Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Composite materials based on Ultra High Molecular Weight polyethylene

О.И. КЛАДОВЩИКОВА¹, Н.Н. ТИХОНОВ¹, И.А. ЖДАНОВ¹, К.Ю. КОЛЫБАНОВ²

O.I. KLADOVSHCHIKOVA¹, N.N. TIHONOV¹, I.A. ZHDANOV¹, K.Y. KOLYBANOV²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет

² Российский технологический университет – МИРЭА

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² MIREA – Russian Technological University

OlgaViniyard@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления, модифицированных углеродными наноразмерными модификаторами различной структуры. Показана возможность получения полимерных материалов целевого назначения на основе СВМПЭ с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные нанокompозиты, углеродные нанотрубки

The purpose of this work is to investigate properties of polymer compositions based on Ultra High Molecular Weight polyethylene filled with nanosized modifiers. The ability of creation polymer materials with improved technological and operational properties is shown.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, polymer nanocomposites, carbon nanotubes

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-11-14

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является уникальным полимером, для которого характерны высокие ударная вязкость и сопротивление истиранию, повышенное сопротивление растрескиванию и низкое водопоглощение. СВМПЭ отличается более высокой износостойкостью за счет особенностей структуры, его цепи могут складываться друг с другом в форму ламеллярных кристаллов. Аморфные сегменты пересекают межкристаллическую зону для соединения с соседними кристаллитами, которые могут быть «связующими цепями». Степень соединения между соседними кристаллитами играет важную роль в определении физических свойств образца, это приводит к тому, что износостойкость СВМПЭ выше, чем у политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1]. Коррозионная стойкость делает его эффективным в сопротивлении износу даже при температурах ниже нуля. Вместе с тем его широкое использование в настоящее время ограничено из-за отсутствия эффективных технологий переработки его в изделия. СВМПЭ при нагревании выше температуры плавления не переходит в вязкотекучее состояние, что характерно для термопластов, а лишь в высокоэластическое. Ввиду этой особенности СВМПЭ весьма трудно формируется [2].

Одним из путей решения этой проблемы является создание полимерных композитов (ПКМ) на основе смеси СВМПЭ с другими полимерами, в частности, полиэтиленом высокой плотности. Способность полиэтилена перерабатываться всеми доступными методами позволяет получать на основе его смесей с СВМПЭ технологичные материалы с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследований в работе использованы СВМПЭ с молекулярной массой 4,2 млн и ПЭНД марки 273-83.

В качестве основного объекта исследования в работе был использован смесевой полимерный композит СВМПЭ и ПЭНД с содержанием сверхвысокомолекулярного полиэтилена в смеси 30 масс. % (на основании ранее проведенных в этой области исследований). Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств этого материала в работе были использованы углеродные

наноструктуры (УНС), в качестве которых применялись углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нанопластины (УНП) в концентрациях от 0,0025 до 0,05 масс. %.

Результаты и их обсуждение

Полимерные смеси на основе ПЭНД и СВМПЭ имеют улучшенные технологические показатели по сравнению с СВМПЭ. Однако сравнительно низкая текучесть при условии сохранения у таких материалов ценного комплекса свойств, присущего СВМПЭ, не позволяет перерабатывать их эффективно современными методами экструзии и литья под давлением.

Использование традиционных методов повышения текучести полимеров, таких как пластификация или введение смазок, неизбежно приводит к ухудшению деформационно-прочностных и эксплуатационных характеристик полимерных композитов на основе СВМПЭ.

В настоящей работе для регулирования свойств композитных материалов на основе ПЭНД и СВМПЭ был выбран метод структурной модификации наноразмерными системами.

Введение углеродных нанотрубок (УНТ) является недавней разработкой, что, скорее всего, поможет создать новое поколение наполненных материалов. Углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью, отличной тепло- и электропроводностью [3]. Известно, что они могут улучшить механические характеристики и износостойкость СВМПЭ, способствуют росту связей и выступают в качестве антиоксиданта. Предел прочности при растяжении, модуль Юнга и ударная вязкость материала увеличиваются за счет добавки определенного количества углеродных нанотрубок [4].

Для того чтобы обеспечить эффективное воздействие наномодификаторов на структуру и свойства полимера, необходимо добиться его равномерного распределения в полимерной матрице. Высокая площадь поверхности и большая поверхностная энергия наночастиц, приводящая к их агрегации, затрудняет равномерность их распределения. Поэтому в данной работе был использован специально разработанный для этих целей метод введения в полимер наномодификаторов в условиях ультразвукового воздействия. Смешение компонентов осуществлялось в расплаве на двухшнековом экструдере с последующим гранулированием полученной композиции стренговым способом.

Для изучения структуры исследуемых полимерных композитов был использован метод дифференциально-сканирующей калориметрии.

Сравнительный анализ полученных результатов (рис. 1–6, табл. 1–2) показывает, что модификация смеси ПЭНД и СВМПЭ углеродными наносистемами УНТ и УНП сопровождается:

- значительным увеличением содержания в ПКМ доли упорядоченных кристаллических областей (увеличиваются площади пиков плавления и кристаллизации). Это обусловлено тем, что введение УНТ и УНП, которые характеризуются высокоразвитой удельной поверхностью ($S_{уд} = 270...330 \text{ м}^2/\text{г}$) и размером частиц от 40 до 100 нм, приводит к формированию дополнительных центров кристаллизации полимера;
- уменьшением и усреднением размеров кристаллитов в ПКМ, модифицированном углеродными наноструктурами (уменьшается ширина пиков плавления и кристаллизации при одновременном росте площади пиков);
- некоторым снижением температур плавления (начало и пик плавления смещаются в область более низких температур для обоих видов модификаторов). Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при исследовании модифицированного ПКМ СВМПЭ–ПЭНД методом термомеханического анализа. Снижение температур плавления ПКМ при модификации углеродными наносистемами обусловлено, по-видимому, уменьшением доли крупносферолитной части надмолекулярной структуры и, как следствие, формированием более подвижной структуры.

Рис. 1. Результаты ДСК ПЭНД.

Рис. 2. Результаты ДСК СВМПЭ.

Рис. 3. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ).

Зависимость температуры текучести от содержания модификатора имеет минимум при концентрации 0,005 масс.% как при

введении углеродных нанотрубок, так и нанопластинок. При увеличении содержания наномодификатора имеет место некоторое увеличение температур текучести, что можно связать с уменьшением межмолекулярной подвижности в полученных композиционных материалах.

Рис. 4. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,01 масс.% нанотрубок.

Рис. 5. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,01 масс.% нанопластинок.

Рис. 6. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,03 масс.% нанопластинок.

Оценка влияния наномодификаторов на деформационно-прочностные свойства полимерных композитов была выполнена по результатам испытаний при растяжении по величине предела текучести и относительного удлинения. Результаты исследований представлены на рис. 7–8.

Рис. 7. Зависимость предела текучести от состава ПКМ.

Таблица 1. Значения температур и тепловых эффектов кристаллизации ПКМ.

Состав композита	Площадь пика кристаллизации, Дж/г	Начало кристаллизации, °С	Пик кристаллизации, °С	Конец кристаллизации, °С
ПЭНД	228,8	–	105,72	–
СВМПЭ	123,3	–	116,71	–
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30%	170,1	119,4	103,1	85,6
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНТ 0,01%	207,3	120,4	107,2	91,2
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,01%	177,3	119,8	107,7	89,3
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,03%	214	121,2	111,8	98,0

Таблица 2. Значения температур и тепловых эффектов плавления ПКМ.

Состав композита	Площадь пика плавления, Дж/г	Начало плавления, °С	Пик плавления, °С	Конец плавления, °С
ПЭНД	191,4	–	143,38	–
СВМПЭ	162,4	–	162,40	–
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30%	159,8	124,4	145,9	155,1
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНТ 0,01%	199,0	122,3	142,2	148,5
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,01%	191,4	122,3	141,8	149,8
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,03%	213,0	122,3	136,4	143,7

Рис. 8. Зависимость относительного удлинения от состава ПКМ.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что модификация ПКМ ПЭНД–СВМПЭ наносистемами позволяет улучшить его деформационно-прочностные характеристики: введение в полимерную матрицу углеродных нанотрубок приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении материала без снижения его прочности, а углеродные нанопластины значительно повышают прочность ПКМ, однако при этом относительное удлинение при растяжении несколько уменьшается. Так, при модификации ПКМ нанопластинами в интервале концентраций 0,01–0,03 масс.% наблюдается экстремум, предел текучести увеличивается почти в полтора раза.

Изменение деформационно-прочностных характеристик модифицированного композиционного материала можно предположительно связать с изменением его структурной организации на надмолекулярном уровне: повышением плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений, уменьшением толщины рыхлоупакованных межкристаллитных слоев и увеличением доли переходных межфазных областей, ответственных за цельность каркаса полимерного композита.

В работах Ю.С. Липатова [5] показано, что в условиях умеренного наполнения (ниже порога перколяции) важным фактором является изменение структуры и свойств полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности. Такие изменения значительны по величине и дальности действия, в связи с чем наполненные полимеры можно рассматривать как трехфазную систему из наполнителя, граничного слоя полимера у его поверхности и «свободного» полимера со структурой, неизменной под влиянием поверхности раздела.

При введении УНТ и УНП, которые обладают высокой энергией взаимодействия и огромной (до 1000 м²/г) удельной поверхностью, следует ожидать, что уже при крайне малых (< 0,1 мас.%) концентрациях такого наполнителя значительный объем полимерной матрицы перейдет в состояние граничного слоя, обладающего меньшей молекулярной подвижностью по сравнению с остальным объемом полимера.

Таким образом, некоторое снижение предела текучести при содержании углеродных нанопластинок в ПКМ выше критического обусловлено, по-видимому, ограничением молекулярной подвиж-

ности в таких системах. Это, в свою очередь, может привести к увеличению внутренних напряжений и, как следствие, некоторому снижению деформационно-прочностных характеристик.

Значительно более низкая эффективность модифицирующего действия УНТ связана, по-видимому, с меньшей удельной поверхностью их контакта с полимерной матрицей по сравнению с двухмерными УНП. Можно предположить, что для значительных изменений деформационно-прочностных характеристик требуется большая концентрация УНТ. Увеличение относительного удлинения композиционных материалов, содержащих УНТ, возможно объяснить следующим образом: являясь зародышами вторичной кристаллизации, углеродные нанотрубки позволяют получить более однородную мелкосферолитную структуру, что способствует увеличению относительного удлинения.

Технологические свойства модифицированных полимерных смесей изучены в работе методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре постоянных давлений ИИРТ-А по величине показателя текучести расплава. Сравнительный анализ результатов исследований, представленных на рис. 9, показывает значительное увеличение текучести модифицированных материалов.

Рис. 9. Зависимости ПТР от состава ПКМ.

Увеличение показателя текучести расплава у полимерных материалов, модифицированных наномодификаторами, можно объяснить следующими процессами:

- увеличением когезионной прочности полимерной матрицы в присутствии наночастиц, ограничивающих подвижность макромолекул полимера в расплаве при течении;
- увеличением скорости пристенного скольжения при появлении углеродных наночастиц на границе раздела расплав полимера – металл, которые выступают в данном случае в роли внешней смазки;
- ориентацией углеродных нанотрубок под действием напряжения сдвига по направлению течения, на что указывает большая эффективность их модифицирующего действия.

При увеличении концентрации углеродных наномодификаторов имеет место дальнейший рост когезионной прочности в расплаве композита, что сопровождается снижением сдвиговой составляющей в потоке расплава, а составляющая течения, обусловленная пристенным скольжением, уменьшается, так как увеличивается

коэффициент трения полимерного композита по металлу (рис. 10). Результатом взаимодействия этих процессов является снижение текучести расплава полимера.

Рис. 10. Зависимости коэффициента трения от состава ПКМ.

СВМПЭ и материалы на его основе широко используются в качестве антифрикционных, поэтому представляло интерес провести исследования влияния углеродных наносистем на трибологические свойства изучаемых полимерных композитов на основе СВМПЭ и ПЭНД, в частности на их устойчивость к износу.

Определение стойкости к абразивному износу выполнено в работе методом измерения величины потерь массы образца при истирании. Результаты испытания материалов представлены на рис. 11 в виде зависимости убыли массы образца при трении от содержания модификатора.

Рис. 11. Зависимости абразивного износа образца от его состава.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что модификация ПКМ углеродными наносистемами сопровождается некоторым снижением величины абразивного износа до содержания наночастиц $\sim 0,01$ масс.%. Дальнейшее увеличение содержания углеродных наноструктур в ПКМ влияния на его износ не оказывает. Это, по-видимому, обусловлено увеличением когезионной прочности ПКМ при их модификации углеродными наносистемами.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований:

Изучены особенности изменения надмолекулярной структуры смесей ПЭНД-СВМПЭ при модификации углеродными наноразмерными добавками различных геометрических структур.

Определены эксплуатационные и технологические свойства смесей ПЭНД-СВМПЭ, модифицированных УНС, в интервале концентраций от 0,0025 до 0,05 масс. %.

Показано, что на основе смесей СВМПЭ-ПЭНД, модифицированных УНС, можно получить композитные материалы целевого назначения с улучшенными деформационно-прочностными и технологическими характеристиками.

Литература

1. Ali Erdemir. Solid Lubricants and Self-Lubricating Films / Ali Erdemir. – Modern Tribology Handbook, CRC Press LLC. – 2001. – p. 766–767.
2. Zoo, Y.-S., An, J.-W., Lim, D.-P., Lim, D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE // Tribol. Lett. – 2004. – 16. – с. 305–309.
3. Катков М.М. Регулирование структуры и свойств СВМПЭ в процессе переработки: авт. дис. ... канд. техн. наук. М., 1998. – 19 с.
4. Puértolas, J.A.; Kurtz, S.M. Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthro-plastic applications: A review. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2014. – 39. – с. 129–145.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия. 1977. – 304 с.