

УДК 678.8

*Д.В. Севастьянов¹, М.С. Дориомедов¹, М.И. Дасковский¹, С.Ю. Скрипачев¹***САМОАРМИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ –
КЛАССИФИКАЦИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-12-12

Рассмотрены самоармированные полимерные композиты – полимер-полимерные композиты, в которых как матрица, так и армирующий наполнитель образованы на основе одного и того же термопластичного полимера. Проведен обзор методов получения указанных композитов. Выполнен анализ механических свойств самоармированных полимерных композитов в сравнении с традиционными полимерными композиционными материалами (ПКМ), армированными стекловолокном. Обсуждены перспективы применения самоармированных ПКМ в различных отраслях.

Ключевые слова: самоармированные полимерные композиты, получение, механические свойства, применение.

Single-polymer composites (i.e. polymer-polymer composites in which both the matrix and reinforcement are of the same thermoplastic polymer) were surveyed. Methods for the preparation of such composites were presented. Analysis of mechanical properties for single-polymer composites as compared to conventional glass fiber-reinforced polymer composites was performed. Prospects for application of single-polymer composites in various industrial fields were discussed.

Keywords: single-polymer composites, synthesis, mechanical properties, application.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Прогресс в полимерной индустрии в последние десятилетия связан главным образом с полимерными композиционными материалами (ПКМ). Как правило, материалы, образованные на основе полимеров (например, полимерные композиции), характеризуются низкими механическими свойствами. Для усиления жесткости и прочности полимерных материалов в их состав вводят разнообразные армирующие наполнители: стекловолокно, углеродные волокна, натуральные волокна и т. п. Однако соответствующие композиты не отвечают возрастающим экологическим требованиям в части переработки и утилизации [1–6]. Переработка указанных композитов заключается в механическом измельчении с последующей переплавкой в случае термопластичной матрицы или сжиганием в случае термореактивной матрицы. В результате нарушается ориентация армирующего наполнителя и ухудшаются его свойства. Это приводит к тому, что качество композита снижается после каждой переработки. Одним из возможных решений данной проблемы является использование растворителей, которые переводят в раствор только полимерное связующее. Однако указанный метод также имеет недостаток, связанный с необходимостью утилизации токсичных органических растворителей [7].

Еще 10–15 лет назад предполагалось, что на смену наиболее часто используемым традиционным полимерным композитам, армированным стекловолокном в количестве 30–40% (по массе), придут нанокompозиты с количеством армирующего наполнителя 1–5% (по массе). К сожалению, эти ожидания не оправдались в основном из-за трудности диспергирования, а также плохой передачи нагрузки интерфейсом в нанокompозитах [7].

Указанные проблемы частично решаются применением полимер-полимерных композитов (Polymer-Polymer Composites – PPC), в которых матрица и армирующий наполнитель представляют собой полимеры различного химического состава [7, 8]. Полимер-полимерные композиты могут быть переработаны в исходную полимерную композицию, причем повторное армирование осуществляется непосредственно в полимерной композиции [8].

В последние годы повышенный интерес исследователей вызывают так называемые самоармированные полимерные композиты (Single-Polymer Composites – SPC), в которых как матрица, так и армирующий наполнитель образованы на основе одного и того же термопластичного полимера [7, 9, 10]. Данный подкласс полимер-полимерных композитов впервые упоминается в 1975 г. в работе [11]. С точки зрения переработки, самоармированные ПКМ являются даже лучшим решением по сравнению с полимер-полимерными композитами, поскольку каждый такой композит может быть переплавлен в один полимер.

Другим аспектом, имеющим первостепенное значение при рассмотрении композитов, является возможность достижения требуемых механических свойств. Следует отметить, что механические характеристики композитов определяются главным образом качеством адгезии на поверхности раздела «матрица–армирующий наполнитель», а также отношением длины к диаметру для армирующего наполнителя. Проблема с адгезией в типичном композите связана с тем, что матрица и армирующий компонент различаются по химической природе. Полимер-полимерные композиты, в особенности самоармированные ПКМ, могут обеспечить требуемую степень адгезии, поскольку матрица и армирующий наполнитель химически близки (PPC) или идентичны (SPC).

С учетом вышеизложенного не подлежит сомнению актуальность исследования самоармированных ПКМ. Данная работа посвящена анализу имеющейся научно-технической литературы по получению, механическим свойствам и применению самоармированных ПКМ.

1. Общие сведения о самоармированных ПКМ

1.1. Терминология и классификация

В англоязычной научной среде только в последние 5–10 лет сформировалось согласованное мнение по поводу наименования самоармированных ПКМ: single-polymer composites – SPC. Другие используемые варианты: one-polymer composites, self-reinforced composites, single-phase composites, one-phase composites, homogeneous composites, mono-material composites, homocomposites [7, 9, 10]. Следует отметить, что в РФ систематические научные исследования по самоармированным полимерным композитам отсутствуют. Едва ли не единственным примером является работа [12], посвященная получению и изучению структуры и свойств слоистого самоармированного композита на основе ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена; в качестве матрицы в таком композите выступает полиэтилен высокого давления. В переведенной на русский язык книге [13] применяется термин «самоупрочняющиеся полимеры». Термины «самоармирование (самоусиление)» и «самоармированный полимер» встречаются в Глоссарии терминов в области индустрии пластмасс на 6 языках, подготовленным издательством Carl Hanser Verlag (г. Мюнхен) совместно с ЗАО

«Отраслевые ведомости» [14]. Таким образом, выбор русскоязычного наименования для SPC представляет определенную сложность, поскольку не может быть основан на устоявшейся традиции. Авторами данного обзора в качестве русскоязычного эквивалента выбран термин «самоармированные композиты», поскольку он отражает наиболее важную отличительную черту рассматриваемого класса ПКМ. Строго говоря, термин «самоармированный композит», определяемый как композит, состоящий из идентичных по химическому составу матрицы и армирующего компонента, характеризующихся различным фазовым составом и/или структурой и/или свойствами, применим не только к полимерам, но и к любым материалам [15].

Следует отметить, что самоармированные ПКМ не стоит отождествлять с так называемыми молекулярными композитами на основе жидкокристаллических полимеров, мезофазы которых формируют фибриллярные (волокнистые) структуры, выполняющие роль армирующих материалов. Указанные фибриллярные структуры образуются, в частности, при продавливании анизотропных расплавов жидкокристаллических термотропных полимеров через капилляры литьевых машин. К таким композитам также применяют термин «самоармированный» («самоармирующийся») [16, 17].

1.2. Отличительные особенности самоармированных ПКМ

Хотя самоармированные ПКМ и не соответствуют традиционному определению композитов как комбинации химически различных материалов, основные характеристики (жесткость, прочность) частично кристаллического армирующего наполнителя отличаются от таковых для аморфной или частично кристаллической матрицы в самоармированных ПКМ. Такое разделение связано с тем, что частично кристаллические полимеры характеризуются более высокими значениями модуля упругости и прочности по сравнению с аморфными аналогами. Кроме того, армирующий наполнитель в самоармированных ПКМ является сильно анизотропным материалом, в то время как матрица является полностью изотропной либо гораздо менее анизотропной по сравнению с армирующим наполнителем. Еще одно сходство с традиционными композитами заключается в том, что в качестве армирующих наполнителей в самоармированных ПКМ применяются волокна, ленты и различные тканые и нетканые текстильные материалы. При этом наполнитель может характеризоваться одномерной, двухмерной или трехмерной структурой.

По аналогии с традиционными композитами, в самоармированных ПКМ передача напряжений от матрицы к наполнителю осуществляется посредством интерфазы. В традиционных ПКМ взаимодействие на границе раздела «наполнитель–матрица» определяется силами Ван-дер-Ваальса, которые не могут обеспечить приемлемую адгезию. В результате приходится наносить на армирующий наполнитель покрытие и/или модифицировать матрицу путем ввода так называемого аппрета (связующего агента). Напротив, в самоармированных ПКМ интерфаза, как правило, формируется на основе кристаллических суперструктур, которые обеспечивают хорошую адгезию и, следовательно, эффективную передачу напряжений.

Таким образом, только исходя из природы самоармированных ПКМ можно выделить следующие преимущества таких композитов над традиционными ПКМ, упрочненными стекловолокном, а также углеродными, арамидными или натуральными волокнами:

- превосходная адгезия на поверхности раздела «матрица–армирующий наполнитель»;
- высокое размерное отношение (армирование во всех случаях осуществляется с участием волокнистых структур);

- низкая плотность (плотность полимеров как армирующих компонентов в случае самоармированных ПКМ меньше плотности армирующих волокон в случае традиционных ПКМ);
- высокая степень переработки за счет переплавки.

2. Получение самоармированных ПКМ

2.1. Методология получения самоармированных ПКМ

Традиционные методы получения полимерных композитов практически не применяются для изготовления самоармированных ПКМ в связи с особенностями структуры последних (см. раздел 1.2). В частности, метод пропитки, широко применяемый при изготовлении ПКМ, армированных углеродными волокнами или стекловолокном, представляет собой довольно медленный и дорогостоящий процесс, поскольку предполагает затекание высоковязкой полимерной смолы в поры волокнистой преформы. Кроме того, при использовании данного метода повышается риск частичного плавления армирующих волокон вследствие высокой температуры, требующейся для проведения процесса, что может привести к ухудшению механических свойств [7]. В общем случае можно отметить, что методы получения самоармированных ПКМ, основанные на введении матрицы в армирующий каркас, ограничивают объемное содержание волокон в композите и, следовательно, ограничивают механические свойства композита.

Основной задачей при получении самоармированных ПКМ является увеличение температурного интервала между плавлением матрицы (в случае аморфной матрицы – размягчением) и наполнителя. Это необходимо для минимизации ухудшения механических свойств (прочности, жесткости) армирующего наполнителя. Такое ухудшение может происходить за счет термоиндуцированной усадки (релаксации) и частичного плавления, что сопровождается существенным изменением морфологии. Увеличение температурного интервала может быть достигнуто путем использования особенностей структуры соответствующих полимеров, а также посредством выбора подходящих методов и условий обработки. Далее перечислены особенности структуры полимеров и подходы, на которых базируется методология получения самоармированных ПКМ.

2.1.1. Наличие интервала температуры плавления в частично кристаллических полимерах

Частично кристаллические полимеры состоят из кристаллитов с различной степенью упорядоченности, обладающих различной температурой плавления. При этом соответствующий полимер характеризуется некоторым интервалом температуры плавления. Это свойство можно использовать для получения самоармированных ПКМ методом горячего компактирования (см. раздел 2.2.1). Особенность данного подхода состоит в том, что содержание высокоориентированного армирующего наполнителя в полученном самоармированном композите может составлять 80% (по массе) и более (в традиционных ПКМ основным компонентом является матрица) [10].

2.1.2. Наличие полиморфных модификаций у частично кристаллических полимеров

Еще одна особенность некоторых частично кристаллических полимеров заключается в их склонности к кристаллизации в двух или более полиморфных модификациях, которые характеризуются различными свойствами, включая температуру плавления. Модификация с более низкой температурой плавления, выступающая в роли матрицы, может быть получена с использованием соответствующего зародышеобразователя. В качестве армирующего наполнителя используется модификация с более высокой температурой плавления [10].

2.1.3. Перевод армирующих волокон в напряженное состояние

Данный метод (в англоязычной литературе именуется *overheating* или *superheating*) заключается в предварительном переводе высокоориентированных кристаллических полимерных волокон в напряженное состояние (например, посредством фиксации концов волокон с приложением давления в поперечном направлении). Поскольку для достижения изотропного состояния при плавлении требуется релаксация полимерной цепи, температура плавления волокон в напряженном состоянии повышается приблизительно на 10°C, что определяет соответствующее расширение температурного интервала обработки. К сожалению, не во всех случаях возможен эффективный перевод волокон в напряженное состояние – например, при высокой мобильности цепи или в случае, если молекулярная цепь свернута. Указанный подход позволяет «искусственно» увеличивать разницу в температуре плавления между двумя структурами одного и того же полимера путем перевода одной из структур в напряженное состояние [7].

2.1.4. Использование стереорегулярных форм полимеров

Стереорегулярные полимеры характеризуются заданным порядком расположения в пространстве звеньев и заместителей. В частности, существуют две стереорегулярные формы полипропилена (ПП) – изотактическая (все метильные группы расположены по одну сторону от воображаемой плоскости главной цепи) и синдиотактическая (метильные группы регулярным образом чередуются по разные стороны главной цепи), а также одна стереонерегулярная форма (атактический ПП), в которой метильные группы располагаются случайным образом по отношению к главной цепи. Стереорегулярные формы характеризуются кристаллической структурой с различной температурой плавления: ~135°C (синдиотактический ПП) и ~165°C (изотактический ПП), в то время как атактический ПП представляет собой аморфный материал. Таким образом, атактическую форму можно использовать в качестве матрицы, а стереорегулярные формы – в качестве армирующих компонентов самоармированных ПКМ.

2.1.5 Модификация молекулярной структуры полимеров

Модификация молекулярной структуры включает, в частности, ветвление цепи. Степень ветвления существенным образом влияет на степень кристалличности продуктов, а следовательно, и на температуру плавления. Например, полиэтилен высокого давления (ПВД) характеризуется высокой степенью ветвления с температурой плавления ~110°C, в то время как полиэтилен низкого давления (ПНД) обладает низкой степенью ветвления с температурой плавления ~130°C. Максимальной температурой плавления (~135°C) обладает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), в котором практически отсутствуют боковые цепи. Разница в температурах плавления различных модификаций позволяет получать самоармированные ПКМ состава СВМПЭ (армирующие волокна)/ПНД (матрица), ПНД (армирующие волокна)/ПВД (матрица).

2.2. Методы получения самоармированных ПКМ

К настоящему времени в промышленном масштабе реализовано три метода получения самоармированных ПКМ [10].

2.2.1. Горячее компактирование

Метод горячего компактирования (*hot compaction*) разработан в Университете Лидса (Великобритания) на примере полиэтиленовых (ПЭ) волокон [18, 19]. Механизм получения самоармированных ПКМ посредством горячего компактирования представлен на рис. 1. Метод использует отмеченное ранее наличие для частично кристаллических полимеров интервала температуры плавления. Пленки самоармированных ПКМ получают путем термической обработки упорядоченных волокон под давлением при

температуре, близкой к нижней границе интервала плавления, что соответствует плавлению наименее упорядоченных кристаллитов. При этом матрица композита формируется при охлаждении и рекристаллизации расплава, образующегося при поверхностном плавлении волокон. Следует отметить, что для плавления поверхностной фракции волокон прикладывают относительно низкое давление, после чего проводят упрочнение, прикладывая гораздо большее давление в течение короткого промежутка времени. Данный метод обладает следующими преимуществами:

- используется только один исходный материал;
- получаемый композит характеризуется очень большой объемной долей армирующего наполнителя, что определяет высокие механические свойства композита;
- передача напряжений между матрицей и армирующими волокнами осуществляется благодаря формирующемуся в ходе процесса транскристаллическому слою;
- армирующий наполнитель равномерно распределен в матрице.

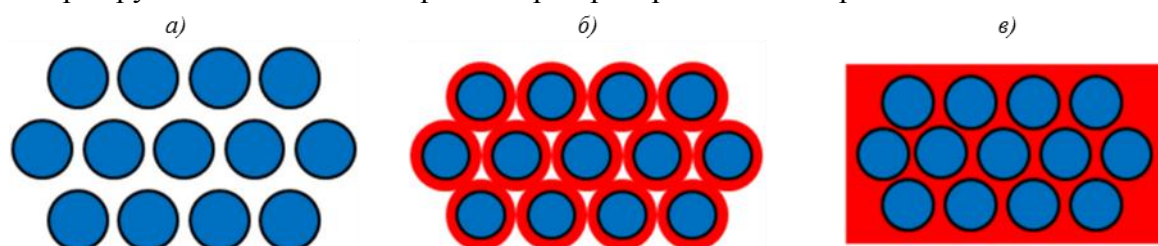


Рис. 1. Механизм горячего компактирования (армирующий компонент показан синим цветом, матрица – красным цветом) [10]:

a – исходные волокна; *б* – плавление поверхности волокон при определенных значениях температуры и давления; *в* – формирование матрицы в процессе охлаждения и рекристаллизации расплава

Основным недостатком метода является очень узкий температурный диапазон обработки (как правило, $\sim 5^\circ\text{C}$), который представляет собой разницу между оптимальной температурой проведения процесса и температурой плавления волокон. Если температура приближается к верхней границе диапазона, слишком много волокон преобразуется в изотропную матрицу. Если температура близка к нижней границе диапазона, содержание матрицы недостаточно для связывания армирующего наполнителя по всему объему композита. Температурный диапазон обработки может быть расширен путем применения волокон с различной степенью вытяжки или путем использования зависимости температуры плавления некоторых полимеров от давления. Методом горячего компактирования получают самоармированные ПКМ на основе ПЭ, ПП, ПЭТФ (полиэтилентерефталата), полиамида 66, полиэтиленнафталата, ПММА (полиметилметакрилата) [7, 20].

2.2.2. Горячее прессование чередующихся слоев

Данный метод заключается в расположении армирующих слоев между пленками того же самого полимера с последующей консолидацией посредством горячего прессования. Схема процесса приведена на рис. 2. Как правило, армирующие слои состоят из тканого материала на основе высокоориентированных кристаллических волокон или лент. Следует отметить, что плавление пленок-прекурсоров матрицы должно начинаться при более низкой температуре по сравнению с плавлением армирующих слоев. Метод характеризуется следующими преимуществами:

- большой температурный диапазон обработки;
- широкий выбор материалов;
- низкая стоимость предварительных операций [20].

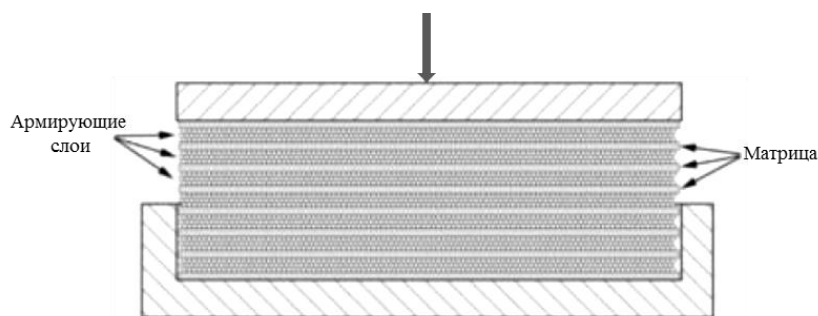


Рис. 2. Схема получения самоармированных ПКМ посредством горячего прессования чередующихся слоев [10]

Указанным методом получают самоармированные ПКМ на основе ПЭ, ПП, ПЭТФ, полилактида [7].

Для получения самоармированных ПКМ указанным методом можно использовать свойство полимеров кристаллизоваться в двух или более полиморфных модификациях, характеризующихся различными механическими свойствами и температурой плавления. В частности, получен самоармированный ПКМ на основе ПП, причем материалом матрицы служила β -модификация ПП, а в качестве армирующего наполнителя выступали волокна ПП α -модификации [21]. Аналогичным образом получены самоармированные ПКМ на основе полиамида 6 и полиамида 66.

2.2.3. Совместная экструзия

Строго говоря, метод совместной экструзии относится к получению полимер-полимерных композитов, поскольку матрица и армирующий компонент различаются по химическому составу. Данный метод относится к получению бикомпонентных лент, включающих внешний слой (оболочку) и сердцевину. Внешний слой состоит из сополимера с меньшей температурой плавления по сравнению с гомополимером, из которого состоит сердцевина (как правило, в качестве гомополимера используют ПП, а в качестве сополимера – статистический сополимер пропилена с этиленом). Геометрическая форма в виде ленты считается предпочтительной по сравнению с круглым сечением волокон, поскольку снижение толщины материала приводит к снижению извитости ткани, что увеличивает ее армирующую способность. Схема процесса приведена на рис. 3. Для обеспечения требуемых жесткости и прочности армирующего компонента процесс включает двухстадийную операцию вытягивания. Готовые изделия получают на основе преформ различных конфигураций посредством горячего прессования. Метод совместной экструзии характеризуется следующими преимуществами:

- большой температурный диапазон обработки (20–40°C);
- высокая объемная доля армирующего компонента в ленте (до 90%).

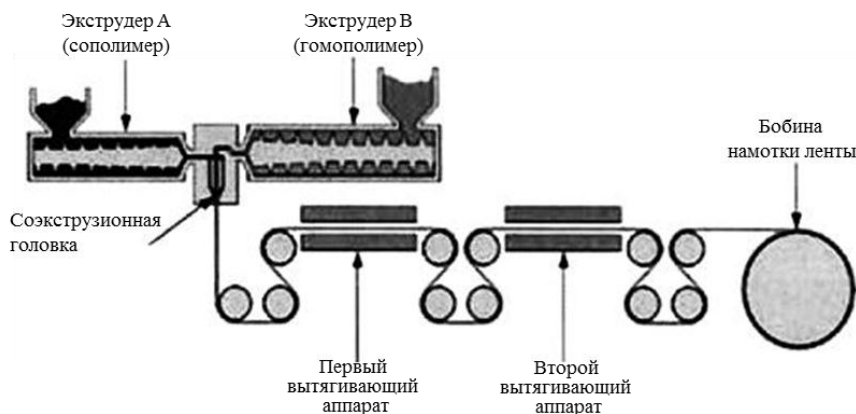


Рис. 3. Схема получения бикомпонентной ленты марки Pure® посредством совместной экструзии [10]

Следует отметить, что вышеперечисленные методы можно комбинировать. Например, горячее компактирование может быть объединено с прессованием чередующихся слоев.

3. Механические свойства самоармированных ПКМ

Поскольку, как отмечено ранее, природа самоармированных полимерных композитов подразумевает хорошую адгезию на поверхности раздела «матрица–армирующий компонент», можно ожидать, что указанные композиты будут обладать достаточно высокими механическими характеристиками. В табл. 1 представлены механические свойства самоармированных ПКМ на основе ПП.

Таблица 1

Механические свойства самоармированных ПКМ на основе ПП

Материал (состав)	Метод и условия получения	Плотность, г/см ³	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа
ПКМ, приведенные для сравнения				
Матрица на основе ПП, армированная однонаправленным стекловолокном (50% (объемн.)) – марка Twintex® [22]	–	1,75	38	800
Матрица на основе ПП, армированная стеклотканью (60% (объемн.)) – марка Twintex® [23]	–	1,50	15	350
ПП (волокна) [20]	–	0,9	5–20	650
Объемный ПП [8]	–	0,9	1,8	40
Самоармированные ПКМ				
Матрица – β-форма изотактического ПП, армированная волокнами α-формы изотактического ПП [24]	Горячее прессование чередующихся слоев при 169°C	–	0,99±0,04	–
	То же при 171°C		0,71±0,01	
	То же при 173°C		0,54±0,05	
Матрица на основе переохлажденного ПП, армированная высокопрочной ПП тканью (50% (по массе)) [25]	То же при 150°C	–	–	220 (по утку)
Матрица – β-форма изотактического ПП, армированная иглопробивным матом на основе волокон α-формы изотактического ПП (50% (по массе)) [26]	То же при 150°C и давлении 7 МПа	0,873	2,41±0,12	31,6±2,0
	То же при 160°C	0,884	2,47±0,28	48,9±3,2
	То же при 170°C	0,910	2,57±0,70	99,7±5,8

В табл. 2 представлено сравнение свойств самоармированных ПКМ на основе ПП, объемного полипропилена и композитов с ПП матрицей, армированной стекловолокном.

Таблица 2

Сравнение свойств самоармированных ПКМ на основе полипропилена (ПП) с объемным полипропиленом и композитами с ПП матрицей, армированной стекловолокном [8]

Преимущества самоармированных ПКМ на основе ПП		
Уровень свойств	В сравнении с объемным ПП	В сравнении с композитами с ПП матрицей, армированной стекловолокном
↑	Прочность Жесткость Ударная вязкость при низких температурах Стойкость к истиранию Термостойкость	Ударная вязкость при низких температурах* Пригодность к переработке Стойкость к истиранию Гомогенность распределения волокон
↓	Ползучесть	Плотность Энергия, требуемая для обработки

* В случае полимер-полимерного композита (матрица на основе сополимера пропилен с этиленом, армированная ПП волокном), полученного совместной экструзией с последующим горячим прессованием ткани на основе бикомпонентной ленты (130°C), энергия до разрушения, отнесенная к толщине образца, составляет 44,8 Дж/мм, а энергия до разрушения, отнесенная к толщине образца и к плотности ПКМ: 72,9 кДж·мм²/г. Для ПКМ, армированного стеклотканью (40% (по массе)), аналогичные величины составляют 28,4 Дж/мм и 22,9 кДж·мм²/г [27].

В табл. 3 представлено сравнение свойств самоармированных ПКМ на основе ПЭТФ и композитов с ПЭТФ матрицей, армированной стекловолокном.

Таблица 3

Механические свойства самоармированных ПКМ на основе ПЭТФ

Материал (состав)	Метод и условия получения	Плотность, г/см ³	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная прочность (поглощенная энергия удара, отнесенная к толщине образца), Дж/м
ПКМ, приведенные для сравнения							
Матрица на основе ПЭТФ, армированная стекловолокном (40% (по массе)) [28]	–	1,57	11	120	–	–	940 (испытание по Изоду с надрезом)
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная волокнами из Е-стекла (57% (по массе)) [29]	Горячее прессование ткани на основе смешанной нити из волокон матрицы и армирующего компонента, ткань саржевого переплетения 2/2	2,10	17,2±1,1	239,2±8,2 ¹⁾	–	–	–

Продолжение

Материал (состав)	Метод и условия получения	Плотность, г/см ³	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Ударная прочность (поглощенная энергия удара, отнесенная к толщине образца), Дж/м
Самоармированные ПКМ							
Матрица на основе ПЭТФ волокон, армированная ПЭТФ волокнами [30]	Горячее компактирование при 253°C и давлении 32,4 МПа	–	–	–	(~13)/(~3) ²⁾	–/–25 ²⁾	–
Матрица на основе ПЭТФ волокон, армированная ПЭТФ волокнами [31]	То же при 255°C и давлении 20 МПа	–	–	–	(9,4)/(~2) ²⁾	(~220)/(~25) ²⁾	~1300 (испытание по Шарпи без надреза)
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная тканью полотняного переплетения на основе ПЭТФ волокон [32]	Горячее прессование чередующихся слоев при 180°C	–	–	90	–	–	–
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная тканью на основе нановолокон ПЭТФ (25% (по массе)), полученных из нити состава ПЭТФ (20% (по массе))+ПП [33]	То же при 120°C	–	2,41/2,90 ³⁾	39,6/46,0 ³⁾	–	–	–
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная нановолокнами ПЭТФ, полученными из нитей состава ПЭТФ (16,7% (по массе))+ ПП [34]	Горячее компактирование при 225°C и давлении 35 МПа	–	6,85±2,13; 10,57 (max)	89,0±11,58; 103,3 (max)	–	–	–
Матрица на основе ПЭТФ ткани, армированная тканью полотняного переплетения на основе ПЭТФ волокон (82% (по массе)) [28]	То же при 258°C и давлении 2,8 МПа	1,40	5,8±0,2	130±11	–	–	2020 (испытание по Изоду с надрезом)
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная высокопрочными волокнами ПЭТФ (50% (по массе)) [29]	Горячее прессование ткани на основе смешанной нити из волокон матрицы и армирующего компонента при 230°C и давлении 0,095 МПа	1,38	8,0±0,2	101,0±1,1 ¹⁾	–	–	–
Матрица – аморфный ПЭТФ, армированная высокопрочными волокнами ПЭТФ (50% (по массе)) [29]	То же, ткань саржевого переплетения 2/2	1,38	5,1±0,2	94,7±0,7 ¹⁾	–	–	–

1) Предел прочности при сжатии.

2) В числителе – в продольном направлении, в знаменателе – в поперечном.

3) В числителе – без отжига, в знаменателе – с отжигом при 210°C.

Как видно на примере самоармированных ПКМ на основе ПП (табл. 1), величины предела прочности при растяжении и модуля упругости при растяжении композитов за небольшими исключениями находятся в интервале между аналогичными характеристиками ПП волокна и объемного ПП. Такая же ситуация наблюдается и для самоармированных ПКМ на основе других полимеров. Это подтверждает достоверность концепции «самоармирования». Наибольший процент увеличения указанных свойств (по сравнению с соответствующим полимером) наблюдается для ПКМ на основе ПЭТФ, армированных нановолокнами: 188% – для модуля упругости при растяжении, 296% – для предела прочности при растяжении (табл. 3). Такой высокий процент увеличения механических свойств может быть связан с большим содержанием армирующего компонента, характерным для метода горячего компактирования, а также с лучшей ориентацией макромолекул ПЭТФ в нанофибриллах по сравнению с микрофибриллами. Как отмечается в обзорной работе [7], для традиционных ПКМ, армированных стекловолокном, а также в целом для самоармированных ПКМ, степень увеличения механических свойств при армировании находится в диапазоне 100–150%.

Однако наибольший интерес, с практической точки зрения, представляет сравнение механических свойств самоармированных ПКМ с таковыми для традиционных ПКМ, армированных стекловолокном. Как видно из данных табл. 1, механические свойства самоармированных ПКМ на основе ПП уступают аналогичным характеристикам полимерных композитов, армированных стекловолокном. С другой стороны, показано [22, 23], что удельные свойства (E/d , σ/d , где d – плотность) полимер-полимерных композитов на основе ПП сравнимы с таковыми для промышленно выпускаемых марок ПКМ, армированных стекловолокном. В случае самоармированных ПКМ на основе ПЭТФ (табл. 3), максимальное значение модуля упругости при растяжении (10,57 ГПа) для композита, армированного нановолокнами [34], сравнимо с таковым для ПКМ, армированного стекловолокном (11 ГПа). Предел прочности при растяжении (130 МПа), определенный авторами работы [28], даже превышает аналогичную величину для ПКМ, армированного стекловолокном (120 МПа). Кроме того, самоармированный ПКМ на основе ПЭТФ превосходит ПКМ, армированный стекловолокном, с точки зрения ударной прочности (табл. 3) [28].

Таким образом, на основе анализа механических свойств самоармированных ПКМ можно сделать следующий вывод. Хотя рассмотренные значения механических свойств самоармированных ПКМ и уступают в большинстве случаев аналогичным значениям свойств полимерных композитов с той же самой матрицей, армированных стекловолокном, низкая плотность самоармированных ПКМ, а также возможность полной переработки повышают перспективы их применения. При этом в отдельных областях, где требуется повышенная ударная вязкость/прочность, самоармированные ПКМ могут успешно конкурировать с традиционными композитами, армированными стекловолокном.

4. Применение самоармированных ПКМ

Самоармированные ПКМ обладают значительным потенциалом внедрения. Среди областей применения таких ПКМ можно упомянуть транспортное машиностроение (самоармированные материалы с памятью формы) [35], судостроение (изготовление композитных корпусов лодок) [36], авиационную промышленность (слоистые панели из полимер-полимерного композита на основе ПП) [37].

В обзорной статье [7] выделены наиболее перспективные области применения таких материалов и приведены примеры выпускаемых в промышленном масштабе

марок самоармированных ПКМ. Во-первых, самоармированные ПКМ вследствие малой плотности и легкости переработки могут применяться в автомобильной промышленности (детали конструкции автомобилей). Во-вторых, вследствие превосходной устойчивости к динамическим нагрузкам (высокое поглощение энергии удара) самоармированные ПКМ могут использоваться для изготовления спортивных товаров, защитных касок, кофточек. Еще одним перспективным направлением является применение самоармированных ПКМ в аудио-оборудовании в качестве звукопоглощающих материалов. Проводятся также исследования по повышению огнестойкости самоармированных ПКМ. Так, в работе [38] показано, что повышение огнестойкости многослойного самоармированного ПКМ на основе полипропилена до класса V-0 может быть достигнуто за счет введения огнезащитной добавки на основе полифосфата аммония в количестве 9% (по массе). (Следует отметить, что для обеспечения требуемого уровня огнестойкости полиолефинов требуется, как правило, введение соответствующих добавок в количестве 15–20% (по массе).)

Далее приведены примеры выпускаемых марок самоармированных ПКМ и полимер-полимерных композитов [7]:

– Curv фирмы Propex Fabrics GmbH (ФРГ), подразделение Propex Operating Company LLC (США) – композит с ПП матрицей, армированной тканью на основе ПП волокон;

– Pure фирмы Lankhorst Pure Composites, подразделение Lankhorst Yarns, которое входит в Royal Lankhorst Euronet Group (Нидерланды), – полимер-полимерный композит на основе ПП в виде бикомпонентной ленты;

– Para-Lite PP фирмы Von Roll Holding AG (ФРГ) – самоармированный ПКМ слоистой структуры на основе ПП, характеризующийся высокой прочностью и ударной вязкостью, а также низкой плотностью ($\sim 0,8$ г/см³);

– Armordon фирмы Don & Low Ltd (Великобритания), которая входит в группу Thrace Group, – полимер-полимерный композит на основе ПП в виде бикомпонентной ленты;

– srPET фирмы Comfil ApS (Дания) – самоармированный ПКМ на основе ПЭТФ (высокопрочные ПЭТФ волокна, аморфный ПЭТФ – в качестве матрицы).

Заключение

Исходя из вышеизложенного, не вызывает сомнения актуальность изучения самоармированных полимерных композитов, которые в ближайшем будущем будут приобретать все большее значение в связи с прогнозируемым ужесточением экологических ограничений. Одной из ключевых задач в этой сфере является направленное получение самоармированных ПКМ (главным образом на основе ПП и ПЭТФ), способных по своим механическим характеристикам заменить в отдельных случаях традиционные ПКМ, армированные стекловолокном. Особый интерес представляют самоармированные ПКМ на основе биоразлагаемых полимеров (полилактида [39–41], поливинилового спирта [42]), которые можно выделить в отдельный подкласс самоармированных полимерных биокompозитов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [43].

ЛИТЕРАТУРА

1. Oliveux G., Dandy L.O., Leeke G.A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 72. P. 61–99.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
4. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2016. №5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
5. Дориомедов М.С., Петров А.В., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Переработка армирующих наполнителей при утилизации изделий из ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2016. №8. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-12-12.
6. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2015. №12. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.
7. Fakirov S. Nano- and microfibrillar single-polymer composites: a review // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013. Vol. 298. P. 9–32.
8. Synthetic polymer-polymer composites / ed. by D. Bhattacharyya, S. Fakirov. Munich: Hanser Publishers, 2012. 819 p.
9. Karger-Kocsis J., Barany T. Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends // *Composite Science and Technology*. 2014. Vol. 92. P. 77–94.
10. Karger-Kocsis J., Siengchin S. Single-polymer composites: Concepts, realization and outlook: Review // *KMUTNB: IJAST*. 2014. Vol. 7. No. 1. P. 1–9.
11. Capiati N.J., Porter R.S. The concept of one polymer composites modelled with high-density polyethylene // *Journal of Materials Science*. 1975. Vol. 10. No. 10. P. 1671–1677.
12. Смирнов Ф.С. Структура и свойства самоармированного композита на основе ориентированных пленок СВМПЭ // Тез. конф. «70-е дни науки студентов НИТУ «МИСиС». М., 2015.
13. Полимерные смеси. СПб: НОТ, 2009. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. 606 с.
14. Глоссарий терминов в области индустрии пластмасс на 6 языках. URL: <http://www.polymerbranch.com/gloss.html> (дата обращения: 01.03.2017).
15. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Сабанашвили М.Г. Самоармированный композиционный материал на основе механоактивированного гипса: сб. тез. докл. IX Всерос. науч. конф. «Керамика и композиционные материалы» (23–26 мая 2016 года). Сыктывкар, 2016. С. 105–108.
16. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: НОТ, 2010. 822 с.
17. Шибает В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // *Высокомолекулярные соединения*. 2009. Т. 51. №11. С. 1863–1929.
18. Polymeric Materials: pat. 6277773 B1 USA; publ. 21.08.01.
19. Ward I.M. Developments in oriented polymers, 1970–2004 // *Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering*. 2004. Vol. 33. No. 5. P. 189–194.
20. Matabola K.P., De Vries A.R., Moolman F.S., Luyt A.S. Single polymer composites: a review // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. No. 23. P. 6213–6222.

21. Abraham T.N., Siengchin S., Karger-Kocsis J. Dynamic mechanical thermal analysis of all-PP composites based on β and α polymorphic forms // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. No. 10. P. 3697–3703.
22. Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.-M., Loos J., Peijs T. The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites // *Composites: Part A*. 2006. Vol. 37. P. 716–726.
23. Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.-M., Spoelstra A.B., Loos J., Peijs T. The mechanical properties of woven tape all-propylene composites // *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38. No. 1. P. 147–161.
24. Liu Q., Li H., Yan S. Structure and properties of β -polypropylene reinforced by polypropylene fiber and polyamide fiber // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2014. Vol. 32. No. 4. P. 509–518.
25. Dai P., Zhang W., Pan Y. et al. Processing of single polymer composites with undercooled polymer melt // *Composites: Part B*. 2011. Vol. 42. No. 5. P. 1144–1150.
26. Barany T., Karger-Kocsis J., Czigany T. Development and characterization of self-reinforced poly(propylene) composites: carded mat reinforcement // *Polymers for Advanced Technologies*. 2006. Vol. 17. No. 9–10. P. 818–824.
27. Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.-M., Peijs T. Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites // *Composite Science and Technology*. 2006. Vol. 66. P. 1724–1737.
28. Hine P.J., Ward I.M. Hot compaction of woven poly(ethylene terephthalate) multifilaments // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 91. No. 4. P. 2223–2233.
29. Schneider C., Kazemahvazi S., Akermo M., Zenkert D. Compression and tensile properties of self-reinforced poly(ethylene terephthalate)-composites // *Polymer Testing*. 2013. Vol. 32. No. 2. P. 221–230.
30. Rasburn J., Hine P.J., Ward I.M. et al. The hot compaction of polyethylene terephthalate // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. No. 3. P. 615–622.
31. Rojanapitayakorn P., Mather P.T., Goldberg A.J., Weiss R.A. Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties // *Polymer*. 2005. Vol. 46. No. 3. P. 761–773.
32. Yao D., Li R., Nagarajan P. Single-polymer composites based on slowly crystallizing polymers // *Polymer Engineering and Science*. 2006. Vol. 46. No. 9. P. 1223–1230.
33. Duhovic M., Bhattacharyya D., Fakirov S. Nanofibrillar single polymer composites of poly(ethylene terephthalate) // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010. Vol. 295. No. 2. P. 95–99.
34. Fakirov S., Duhovic M., Maitrot P., Bhattacharyya D. From PET nanofibrils to nanofibrillar single-polymer composites // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010. Vol. 296. No. 6. P. 515–518.
35. Kolesov I.S., Radusch H.-J. Multiple shape-memory behavior and thermal-mechanical properties of peroxide cross-linked blends of linear and short-chain branched polyethylenes // *eXPRESS Polymer Letters*. 2008. Vol. 2. No. 7. P. 461–473.
36. Gucma M., Bryll K. et al. Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling // *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin*. 2015. Vol. 44. P. 14–18.
37. Cabrera N.O., Alcock B., Peijs T. Design and manufacture of all-PP sandwich panels based on co-extruded polypropylene tapes // *Composites: Part B*. 2008. Vol. 39. P. 1183–1195.
38. Bocz K., Barany T., Tody A. et al. Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive – A new physical way for enhancing the fire retardant efficiency // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. No. 1. P. 79–86.
39. Li R., Yao D. Preparation of single poly(lactic acid) composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol. 107. No. 5. P. 2909–2916.
40. Jia W., Gong R.H., Hogg P.J. Poly(lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites // *Composites: Part B*. 2014. Vol. 62. P. 104–112.
41. Gao C., Meng L., Yu L. et al. Preparation and characterization of uniaxial poly(lactic acid)-based self-reinforced composites // *Composite Science and Technology*. 2015. Vol. 117. P. 392–397.

42. Dorigato A., Pegoretti A. Biodegradable single-polymer composites from polyvinyl alcohol // *Colloid and Polymer Science*. 2012. Vol. 290. No. 4. P. 359–370.
43. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.