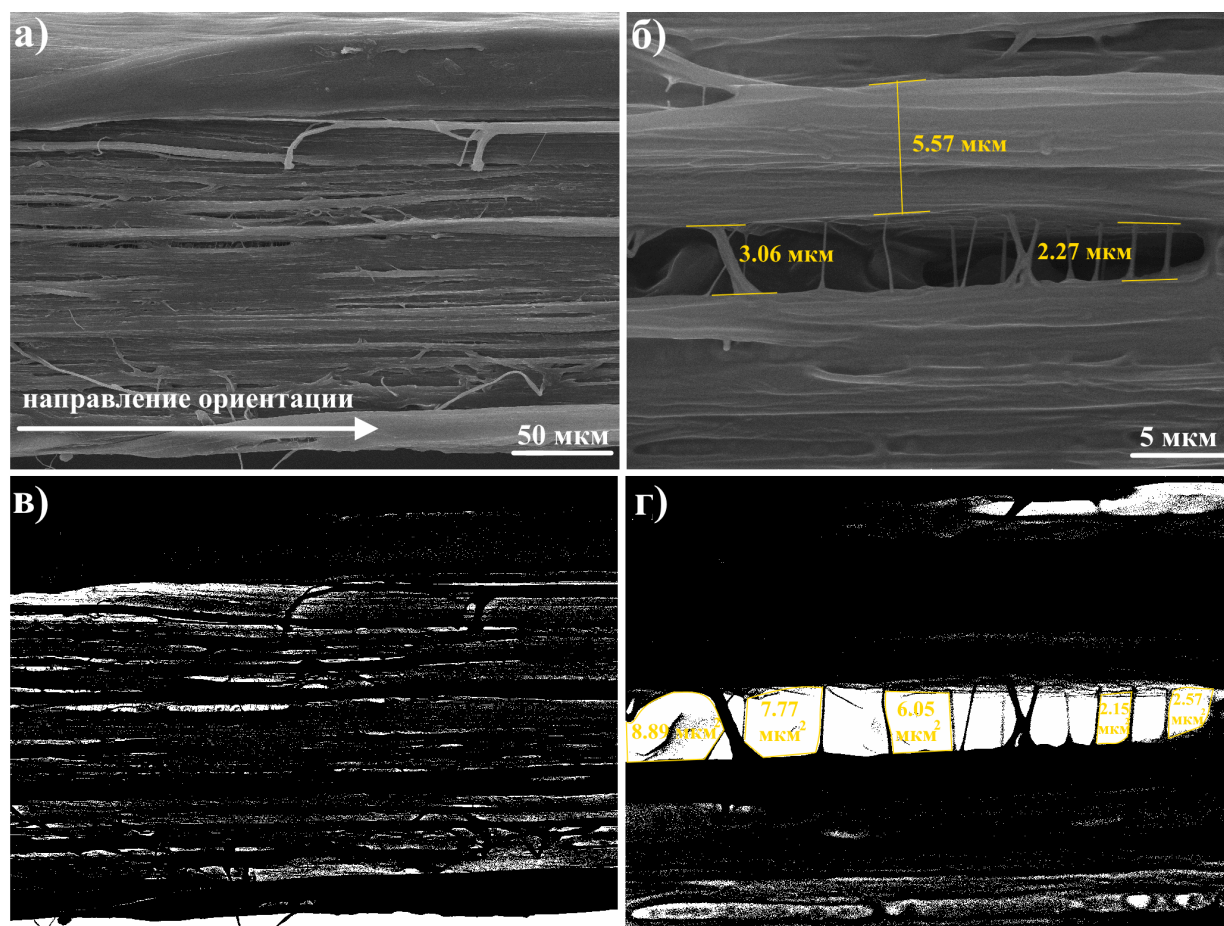
Площадь кавитации = $38 \pm 2 \%$

Рисунок 3. 15 - СЭМ внутренней поверхности ориентированных лент СВМПЭ не содержащих ПЭ-воск (а,б); (в, г) модифицированные СЭМ-изображения программой image J. Средний размер пор составляет 1,2 мкм



Площадь кавитации = 10 ± 1 %

Рисунок 3. 16 - СЭМ внутренней поверхности ориентированных лент СВМПЭ, содержащих 1,0 масс. % ПЭ-воска (первый термоориентационный режим) (а,б); (в, г) модифицированные СЭМ-изображения программой image J. Средний размер пор составляет 0,8 мкм



Площадь кавитации = $13 \pm 2 \%$

Рисунок 3. 17 - СЭМ внутренней поверхности ориентированных лент СВМПЭ, содержащих 1,0 масс. % ПЭ-воска (второй термоориентационный режим) (а,б); (в, г) модифицированные СЭМ-изображения программой image J. Средний размер пор составляет 2,5 мкм

Кавитация в аморфной фазе возникает при достижении определенных величин напряжений, превышающих прочность аморфной фазы. Снижение напряжений на кристаллической фазе, при которых начинаются процессы переориентации, способствует снижению поперечных напряжений на аморфной фазе [58, 59]. Так как ПЭ-воск выступает в качестве межмолекулярной смазки, то он снижает необходимые напряжения в СВМПЭ для запуска процессов термоориентационного упрочнения. Снижение напряжений при ориентации есть главный результат влияния ПЭ-воска на снижение процессов кавитации.

Таблица 3.2. Результаты ДСК для ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск в зависимости от содержания ПЭ-воска

Материал	Термо-ориентационный режим	Содержание ПЭ-воска, %	$T_m^{\text{начала}}$, °C	T_m , °C	$T_m^{\text{конец}}$, °C	кристалличность, %
СВМПЭ	Первый термо-ориентационный режим	0	139.5	142.1	144.3	77 ± 2
		0.1	136.5	141.3	145.4	82 ± 3
	Первый термо-ориентационный режим	0.2	136.7	141.6	145.3	82 ± 2
		0.5	139.0	142.4	145.6	85 ± 2
		1.0	138.9	142.4	145.7	87 ± 3
		2.0	139.1	143.6	145.6	86 ± 3
		10.0	138.1	141.7	145.1	85 ± 2
СВМПЭ/ПЭ-воск		20.0	136.0	140.5	144.4	75 ± 3
		0.1	138.5	142.5	145.1	89 ± 2
	Второй термо-ориентационный режим	0.2	140.0	143.5	145.2	98 ± 2
		0.5	139.0	142.5	146.6	95 ± 2
		1.0	139.3	142.5	144.4	96 ± 2
		1.5	140.2	143.4	145.0	91 ± 2
	Третьей термо-ориентационный режим	0.5	139.7	144.2	145.6	90 ± 2
		1.0	139.0	143.3	145.8	95 ± 3
		1.5	139.8	143.5	145.2	97 ± 2
		2.0	139.4	143.9	145.1	84 ± 3

Основная роль ПЭ-воска заключается в увеличении степени кристалличности, снижении процессов кавитации и фибриллизации в процессе термоориентационного упрочнения, что существенно увеличивает механические свойства ориентированных лент СВМПЭ. Снижение процессов кавитация играет критическую роль в достижении высоких механических свойств. Так из таблицы 3.1 видно, что для ориентированных лент СВМПЭ/1%ПЭ-воск со степенью вытяжки 23 и 33 площадь кавитации увеличивается не значительно (с $10 \pm 1\%$ до $13 \pm 2\%$), однако сопровождается значительным снижением предела прочности с 1320 МПа до 1080 МПа и снижением работы разрушения с $106,6 \text{ МДж/м}^3$ до $58,23 \text{ МДж/м}^3$.

Глава 4. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

4.1. Надмолекулярная структура ксерогелей и высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП.

Ориентированные ленты, наполненные ГНП/ПАНИ, были получены на основе СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль и СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. Получение ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, наполненных ГНП/ПАНИ, осуществлялось в соответствии с разработанными оптимальными режимами получения ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск (концентрация ПЭ-воска 1,0 масс. %, первый термоориентационный режим).

Методом ДСК было установлено, что степень кристалличности ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль увеличивается до 17 % при добавлении 2 масс.% ГНП/ПАНИ (рисунок 4.1). ГНП/ПАНИ может выступать в роли гетерогенных центров зародышеобразования [169, 170]. При этом формируется однородная надмолекулярная ламеллярная структура с высокой способностью к волокнообразованию (рисунок 4.2 (б)). Полученная надмолекулярная структура СВМПЭ способствует достижению высокой степени ориентации материала и формированию фибриллярной структуры. Кроме того, было установлено, что исходный ГНП не оказывает заметного влияния на степень кристалличности ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль, рисунок 4.1. Это связано с агрегацией ГНП в матрице СВМПЭ из-за Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между отдельными листами ГНП (рисунок 4.2 (а)) [138, 138, 171].

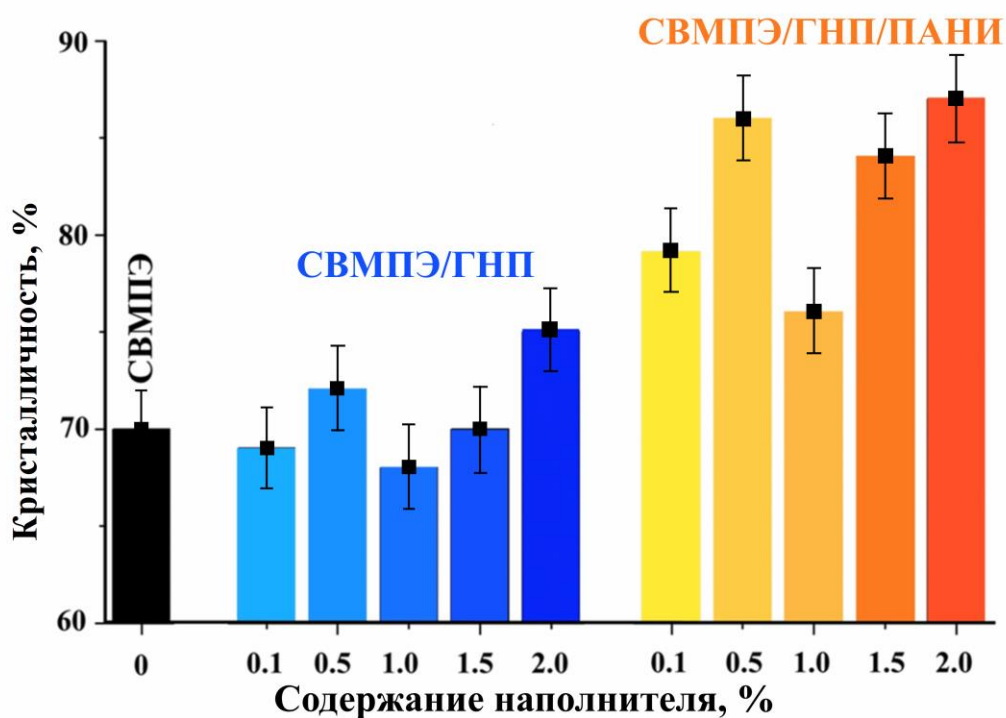


Рисунок 4.1 - кристалличность ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль в зависимости от концентрации ГНП и ГНП/ПАНИ

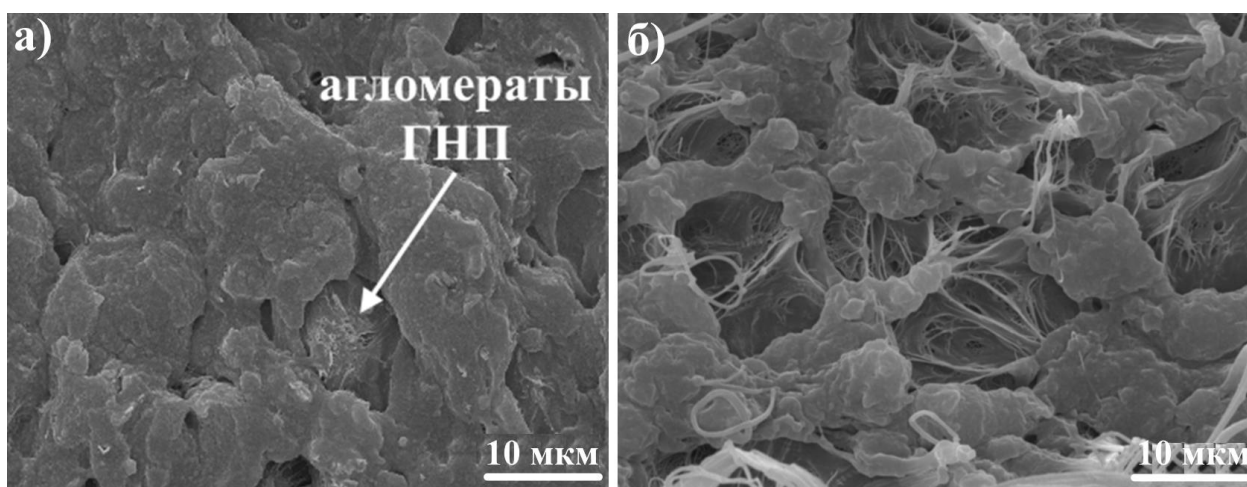


Рисунок 4.2 - СЭМ изображения, демонстрирующие (а) надмолекулярную структуру ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль/ГНП и (б) надмолекулярную структуру ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль/ГНП/ПАНИ

Для СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль добавление ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ приводит к росту степени кристалличности ксерогелей, который вызван влиянием ПЭ-воска. С ростом концентрации ГНП/ПАНИ происходит снижение степени кристалличности ксерогелей СВМПЭ до

значений для исходного ксерогеля СВМПЭ без ПЭ-воска, рисунок 4.3. При увеличении содержания ГНП/ПАНИ, температура плавления ксерогелей СВМПЭ снижается, рисунок 4.3. Снижение температуры плавления может быть вызвано формированием большого количества гетерогенных центров зародышобразования на поверхности ГНП/ПАНИ, которые препятствуют образованию больших кристаллов [130, 170].

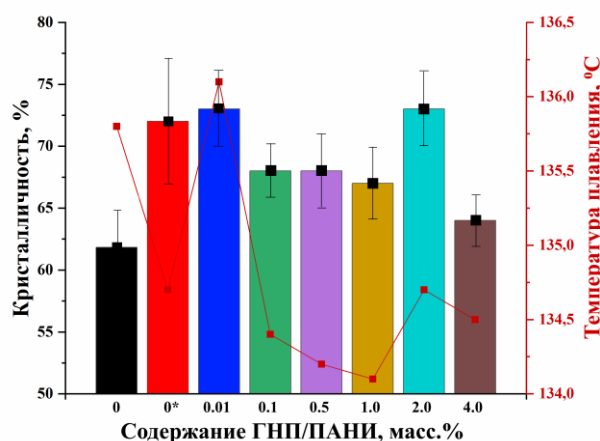


Рисунок 4.3 - ДСК результаты для ксерогелей СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ в зависимости от содержания наполнителя. (0*) - СВМПЭ/1,0 масс. % ПЭ-воск

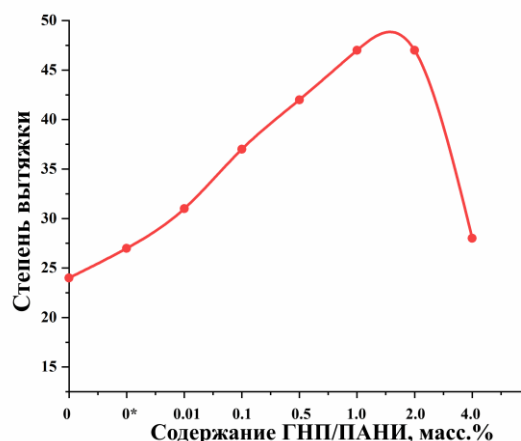


Рисунок 4.4 - Влияние ГНП/ПАНИ на степень термоориентационной вытяжки лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. (0*) - СВМПЭ/1,0 масс. % ПЭ-воск. Первый термоориентационный режим

Для СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль было обнаружено, что добавление исходного ГНП не влияет на степень вытяжки лент, а добавление ГНП/ПАНИ в матрицу полимера позволило практически в два раза увеличить максимальную степень вытяжки (таблица 4.1). Также было обнаружено для СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, что увеличение концентрации ГНП/ПАНИ до 2,0 масс. % приводит к практически двухкратному увеличению максимальной степени вытяжки лент СВМПЭ, рисунок 4.4. В процессе твердофазного смешения ГНП/ПАНИ распределяются по поверхности частиц СВМПЭ. В дальнейшем в процессе ориентационного упрочнения каждая частица СВМПЭ может дать отдельную

микрофибриллу. За счет присутствия ГПН/ПАНИ на поверхности частиц СВМПЭ между фибриллами в процессе термоориентационного ориентирования может происходить межфибрилярное скольжение, которое увеличивает конечную степень вытяжки лент, однако не сопровождается увеличением прочностных свойств.

4.2. Механические свойства высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП. Влияние ГНП на эффект кавитации в СВМПЭ.

Для СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль было обнаружено, что добавление ГНП/ПАНИ положительно сказывается на механических свойствах ориентированных лент. Предел прочности на растяжение ориентированных лент СВМПЭ/ГНП/ПАНИ увеличился на 45% до 1330 МПа по сравнению с не наполненными лентами СВМПЭ (920 МПа) при введении 2 масс.% ГНП/ПАНИ. Модуль упругости увеличился на 32 % до 41 ГПа по сравнению с чистыми лентами СВМПЭ (31 ГПа) при добавлении 1 масс.% ГНП/ПАНИ (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Механические свойства ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль/ГНП/ПАНИ

Материал	Содержание наполнителя, %	Степень вытяжки	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	-	35	31 ± 5	920 ± 13	$7,0 \pm 1$
СВМПЭ/ГНП	0,1	34	26 ± 2	803 ± 45	$4,8 \pm 0,4$
	0,5	33	28 ± 3	833 ± 42	$6,7 \pm 0,5$
	1,0	35	28 ± 2	843 ± 40	$9,0 \pm 2,0$
СВМПЭ/ГНП/ПАНИ	0,1	62	38 ± 5	1190 ± 79	$6,6 \pm 1,1$
	0,5	61	35 ± 4	1220 ± 130	$5,7 \pm 0,5$
	1,0	64	41 ± 4	1110 ± 120	$4,9 \pm 0,8$
	1,5	64	32 ± 3	1050 ± 35	$5,8 \pm 0,7$
	2,0	57	32 ± 5	1330 ± 77	$6,8 \pm 0,7$

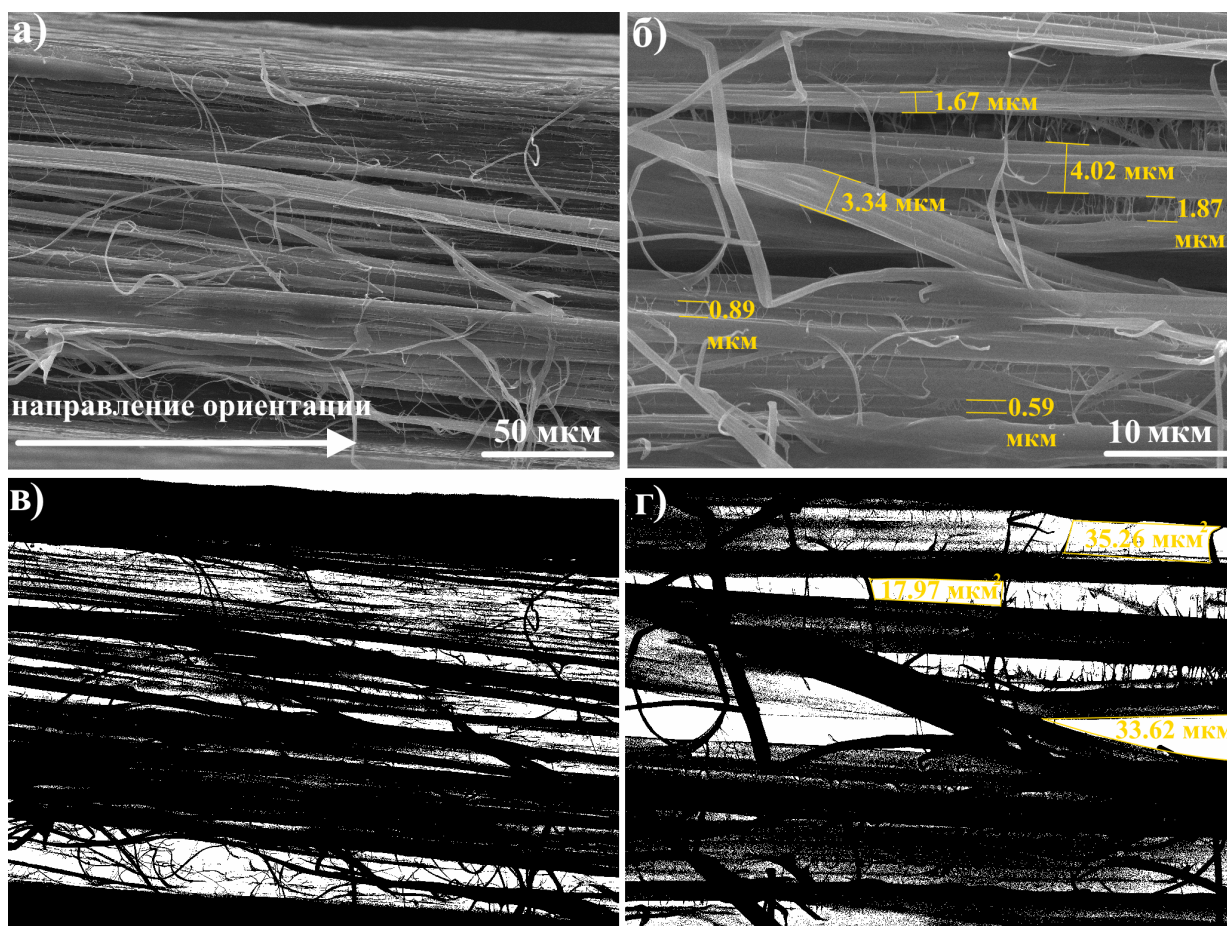
В таблице 4.2 приведены результаты механических испытаний на растяжение ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль, наполненных ГНП/ПАНИ. Из представленных результатов видно, что

с увеличением концентрации ГНП/ПАНИ происходит снижение механических свойств ориентированных лент СВМПЭ.

Таблица 4.2. Результаты механических испытаний на растяжение ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ

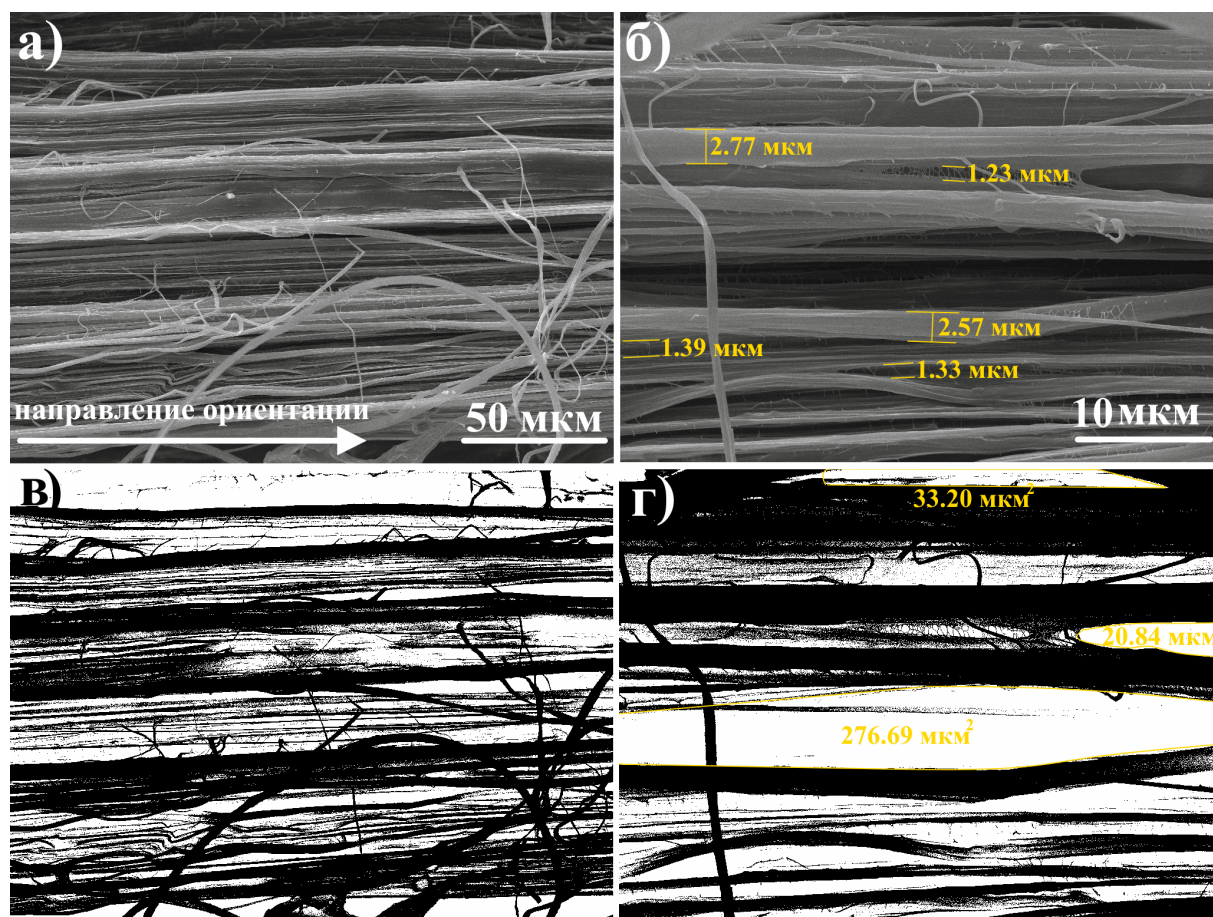
Содержание ГНП/ПАНИ, %	Степень вытяжки	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Работа _{раз.} , МДж/м ³
0,01	31	31,4±2,8	<u>1080±70</u>	5,6±0,8	39,3±7,3
0,1	32	25,1±0,6	623±43	5,4±0,9	39,4±2,6
0,5	45	31,7±2,3	826±33	6,2±1,0	37,3±4,1
1,0	46	32,4±1,1	716 ± 15	8,9±0,4	40,2±0,5
2,0	47	<u>35,8±3,3</u>	836±88	6,6±0,9	<u>40,3±11,6</u>
4,0	28	33,8±3,2	688±21	3,5±0,6	27,9±6,1

Снижение механических свойств ориентированных лент СВМПЭ при добавлении ГНП/ПАНИ связано с интенсификацией процессов кавитации. Было обнаружено, что добавление ГНП/ПАНИ приводит к увеличению общей площади кавитации при увеличении содержания ГНП/ПАНИ по сравнению с лентами СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль/1,0 масс.% ПЭ-воск, в результате увеличения максимальной полученной степени вытяжки. Увеличение общей площади кавитации на 120÷320 % при увеличении содержания ГНП/ПАНИ демонстрируют рисунки 4.5 и 4.6. Более того, добавление ГНП/ПАНИ приводит и к значительному увеличению размеров пор на 300÷400 % по сравнению с ненаполненными ориентированным лентами СВМПЭ.



Площадь кавитации = 22 ± 2 %

Рисунок 4.5 - СЭМ фибриллярной структуры для лент СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ при содержании ГНП/ПАНИ 0,01 масс. % (а,б); (в, г) модифицированные СЭМ-изображения программой image J. Средний размер пор составляет 3,4 мкм



Площадь кавитации = 42 ± 1 %

Рисунок 4.6 - СЭМ-изображения фибриллярной структуры для лент СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ при содержании ГНП/ПАНИ 2,0 масс. % (а,б); (в, г) модифицированные СЭМ-изображения программой image J. Средний размер пор составляет 3,7 мкм

Интенсификация процессов кавитации при добавлении ГНП/ПАНИ в СВМПЭ связана с ухудшением диффузии макромолекул между частицами СВМПЭ в процессе получения ксерогелей. В наполненных ориентированных лентах СВМПЭ связь между микрофибриллами будет хуже, по сравнению с не наполненными ориентированными лентами СВМПЭ. При приложении растягивающих напряжений микрофибриллы в поперечном направлении легче отделяются друг от друга, что приводит к интенсификации процессов кавитации.

Скольжение внутри материала на границах ГНП/ПАНИ подтверждают исследования выхода на плато модуля упругости ксерогелей СВМПЭ в области температуры плавления, рисунок 4.7. Для ксерогель СВМПЭ при температуре 150 °С наблюдается выход на плато модуля упругости, который связан с высокой плотностью физических зацеплений между макромолекулами СВМПЭ, которые после плавления кристаллической фазы сохраняют в материале упругие свойства [172, 173]. Для ксерогель СВМПЭ/1,0% ПЭ-воск/2,0% ГНП/ПАНИ при температуре 150 °С модуль упругости падает в ноль. Причиной этого может являться интенсивное внутренне скольжение в материале по поверхностям насыщенным ГНП/ПАНИ и содержащим низкую плотность поперечных (связывающих) макромолекул.

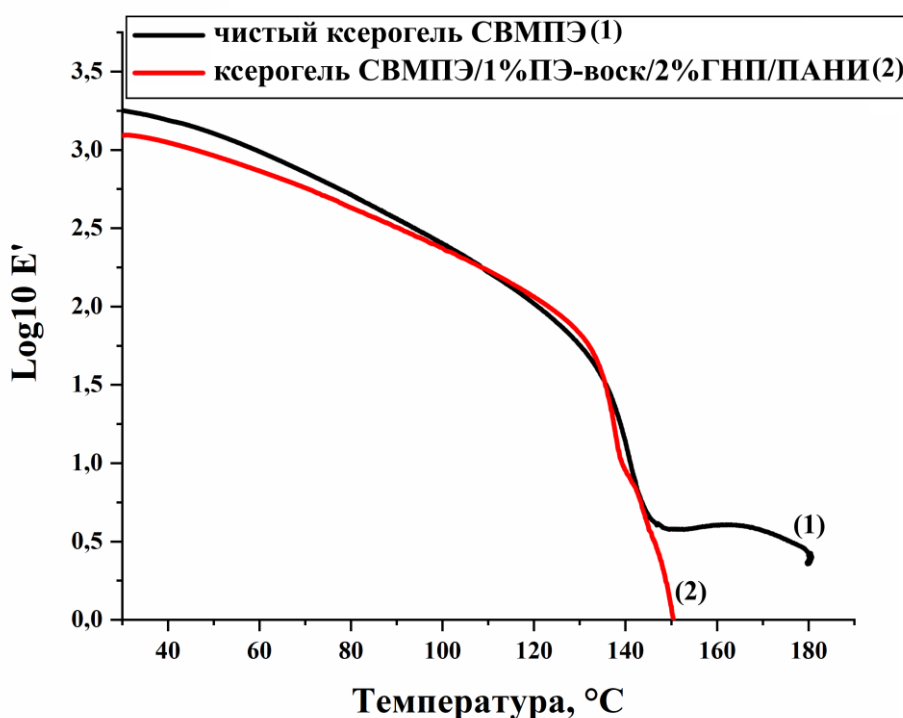


Рисунок 4.7 - кривые выхода на плато модуля упругости для ксерогель СВМПЭ и ксерогель СВМПЭ/1,0% ПЭ-воск/2,0% ГНП/ПАНИ, измеренные в режиме динамического нагружения

4.3. Трибологические свойства высокоориентированных лент на основе СВМПЭ и ГНП.

Поведение коэффициента трения определяется адгезионной и деформационной составляющими. Адгезионная составляющая связана с межмолекулярными взаимодействиями на поверхностях трения, которые могут иметь различную природу. Межмолекулярные взаимодействия существуют не только в местах непосредственного контакта трущихся поверхностей, но и на некотором удалении, где нет непосредственного соприкосновения. Деформационная составляющая возникает в результате объемной деформации поверхностей трения, что приводит к проникновению поверхности более жесткого материала в более мягкий, увеличению площади контактного трения и увеличению шероховатости поверхностей трения. Внедрившийся элемент, перемещаясь в тангенциальном направлении, либо деформирует поверхность более мягкого материала, либо срезает её.

Роль этих двух типов компонентов коэффициента трения зависит от условий, при которых осуществляется трение. Например, увеличение нагрузки приводит к увеличению пластической деформации, что, в свою очередь, приводит к увеличению деформационной составляющей. С другой стороны, увеличение нагрузки приводит к уменьшению адгезионной составляющей при сохранении шероховатости поверхности, в результате увеличения касательных напряжений, которые разрушают молекулярные связи. Таким образом, учитывая роль каждого компонента в конкретном узле трения, можно минимизировать значения коэффициента трения

На рисунках 4.8 и 4.9 и таблице 4.3 представлены результаты трибологических испытаний, демонстрирующие влияние ориентационной вытяжки, содержания ПЭ-воска и ГПН/ПАНИ на коэффициент трения и износостойкость. Изменение коэффициента трения для всех испытанных материалов происходило в два этапа:

1 этап. Увеличение коэффициента трения в начале испытания по мере адаптирования поверхности к износу;

2 этап. Выход коэффициента трения на плато за счет образования трибослоя, способствующего снижению трения, что в его очередь уменьшает абразивный износ и деформационную составляющую коэффициента трения. Аналогичное поведение коэффициента трения было отмечено в работах [174, 175].

Для изотропного СВМПЭ при приложении высокой нагрузки (30 Н) коэффициент трения имел тенденцию к плавному увеличению и стабилизировался при значениях 0,269.

Появление ориентации макромолекул СВМПЭ приводит к значительному снижению коэффициента трения с 0,269 для изотропного СВМПЭ до 0,179 для ориентированного СВМПЭ. Снижение коэффициента трения связано с увеличением механических свойств СВМПЭ, в результате термоориентационного упрочнения, что увеличивает жесткость материала и снижает деформационную составляющую коэффициента трения (снижает проникновение контртела в поверхность испытуемого материала). Аналогичный эффект был отмечен в работах [123-126].

Добавление ПЭ-воска способствует дополнительному снижению в начальный момент коэффициента трения, за счет его действия в качестве смазки и увеличения механических свойств лент СВМПЭ/ПЭ-воск. Увеличение времени испытаний для ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск приводит к увеличению коэффициента трения до 0,171 (до значений для ориентированных лент СВМПЭ, рисунок 4.8 (а)), за счет изменения шероховатости поверхности.

Добавление антифрикционных частиц ГНП/ПАНИ к СВМПЭ способствует дополнительному снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости, рисунок 4.8, за счет смазывающего эффекта углеродных материалов. ГНП/ПАНИ снижают коэффициент трения с 0,179

до 0,122 при содержании ГНП/ПАНИ 2,0 масс.%. Аналогичный эффект добавления углеродных наполнителей был отмечен в работах [127-129].

Из рисунков 4.8 (б) и 4.9 следует, что появление ориентации макромолекул СВМПЭ приводит к незначительному снижению износа для лент. При добавлении ПЭ-воска износ уменьшается с 45.63 мкм/м.м² для чистых ориентированных лент СВМПЭ до 21.83 мкм/м.м² для лент СВМПЭ/ПЭ-воск, за счет улучшения механических свойств и увеличения жесткости материала в результате процесса термоориентационного вытягивания. Поскольку ГНП обладают высоким сопротивлением к абразивному износу увеличение содержания ГНП/ПАНИ приводит к дополнительному снижению значений износа. Минимальное значение износа 1,92 мкм/м.м² было получено для ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ при содержанием ГНП/ПАНИ 2,0 масс.%. Из таблицы 4.3 следует, что содержание ГНП/ПАНИ более 2 масс.% не оказывает положительного влияния на значения коэффициента трения и износостойкости, вследствие снижения максимальной степени вытяжки лент. Аналогичный эффект добавления углеродных наполнителей в качестве материала с высоким сопротивлением к износу был отмечен в работах [128, 176, 177].

На рисунках 4.10 и 4.11 представлена СЭМ поверхностей трения изотропных и ориентированных образцов на основе СВМПЭ до и после трибологических испытаний. Из рисунков видно, что движение контртела в одном направлении в процессе трибологических испытаний приводит к появлению ориентированной структуры на поверхности изотропного СВМПЭ. Аналогичный эффект ориентирования поверхности был отмечен в работе [122]. С другой стороны, на поверхности ориентированных лент СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-воск обнаружены следы сильного абразивного износа и волны, ориентированные перпендикулярно направлению трения. При длительной эксплуатации ориентированных лент СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-

воск развиваются усталостные механизмы изнашивания. Микроструктурные изменения, вызванные с фрикционной нагрузкой, являются предвестником образования усталостных микротрещин на поверхности трения, рисунки 4.10 и 4, 11. Этот процесс характеризуется образованием трещин на поверхности полимера, которые вызывают расслоение и образование крупных частиц износа [122, 178].

Из рисунков 4.10 4.11 следует, что присутствие ГНП/ПАНИ привело к уменьшению износа усталостного типа и к значительному уменьшению трещин. Положительный эффект от ГНП/ПАНИ может быть вызван равномерным распределением ГНП/ПАНИ в матрице СВМПЭ и образованием трибослоя со смазывающим эффектом на поверхности ориентированных лент СВМПЭ. Как видно из рисунков 4.10 и 4.11 минимальное повреждение поверхности трения происходит для лент СВМПЭ/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ при содержании ГНП/ПАНИ 2,0 масс. %.

Таблица 4.3. Трибологические свойства материалов на основе СВМПЭ

Материал	Содержание ГНП/ПАНИ, масс. %	Степень вытяжки	Коэффициент трения	Износ, мм	Линейная интенсивность износа, мкм/м.м ²
Изотропный СВМПЭ	0	0	0,269±0,015	0,0530±0,0031	53.94±0.27
Ориентированные ленты СВМПЭ	0	19	0,179±0,013	0,0226±0,0022	45.63±0.68
Ориентированные ленты СВМПЭ/1%ПЭ- воск	0	23	0,171±0,005	0,0126±0,0034	21.83± 0.42
	0,01	31	0,150±0,002	0,0125±0,0048	27,20±0,76
Ориентированные	0,1	32	0,167± 0,008	0,0174± 0,0004	31,32±0,39
ленты	0,5	45	0,144± 0,009	0,0090± 0,0005	14,49±0,45
СВМПЭ/1%ПЭ-	1,0	46	0,168± 0,004	0,0123± 0,0007	11,35±0,35
воск/ГНП/ПАНИ	2,0	47	0,122± 0,002	0,0022± 0,0004	1,92±0,08
	4,0	28	0,187±0,013	0,0056±0,0002	16,59±0,05

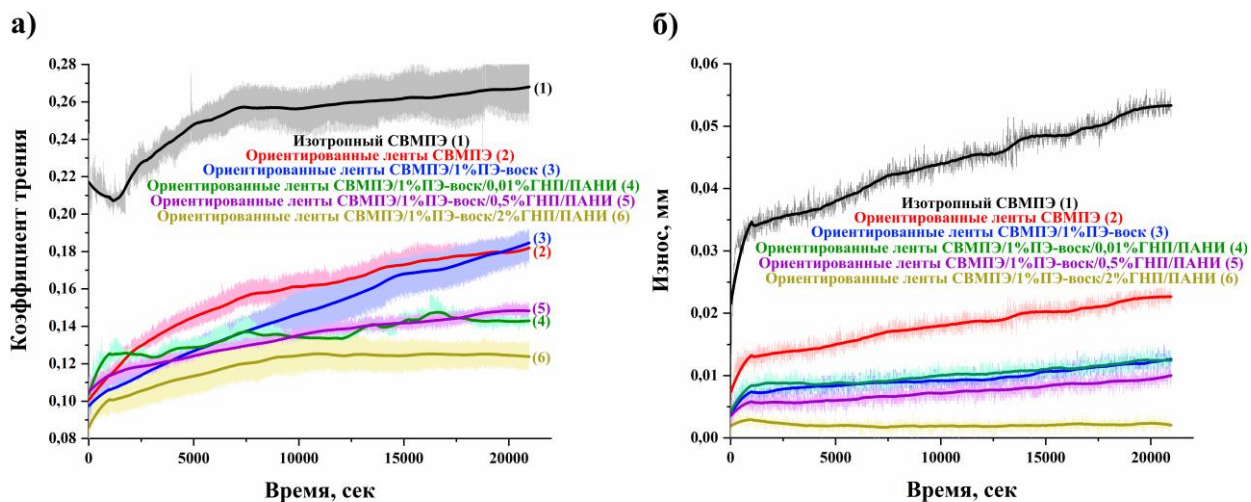


Рисунок 4.8 – результаты трибологических испытаний (а) коэффициента трения и (б) износа для ориентированных лент СВМПЭ

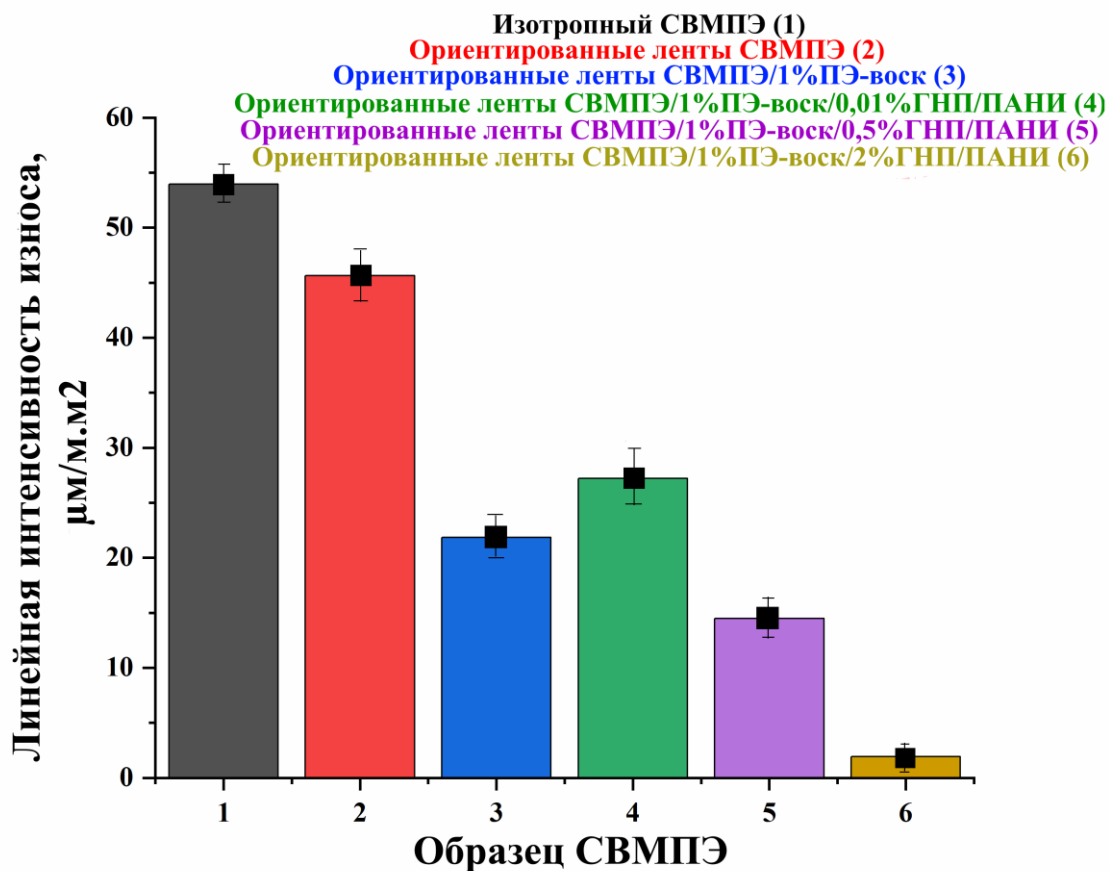


Рисунок 4.9 – линейная интенсивность износа для образцов на основе СВМПЭ

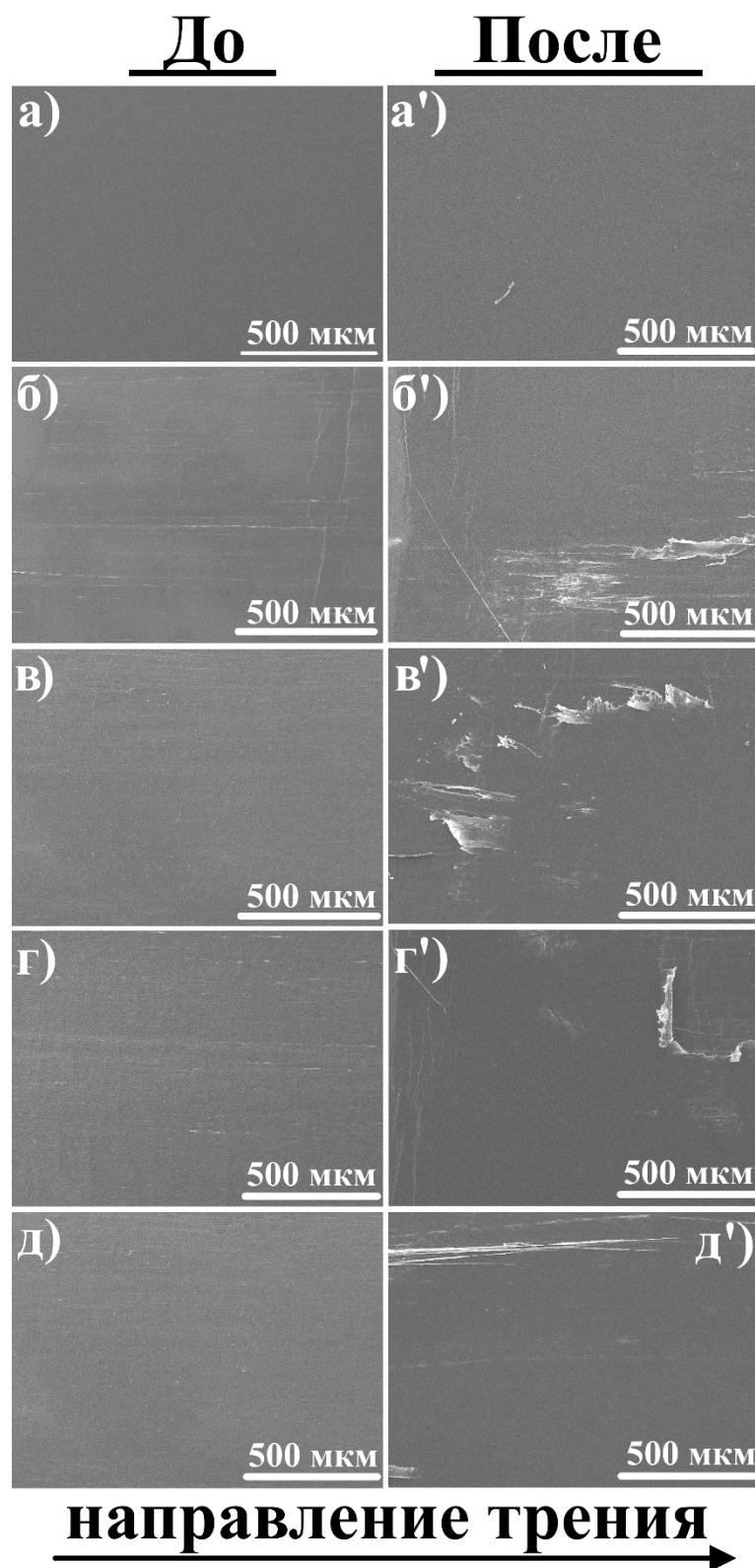


Рисунок 4.10 - СЭМ-изображения поверхности трения образцов на основе СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль до и после проведения трибологических испытаний. а,а' – изотропный СВМПЭ, $\lambda=0$; б,б' – ориентированный СВМПЭ, $\lambda=19$; в,в' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск, $\lambda=23$; г,г' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск/0,5%ГНП/ПАНИ, $\lambda=45$; д,д' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск/2%ГНП/ПАНИ, $\lambda=47$

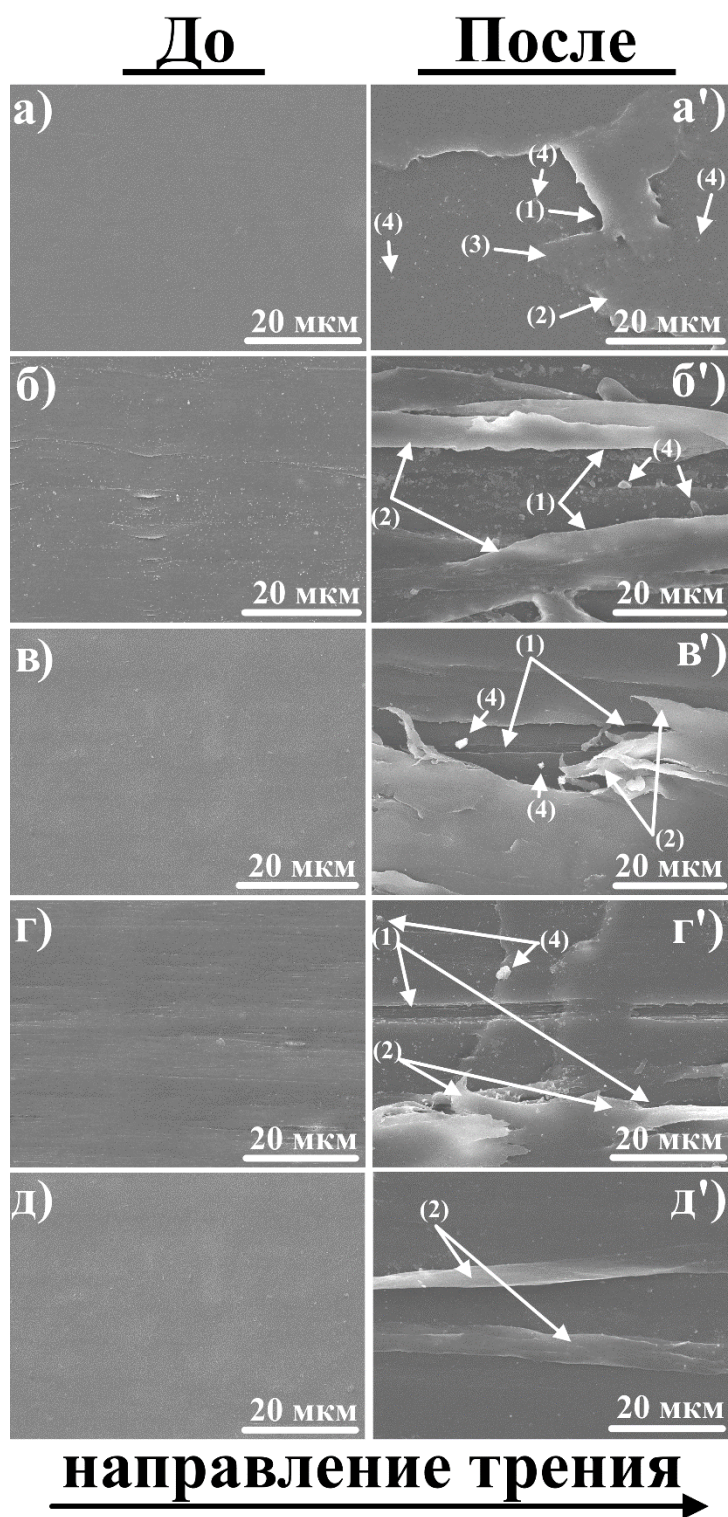


Рисунок 4.11 - СЭМ-изображения поверхности трения образцов СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль до и после проведения трибологических испытаний. а,а' – изотропный СВМПЭ, $\lambda=0$; б,б' – ориентированный СВМПЭ, $\lambda=19$; в,в' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск, $\lambda=23$; г,г' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск/0,5%ГНП/ПАНИ, $\lambda=45$; д,д' – ориентированный СВМПЭ/1%ПЭ-воск/2%ГНП/ПАНИ, $\lambda=47$. 1- абразивный износ, 2- расслоение “delamination” (волны), 3- вытянутые полимерные частицы, 4- частицы износа

По результатам трибологических испытаний можно выделить влияние каждого компонента в ориентированных лентах СВМПЭ:

- ПЭ-воск выступает в качестве низкомолекулярной смазки;
- термоориентационная вытяжка приводит к росту механических свойств, что увеличивает жесткость материала и снижает деформационную составляющую коэффициента трения (снижает проникновение контртела в поверхность испытуемого материала);
- ориентация макромолекул СВМПЭ по направлению трения; В процессе трения в поверхностных слоях полимерной матрицы, участвующих в трении, наблюдается интенсивное движение макромолекул, направленное на переориентацию полимерных цепочек по направлению трения. Снижение сдвиговых деформаций за счет отсутствия необходимости переориентации макромолекул СВМПЭ приводит к снижению коэффициента трения;
- фибриллярная структура ориентированных лент способствует повышению сопротивления усталостной прочности при трении;
- ГНП обладают высоким сопротивлением к абразивному износу. Встраивание ГНП/ПАНИ в полимерную матрицу способствует снижению износа всего композита.

Глава 5. ТЕКСТУРИРОВАННАЯ ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА В СВМПЭ, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

5.1. Описание пористой структуры “шиш-кебаб” в СВМПЭ типа.

В этой главе представлены результаты кристаллизации СВМПЭ на поверхности ориентированных макромолекул СВМПЭ в условиях сверхкритического CO₂. Известно, что в результате высокого капиллярного давления сушка высокопористых материалов может привести к коллапсу пористой структуры.

При равновесии сил систем капиллярное давление (Δp) имеет пропорциональное отношение к межфазному напряжению (γ_{LV}) и углу смачивания (θ) (уравнение Юнга-Лапласа) [179]:

$$\Delta p = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5.1)$$

где: кривизна интерфейса имеет два главных радиуса r_1 и r_2 .

Граница раздела жидкости, определяемая относительно твердой поверхности, характеризует смачиваемость (угол смачивания) и фиксирует равновесие сил между межфазными напряжениями, возникающими между жидкостями V и L и твердым телом S (уравнение Юнга) [179]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{VS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (5.2)$$

В достаточно узкой трубке круглого сечения (радиус r) граница раздела двух жидкостей образует мениск, который представляет собой часть поверхности сферы с радиусом R . Скачок давления на этой поверхности связан с радиусом (R) и поверхностным напряжением γ :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (5.3)$$

В сферической форме с граничным условием краевого угла смачивания, а также с заданным граничным условием высоты, жидкость представляет собой часть сферы и будет существовать только для разности давлений (Δp). Радиус сферы будет зависеть только от угла смачивания (θ), который, в свою очередь, зависит от точных свойств жидкостей и материала контейнера, с которым эти жидкости контактируют / взаимодействуют:

$$R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (5.4)$$

Из уравнения Юнга – Лапласа капиллярное давление будет описываться уравнением (5,5), рисунок 5.1:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (5.5)$$

В идеальном случае этап сушки должен приводить к образованию пористых материалов, заполненных воздухом. Однако капиллярные силы во время сушки могут привести к уменьшению пористости и потере желаемых механических свойств. Кроме того, в случае небольших пор капиллярное давление может быть очень высоким, что приведет к разрушению пористой структуры [180]. Один из способов избежать этого эффекта - использовать сверхкритическую сушку [181, 182]. Этот подход требует последовательной промывки образцов растворителем и жидким диоксидом углерода, который затем удаляется в сверхкритическом цикле при высоком давлении. Этот метод позволяет изготавливать материалы с открытой пористостью и однородным распределением пор.

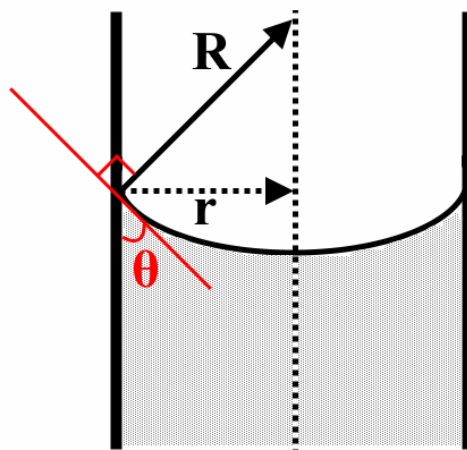


Рисунок 5.1 - жидкий сферический мениск в поре с углом смачивания менее 90°

Сверхкритическая сушка включает в себя нагрев «мокрых» гелей до температуры, превышающей критическую температуру растворителя в порах с превращением жидкого растворителя в так называемый сверхкритический флюид (СКФ). СКФ не создает поверхностного натяжения внутри пор (отсутствует капиллярное давление), что препятствует коллапсированию пор в процессе удаления сверхкритического флюида [183].

Использование сверхкритического CO_2 для удаления растворителя позволяет избежать эффекта коллапсирования пор и создает новые условия для кристаллизации макромолекул СВМПЭ. На рисунке 5.2 представлена СЭМ поверхности ориентированной пористой ленты СВМПЭ. Полученные поры имеют овальную форму, ориентированную перпендикулярно направлению ориентации ленты. Размер пор колеблется от 0,2 мкм до 4 мкм, средний размер пор равен 0,9 мкм, рисунок 5.3.

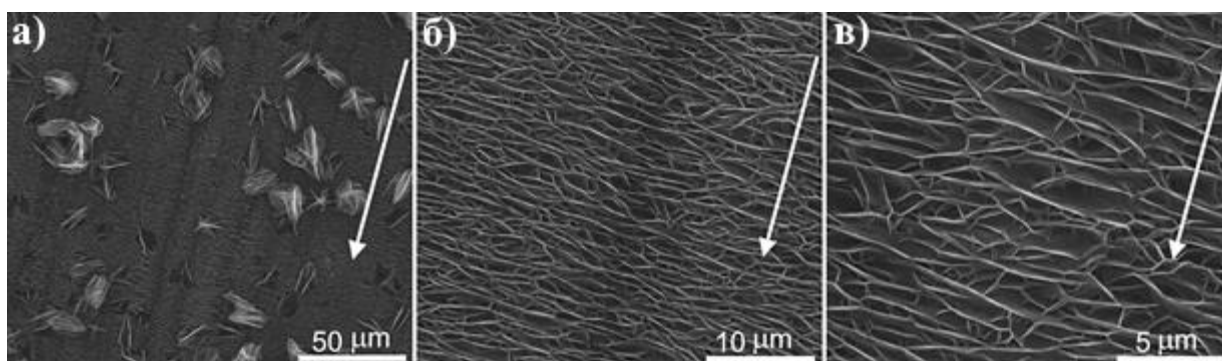


Рисунок 5.2 - СЭМ поверхности пористой ориентированной ленты СВМПЭ при различном увеличении. Стрелки указывают направление ориентации

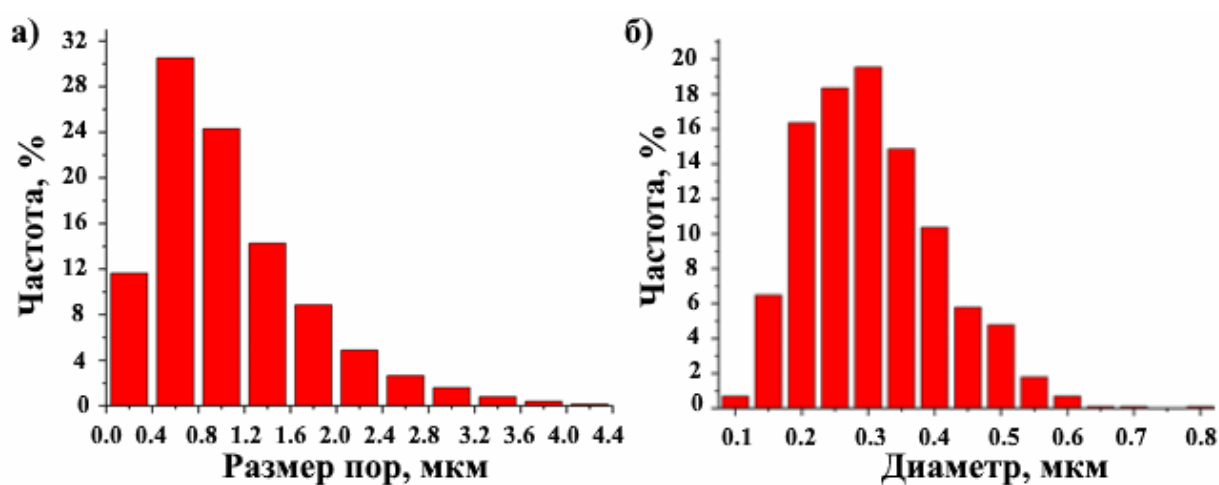


Рисунок 5.3 - а) Распределение пор по размеру и б) распределение ламеллярных дисков по размеру для ориентированных пористых лент СВМПЭ

На рисунке 5.4 представлена СЭМ внутренней поверхности пористой ориентированной ленты СВМПЭ, которая демонстрирует хорошо известную структуру типа “шиш-кебаб”. Структура шиш-кебаб состоит из центрального фибриллярного стержня, называемого “шиш”, и стопок ламелей в виде дисков, называемых “кебаб”, закристаллизованных на поверхности фибриллярного стержня и перпендикулярно ориентированных центральному фибриллярному стержню. Аналогичные структуры были отмечены в работах [31, 32, 184]. Особенностью полученной структуры шиш-кебаб является высокая степень кристалличности (95%) (таблица 5.1) и отсутствие видимой аморфной фазы между дисками ламелей. Отсутствие аморфной фазы между

дисками ламелей позволяет формировать уникальную пористую структуру, имеющую преимущественную ориентацию.

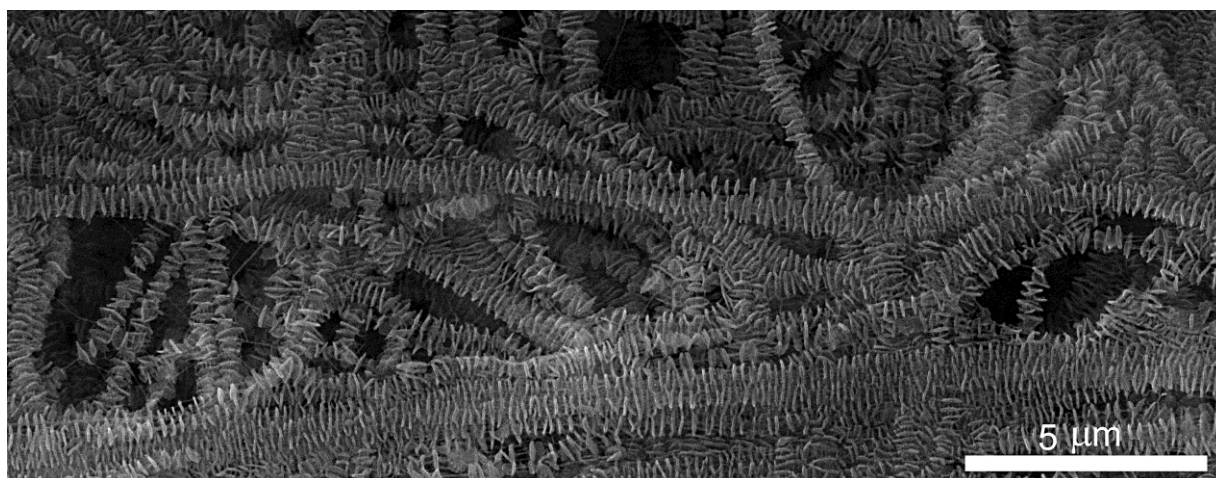


Рисунок 5.4 - структура типа “шиш-кебаба” в пористой ленте СВМПЭ. Поверхность была подготовлена путем продольного расслоения образца

Таблица 5.1. Результаты ДСК для пористой структуры в ориентированных лентах СВМПЭ

Материал	$T_m^{\text{начало}}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_m^{\text{конец}}, ^\circ\text{C}$	Кристалличность, %
Порошок СВМПЭ	118,2	128,3/141,0	140,3	78±2
Ориентированные ленты СВМПЭ	124,6	132,0	136,2	63±2
Пористые ориентированные ленты СВМПЭ	124,3	133,6/138,0	138,7	95±2

Подобные пористые структуры могут найти широкое применение в качестве теплоизолирующих материалов, фильтров и сепараторов в аккумуляторах (рисунок 5.5) [185-187]. Сепаратор представляет собой проницаемую мембрану, расположенную между анодом и катодом батареи, основная функция сепаратора состоит в том, чтобы удерживать два электрода друг от друга, чтобы предотвратить электрические короткие замыкания, а также обеспечить транспортировку носителей ионного заряда, которые необходимы для замыкания цепи во время прохождения тока в

электрохимической ячейке [188]. Сепараторы являются важными компонентами батарей с жидким электролитом. Поскольку сепаратор, который состоит из полимерной мембраны, образующей микропористый слой, должен быть химически и электрохимически устойчивым по отношению к материалам электролита и электродов и достаточно механически прочным, чтобы выдерживать высокое напряжение во время конструкции батареи. Сепараторы важны для аккумуляторов, потому что их структура и свойства значительно влияют на производительность аккумуляторов, включая энергию аккумуляторов и удельную мощность, срок службы и безопасность [189]. Сепаратор должен иметь достаточную плотность пор, чтобы удерживать жидкий электролит, который позволяет ионам перемещаться между электродами. Чрезмерная пористость препятствует закрытию пор, что очень важно для отключения сепаратором перегретой батареи [190]. Кроме того, размер пор должен быть меньше размера частиц компонентов электрода, включая активные материалы и проводящие добавки. В идеале поры должны быть равномерно распределены, но при этом иметь извилистую структуру. Это обеспечивает равномерное распределение тока по сепаратору [191]. Кроме того, сепаратор должен быть достаточно прочным, чтобы выдерживать напряжение при намотке во время сборки батареи. Кроме того, сепаратор не должен изменять размеры из-за растягивающего напряжения, иначе катод и анод могут соприкоснуться, закорачивая батарею [192].

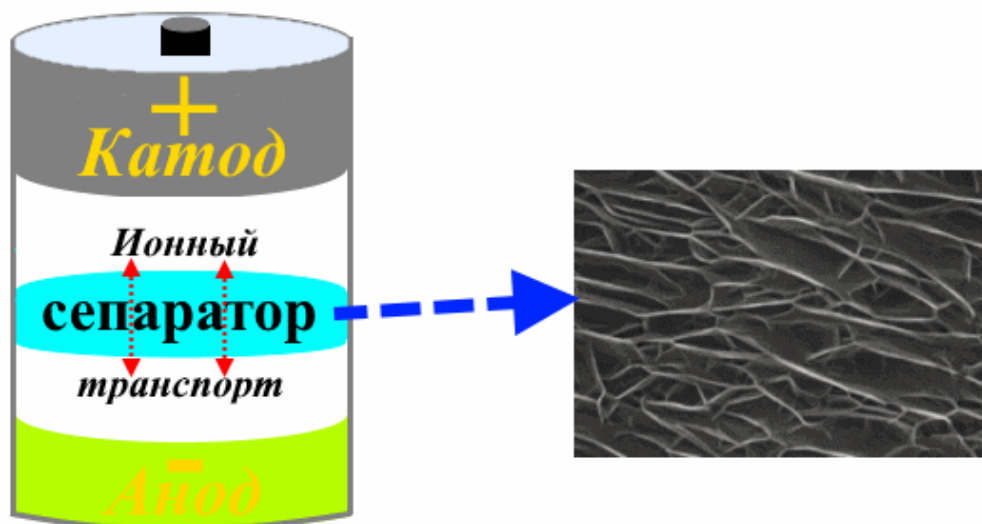


Рисунок 5.5 - потенциальное применение полученных пористых структур в качестве сепараторов в аккумуляторах

5.2. Физическая модель формирования пористой структуры типа “шиш-кебаб” в СВМПЭ при кристаллизации в среде сверхкритического диоксида углерода.

Формирование пористой структуры шиш-кебаб в ориентированных лентах СВМПЭ в процессе сверхкритической сушки происходит следующим образом, рисунок 5.6. Ориентированные ленты СВМПЭ имеют фибриллярную структуру различной степени совершенства. В процессе набухания ориентированной ленты в о-ксилоле при температуре 110 °С, растворитель проникает в аморфную фазу и создает напряжения на кристаллическую фазу под действием давления набухания. Под действием температуры и напряжений часть кристаллической фазы переходит в аморфную. В итоге формируется система, состоящая из аморфной области СВМПЭ, макромолекул, образующих раствор полимера в растворителе, и кристаллической фазы, представленной в виде протяженных однонаправленных фибрилл, состоящих из кристаллов на вытянутых цепях (КВЦ). При охлаждении кристаллы КВЦ выступают в качестве центров

кристаллизации для макромолекул растворенных в растворителе. Кристаллизация СВМПЭ в присутствии растворителя приводит к формированию микро-шишкебаб структуры. Дальнейшее замещение оксилола на жидкий CO_2 при давлении 150 атм, с последующим его переводом в газообразное состояние приводит к формированию уникальных условий кристаллизации, при которых оставшаяся часть макромолекул практически полностью кристаллизуются в виде ламеллярных дисков, тем самым формируя уникальную текстурированную пористость.

Регулируя условия получения подобной структуры типа “шиш-кебаб” с использованием метода сверхкритической сушки с использованием CO_2 есть возможность контролировать размеры формируемых ламеллярных дисков, что в свою очередь позволяет изменять размер формируемых пор.

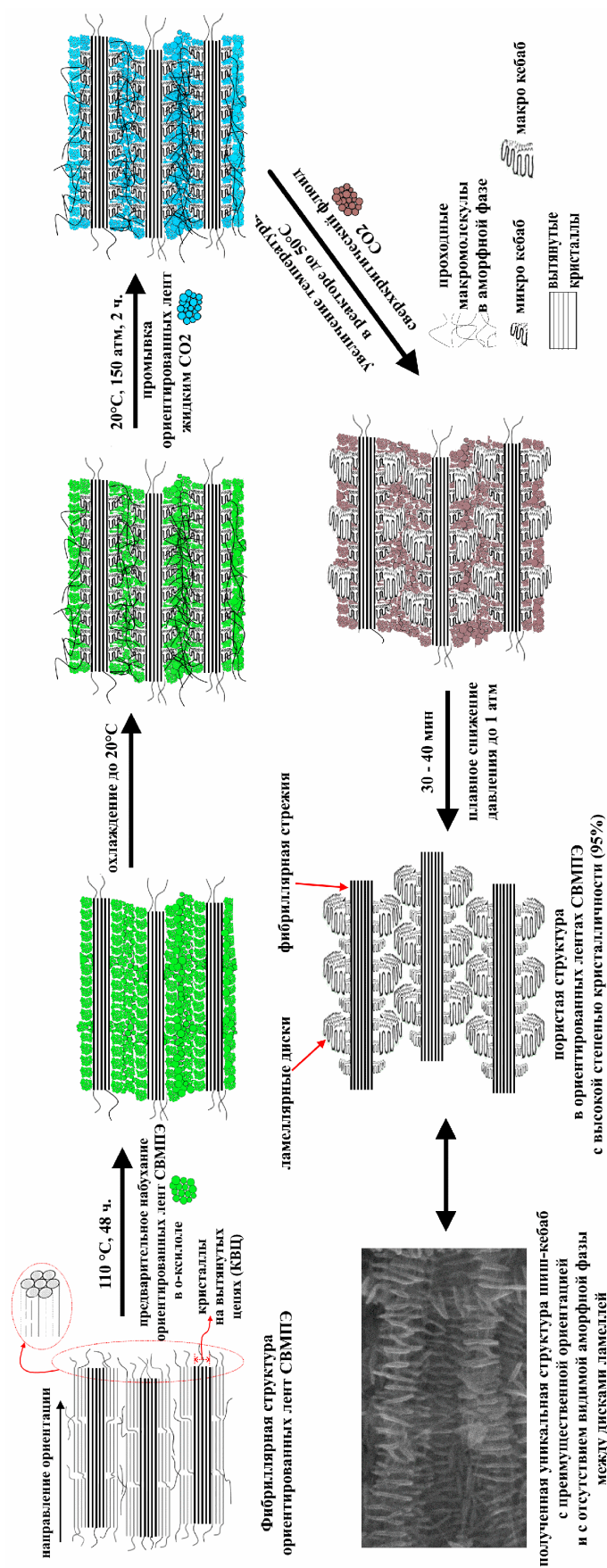


Рисунок 5.6 - физическая модель формирования текстурированной пористой структуры при кристаллизации макромолекул СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода

ВЫВОДЫ

1. Развита модельные представления об ориентационном упрочнении СВМПЭ, демонстрирующие, что преимущественное протекание механизма скольжения в кристаллической фазе определяет эффективность ориентационного упрочнения СВМПЭ. Межламеллярное скольжение кристаллической фазы приводит к возникновению отрицательных поперечных напряжений, в результате которых наблюдается разделение (дробление) ламелей и интенсификация эффекта кавитации в аморфной фазе. Внутраламеллярное скольжение в кристаллической фазе способствует росту кристаллической фазы в плоскости 002 и протекает без эффекта кавитации в аморфной фазе.

2. Модификация структуры СВМПЭ путем добавления ПЭ-воска приводит к формированию однородной ламеллярной кристаллической структуры с высокой предрасположенностью к термоориентационному упрочнению. ПЭ-воск выступает в качестве межмолекулярной смазки, что увеличивает подвижность макромолекул СВМПЭ. Добавление ПЭ-воска приводит к увеличению степени кристалличности ориентированных лент на $11 \div 20$ %.

3. ПЭ-воск снижает эффект кавитации в СВМПЭ за счет снижения напряжений в аморфной фазе в процессе термоориентационного упрочнения. Пористость ориентированных лент СВМПЭ была снижена на $66 \div 74$ % при добавлении 1,0 масс. % ПЭ-воска.

4. Модифицирование надмолекулярной структуры с использованием ПЭ-воска позволило увеличить предел прочности на растяжение и модуль упругости более чем на 80% для ориентированных лент СВМПЭ. Работа разрушения ориентированных лент была увеличена на $6 \div 9$ раз, по сравнению с не модифицированными лентами СВМПЭ.

5. Добавление графеновых нанопластин в полимерную матрицу СВМПЭ увеличивает эффект кавитации на 120÷320% в процессе термоориентационного упрочнения полимера. Интенсификация процессов кавитации приводит к значительному снижению предела прочности и разделению лент на отдельные фибриллы.

6. Лучшие образцы ориентированных лент СВМПЭ продемонстрировали снижение коэффициента трения более чем в два раза и увеличение износостойкости более чем на порядок. Это было достигнуто благодаря приобретению ориентированной структуры макромолекулами СВМПЭ, содержащими ПЭ-воск, а также присутствием в материала графеновых нанопластин, имеющих высокое сопротивление к абразивному износу.

7. Кристаллизация макромолекул СВМПЭ на поверхности протяженных кристаллов КВЦ в среде сверхкритического диоксида углерода приводит к формированию надмолекулярной структуры "шиш-кебаб", отличающейся отсутствием аморфной фазы между дисками ламелей. Такая надмолекулярная структура формирует текстурированную пористость овальной формы. Для описания процессов формирования текстурированной пористой структуры предложена физическая модель кристаллизации макромолекул СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода.

Список опубликованных работ по теме диссертации

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

1. Maksimkin, A. V.*; Kaloshkin, S. D.; Zadorozhnyy, M. V.; Senatov, F. S.; Salimon, A. I.; **Dayyoub, T.** Artificial muscles based on coiled UHMWPE fibers with shape memory effect // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2018. – Volume 12(12). – pp. 1072–1080. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.94 (WoS, Scopus, BAK).
2. **Dayyoub, T***; Maksimkin, A. V.; Kaloshkin, S. D; Kolesnikov, E.; Chukov, D.; Dyachkova, T. P.; Gutnik, I. The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline // *Polymers*. – 2019. – Volume 11. – pp. 23. Doi:10.3390/polym11010023. (WoS, Scopus, BAK)
3. Maksimkin, A. V.*; I.I. Larin; Chukov, D. I.; Zadorozhnyy, M. Yu.; **T. Dayyoub, T.**; Zadorozhnyya, V. Yu.; Spieckermann, F.; Soprunyuk, V. Coiled artificial muscles based on UHMWPE with large muscle stroke // *Materials Today Communications*. – 2019. – Volume 21. – pp. 100688. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100688>. (WoS, Scopus, BAK)
4. **Dayyoub, T***; Maksimkin, A. V.; Senatov, F. S.; Kaloshkin, S. D.; Zimina, A.; Kolesnikov, E. A. Treating UHMWPE surface for enhancing the adhesion properties by cellulose grafting // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. – 2020. – Volume 98. – pp. 102535. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102535>. (WoS, Scopus, BAK)
5. Dyachkova, T.*; Gutnik, I.; Nagdaev, V.; Maksimkin, A.; Burakova, E.; Evgeny Galunin, Memetov, N.; Khan, Y.; **Dayyoub, T.** Studying the surface of UHMWPE films modified with graphene nanoplatelets using a Raman mapping method // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon*

- Nanostructures. – 2020. – Volume 28(4). DOI: 10.1080/1536383X.2020.1724103. (WoS, Scopus, BAK)
6. Lermontov, S. A.*; Maksimkin, A. V.; Sipyagina, N. A.; Malkova, A. N.; Kolesnikov, E. A.; Zadorozhnyy, M. Yu.; Straumal, E. A.; **Dayyoub, T.** Ultra-high molecular weight polyethylene with hybrid porous structure // Polymer. – 2020. – Volume 202. – pp. 122744. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122744>. (WoS, Scopus, BAK)
 7. Maksimkin, A. V.*; Senatov, F. S.; Niaza, K.; Dayyoub, T; Kaloshkin, S. D. Ultra-High MolecularWeight Polyethylene/Titanium-Hybrid Implant for Bone-Defect Replacement // Materials. – 2020. – Volume 13. – pp. 3010. doi:10.3390/ma13133010. (WoS, Scopus, BAK)
 8. **Dayyoub, T.***; Olifirov, L. O.; Chukov, D. I.; Kaloshkin, S. D.; Kolesnikov, E.; Nematulloev, S. The Structural and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Mixed with the PE-Wax // Materials. – 2020. – Volume 13. – pp. 3422. Doi: 10.3390/ma13153422. (WoS, Scopus, BAK)
 9. **Dayyoub T.***; Maksimkin A., Senatov F., Kaloshkin S., Anisimova N., Kiselevskiy M. A New Approach Based on Glued Multi-Ultra High Molecular Weight Polyethylene Forms to Fabricate Bone Replacement Products // Polymers. – 2020. – Volume 12. – pp. 2545. <https://doi.org/10.3390/polym12112545>. (WoS, Scopus, BAK).

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

1. **T Dayyoub, T.***; Maksimkin, A. V.; S. D. Kaloshkin, I.I. Larin. The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline. 10th EEIGM International

Conference on Advanced Materials Research, 25-26 April 2019. NUST MISIS, Moscow, Russia;

2. **Дайюб, Т.***, Максимкин, А. В.; Калошкин, С. Д.; Колесников, Е. А.; Дьячкова, Т. П. Структура и механические свойства лент на основе СВМПЭ, армированных функционализированным нанографеном. 12-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 27 – 28 октября 2020 г., ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, г. Троицк, Россия;

3. **Дайюб, Т.***; Максимкин, А.В.; Калошкин, С.Д. Объемные высокопрочные ленты из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, не обладающего волокнообразующими свойствами. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», 12 – 23 апреля 2021 г., МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия (Диплом 1 степени за лучший доклад);

4. **Дайюб, Т.***, Максимкин, А. В.; Калошкин, С. Д.; Колесников, Е. А. Объемные высокопрочные ленты из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, не обладающего волокнообразующими свойствами. X-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия.

Список литературы

1. Kurtz, S. The UHMWPE Handbook. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement, 1st ed. / Kurtz, S. – The Netherlands: Amsterdam, Elsevier, 2004. – pp. 15–20. ISBN 9780080481463.
2. Nitta, K. On the Orientation-Induced Crystallization of Polymers // Polymers. – 2016. – Volume 8 (6). – pp. 229–242. <https://doi.org/10.3390/polym8060229>.
3. Kurtz, S. M. From Ethylene Gas to UHMWPE Component: The Process of Producing Orthopedic Implants / Kurtz, S. – Amsterdam: UHMWPE Biomaterials Handbook Copyright© Elsevier Inc., 2016, pp. 7–20. eBook ISBN: 9780323354356.
4. Dougherty, P. S. M.; Pudjoprawoto, R.; Higgs, C.F. An investigation of the wear mechanism leading to self-replenishing transfer films // Wear. – 2011. – Volume 272. – pp. 122–132. doi:10.1016/j.wear.2011.08.002.
5. Rhee, S.H.; Ludema, K.C. Mechanisms of formation of polymeric transfer films // Wear. – 1978. – Volume 46. – pp. 231–240. doi:10.1016/0043-1648(78)90124-2.
6. Schwartz, C.J.; Bahadur, S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles // Wear. – 2000. – Volume 237. – pp. 261–273. doi:10.1016/S0043-1648(99)00345-2.
7. Bahadur, S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology // Wear. – 2000. – Volume 245. – pp. 92–99, doi:10.1016/S0043-1648(00)00469-5.
8. Qu, J.; Blau, P.J.; Watkins, T.R.; Cavin, O.B.; Kulkarni, N.S. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces // Wear. – 2005. – Volume 258. – pp. 1348–1356, doi:10.1016/j.wear.2004.09.062.
9. Cho, M. Tribological Studies of Polyphenylene Sulfide Composites Filled with Micro/Nano Particles and Reinforced with Short Fibers or Carbon Nano-Tubes/Carbon Nano-Fibers: Ph.D. Thesis, Iowa State University / Minhaeng Cho.

- USA, 2004.
<https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2150&context=rtd>.
10. Zhang, T. G.; Satapathy, S. S.; Vargas-Gonzalez L. R.; Walsh, S. M. Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) // Composite Structures. – 2015. – Volume 133. – pp. 191-201.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.06.081>.
 11. Feord, J. Optimization of Bonded UHMW for Improved Performance and Reduced Costs of Boats and Marine Structures // Red cedar technology. – 2019.
<http://www.redcedartech.com/pdfs/OceaPoly%20White%20paper.pdf>
 12. Zhou, Y.; Li, G.; Fan, Q.; Wang, Ya.; Zheng, H.; Tan, L.; Xu, X. Study on Protection Mechanism of 30CrMnMo-UHMWPE Composite Armor // Materials (Basel). – 2017. – Volume 10(4). – pp. 405-4017.
<https://dx.doi.org/10.3390%2Fma10040405>.
 13. Qing, Z.; Yemao, H.; Ting, L. The study on the ballistic performance and failure mechanism of UHMWPE-Aramid1414 fiber hybrid composites // chn-protech. – 2017. – pp. 1-11.
<https://pdfs.semanticscholar.org/fc20/5f7d2f32b9f196bb8a45ffdc3b68efa610d0.pdf>.
 14. Chilukoti, G. R.; A. P. Periyasam, A. P. Ultra high molecular weight polyethylene for medical applications // D.K.T.E. Society's, Ichalkaranji/India. – 2012. – pp. 1-5. <https://www.researchgate.net/publication/298626009>,
 15. Bracco, P.; Bellare, A.; Bistolfi, A.; Affatato, S. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review // Materials. – 2017. – Volume 10. – pp. 791-813. doi:10.3390/ma10070791.
 16. GUR trademark for a group of ultrahigh- molecular-weight polyethylene products (PE-UHMW) produced by Celanise.
<https://tools.celanese.com/products/datasheet/SI/GUR%C2%AE%204120>

17. AISI Type 304 Stainless Steel, provided by MatWeb, LLC
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=mq304a>;
18. Stainless 316L. United Performance Metals (UPM).
<https://www.upmet.com/sites/default/files/datasheets/316-316l.pdf>
19. Dyneema, D.S.M. Dyneema High-Strength, High-Modulus Polyethylene Fiber; MSDS no. CIS YA100; Pelican Rope Works: Santa Ana, CA, USA, 1 January 2008. Available online: <https://www.air-work.swiss/unuSiteManager/Presentation/Public/upload/doc/dyneema.pdf>
20. DuPont™ Kevlar® 49 Aramid Fiber.
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=77b5205f0dcc43bb8cbe6fee7d36cbb5&ckck=1>
21. Tong, J.; Ma, Y.; Arnell, R. D.; Ren, L. Free abrasive wear behaviour of UHMWPE composites filled with wollastonite fibres // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2009. – Volume 37. – pp. 38–45. doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.023.
22. Typical properties of NYLON. Curbell Plastics acquired Nationwide Plastics in 2019. <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Materials/Nylon>.
23. Typical properties of ACETAL. Curbell Plastics acquired Nationwide Plastics in 2019. <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Materials/Acetal>.
24. Budinski, K. G. Resistance to particle abrasion of selected plastics // Wear. – 1997. – Volumes 203–204. – pp. 302–309. doi:10.1016/S0043-1648(96)07346-2.
25. Smith, P.; Lemstra, J. Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution // Colloid and Polymer Science. – 1980. – Volume 258(7). – pp. 891-894. <https://doi.org/10.1007/BF01566246>.
26. Sobieraj, M. C.; Rimnac, C. M. Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior // J Mech Behav Biomed Mater. – 2009. – Volume 2(5). – pp. 433–443. <https://dx.doi.org/10.1016%2Fj.jmbbm.2008.12.006>.

27. Severin, N. Molecular Dynamics Simulations of Polymers and Micelles at Interfaces: Ph.D. Dissertation / Humboldt-Universität zu Berlin / Nikolai Severin. – Germany, 1999. <https://edoc.hu-berlin.de/bitstream/handle/18452/15101/Severin.pdf?sequence=1>.
28. Jarecki, L.; Pecherski, R. B. Kinetics of oriented crystallization of polymers in the linear stress-orientation range in the series expansion approach // eXPRESS Polymer Letters. – 2018. – Volume 12. – No.4. – pp. 330–348. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.29>.
29. Ottani, S.; Ferracini, E.; Ferrero, A.; Malta, V.; Porter, R. SAXS Investigations on Uniaxially Drawn Fibers Obtained from Polyethylene Reactor Powder // Macromolecules. – 1996. – Volume 29. – N. 9. – pp. 3292-3299. Doi: 0024-9297/96/2229-3292\$12.00/0.
30. Perterlin, A. Hydrodynamics of linear macromolecules // Pure Appl. Chem. – 1966. – Volume 12. – pp. 563-586. <https://doi.org/10.1351/pac196612010563>.
31. Li, L.; de Jeu, W. H. Shear-Induced Smectic Ordering in the Melt of Isotactic Polypropylene // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Volume 92(7). – pp. 075506 (1-3). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.075506>.
32. Hu, W.; Frenkel, D.; Mathot, V. B. F. Simulation of Shish-Kebab Crystallite Induced by a Single Prealigned Macromolecule // Macromolecules. – 2002. – Volume 35(19). – pp. 7172–7174. Doi:10.1021/ma0255581.
33. Pennings, A.J.; van der Mark, J.M.A.A.; Kiel, A.M. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution // Kolloid-Z.u.Z.Polymere. – 1970. – Volume 237. – pp. 336–358. <https://doi.org/10.1007/BF02086847>.
34. Bashir, Z.; Odell, J.A.; Keller, A. High modulus filaments of polyethylene with lamellar structure by melt processing; the role of the high molecular weight component // J Mater Sci. – 1984. – Volume 19. – pp. 3713–3725. <https://doi.org/10.1007/BF02396944>.

35. Bashir, Z.; Odell, J.A.; Keller, A. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion // *J Mater Sci.* – 1986. – Volume 21. – pp. 3993–4002. <https://doi.org/10.1007/PL00020271>.
36. Eder, G.; Janeschitz-Kriegl, H. Crystallization / In: Meijer H.E.H., editor. *Materials Science and Technology Volume 18: A Comprehensive Treatment. Processing of Polymers.* VCH; New York, NY, USA: 1997. pp. 269–341.
37. Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts // *Polymer.* – 2005. – Volume 46. – pp. 8587–8623. doi:10.1016/j.polymer.2005.06.034.
38. Keum, J. K.; Zuo, F.; Hsiao, B. S. Formation and Stability of Shear-Induced Shish-Kebab Structure in Highly Entangled Melts of UHMWPE/HDPE Blends // *Macromolecules.* – 2008. – Volume 41. – pp. 4766-4776. DOI: 10.1021/ma800063e CCC: \$40.75.
39. Wunderlich B. *Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal Structure, Morphology, Defects* // Academic Press, New York. – 1973. – pp. 1-20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-765601-4.X5001-X>.
40. Bartczak, Z. Deformation of semicrystalline polymers – the contribution of crystalline and amorphous phases // *Polimery.* – 2021. – Volume 62(11-12). – pp. 787-799. <https://doi.org/10.14314/polimery.2017.787>.
41. Hoffman, J. D.; Miller, R. L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment // *Polymer.* – 1977. – Volume 38(13). – pp. 3151–3212. doi:10.1016/s0032-3861(97)00071-2.
42. Oleinik, E.F.; Rudnev, S.N.; Salamatina, O.B. Evolution in concepts concerning the mechanism of plasticity in solid polymers after the 1950s // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2007. – Volume 49. – pp. 1302–1327. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07120073>.
43. Lin, L.; Argon, A.S. Structure and plastic deformation of polyethylene // *J Mater Sci.* – 1994. – Volume 29. – pp. 294–323. <https://doi.org/10.1007/BF01162485>.

44. Bartczak, Z.; Galeski, A. Plasticity of Semicrystalline Polymers // *Macromolecular Symposia*. – 2010. – Volume 294(1). – pp. 67–90. doi:10.1002/masy.201050807.
45. Bartczak, Z.; Kozanecki, M. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress–strain behavior // *Polymer*. – 2005. – Volume 46(19). – pp. 8210–8221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.100>.
46. Bartczak, Z. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part II. Strain recovery // *Polymer*. – 2005. – Volume 46(23). – pp. 10339–10354. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.096>.
47. Bartczak, Z.; Lezak, E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression // *Polymer*. – 2005. – Volume 46(16). – pp. 6050–6063. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.092>.
48. Bartczak, Z.; Grala, M.; Richaud, E.; Gadzinowska, K. Erosion of the molecular network in the amorphous layers of polyethylene upon high-strain deformation // *Polymer*. – 2016. – Volume 99. – pp. 552–565. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.068>.
49. Peterlin, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene // *J Mater Sci*. – 1971. – Volume 6. – pp. 490–50. <https://doi.org/10.1007/BF00550305>.
50. Mykhaylyk, O.O.; Chambon, P.; Impradice, C.; Fairclough, J.P.A.; Terrill, N.J.; Ryan, A.J. Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers // *Macromolecules*. – 2010. – Volume 43. – pp. 2389–2405. <https://doi.org/10.1021/ma902495z>.
51. Kumaraswamy, G. Crystallization of polymers from stressed melts // *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* – 2005. – Volume 45. – pp. 375–397. <https://doi.org/10.1080/15321790500304171>.

52. Caupin, F.; Herbert, E. Cavitation in water: a review // *Comptes Rendus Physique*. – 2006. – Volume 7(9–10). – pp. 1000–1017.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.10.015>.
53. Hayward, A. T. J. The role of stabilized gas nuclei in hydrodynamic cavitation inception // *J. Phys. D*. – 1970. – Volume 3. – pp. 574–579.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/3/4/314>.
54. Brennen, Ch. E. Cavitation and bubbles dynamics // Oxford University Press. – 1995.
https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewjj6cqYuYPzAhXk-ioKHb60DTUQFnoECACQAQ&url=https%3A%2F%2Fauthors.library.caltech.edu%2F25017%2F5%2FBUBBOOK.pdf&usg=AOvVaw3m64Mna_4NNVMAZ_F73Qu.
55. Galeski, A.; Koenczoel, L.; Piorkowska, E.; Baer, E. (1987). Acoustic emission during polymer crystallization // *Nature*. – 1987. – Volume 325(6099). – pp. 40–41. doi:10.1038/325040a0.
56. Galeski, A.; Piorkowska, E.; Koenczoel, L.; Baer, E. Acoustic emission during crystallization of polymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1990. – Volume 28(7). – pp. 1171–1186. doi:10.1002/polb.1990.090280714.
57. Nowacki, R.; Kolasinska, J.; Piorkowska, E. Cavitation during isothermal crystallization of isotactic polypropylene // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Volume 79. – pp. 2439–2448. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010328\)79:13%3C2439::AID-APP1051%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010328)79:13%3C2439::AID-APP1051%3E3.0.CO;2-%23).
58. Nowacki, R.; Piorkowska, E. Influence of solid particles on cavitation in poly (methylene oxide) during crystallization // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Volume 105(3). – pp. 1053–1062. doi:10.1002/app.26186.

59. Castagnet, S.; Girault, S.; Gacougnolle, J. L.; Dang, P. Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies // *Polymer*. – 2000. – Volume 41(20). – pp. 7523–7530. doi:10.1016/s0032-3861(00)00077-x.
60. Bowden, P.B.; Young, R.J. Deformation mechanisms in crystalline polymers // *J Mater Sci*. – 1974. – Volume 9. – pp. 2034–2051. <https://doi.org/10.1007/BF00540553>.
61. Rozanski, A. Initiation of cavitation during drawing of crystalline polymers: PhD Thesis / Artur RóŜański. – Poland, 2010. https://www.cbmm.lodz.pl/pliki/2019/04/PhD_A_Rozanski_2010.pdf.
62. Galeski, A.; Rozanski, A. Cavitation during Drawing of Crystalline Polymers // *Macromolecular Symposia*. – 2010. – Volume 298(1). – pp. 1–9. doi:10.1002/masy.201000076.
63. Viana, J. C. Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers // *Polymer*. – 2005. – Volume 46(25). – pp. 11773–11785. doi:10.1016/j.polymer.2005.10.024.
64. Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. Temperature and Strain Rate Independence of Critical Strains in Polyethylene and Poly(ethylene-co-vinyl acetate) // *Macromolecules*. – 2000. – Volume 33(5). – pp. 1827–1833. doi:10.1021/ma9910484.
65. Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation and morphological changes in polypropylene deformed at elevated temperatures // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2010. – Volume 48(12). – pp. 1271–1280. doi:10.1002/polb.22020.
66. Stern, C.; Frick, A.; Weickert, G. Relationship between the structure and mechanical properties of polypropylene: Effects of the molecular weight and shear-induced structure // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Volume 103(1). – pp. 519–533. doi:10.1002/app.24156.

67. Capaccio, G.; Ward, I. Effect of molecular weight on the morphology and drawing behaviour of melt crystallized linear polyethylene // *Polymer*. – 1975. – Volume 16(4). – pp. 239–243. doi:10.1016/0032-3861(75)90164-0.
68. Fu, Q.; Men, Y.; Strobl, G. (2003). A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene // *Polymer*. – 2003. – Volume 44(6). – pp. 1941–1947. doi:10.1016/s0032-3861(03)00036-3.
69. Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene // *Macromolecules*. – 2008. – Volume 41(8). – pp. 2839–2851. doi:10.1021/ma0715122.
70. Liu, Y.; Truss, R. W. A study of tensile yielding of isotactic polypropylene // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1994. – Volume 32(12). – pp. 2037–2047. doi:10.1002/polb.1994.090321210.
71. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene // *Polymer*. – 1998. – Volume 39(1). – pp. 39–52. doi:10.1016/s0032-3861(97)00226-7.
72. Pawlak, A.; Galeski, A. Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity // *Macromolecules*. – 2005. – Volume 38(23). – pp. 9688–9697. doi:10.1021/ma050842o.
73. Gul, R. Improved UHMWPE for use in Total Joint Replacement: PhD Dissertation / Gul Rizwan Mahmood. – Boston, 1997. <http://hdl.handle.net/1721.1/10226>.
74. Han, K. S.; Wallace, J. F.; Truss, R. W.; Geil, P. H. Powder compaction, sintering, and rolling of ultra-high molecular weight polyethylene and its composites // *J. Macromol. Sci. Phys.* – 1981. – Volume 19(3). – pp. 313–349. <https://doi.org/10.1080/00222348108015307>.
75. Farrar, D. F.; Brain, A. A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements // *Biomaterials*. – 1977. – Volume 18(24). – pp. 1677–1685. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00143-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00143-9).

76. Patel, M.; Spruiell, J.E. Crystallization kinetics during polymer processing—Analysis of available approaches for process modeling // *Polym. Eng. Sci.* – 1991. – Volume 31. – pp. 730–738. <https://doi.org/10.1002/pen.760311008>.
77. Truss, R. W.; Han, K. S.; Wallace, J. F.; Geil, P. H. Cold compaction molding and sintering of ultra-high molecular weight polyethylene // *Poly. Engr. Sci.* – 1980. – Volume 20. – pp. 747–755. <https://doi.org/10.1002/pen.760201109>.
78. Zhang, H.; Liang, Y. Extrusion Processing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Extrusion of Metals, Polymers and Food Products.* – 2017. - Sayyad Zahid Qamar, IntechOpen. – pp. 165-180 DOI: 10.5772/intechopen.72212.
79. Blunn, G.; del Preva, E. B.; Costa, L.; Fisher, J.; Freeman, M. Ultra high molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in total knee replacement: Fabrication, sterilisation and wear // *Bone & Joint Journal.* – 2002. – Volume 84(7). – pp. 946-949. <https://doi.org/10.1302/0301-620x.84b7.13647>.
80. Kurtz, S. M.; Mazzucco, D.; Rimnac, C. M.; Schroeder, D. Anisotropy and oxidative resistance of highly crosslinked UHMWPE after deformation processing by solid-state ram extrusion // *Biomaterials.* – 2006. – Volume 27(1). – pp. 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.102>.
81. Saghafi, H. R.; Naderifar, A.; Gerami, S.; Farasat, A. Performance evaluation of viscosity characteristics of enhanced preformed particle gels (PPGS) // *Iranian journal of chemistry and chemical engineering.* – 2016. Volume 35(3). – pp. 83-92. <https://dx.doi.org/10.30492/ijcce.2016.22062>.
82. Nakagawa, J. *Advanced Fibre Spinning Technology* // Woodhead Publishing Limited. – 1994. – Volume 12. – pp. 160–171. eBook ISBN: 9781845693213.
83. Kuo, C. J.; Lan, W. L. Gel spinning of synthetic polymer fibres. *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* // Woodhead Publishing Limited. – 2014. – pp. 100-112. DOI : 10.1533/9780857099174.2.100 .
84. Wyatt, T. P.; Chien, An-T.; Kumar, S.; Yao, D. Development of a gel spinning process for high-strength poly(ethylene oxide) fibers // *POLYM. ENG. SCI.* – 2014. – Volume 54. – pp. 2839–2847. <https://doi.org/10.1002/pen.23842>.

85. Lovett, M.; Cannizzaro, C.; Vunjak-Novakovic, G.; Kaplana, D. L. Gel spinning of silk tubes for tissue engineering // *Biomaterials*. – 2008. – Volume 29(35). – pp. 4650–4657.
<https://dx.doi.org/10.1016%2Fj.biomaterials.2008.08.025>.
86. van der Werff, H.; Heisserer, U. High-Performance Ballistic Fibers: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) // *Adv. Fibrous Compos. Mater. Ballist. Prot.*: in: X. Chen (Ed.), 3. – Woodhead Publishing. – 2016. – pp. 71-107. DOI:10.1016/B978-1-78242-461-1.00003.
87. Maksimkin, A. V.; Senatov, F. S.; Danilov, V. D.; Mostovaya, K. S.; Kaloshkin, S. D.; Gorshenkov, M. V.; Chukov, D. I. Transformation of the lamellar structure into nanofibrillar structure in the bulk oriented ultra high molecular weight polyethylene: mechanical and tribological properties // *Mendeleev Communication*. – 2016. – Volume 26(4). – pp. 350–352.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.07.028>.
88. Kurtz, S.M. UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra-high MolecularWeight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices, 2nd ed. / Kurtz, S. – Academic Press Elsevier: Burlington, MA, USA, 2009. – pp. 5-56. eBook ISBN: 9780080884448.
89. Smith, P.; Lemstra, P. J.; Pijpers, J. P. L.; Kiel, A. M. Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution // *Colloid Polym. Sci.* –1980. – Volume 258. – pp. 1070–1080. <https://doi.org/10.1007/BF01524892>.
90. Bastiaansen, C. W. M. Tensile strength of solution-spun, ultradrawn ultrahigh molecular weight polyethylene fibers. 1. Influence of fiber diameter // *Polymer*. – 1992. – Volume 33 (8). – pp. 1649–1652. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91061-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91061-6).
91. Kunugi, T.; Kawasumi, T.; Ito, T. Preparation of ultra-high modulus polyvinyl alcohol fibers by the zone-drawing method // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Volume 40. – pp. 2101-2112.
<https://doi.org/10.1002/app.1990.070401123>.

92. Pakhomov, P. M.; Khizhnyak, S. D.; Mezheumov, I. N.; Galitsyn, V. P. Fabrication of high-strength fibers from ultrahigh-molecular-weight polyethylene // Russ J Gen Chem. – 2017. – Volume 87. – pp. 1337–1350. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060354>.
93. Schaller, R.; Feldman, K.; Smith, P.; Tervoort, T. A. High-performance polyethylene fibers “Al dente”: improved gel- spinning of ultrahigh molecular weight polyethylene using vegetable oils // Macromolecules. – 2015. – Volume 48(24). – pp. 8877–8884. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02211>.
94. Joo, Y. L.; Zhou, H.; Lee, S.-G.; Lee, H.-K.; Song, J. K. Solid-state compaction and drawing of nascent reactor powders of ultra-high-molecular-weight polyethylene // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Volume 98(2). – pp. 718–730. Doi 10.1002/app.22076.
95. Serenko, O.A.; Buzin, M.I.; Tuskaev, V.A.; Gagieva, S.C.; Kolosov, N.A.; Kurmaev, D.A.; Savel'eva, T.F.; Golubev, E.K.; Zubkevich, S.V.; Vasil'ev, V.G.; Nikiforova, G.G.; Korlyukov, A.A.; Bulychev, B.M. A Novel Ziegler–Natta-Type Catalytic System—TiCl₄/2,2'-Dimethoxy-1,1'-Binaphthalene/Et₃Al₂Cl₃/Bu₂Mg for Production of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Nascent Reactor Powders, Suitable for Solvent-Free Processing // Polymers. – 2018. – Volume 10. – pp. 1281-1293. <https://doi.org/10.3390/polym10111281>.
96. Sitnikova, V. E.; Kotova, A. A.; Galitsyn, V. P.; Khizhnyak, S. D.; Pakhomov, P. M. Influence of uhmwpe reactor powder morphology on spinability and orientational drawing of fibers produced through the gel state // Fibre Chem. – 2012. – Volume 6. – pp. 331-336. doi 10.1007/s10692-013-9457-5.
97. Ivan'kova, E. M.; Myasnikova, L. P.; Marikhin, V. A.; Baulin, A. A.; Volchek, B. Z. On the memory effect in uhmwpe nascent powders // J. Macromol. Sci. B. – 2001. – Volume 40(5). – pp. 813-832. <https://doi.org/10.1081/MB-100107563>.
98. Pakhomov, P. M.; Pogudkina, A. A.; Mezheumov, I. N.; Khizhnyak, S. D.; Ivanova, A. I.; Grechishkin, R. M.; Galitsyn, V. P. Compaction and Monolith

Production of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powders // *Fibre Chemistry*. – 2014. – Volume 46(1). – pp. 5–9. doi:10.1007/s10692-014-9551-3.

99. Ozerin, A. N.; Ivanchev, S. S.; Chvalun, S. N.; Aulov, V. A.; Ivancheva, N. I.; Bakeev, N. F. Properties of oriented film tapes prepared via solid state processing of a nascent ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder synthesized with a postmetallocene catalyst // *Polymer Science, Ser. A*. – 2012. – Volume 54(12). – pp. 950–954. Doi: 10.1134/S0965545X12100033.

100. Ozerin, A. N.; Ivanchev, S. S.; Chvalun, S. V.; Aulov, V. A.; Ivancheva, N. I.; Bakeev, N. F. Properties of oriented film tapes prepared via solid state processing of a nascent ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder synthesized with a postmetallocene catalyst // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*. – 2012. – Ser. A. – Vol. 54(12). – pp. 1731–1736. <https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjA1cSJxYPzAhWylYsKHZwVDY8QFnoECAIQAQ&url=https%3A%2F%2Flink.springer.com%2Fcontent%2Fpdf%2F10.1134%2FS0965545X12100033.pdf&usg=AOvVaw3TnSn1jNykEuZg8WjwGxdn>

101. Zwijnenburg, A.; van Hutten, P.F.; Pennings, A.J.; Chanzy, H. D. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions V.: Structure and morphology of fibrillar polyethylene crystals // *Colloid & Polymer Sci.* – 1978. – Volume 256. – pp. 729–740. <https://doi.org/10.1007/BF01438030>

102. Rastogi, S.; Yao, Y.; Ronca, S.; J. Bos, van der Eem, J. Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-Free Route // *Macromolecules*. – 2011. – Volume 44(14). – pp. 5558–5568. <https://doi.org/10.1021/ma200667m>

103. Аттия, Т. С. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 02.00.06 / Тарек Салех Аттия. - Екатеринбург, 2016. - сс. 14-15.

104. Capaccio, G.; Crompton, T. A.; Ward, I. M. Drawing behavior of linear polyethylene. II. Effect of draw temperature and molecular weight on draw ratio and modulus // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1980. – Volume 18(2). – pp. 301–309. doi:10.1002/pol.1980.180180213.
105. Kyu, T.; Vadhar, P. CocrySTALLization and miscibility studies of blends of ultrahigh molecular weight polyethylene with conventional polyethylenes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1986. – Volume 32(6). – pp. 5575-5584. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320625>.
106. Sawatari, C.; Matsuo, M. Morphological and mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/low-molecular-weight polyethylene blend films produced by gelation/crystallization from solutions // *Polymer*. – 1989. – Volume 30(9). – pp. 1603–1614. doi:10.1016/0032-3861(89)90319-4.
107. Hill, M. J.; Barham, P. J. Liquid-liquid phase separation in melts of blends of linear with branched polyethylenes: morphological exploration of the phase diagram // *Polymer*. – 1992. – Volume 33. – pp. 2530. DOI: 0032-3861/92/194099-09.
108. Alamo, R. G.; Londono, J. D.; Mandelkern, L.; Stehling, F. C.; Wignall, G. D. Phase behavior of blends of linear and branched polyethylenes in the molten and solid states by small-angle neutron scattering // *Macromolecules*. – 1994. – Volume 27(2). – pp. 411–417. <https://doi.org/10.1021/ma00080a014>.
109. Agamalian, M.; Alamo, R. G.; Kim, M. H.; Londono, J. D.; Mandelkern, L.; Wignall, G. D. Phase Behavior of Blends of Linear and Branched Polyethylenes on Micron Length Scales via Ultra-Small-Angle Neutron Scattering // *Macromolecules*. – 1999. – Volume 32(9). – pp. 3093–3096. <https://doi.org/10.1021/ma981091b>.
110. Chen, Y.; Zou, H.; Cao, Y.; Liang, M. Melt Miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE Blends Detected by Dynamic Rheometer // *Polymer Science, Ser. A*. – 2014. – Volume 56(5). – pp. 630–639. DOI: 10.1134/S0965545X14050046.

111. Diop, M. F.; Burghardt, W. R.; Torkelson, J. M. Well-mixed blends of HDPE and ultrahigh molecular weight polyethylene with major improvements in impact strength achieved via solid-state shear pulverization // *Polymer*. – 2014. – Volume 55. – pp. 4948-4958. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.050>.
112. Cao, J.; Gao, X.; Shen, K. Morphologies and mechanical properties of high-density polyethylene induced by the addition of small amounts of both low-and high-molecular-weight polyolefin under shear stress applied by dynamic packing injection molding // *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* – 2012. – Volume 51. – pp. 2519–2526. <http://dx.doi.org/10.1080/00222348.2012.660077>.
113. Shen, L.; Severn, J.; Bastiaansen, C. W. M. Drawing behavior and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene blends with a linear polyethylene wax // *Polymer*. – 2018. – Volume 153. – pp. 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.083>.
114. Hofmann, D.; Kurek, A.; Thomann, R.; Schwabe, J.; Mark, S.; Enders, M.; Hees, T.; Mulhaupt, R. Tailored Nanostructured HDPE Wax/UHMWPE Reactor Blends as Additives for Melt-Processable All-Polyethylene Composites and in Situ UHMWPE Fiber Reinforcement // *Macromolecules*. – 2017. – Volume 50(20). – pp. 8129–8139. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01891.
115. Hees, H.; Zhong, F.; Koplin, C.; Jaeger, R.; Mülhaupt, R. Wear resistant all-PE single-component composites via 1D nanostructure formation during melt processing // *Polymer*. – 2018. – Volume 151. – pp. 47-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.057>.
116. Kumar, R. M.; Sharma, S. K.; Kumar, B. V. M.; Lahiri, D. Effects of carbon nanotube aspect ratio on strengthening and tribological behavior of ultra-high molecular weight polyethylene composite // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2015. – Volume 76. – pp. 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.007>.

117. Zhai, W.; Srikanth, N.; Kong, L. B.; Zhou, K. Carbon nanomaterials in tribology. Carbon nanomaterials in tribology // Carbon. – 2017. – Volume 119. – pp. 150-171. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.carbon.2017.04.027>.
118. Spitalskya, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon nanotube – polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties // Progress in Polymer Science. – 2010. – Volume 35. – pp. 357–401. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>.
119. Eken, A. E.; Tozzi, E.J.; Klingenberg, D.J.; Bauhofer, W. Combined effects of nanotube aspect ratio and shear rate on the carbon nanotube/polymer composites // Polymer. – 2012. – Volume 53(20). – pp. 4493-4500. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.045>.
120. Ni, Z.; Pang, W.; Chen, G.; Huang, G.; Huang, H.; Zhao, Y. Mechanical and thermal properties of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites // RSC Adv. – 2015. – Volume 5. – pp. 63063–63072. Doi:10.1039/c5ra11826c.
121. Jian, L.; Guo, Z.; Hua, M.; Qin, X.; Wen, S. Tribological characteristics of UHMWPE composite and relationship with its compressive behavior // Science in China Ser. G Physics, Mechanics & Astronomy. – 2004. – Volume 47. – pp. 79—87. DOI: 10.1360/03yb0241.
122. Eddoumy, F.; Addiego, F.; Dhieb, H.; Célis, J.-P.; Muller, R.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Sliding wear behaviour of oriented ultrahigh molecular weight polyethylene // Polymer International. – 2012. – Volume 62(6). – pp. 867–877. <https://doi.org/10.1002/pi.4404>.
123. Sambasivan, S.; Fischer, D. A.; Shen, M. C.; Hsu, S. M. Molecular orientation of ultrahigh molecular weight polyethylene induced by various sliding motions // Journal of Biomedical Materials Research. – 2004. – Volume 70B(2). – pp. 278–285. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30043>.
124. Dharmastiti, R.; Barton, D.C.; Fisher, J.; Edidin, A.; Kurtz, S. The wear of oriented UHMWPE under isotropically rough and scratched counterface test

conditions // Bio-Medical Materials and Engineering. – 2001. – Volume 11. – pp. 241-256.

<https://www.ingentaconnect.com/content/ios/bme/2001/00000011/00000003/bme189>.

125. Chang, N.; Bellare, A.; Cohen, R.; Spector, M. Wear behavior of bulk oriented and fiber reinforced UHMWPE // Wear. – 2000. – Volume 241(1). – pp. 109–117. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00393-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00393-8).

126. Wang, A.; Sun, D. C.; Yau, S.-S.; Edwards, B.; Sokol, M.; Essner, A.; Dumbleton, J. H. Orientation softening in the deformation and wear of ultra-high molecular weight polyethylene // Wear. – 1997. – Volume 203-204. – pp. 230–241. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07362-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07362-0).

127. Puértolas, J. A.; Kurtz, S. M. UHMWPE Matrix Composites: In UHMWPE Biomaterials Handbook, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2016. – pp. 369–397. ISBN 9780323354356.

128. Lahiria, D.; Hec, F.; Thiesse, M.; Durygin, A.; Zhang, C.; Agarwal, A. Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites // Tribology International. – 2014. – Volume 70. – pp. 165-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.012>.

129. Tai, Z.; Chen, Y.; An, Y.; Yan, X.; Xue, Q. Tribological Behavior of UHMWPE Reinforced with Graphene Oxide Nanosheets // Tribol Lett. – 2012. – Volume 46. – pp. 55–63. DOI 10.1007/s11249-012-9919-6.

130. Bhattacharyya, A.; Chen, S.; Zhu, M. Graphene reinforced ultra high molecular weight polyethylene with improved tensile strength and creep resistance properties // Express Polymer Letters. – 2014. – Volume 8(2). – pp. 74–84. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.10.

131. Технические характеристики ПЭ-воск ПЛВН-ЗБ. ООО «ИНХИМТЕК» (Самара, Россия). <http://инхимтек.рф/content/tablica-sootvetstviya-marok-polietilenovyh-voskov-razlichnyh-proizvoditeley>.

132. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of grapheme // *Nature Materials*. – 2007. – Volume 6(3). – pp. 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
133. Arai, T.; Tominaga, Y.; Asai, S.; Sumita, M. A study on correlation between physical properties and interfacial characteristics in highly loaded graphite–polymer composites // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2005. – Volume 43. – pp. 2568–2577. Doi:10.1002/polb.20543.
134. Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties // *Polymer*. – 2011. – Volume 52. – pp. 4001–4010. Doi:10.1016/j.polymer.2011.06.045.
135. Lee, S. H.; Dreyer, D. R.; An, J. H.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Park, S.; Zhu, Y. W.; Kim, S. O.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Polymer Brushes via Controlled, Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – Volume 31. – pp. 281–288. Doi:10.1002/marc.200900641.
136. Yang, Y. F.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J. C.; Yang, X. L.; Zhao, H. Y. Exfoliated graphite oxide decorated by PDMAEMA chains and polymer particles // *Langmuir*. – 2009. – Volume 25. – pp. 11808–11814. Doi:10.1021/la901441p.
137. Wang, D. W.; Li, F.; Zhao, J. P.; Ren, W. C.; Chen, Z. G.; Tan, J.; Wu, Z. S.; Gentle, I.; G. Q.; Lu, G. Q.; et al. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode // *ACS Nano*. – 2009. – Volume 3. – pp. 1745–1752. Doi:10.1021/nn900297m.
138. Wu, Q.; Xu, Y. X.; Yao, Z. Y.; Liu, A. R.; Shi, G. Q. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films // *ACS Nano*. – 2010. – Volume 4. – pp. 1963–1970. Doi:10.1021/nn1000035.
139. Li, D.; Yu Li, Y.; Feng, Y.; Hu, W.; Feng, W. Hierarchical graphene oxide/polyaniline nanocomposites prepared by interfacial electrochemical

- polymerization for flexible solid-state supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Volume 3. – pp. 2135–2143. Doi:10.1039/c4ta05643d.
140. Wang, Q.; Wang, Y.; Meng, Q.; Wang, T.; Guo, W.; You, L.; Wu, G. Preparation of high antistatic HDPE/polyaniline encapsulated graphene nanoplatelet composites by solution blending // *RSC Adv.* – 2017. – Volume 7. – pp. 2796–2803. Doi:10.1039/C6RA26458A.
141. Nand, A. V.; Swift, S.; Uy, B.; Klimartin, P. A. Evaluation of antioxidant and antimicrobial properties of biocompatible low density polyethylene/polyaniline blends // *J. Food Eng.* – 2013. – Volume 116. – pp. 422–429. Doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.11.023.
142. Addiego, F.; Mihai, I.; Marti, D.; Wang, K.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Polyaniline as potential radical scavenger for ultra-high molecular weight polyethylene // *Synth. Met.* – 2014. – Volume 198. – pp. 196–202. Doi:10.1016%2Fj.synthmet.2014.10.020.
143. Jianchang L. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems // *Lubricants.* – 2014. - Volume 2. – pp. 137-161. Doi:10.3390/lubricants2030137.
144. Geng, Y.; Wang, S. W.; Kim, J. K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Volume 336. – pp. 592–598. Doi:10.1016/j.jcis.2009.04.005.
145. Wu, T.; Lin, Y.; Liao, C. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites // *Carbon.* – 2005. – Volume 43. – pp. 734–740. Doi:10.1016/j.carbon.2004.10.043.
146. David, T.; Mathad, J. K.; Padmavathi, T. Part A: Synthesis of polyaniline and carboxylic acid functionalized SWCNT composites for electromagnetic interference shielding coatings // *Polymer.* – 2014. – Volume 55. – pp. 5665–5672. Doi:10.1016/j.polymer.2014.09.007.
147. Dyachkova, T. P.; Anosova, I. V.; Galunin, E. V.; Orlova, N. V.; Tkachev, A. G. Synthesis of Composites Based on Polyaniline-Modified Dispersed

Nanocarbon Supports and Prospects of their Application as Sorbents // Nano Hybrids Compos. – 2017. – Volume 13. – pp. 135–141. Doi:10.4028/www.scientific.net/NHC.13.135.

148. Trchová, M.; Morávková, Z.; Bláha, M. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films // Electrochim. Acta. – 2014. – Volume 122. – pp. 28–38. Doi:10.1016/j.electacta.2013.10.133.

149. Ding, J.; Miao, W. F.; McCormick, P. G.; Street, R. Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder // Applied Physics Letters. – 1995. – Volume 67(25). – pp. 3804–3806. Doi:10.1063/1.115389.

150. Maksimkin, A. V.; Kaloshkin, S. D.; Tcherdyntsev, V. V.; Chukov, D. I.; Shchetinin, I. V. Effect of high-energy ball milling on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Volume 130(4). – pp. 2971–2977. doi:10.1002/app.39457.

151. Maksimkin, A. V.; Kharitonov, A. P.; Nematulloev, S. G.; Kaloshkin, S. D.; Gorshenkov, M. V.; Chukov, D. I.; Shchetinin, I. V. Fabrication of oriented UHMWPE films using low solvent concentration // Materials and Design. – 2017. – Volume 115. – pp. 133–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.022>.

152. Fatou, J.G.; Mandelkern, L. The Effect of Molecular Weight on the Melting Temperature and Fusion of Polyethylene // J. Phys. Chem. – 1965. – Volume 69. – pp. 417–428. Doi:10.1021/j100886a010.

153. Wunderlich, B.; Czornyj, G. A study of equilibrium melting of polyethylene // Macromolecules. – 1977. – Volume 10. – pp. 906–913. Doi:10.1021/ma60059a006.

154. Reinitz, S. D.; Carlson, E. M.; Levine, R. A. C.; Franklin, K. J.; Citters, D. W. V. Dynamical mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra-high molecular weight polyethylene // Polym Test. – 2015. – Volume 45. – pp. 174–178. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.polymertesting.2015.06.008>.

155. Zimm, B. H.; Kilb, R. W. The physics of rubber elasticity // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1959. – Volume 9(3-4). – pp. 338-342. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90114-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90114-3).
156. Forte, G.; Ronca, S. Synthesis of Disentangled Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of Reaction Medium on Material Properties // *International Journal of Polymer Science*. – 2017. – Volume 2017. – pp. 1–8. doi:10.1155/2017/7431419.
157. Аулов, В. А.; Щербина, М. А.; Чвалун, С. Н. и др. Моноклинная фаза в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее изменение при компактировании и монолитизации // *высокомолекулярные соединения Серия А Том 46*. – 2004. – №6. – с. 1005.
158. Michler, G. H.; Seydewitz, V.; Buschnakowski, M.; Myasnikowa, L. P.; Ivan'kova, E. M.; Marikhin, V. A.; Boiko, Y. M.; Goerlitz, S. (2010). Correlation among powder morphology, compactability, and mechanical properties of consolidated nascent UHMWPE // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Volume 118. – pp. 866–875. Doi:10.1002/app.32346.
159. Drakopoulos, S. X.; Psarras, G. C.; Forte, G.; Martin-Fabiani, I.; Roncaa, S. Entanglement dynamics in ultra-high molecular weight polyethylene as revealed by dielectric spectroscopy // *Polymer*. – 2018. – Volume 150. – pp. 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.021>.
160. Cheung, S. Y.; Wen, W.; Gao, P. Disentanglement and micropore structure of UHMWPE in an athermal solvent // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – Volume 55(5). – pp. 1177-1186. <https://doi.org/10.1002/pen.23989>.
161. Галицин, В. П. Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис. докт. хим. наук.: 02.00.04 / Галицын Владимир Петрович. – Тверь, 2012. – 339 с.
162. Basko, A. V.; Pochivalov, K. P.; Bazanov, A. V.; Shandryuk, G. A.; Ezhov, A. A.; Artemov, V. V.; Kudryavtsev, Y. V. Phase diagram of the low-density

polyethylene – dimethyl terephthalate system: A new topology // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Volume 684. – pp. 178499– 278509. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178499>.

163. Il'yasova, A. N.; Shandryuk, G. A.; Kudryavtsev, Y. V.; Lebedeva, T. N.; Lutovac, M.; Pochivalov, K. V. Phase equilibria and transformations in low-density polyethylene–p-xylene system // *Polymer Science Series A*. – 2016. – Volume 58(6). – pp. 1017–1024. Doi:10.1134/s0965545x16060092.

164. Ree, M.; Kyu, T.; Stein, R. S. Quantitative small-angle light-scattering studies of the melting and crystallization of LLDPE/LDPE blends // *J Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1987. – Volume 25. – pp. 105–126. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250108>.

165. Chen, F.; Wolcott, M.P. Miscibility studies of paraffin/polyethylene blends as form-stable phase change materials // *Eur. Polym. J.* – 2014. – Volume 52. – pp. 44–52. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.09.027.

166. G'sell, C.; Aly-Helal, N. A.; Jonas, J. J. Effect of stress triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of solid polymers // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Volume 18(6). – pp. 1731–1742. Doi:10.1007/bf00542069.

167. Bastiaansen, C. W. M. Influence of Initial Polymer Concentration in Solution and Weight-Average Molecular Weight on the Drawing Behavior of Polyethylenes // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1990. – Volume 28. – pp. 1475–1482. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280905>.

168. Krumme, A.; Lehtinen, A.; Viiknaa, A. Crystallization Behaviour of High Density Polyethylene Blends with Bimodal Molar Mass Distribution 1. Basic Characteristics and Isothermal Crystallization // *Eur. Polym. J.* – 2004. – Volume 40. – pp. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.005>.

169. Chen, Y.; Qi, Y.; Tai, Z.; Yan, X.; Zhu, F.; Xue, Q. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites // *Eur. Polym. J.* – 2012. – Volume 48. – pp. 1026–1033. Doi:10.1016%2Fj.eurpolymj.2012.03.011.

170. Park, S.; An, J.; Piner, R.D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets // *Chem. Mater.* – 2008. – Volume 20. – pp. 6592–6594. Doi:10.1021/cm801932u.
171. Maksimkin, A. V.; Nematulloev, S. G.; Chukov, D. I.; Danilov, V. D.; Senatov, F. S. Bulk Oriented UHMWPE/FMWCNT Films for Tribological Applications // *Polymers.* – 2017. – Volume 9. – pp. 629-631. Doi:10.3390/polym9110629.
172. Smith, P.; Lemstra, P. J.; Booij, H. C. Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition.* – 1981. – Volume 19(5). – pp. 877–888. Doi:10.1002/pol.1981.180190514.
173. Eckstein, A.; Suhm, J.; Friedrich, C.; Maier, R.-D.; Sassmannshausen, J.; Bochmann, M.; Mülhaupt, R. Determination of Plateau Moduli and Entanglement Molecular Weights of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylenes Synthesized with Metallocene Catalysts // *Macromolecules.* – 1998. – Volume 31(4). – pp. 1335–1340. Doi:10.1021/ma971270d.
174. Deleanu, L.; Botan, M.; Georgescu, C. Tribological Behavior of Polymers and Polymer Composites // *Tribology in Materials and Manufacturing - Wear, Friction and Lubrication*, Amar Patnaik, Tej Singh and Vikas Kukshal, IntechOpen. – 2020. DOI: 10.5772/intechopen.94264. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/74182#B16>;
175. Czikos, H. *Tribology – A System Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear* 1st Edition / Czikos, H. –New-York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. – 399 c. eBook ISBN:9780080875651.
176. Smirnov, A.; Peretyagin, P.; Pinargote, N. W. S.; Gershman, I.; Bartolomé, J. F. Wear Behavior of Graphene-Reinforced Alumina–Silicon Carbide Whisker Nanocomposite // *Nanomaterials.* – 2019. – Volume 9. – pp. 151- 162. Doi:10.3390/nano9020151.

177. Liu, J.; Zhu, C.; Li, G. Effect of Graphene/Graphene Oxide on Wear Resistance and Thermal Conductivity of Co-Ni Coatings // JOM. – 2020. – Volume 72. – pp. 4264–4272. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03865-2>.
178. Briscoe, B. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects // Tribology International. – 1981. – Volume 14(4). – pp. 231–243. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(81\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0301-679X(81)90050-5).
179. Sun, Z. Capillary phenomena in porous media: Pore and grain scale studies: PhD Dissertation: Zhonghao Sun. – Georgia, 2018. – 194 c. <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/60225/SUN-DISSERTATION-2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
180. Kovalenko, A.; Zimny, K.; Mascaro, B.; Brunet, T.; Mondain-Monval, O. Tailoring of the Porous Structure of Soft Emulsion-Templated Polymer Materials // Soft Matter. – 2016. – Volume 12 (23). – pp. 5154–5163. <https://doi.org/10.1039/C6SM00461J>.
181. Martina, A. D.; Hilborn, J. G.; Kiefer, J.; Hedrick, J. L.; Srinivasan, S.; Miller, R. D. Siloxane Elastomer Foams // Polymeric Foams ACS. – 1997. – Volume 669. – pp. 8–25. <https://doi.org/10.1021/bk-1997-0669.ch002>.
182. Jin, Y.; Kumar, R.; Poncelet, O.; Mondain-Monval, O.; Brunet, T. Flat Acoustics with Soft Gradient-Index Metasurfaces // Nature Communications. – 2019. – Volume 10 (1). – pp. 143–149. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07990-5>.
183. Pennings, A. J.; Kiel, A. M. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1965. – Volume 205. – pp. 160–162. <https://doi.org/10.1007/BF01507982>.
184. Peterlin, A. Hydrodynamics of linear macromolecules // Pure Appl. Chem. – 1966. – Volume 12(1-4). – pp. 563–586. <http://dx.doi.org/10.1351/pac196612010563>.

185. Li, R.; Gao, P. Nanoporous UHMWPE Membrane Separators for Safer and High-Power-Density Rechargeable Batteries // Global Challenges. – 2017. – Volume 1. – pp. 1700020-1700027. DOI: 10.1002/gch2.201700020.
186. Zhao, C.; He, J.; Li, J.; Tong, J.; Xiong, J. Preparation and properties of UHMWPE microporous membrane for lithium ion battery diaphragm // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Volume 324. – pp. 012089-012095. Doi:10.1088/1757-899X/324/1/012089.
187. Li, J.; Li, R.; Gu, Q.; Zhang, Q.; Yu, T. X.; Gao, P. Flexible Ultrastrong 100-nm Polyethylene Membranes with Polygonal Pore Structures // Applied Physics. – 2019 – pp. 1-47. <https://arxiv.org/abs/1901.07952>.
188. Flaim, T. D.; Wang, Y.; Mercado, R. High-refractive-index polymer coatings for optoelectronics applications // Advances in Optical Thin Films. – 2004. – pp. 1-12. Doi:10.1117/12.513363.
189. Arora, P.; Zhang, Z. Battery Separators // Chemical Reviews. – 2004. – Volume 104(10). – pp. 4419–4462. Doi:10.1021/cr020738u.
190. Jeon, M. Y.; Kim, C. K. Phase Behavior of Polymer/diluent/diluent Mixtures and Their Application to Control Microporous Membrane Structure // Journal of Membrane Science. – 2007. – Volume 300(1–2). – pp. 172–181. Doi:10.1016/j.memsci.2007.05.022.
191. Vidu, R.; Stroeve, P. Improvement of the Thermal Stability of Li-Ion Batteries by Polymer Coating of LiMn_2O_4 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – Volume 43(13). – pp. 3314–3324. Doi:10.1021/ie034085z.
192. Vincent, C. A. (1994). Applications of electroactive polymers // Polymer International. – 1994. – Volume 33(3). – pp. 343–343. <https://doi.org/10.1002/PI.1994.210330323>.