**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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
**Максимкин Алексей Валентинович**

Москва, 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 способ 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 нанокомпозиционных материалов СВМПЭ;
- установить механизмы влияния функционализированных графеновых нанопластин на надмолекулярную структуру и термоориентационное поведение СВМПЭ;
- исследовать механические и трибологические свойства полученных высокоориентированных нанокомпозиционных 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. Продемонстрировано, 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** приведен литературный обзор источников, в которых отражены основные сведения о структуре СВМПЭ; влияния процесса ориентационной вытяжки на структуру СВМПЭ и его механические свойства; рассмотрены основные технологии переработки СВМПЭ в ориентированные высокопрочные материалы, рассмотрено влияние низкомолекулярных

добавок и функционализированных углеродных наполнителей на способность к ориентированию СВМПЭ и на его механические и трибологические свойства.

**Во второй главе,** носящей методический характер, описаны применяемые материалы и методы экспериментальных исследований. В работе были использованы две марки СВМПЭ с различной молекулярной массой: СВМПЭ марки GUR 4120 производства “Celanise” со средней молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль и СВМПЭ производства «Казаньоргсинтез» со средней молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль. Для увеличения способности СВМПЭ к термоориентационной вытяжке был использован полиэтиленовый воск (ПЭ-воск) марки ПЛВН-3Б производства ООО «ИНХИМТЕК» со средней молекулярной массой 4000 г/моль. В качестве наполнителя использовали графеновые нанопластинки **(**ГНП) (число графеновых слоев-15-25, толщина нанопластин- 6-8 нм, размер нанопластин в плоскости- 2-10 мкм). ГНП были функционализированны полианилином (ПАНИ) с использованием метода окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония при начальном pH, равном 1, мольном соотношении «анилин:персульфат аммония», равном 1:1,25 (t = 20 ºС).

Введение ПЭ-воска и ГНП/ПАНИ в СВМПЭ осуществляли с использованием мельницы планетарного типа АПФ-3. Смешение производили в стальных барабанах объемом 900 мл, с использованием стальных шаров (ШХ15) диаметром от 7 до 9,5 мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин, время смешения варьировалось от 60 до 90 мин.

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 ºС, через фильеру размером 10*2 мм и скоростью экструзии 500 мм/мин. Для получения ориентированных лент СВМПЭ производили многоступенчатую термоориентационную вытяжку в диапазоне температур от 110 ºС до 142 ºС, с использованием лабораторной установки, состоящей из шаговых двигателей, ванны с теплоносителем (силиконовое масло) и термостата.

Теплофизические характеристики ксерогелей и лент СВМПЭ исследовали методом ДСК с помощью прибора (NETZSCH DSC 204 F1) по стандарту ASTM D3417-83.

Надмолекулярная структура ксерогелей и лент СВМПЭ была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega 3SB» при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Механические испытания на растяжение ориентированных лент СВМПЭ проводили на универсальной испытательной машине Zwick / Roell Z020 по стандарту ASTM D882-10 при скорости нагрузки 10 мм/мин.

Динамический механический анализ (DMA Q800) был использован для измерения средней молекулярной массы между точками сшивки в режиме растяжения. Образцы были нагреты от 30 до 180 ºС с постоянной скоростью 2 ºС / мин, деформацией 0,05% и частотой 1 Гц.

Трибологические испытания ориентированных лент СВМПЭ проводили по схеме pin on disk в режиме сухого трения, рисунок 1, с использованием трибометра CETR-UMT-3. Для поддержания постоянного давления на контакте была изготовлена специальная оснастка, обеспечивающая постоянную прямоугольную контактную площадку на лентах СВМПЭ, рисунок 1 (а,б). Контактное давление на ленте было равно 4 МПа, линейная скорость 1 м/с, путь трения 21,6 км. Материал контртела – нержавеющая сталь марки 440С.




**Рисунок 1** - Трибологические испытания лент СВМПЭ: (а) оснастка для крепления ленты СВМПЭ (пин), (б) оснастка с закрепленной лентой, (в) схема испытания pin on disk

**В третьей главе** представлены результаты модифицирования надмолекулярной структуры крупнотоннажных реакторных порошков СВМПЭ, для дальнейшего получения ориентированных лент. На рисунке 2 (а) представлена СЭМ надмолекулярной структуры реакторного порошка СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. Надмолекулярная структура реакторного порошка СВМПЭ характеризуется наличием большого числа фибрилло подобных тяжей, соединяющих пластинчатые кристаллы. Образование такой фибриллярой структуры обусловлено высокой скоростью полимеризации макромолекул при синтезе, в результате которых появляются растягивающие напряжения, действующие на уже синтезированные слои полимера. 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. Фибриллы значительно труднее подвергаются растворению. При интенсификации процесса синтеза СВМПЭ увеличивается количество активных центров роста цепи, что

приводит к увеличению плотности зацеплений макромолекул СВМПЭ еще на стадии их синтеза. Высокая плотность зацеплений макромолекул является одной из основных причин ограничения способности полимера к многократной вытяжке. Морфология выбранных реакторных порошков СВМПЭ свидетельствует об отсутствии у них предрасположенности к многократной ориентационной вытяжке.

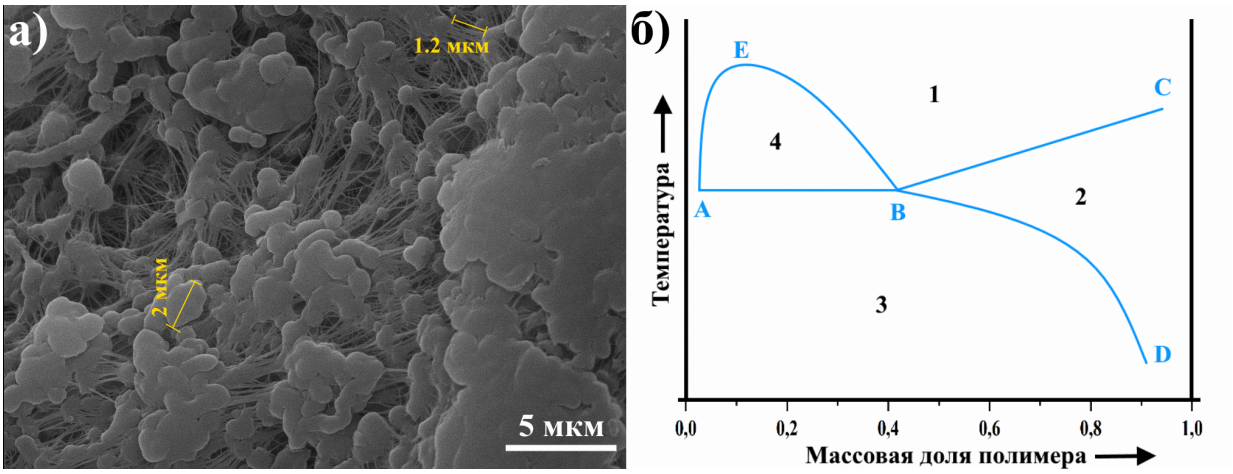



**Рисунок 2 -** а) – Морфология реакторного порошков СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль и б) – Фазовая диаграмма для СВМПЭ – “плохой растворитель”, где 1 – гомогенный раствор; 2 – гель (растворитель находится в аморфной фазе полимера, с сохранение кристаллической фазы, выступающей в качестве узлов геля), 3 - растворитель +гель, 4 – эмульсия, состоящая из раствора полимера в растворителе и раствора растворителя в полимере

Классическая методика гель-формования СВМПЭ осуществляется при концентрации полимера от 3% до 20% в растворителе, что согласно фазовой диаграмме СВМПЭ-“плохой растворитель”, рисунок 2(б), определяет путь получения гомогенного раствора через области 3→4→1. В настоящей работе выбранная концентрация СВМПЭ в ксилоле (2,5 мл на 1 гр СВМПЭ или 30 масс. %) определяет путь получения гомогенного раствора через области 3→2→1, рисунок 2(б).

На рисунке 3(а) представлена СЭМ ксерогель лент для СВМПЭ GUR 4120, 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 GUR 4120, содержащая 1,0 масс.% ПЭ-воск, рисунок 3 (б), характеризуется однородной ламеллярной структурой. Фибрилло подобные тяжы отсутствуют.

На рисунке 4 (а) представлена зависимость степени кристалличности ксерогелей СВМПЭ GUR 4120 от концентрации ПЭ-воска. При концентрации ПЭ-воска до 0,5 масс. % степень кристалличности остается на уровне ошибки измерения степени кристалличности ксерогеля СВМПЭ не содержащего ПЭ-воск. 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 гель образования СВМПЭ, п-ксилол в первую очередь растворяет низкомолекулярный ПЭ-воск, находящийся на поверхности частиц СВМПЭ. Далее, согласно фазовой диаграмме СВМПЭ-“плохой” растворитель, рисунок 2 (б) область 2, раствор ПЭ-воска в п-ксилоле проникает в аморфные области СВМПЭ. В процессе дальнейшей кристаллизации, ПЭ-воск, находящийся между длинными макромолекулами СВМПЭ в аморфной фазе, играет роль межмолекулярной смазки, которая увеличивает подвижность цепей и способствует увеличению степени кристалличности ксерогелей.

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.% 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 4 (а).

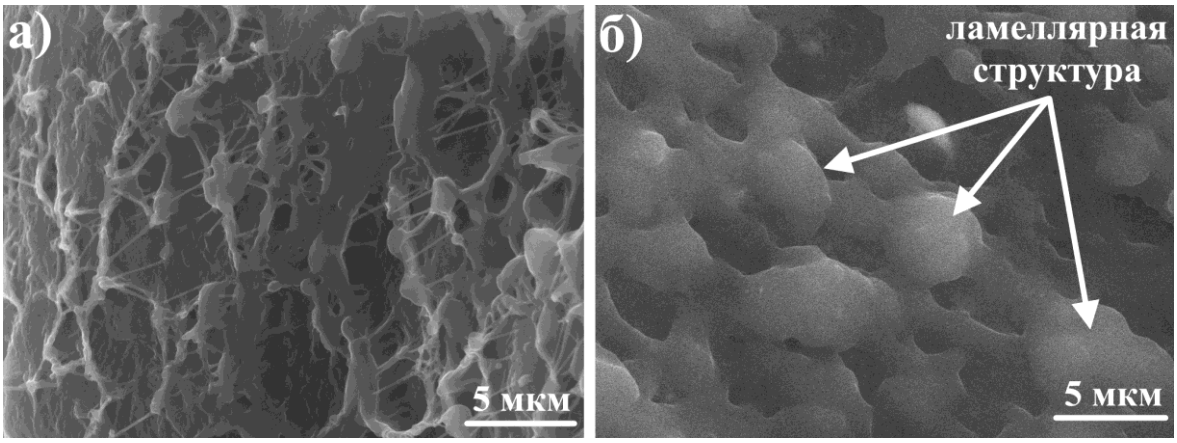



**Рисунок 3** - СЭМ ксерогелей: а) СВМПЭ GUR 4120 с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ и б) СВМПЭ GUR 4120/1,0 масс.% ПЭ-воск

Увеличение температуры термоориентирования способствует увеличению термодинамической подвижности макромолекул полимера, что снижает необходимые напряжения для начала процессов деформации кристаллической фазы. Однако увеличение температуры ориентирования способствует проскальзыванию макромолекул между собой, что снижает эффективное ориентирование макромолекул. Поэтому для термоориентирования

ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск было разработано три различных режима, отличающихся между собой степенью вытяжки на промежуточных этапах термоориентирования, рисунок 4 (б). Для каждого режима начальная температура ориентации была выбрана 120 ºС, что соответствует началу температуры плавления для ксерогелей СВМПЭ. Первый режим термоориентирования направлен на достижение максимальной степени вытяжки при температуре до 140 ºС. Во втором режиме термоориентирования максимальная температура ориентации была увеличена до 142 ºС. Третий режим термоориентирования отличается более высокой степень вытяжки на промежуточных этапах термоориентирования.

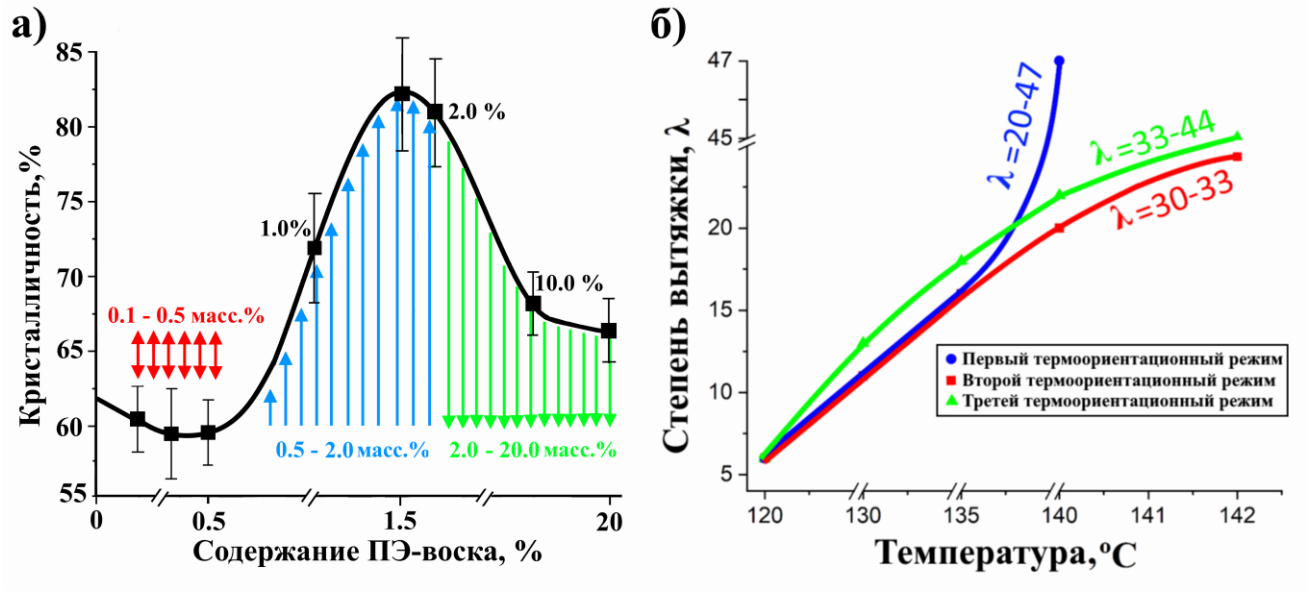



**Рисунок 4** - (а) кристалличность ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск в зависимости от содержания ПЭ-воска и (б) режимы термоориентационного вытягивания для лент СВМПЭ GUR 4120/ПЭ-воск

В процессе ориентационного упрочнения СВМПЭ путем приложения растягивающих напряжений трансформация кристаллической фазы происходит преимущественно по механизму межламеллярного скольжения, рисунок 5(б). 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). Термоориентация ксерогелей СВМПЭ путем приложения только растягивающих напряжений 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 5 (а).

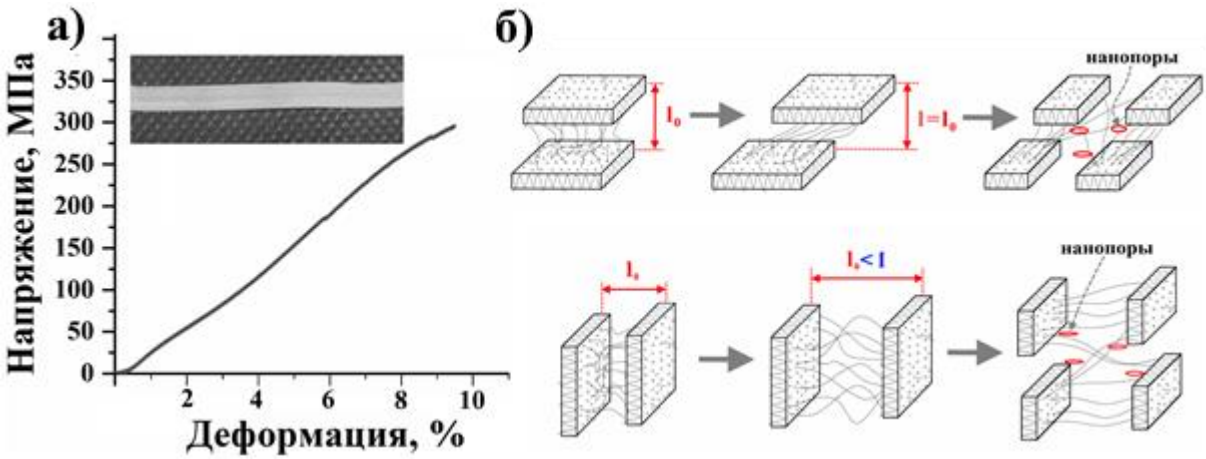



**Рисунок 5** – а) диаграмма нагружения ориентированной ленты СВМПЭ и б) схема механизма фрагментирования ламелей при механизме межламеллярного скольжения

Рисунок 6 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 межламелярный 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. В случае превышения этих напряжений прочности аморфной фазы формируются нанопоры. 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 межфибриллярном пространстве. Кавитация является отрицательным эффектом, так как приводит к снижению прочностных свойств, способствует разделению полимера на отдельные фибриллы и снижает эффективность ориентационного упрочнения.

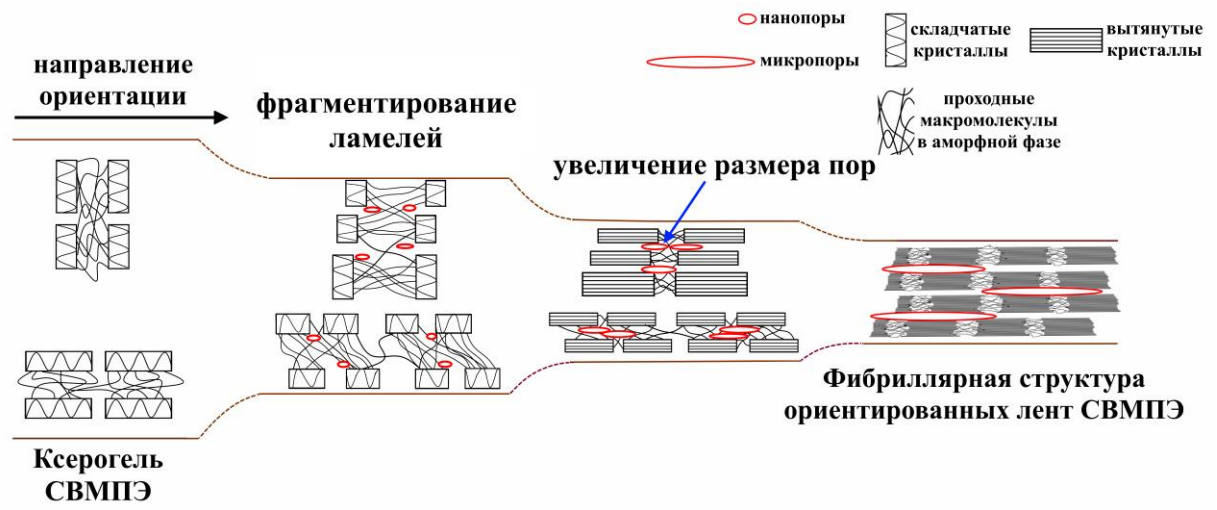



**Рисунок 6** - Физическая модель трансформации кристаллической фазы в лентах СВМПЭ в процессе одноосного ориентирования механизму межламеллярного скольжения

Для уменьшения процессов кавитации в процессе термоориентационной вытяжки, образцы ксерогелей СВМПЭ были предварительно прокатаны на вальцах при температуре 110 ºС 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 7. 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. Такой механизм деформации кристаллической структуры является наиболее благоприятным при ориентационном упрочнении полимеров.

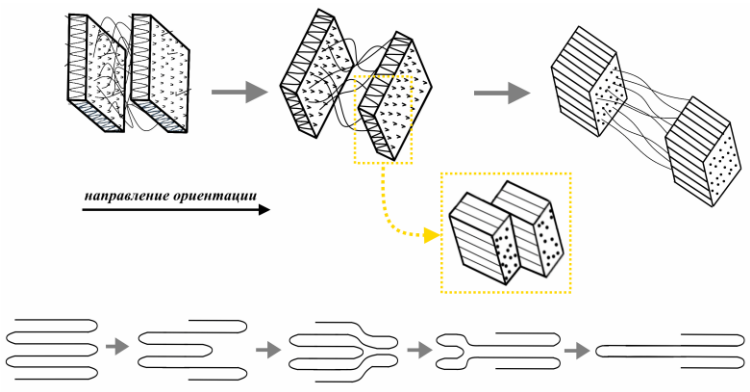



**Рисунок 7** - Схема внутриламеллярного механизма скольжения при возникновении касательных напряжений на кристаллической фазе СВМПЭ

На рисунке 8 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 микрофибриллярная 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.

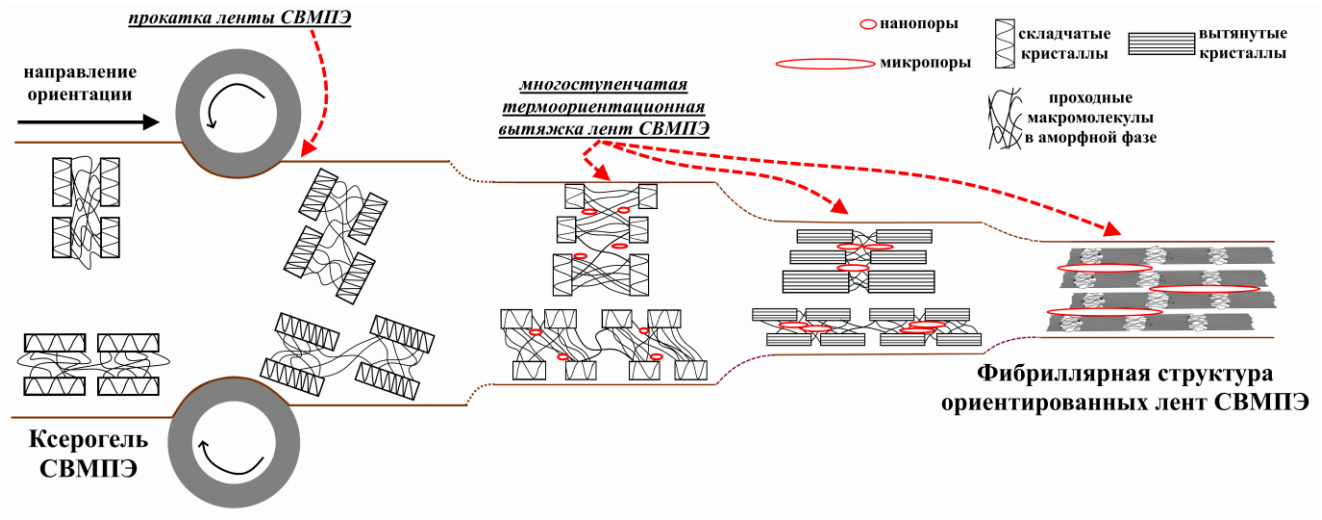



**Рисунок 8** - Физическая модель ориентационного упрочнения лент СВМПЭ при использовании сдвиговых напряжений при деформировании кристаллической фазы

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. 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.

В таблице 1 представлены результаты механических испытаний на растяжение для полученных ориентированных лент СВМПЭ/ПЭ-воск в зависимости от концентрации ПЭ-воска и режимов термоориентирования. 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 увеличилась с 10 МдЖ/м$^3$ до 107 МдЖ/м$^3$. Максимальное увеличение модуля упругости на 66÷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 ($\lambda_{макс}$) лент до 47. Максимальная степень вытяжки ($\lambda_{макс}$) зависит от молекулярной массы смесей СВМПЭ/ПЭ-воск ($M_м$) и от массовой доли СВМПЭ в смесях ($\varphi$) следующим образом:

$$\lambda_{макс} \sim (\varphi\, M_м)^{-\alpha} \qquad (1)$$

где α-степенной коэффициент для п-ксилола равный 0,5), $\varphi$ – массовая доля высокомолекулярного полимера в смеси, $M_м$ – молекулярная масса смесей полимеров.

Молекулярную массу смесей СВМПЭ/ПЭ-воск можно рассчитать по следующему уравнению (2):

$$M_м = \varphi\, M_м^{\text{СВМПЭ}} + (1 - \varphi)\, M_м^{\text{ПЭ-воск}} \qquad (2)$$

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

Как видно из уравнения (2), взаимосвязь между $M_м$ и $\varphi$ является линейной, и $M_м$ линейно уменьшается при уменьшении значения $\varphi$. 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 $M_м$ и резкому увеличению конечной степени вытяжки до 30-47, без эффективного увеличения механических свойств.

**Таблица 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 | ***1320 ± 31*** | 7,35 ± 1,4 | ***106,6±10,1*** |
| | 2,0 | 25 | 30,8 ± 2,3 | 1110 ± 82 | 5,55 ± 1,9 | 72,5±6,8 |
| | 10,0 | 47 | ***34,2 ± 0,7*** | 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 | ***1290 ± 59*** | 5,25 ± 0,75 | ***72,8 ± 6,1*** |
| | 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 | ***55,2 ± 3,5*** | 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 |
| Третей 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 | ***1210 ± 50*** | 5,2 ± 0,75 | ***75,5 ± 5,6*** |
| | 1,5 | 37 | 52,0 ± 6,4 | 1120 ± 105 | 3,3 ± 0,75 | 57,6 ± 5,1 |
| | 2,0 | 33 | ***56,8 ± 3,1*** | 1150 ± 81 | 3,3 ± 0,45 | 46,3 ± 5,0 |

Добавление ПЭ-воска снижает количество пустот в ориентированных лентах СВМПЭ. На рисунке 9 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 %, а при добавлении 1,0 масс. % ПЭ-воска площадь кавитации снижается до 10±1% и 13±2%, и зависит от термоориентационного режима. Из рисунка 9 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$^3$.

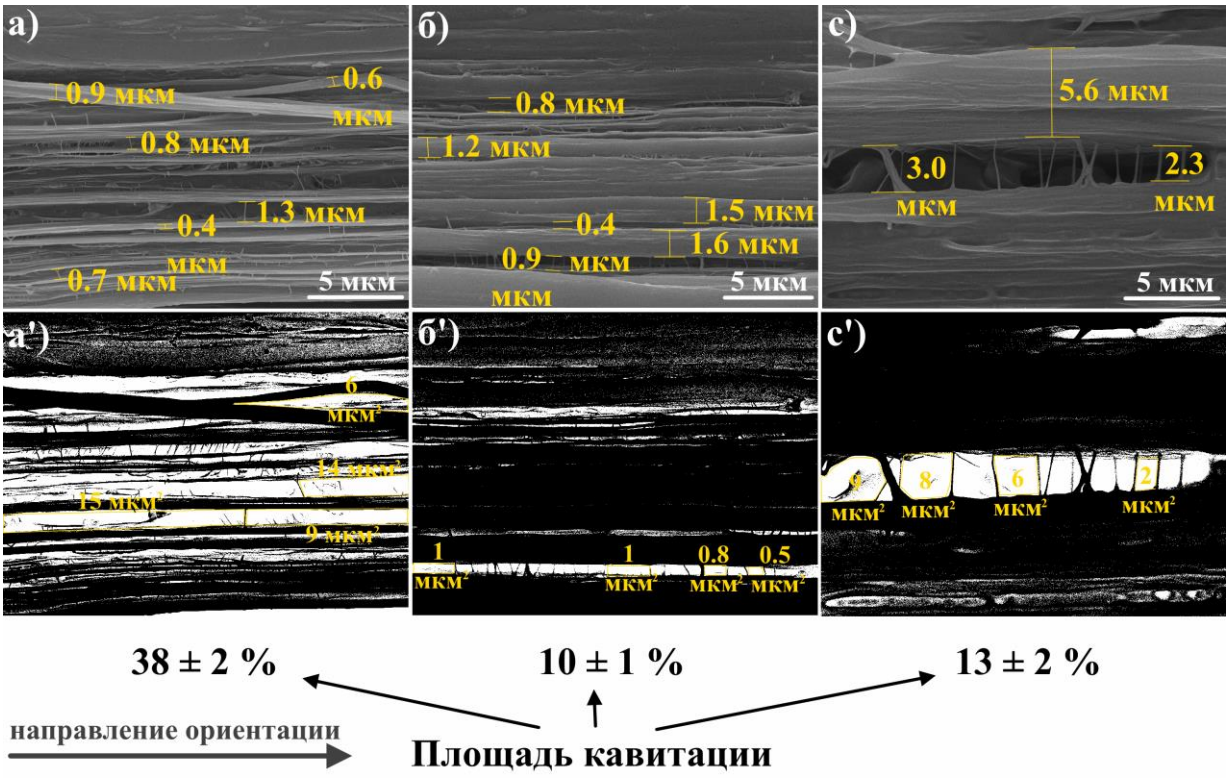



**Рисунок 9** - СЭМ внутренней поверхности ориентированных лент СВМПЭ а) не содержащих ПЭ-воск, б) содержащих 1,0 масс. % ПЭ-воска (первый термоориентационный режим) и с) содержащих 1,0 масс. % ПЭ-воска (второй термоориентационный режим)

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. 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.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования добавления ГНП/ПАНИ на структуру, механические и трибологические свойства ориентированных лент СВМПЭ с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. Получение ориентированных лент СВМПЭ, 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).

С ростом концентрации ГНП/ПАНИ происходит снижение степени кристалличности ксерогелей СВМПЭ до значений для исходного ксерогеля СВМПЭ без ПЭ-воска, рисунок 10.

При увеличении содержания ГНП/ПАНИ, температура плавления ксерогелей СВМПЭ снижается, рисунок 10. Снижение температуры плавления может быть вызвано формированием большого количества гетерогенных центров зародышеобразования на поверхности ГНП/ПАНИ, которые препятствуют образованию больших кристаллов.

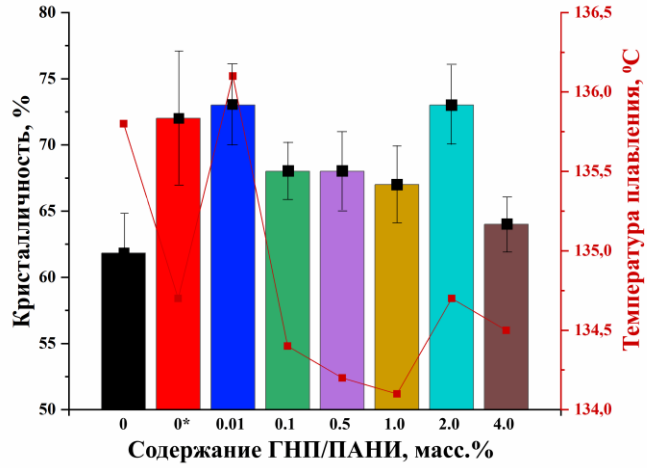



**Рисунок 10** - ДСК результаты для ксерогелей СВМПЭ/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ в зависимости от содержания наполнителя. (**0***) - СВМПЭ/1,0 масс.% ПЭ-воск

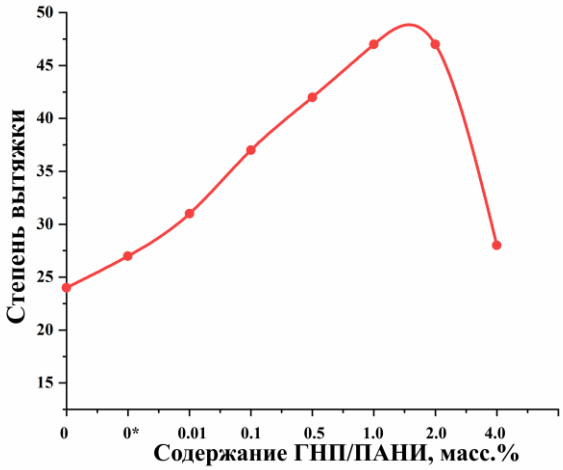



**Рисунок 11** - Влияние ГНП/ПАНИ на степень термоориентационной вытяжки лент СВМПЭ (**0***) - СВМПЭ/1,0 масс.% ПЭ-воск. Первый термоориентационный режим

Также было обнаружено, что увеличение концентрации ГНП/ПАНИ до 2,0 масс. % приводит к практически двукратному увеличению максимальной степени вытяжки лент СВМПЭ, рисунок 11. 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 межфибриллярное скольжение, которое увеличивает конечную степень вытяжки лент, однако не сопровождается увеличением прочностных свойств. В таблице 2 приведены результаты механических испытаний на растяжение ориентированных лент СВМПЭ наполненных ГНП/ПАНИ. Из представленных результатов видно, что с увеличением концентрации ГНП/ПАНИ происходит снижение механических свойств ориентированных лент СВМПЭ.

**Таблица 2**. Результаты механических испытаний на растяжение ориентированных лент СВМПЭ/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 | 1080±70 | 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 | 35,8±3,3 | 836±88 | 6,6±0,9 | 40,3±11,6 |
| 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 также связано с интенсификацией процессов кавитации. Распределение ГНП/ПАНИ по поверхности частиц СВМПЭ ухудшает их связанность, что приводит к более интенсивным процессам разделения фибрилл в процессе термоориентационной вытяжки. Увеличение общей площади кавитации на 120÷320 % при увеличении содержании ГНП/ПАНИ демонстрирует рисунок 12. Более того, добавление ГНП/ПАНИ приводит и к значительному увеличению размеров пор на 300÷400 % по сравнению с лентами СВМПЭ.

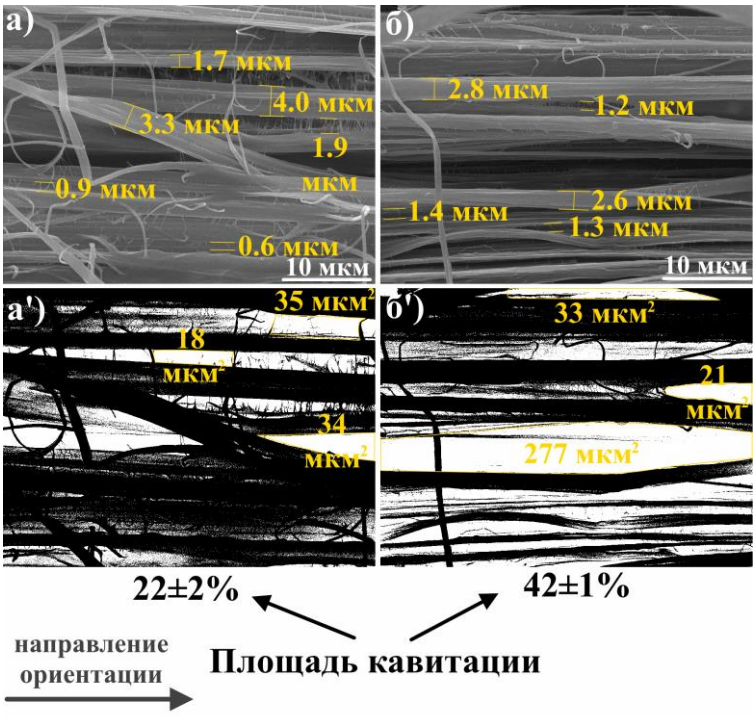



**Рисунок 12** - СЭМ-изображения фибриллярной структуры для лент СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль/ПЭ-воск/ГНП/ПАНИ при содержании ГНП/ПАНИ 0,01 масс. % (а) и 2,0 масс. % (б); (а', б') модифицированные СЭМ-изображения программой image J

Проскальзывание фибрилл друг относительно друга при добавлении ГНП/ПАНИ подтверждают исследования выхода на плато модуля упругости ксерогелей СВМПЭ при температуре плавления, рисунок 13. Для ксерогель СВМПЭ при температуре 150 ºС наблюдается выход на плато модуля упругости. Выход на плато модуля упругости связан с высокой плотностью физических зацеплений между макромолекулами СВМПЭ, которые после плавления кристаллической фазы сохраняют в материале упругие свойства.

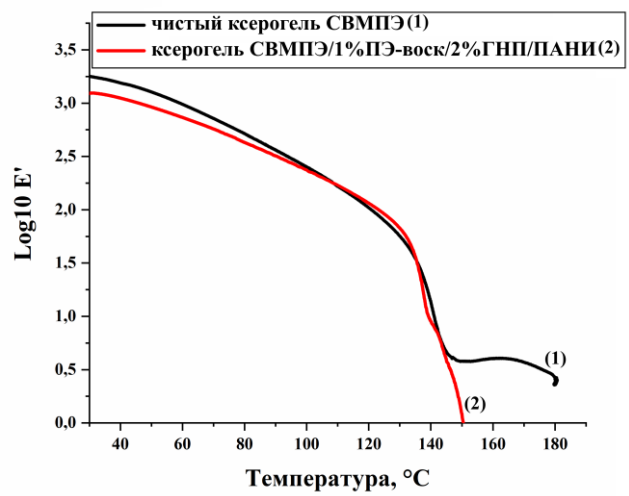



**Рисунок 13** - Кривые выхода на плато модуля упругости для ксерогель СВМПЭ и ксерогель СВМПЭ/1,0% ПЭ-воск/2,0% ГНП/ПАНИ, измеренные в режиме динамического нагружения

Для ксерогель СВМПЭ/1,0% ПЭ-воск/2,0% ГНП/ПАНИ при температуре 150 ºС 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.

На рисунке 14 (а,б) представлены результаты трибологических испытаний, демонстрирующие влияние ориентационной вытяжки, содержания ПЭ-воска и ГПН/ПАНИ на коэффициент трения и износостойкость. Появление ориентации макромолекул СВМПЭ приводит к значительному снижению коэффициента трения с 0,269 для изотропного СВМПЭ до 0,179.

Добавление ПЭ-воска способствует дополнительному снижению коэффициента трения до 0,171. ГНП/ПАНИ в снижает коэффициент трения с 0,179 до 0,122 и износ с 46 до 2 мкм/м.м$^2$ при содержанием ГНП/ПАНИ 2,0 масс.%.

На рисунке 15 представлена СЭМ поверхности износа ориентированных лент СВМПЭ, которая демонстрирует, что увеличение степени вытяжки лент СВМПЭ приводит к уменьшению повреждения поверхности материала в процессе трения, благодаря повышению жесткости материала.

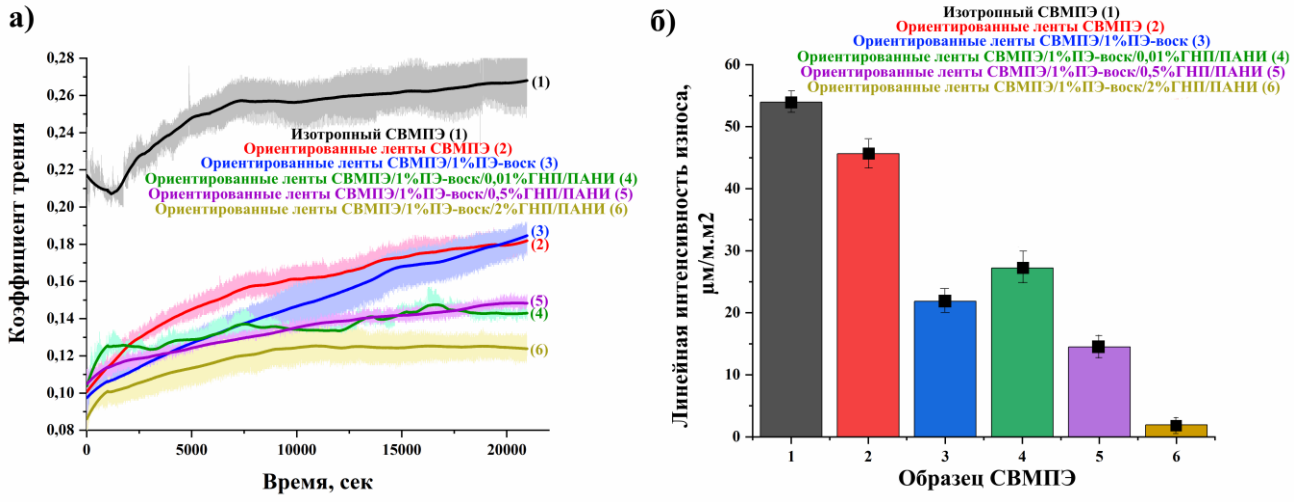



**Рисунок 14** – Результаты трибологических испытаний (а) коэффициента трения и (б) износа для ориентированных лент СВМПЭ

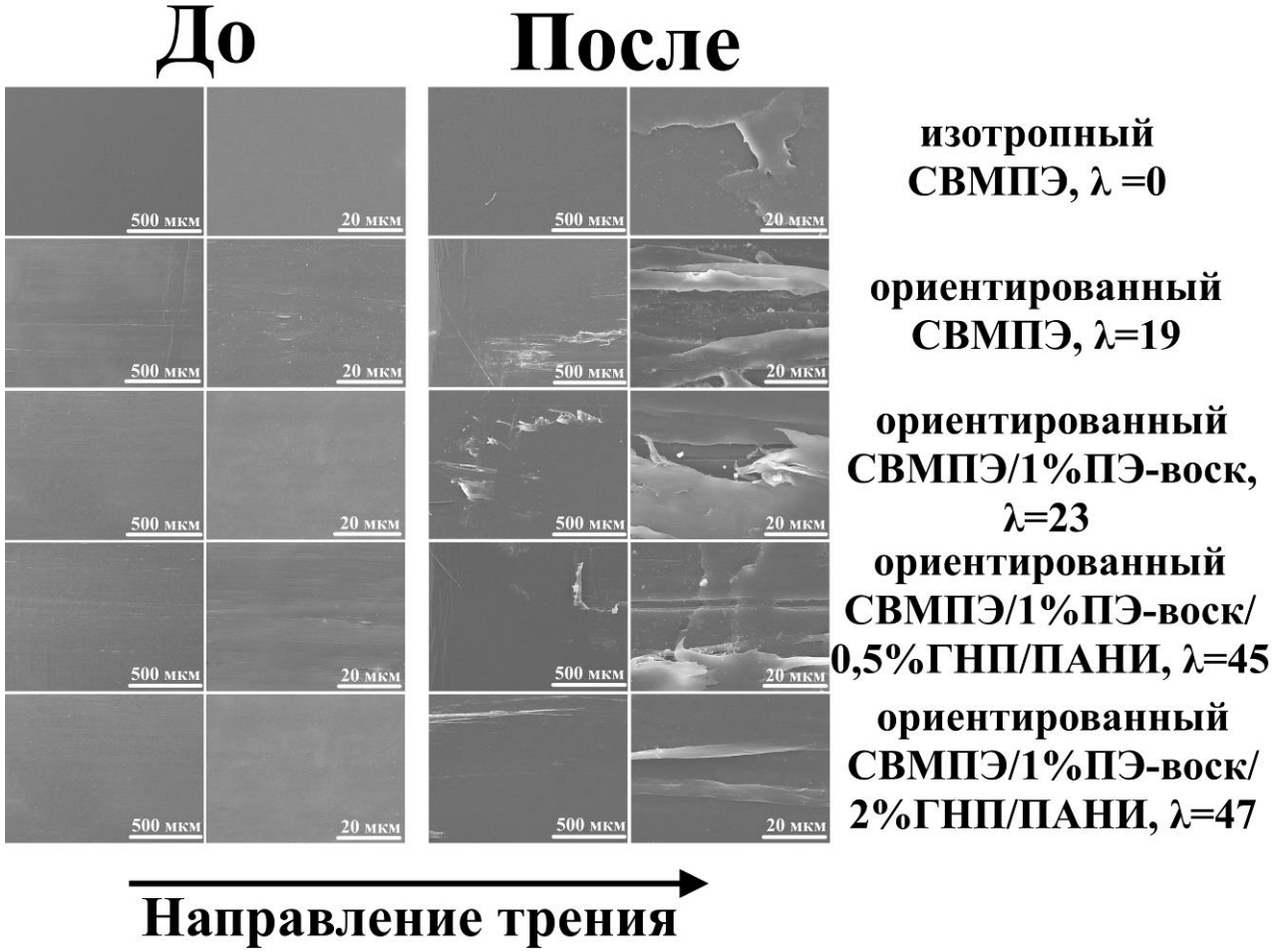



**Рисунок 15** - СЭМ-изображения образцов СВМПЭ $5 \cdot 10^6$ г/моль до и после трения с разным увеличением

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 коэффицента трения;

- фибриллярная структура ориентированных лент способствует повышению сопротивлению усталостной прочности при трении;

- ГНП обладают высоким сопротивлением к абразивному износу. Встраивание ГНП/ПАНИ в полимерную матрицу способствует снижению износа всего композита;

**В пятой главе** представлены результаты формирования пористой структуры в ориентированных лентах СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль, путем их предварительного набухания в растворителе с последующей кристаллизацией в условиях сверхкритического $CO_2$. Известно, что в результате высокого капиллярного давления сушка высокопористых материалов может привести к коллапсу пористой структуры. 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.

Суть эксперимента состояла в предварительной выдержке ориентированной ленты СВМПЭ с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ г/моль в п-ксилоле при температуре 110 ºС в течение 48 часов. Далее осуществляли промывку образца жидким $CO_2$ при температуре 20 ºС и давлении 150 атм в течение 2 ч, с целью полного замещения в капиллярах СВМПЭ п-кслилоа на жидкий $CO_2$. Затем температуру в реакторе увеличивали до 50 ºС с целью превращения жидкого $CO_2$ в сврехкритический флюд. Далее плавно в течение 30–40 мин снижали давление до атмосферного и извлекали образец.

Использование сверхкритического $CO_2$ для удаления растворителя позволяет избежать эффекта коллапсирования пор и создает новые условия для кристаллизации макромолекул

СВМПЭ. На рисунке 16 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 17. Средняя толщина стенок пор 38 мкм.

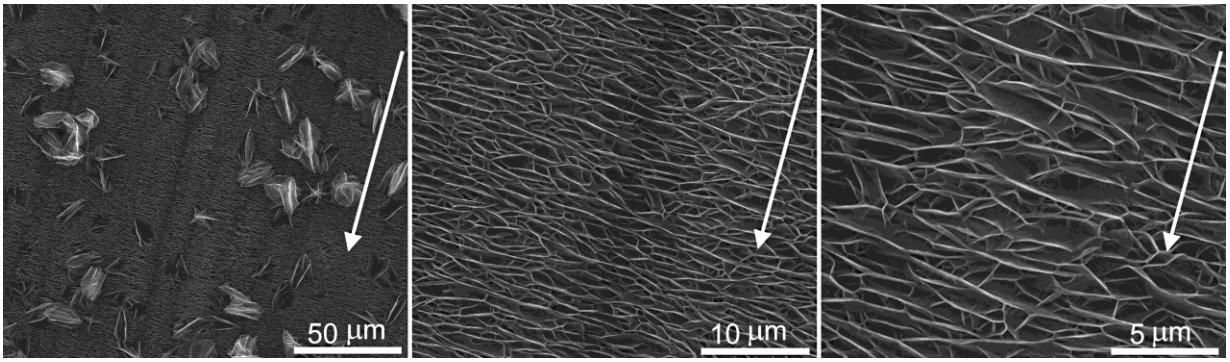



**Рисунок 16 -** СЭМ поверхности пористой ориентированной ленты СВМПЭ при различном увеличении. Стрелки указывают направление ориентации

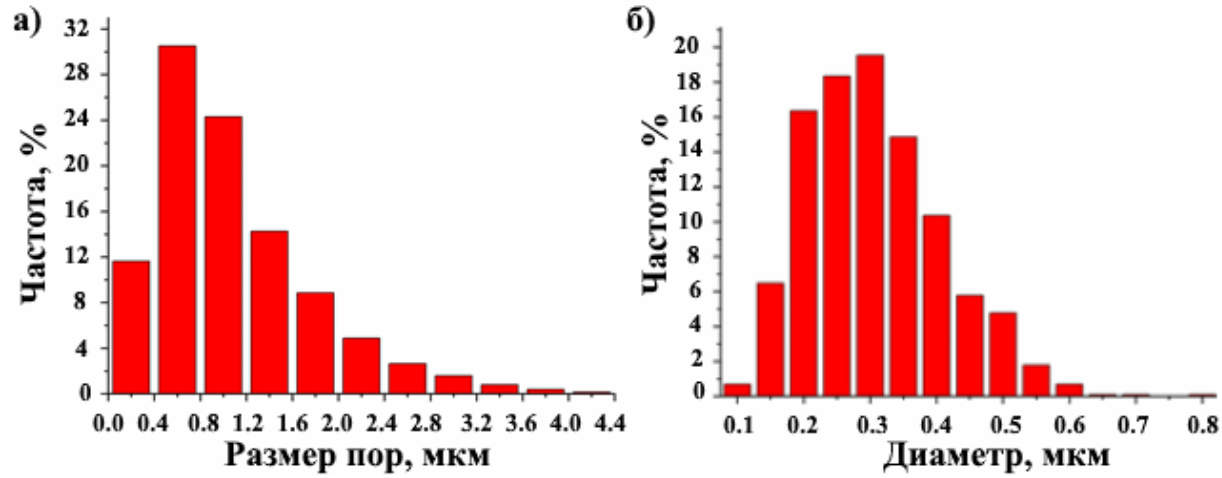



**Рисунок 17 -** а) Распределение пор по размеру и б) распределение ламеллярных дисков по размеру для ориентированных пористых лент СВМПЭ

На рисунке 18 представлена СЭМ внутренней поверхности пористой ориентированной ленты СВМПЭ, которая демонстрирует хорошо известную структуру 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. Особенностью полученной структуры шиш-кебаб является высокая степень кристалличности (95%) и отсутствие видимой аморфной фазы между дисками ламелей.

Отсутствие аморфной фазы между дисками ламелей позволяет формировать уникальную пористую структуру, имеющую преимущественную ориентацию.

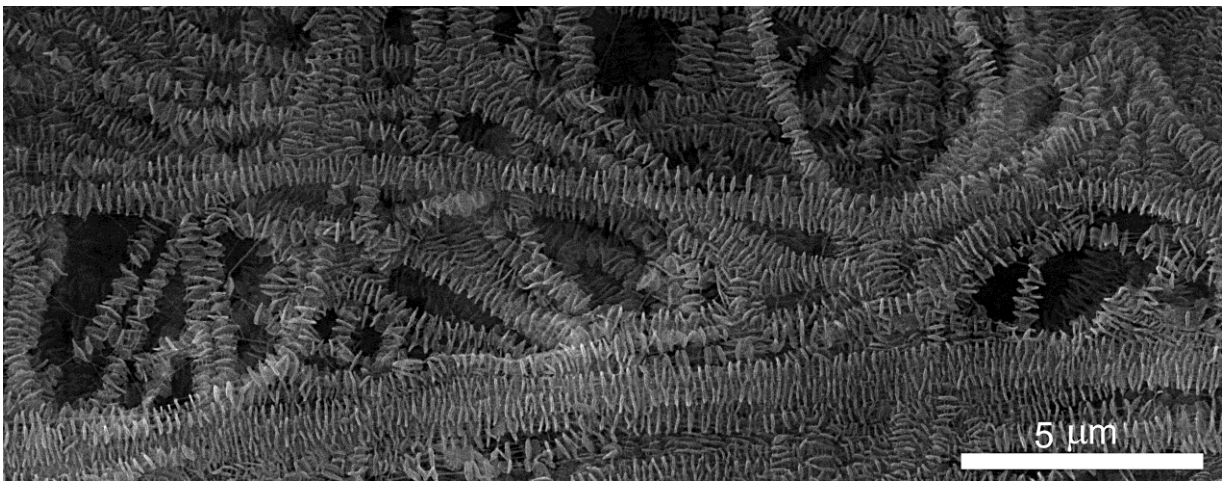



**Рисунок 18** - Структура шиш-кебаба в пористой ленте СВМПЭ. Поверхность была подготовлена путем продольного расслоения образца

Формирование пористой структуры шиш-кебаб в ориентированных летах СВМПЭ в процессе сверхкритической сушки происходит следующим образом, рисунок 19. Ориентированные ленты СВМПЭ имеют фибриллярную структуру различной степени совершенства. В процессе набухания ориентированной ленты в п-ксилоле при температуре 110 $^{o}$C, 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 п-ксилола 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 виде ламеллярных дисков, тем самым формируя уникальную текстурированную пористость.

Регулируя условия получения подобной структуры “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. Подобные пористые структуры могут найти широкое применение в качестве теплоизолирующих материалов, фильтров и сепараторов в аккумуляторах.

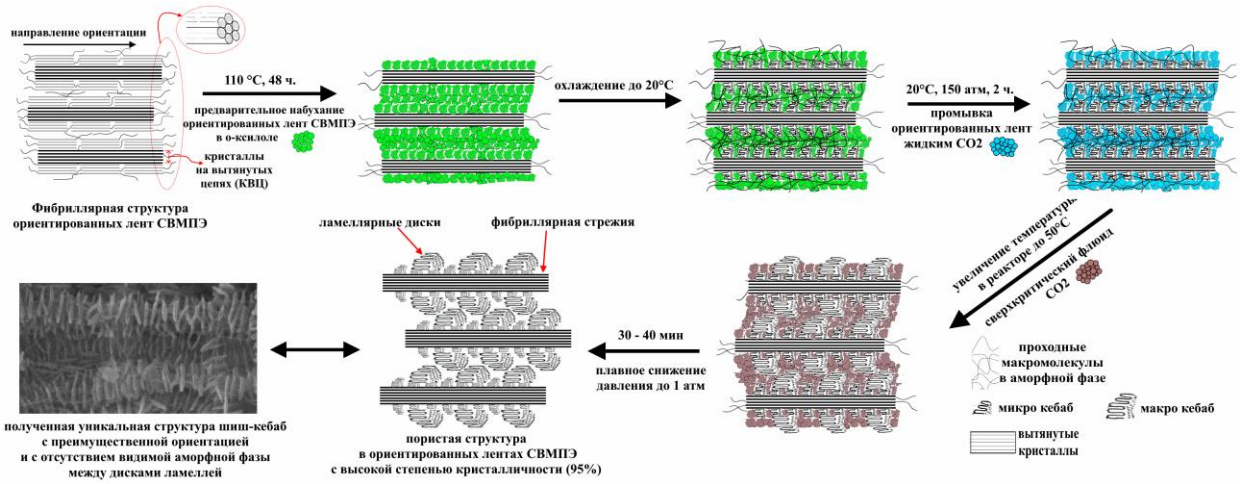



**Рисунок 19** - физическая модель формирования текстурированной пористой структуры при кристаллизации макромолекул СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода

## ВЫВОДЫ

1. Развиты 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. Внутриламеллярное 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÷20 %.

3. ПЭ-воск снижает эффект кавитации в СВМПЭ за счет снижения напряжений в аморфной фазе в процессе термоориентацционного упрочнения. Пористость ориентированных лент СВМПЭ была снижена на 66÷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 в 6÷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.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ 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, ВАК).
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, ВАК)
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, ВАК)
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, ВАК)

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).