УДК 539.422.5:691.175:678.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ САМОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Чуков Д.И., Жеребцов Д.Д., Нематуллоев С.Г.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, e-mail: dil_chukov@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию структуры и свойств самоармированных композиционных материалов на основе волокон из СВМПЭ. Получение композиционных материалов осуществлялось с использованием метода термического прессования в области температур, близких к температурам начала плавления волокон, что позволило расплавить определенную часть поверхности каждого из волокон. Были проведены сравнительные исследования физико-механических и трибологических характеристик изотропного СВМПЭ и полученных композиционных материалов. Сохранение ориентированной структуры, присущей исходным волокнам, позволяет получать композиционные материалы, которые по своим характеристикам заметно превосходят изотропный СВМПЭ. Благодаря высоким прочностным характеристикам, низким значениям коэффициента трения и износа, высокому сопротивлению ползучести и биосовместимости, разработанные самоармированные композиционные материалы могут найти широкое применение в различных областях промышленности.

Ключевые слова: самоармированные композиты, СВМПЭ, волокна, физико-механические свойства, коэффициент трения, ползучесть

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF SELF-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGTH POLYETHYLENE FIBERS

Chukov D.I., Zherebtsov D.D., Nematulloev S.G.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, e-mail: dil_chukov@mail.ru

The aim of this article is study of the structure and properties of self-reinforced composite materials based on UHMWPE fibers. The production of composite materials was carried out using the compression molding method in the temperature range close to the melting point of the fibers, which allowed to melt a certain part of the surface of each of the fibers. Comparative studies of mechanical and tribological properties of isotropic UHMWPE and obtained composite materials were carried out. Preservation of the oriented structure of the initial fibers allows to obtain composite materials with improved properties in comparison with isotropic UHMWPE. Due to its high strength, low values of friction coefficient and wear rate, high creep resistance and biocompatibility, the developed self-reinforced composite materials can be used in various kinds of applications.

Keywords: self-reinforced composites, UHMWPE, fibers, mechanical properties, friction coefficient, creep

Использование полимерматричных композиционных материалов неуклонно растет с каждым годом, что связано с высокими эксплуатационными характеристиками, экономической эффективностью производства и гибкостью процесса производства таких материалов. По сравнению с широко распространенными и применяемыми путями производства традиционных полимерматричных композитов, работа по их рециклингу и утилизации имеет довольно скромные показатели, и вкупе с увеличением областей применения и ростом объемов производства вопрос о переработке становится все более актуальным. В связи с этим среди существующего многообразия композиционных материалов особый интерес представляют так называемые самоармированные композиционные материалы. Эти материалы представляют собой новое семейство композиционных материалов, в которых полимерная матрица армирована ориентированными полимерными волокнами или лентами из того же полимера [1, 2]. Высокоэффективные полимерные волокна в сочетании с такой же полимерной матрицей позволяют полностью переработать СКМ, что обуславливает серьезное преимущество с точки зрения вторичной переработки и утилизации этих материалов. Межфазная граница в СКМ обычно образована кристаллическими сверхструктурами, обеспечивающими хорошую адгезию и, таким образом, эффективность передачи напряжения от матрицы к арматуре [3, 4], что является одним из главных преимуществ СКМ над традиционными волокнистыми композитами. В то же время стандартные подходы получения композитов не всегда реализуемы при получении СКМ, и существует ряд технических проблем, связанных главным образом малым интервалом темпе-

ратур получения [5, 6]. Небольшая разница в температурах плавления волокон и матрицы представляет собой основную проблему во время изготовления, так как обе составляющие имеют в основном идентичную химическую структуру и, следовательно, температуру плавления. Основная трудность совмещения волокон и матрицы в СКМ заключается в сохранении в конечном композите ориентированной структуры, характерной для армирующих волокон, так как при нагреве наблюдается молекулярная релаксация высокоориентированных волокон, что приводит к потере их физико-механических свойств. Температуры в непосредственной близости от температуры начала плавления являются наиболее подходящими для производства СКМ [7, 8].

На сегодняшний день технологии получения СКМ наиболее часто применяется для создания композитов на основе полипропилена, который имеет хороший набор эксплуатационных свойств и сравнительно низкую стоимость [4, 9, 10]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря сверхвысоким значениям молекулярной массы является одним из наиболее интересных полимерных материалов с точки зрения комплекса свойств. Получение методом гель-формования волокон, в которых большинство макромолекул находятся в предельно ориентированном состоянии, позволяет значительно увеличивать физико-механические характеристики СВМПЭ, и прочность промышленно производимых волокон из СВМПЭ достигает 4 Гпа. Благодаря сочетанию высоких прочностных характеристик и низкой плотности, СВМПЭ волокна представляют несомненный интерес для создания СКМ на их основе.

В данной работе для получения СКМ был применен подход, основанный на термическом прессовании СВПМЭ-волокон для получения объемных образцов. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и свойств полученных композиционных материалов, а также сравнению свойств СКМ с СВМПЭ в изотропном состоянии.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала разрабатываемых СКМ были выбраны высокоориентированные волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки SGX линейной плотностью 220 Дтекс производства «Dyneema» (Голландия). Термическое прессование осуществлялось в области температур, близких к температурам начала плавления волокон, что позволило расплавить определенную часть поверхности каждого из волокон. При охлаждении расплавленная часть затвердевает и связывает структуру вместе, формируя матрицу композиционного материала, как это показано на рис. 1.

Определение механических свойств изотропного СВМПЭ и полученных СКМ при растяжении проводилось на универсальной испытательной машине Zwick Z020, при скорости перемещения активного захвата 10 мм/мин. Трибологические исследования в режиме сухого трения проводились на установке CETR-UMT-3 в режиме возвратно-поступательного движения контртела, в качестве которого выступал шарик из нержавеющей стали диаметром 6,3 мм. Нормальная нагрузка на контакте варьировалась от 5 до 20 Н, скорость перемещения составляла 10 мм/с; длительность испытаний составила 10000 циклов.

Результаты исследования и их обсуждение

Главной проблемой при получении СКМ является сохранение ориентированной структуры армирующих волокон, обеспечивающей высокие физико-механические характеристики, и достижение высокого уровня консолидации, обуславливающей эффективный перенос нагрузки полимерной матрицей на волокна. Именно эти два фактора главным образом будут оказывать решающее влияние на прочностные характеристики получаемых материалов. Результаты физико-механических испытаний изотропного СВМПЭ, самоармированных композитов и СВМПЭ волокон приведены в таблице. Анализ полученных результатов показал, что по физико-механическим характеристикам при растяжении СКМ заметно превосходят изотропный СВМПЭ. Так, например, предел прочности достигает 530 МПа, модуль упругости более 34 ГПа, тогда как для СВМПЭ с изотропной структурой прочность и модуль упругости равны 21 МПа и 750 МПа соответственно. Однако при этом наблюдается значительное снижение относительного удлинения: со значения 770% до 6,2%.

Рис. 1. Схема получения самоармированных композиционных материалов

Физико-механические свойства СВМПЭ

	Плотность, г/см^3	Растяжение (10 мм/мин)			
		Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ GUR 4120	0,93	0,75	12	21	770
СКМ	0,96	34,8	200	530	6,2
Волокно SK75, Dyneema	0,97	97	–	3000	≤ 4

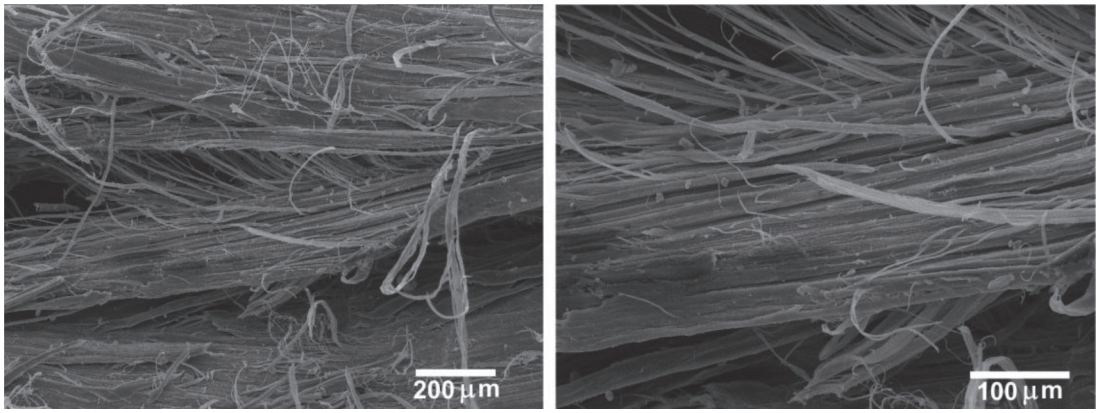

Рис. 2. Микроструктура самоармированных композиционных материалов

Известно, что ориентационное термовытягивание, которому подвергаются СВМПЭ волокна в процессе их получения, приводит к тому, что макромолекулы СВМПЭ ориентируются вдоль направления вытяжки. При продольном нагружении волокон нагрузка распределяется вдоль оси основной полимерной цепи, имеющей связь С-С. Это, с одной стороны, обуславливает высокие механические характеристики СВМПЭ волокон, а с другой стороны, значительно снижает относительное удлинение при разрыве. Полученные СКМ занимают промежуточное положение между изотропным СВМПЭ и волокнами. Из-за частичного плавления волокон в процессе получения свойства композитов ниже, чем у исходных волокон, однако сохранение ориентированной структуры используемых СВМПЭ волокон в конечном композите обеспечивает значительно более высокие физико-механические характеристики по сравнению с СВМПЭ в изотропном состоянии.

Сохранение ориентированной структуры используемых СВМПЭ волокон подтверждается результатами исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно из рис. 2, структура СКМ характеризуется наличием ярко выраженной ориентированной структуры и наличием фибриллярной структуры. Фибриллярные образования в структуре материала по своим размерам соответствуют размерам исходных волокон, диаметр которых составляет порядка 15 мкм. Приведенные на рис. 2 поверхности разрушения СКМ свидетельствуют о том, что разрушение материала главным образом происходит по границе раздела, что приводит к «расщеплению» волокон.

Благодаря ряду преимуществ, характерных СВМПЭ, а в особенности из-за биосовместимости, за последние 30 лет этот полимер нашел широкое применение при эндопротезировании крупных суставов в качестве полимерного вкладыша тазобедренного и коленного суставов. Основными проблемами при использовании СВМПЭ в качестве биомедицинских имплантатов являются деформация ползучести, а также чрезмерный износ материала в процессе эксплуатации. Исследования причин необходимости преждевременного вмешательства в сустав показали, что износ и ползучесть являются доминирующими в изменениях, протекающих в эндопротезе [11, 12]. В связи с этим в настоящей работе были проведены сравнительные исследования ползучести и трибологических характеристик изотропного СВМПЭ и разработанных СКМ.

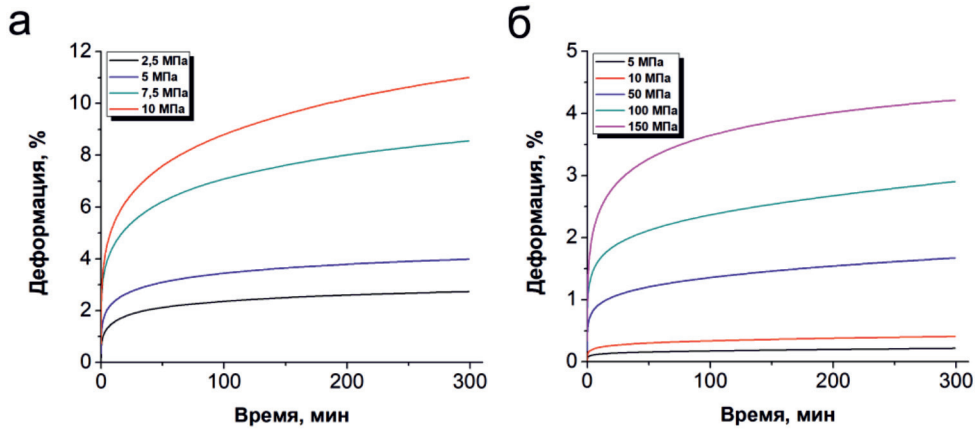

Рис. 3. Временные зависимости деформации ползучести изотропного СВМПЭ (а) и самоармированных композитов (б)

Временные зависимости деформации ползучести изотропного СВМПЭ и СКМ приведены на рис. 3. Значительная разница в выборе нагрузок для исследований ползучести изотропного и самоармированного СВМПЭ обусловлена разницей механических характеристик данных материалов. Испытательная нагрузка выбиралась ниже уровня предела текучести каждого из материалов, и, так как предел текучести изотропного СВМПЭ составляет всего 12 МПа, а для самоармированного СВМПЭ 200 МПа, исследования ползучести проводились при различных нагрузках. Полученные результаты свидетельствуют о том, что большая часть деформации ползучести полимера приходится на начальный период испытаний, этот участок диаграммы соответствует неустановившейся (или затухающей) ползучести. Затем скорость деформации ползучести уменьшается со временем, и наблюдается линейный участок установившейся ползучести. Накопленная деформация изотропного СВМПЭ к концу испытаний при минимальной нагрузке 2,5 МПа составила 2,72 % (рис. 3, а). Двукратное увеличение прикладываемой нагрузки (до 5 МПа) приводит к росту скорости деформации исследуемых образцов, и деформация ползучести достигает значения 3,98 %. В то же время сопротивление ползучести СКМ значительно выше и при такой же нагрузке (5 МПа) деформация к концу испытаний составила всего 0,21 % (рис. 3, б). Проведенные исследования показали, что для изотропного СВМПЭ деформация ползучести к концу испытаний при нагрузке 10 МПа составляет 11 %, а для композитов даже при нагрузке 150 МПа составляет всего 4,2 %.

Известно, что ползучесть полимера главным образом связана с развитием высокоэластической деформации, обусловленной конформационными изменениями. Конформационные изменения в большей степени происходят в макромолекулах аморфных областей, так как силы межмолекулярного взаимодействия между проходными макромолекулами, образующими аморфные области, значительно ниже, чем между макромолекулами, образующими кристаллические области. Благодаря ориентированной структуре с высокой степенью кристалличности, волокна из СВМПЭ не только обладают значительно более высокими физико-механическими характеристиками, но и менее подвержены ползучести под статической нагрузкой по сравнению с изотропным СВМПЭ.

На рис. 4 представлены результаты трибологических испытаний изотропного СВМПЭ и СКМ при различных контактных нагрузках трения. Было обнаружено, что коэффициент трения СКМ более стабилен во времени, в то время как для изотропного СВМПЭ характерны скачки коэффициента трения и большая скорость роста, по сравнению с композитами (рис. 4, а, б). Износ при трении имеет аналогичную тенденцию, и так же увеличивается с увеличением времени испытаний (рис. 4, в, г). Необходимо отметить, что наибольшая интенсивность изнашивания исследуемых материалов приходится на стадию приработки, после чего происходит существенное снижение износа, что подтверждается уменьшением угла наклона кривых износа. Обнаружено, что увеличение нагрузки испытаний приводит к увеличению коэффициента трения, и если для изотропного СВМПЭ коэффициент

трения увеличивается со значения 0,098 до значения 0,108, то для СКМ увеличивается со значения 0,047 до 0,061 при увеличении нагрузки с 5 до 20 Н. Было установлено, что независимо от приложенной нагрузки, коэффициент трения СКМ практически в 2 раза меньше по сравнению с изотропным СВМПЭ.

Снижение коэффициента трения обусловлено улучшением поверхностных свойств СКМ, а также участием армирующих волокон в процессе трения, так как известно, что коэффициент трения ориентированных полимеров, в частности СВМПЭ, ниже, чем у изотропных. Износ композитов также имеет тенденцию к росту с увеличением нагрузки, оставаясь при этом на значительно более низком уровне, по сравнению с износом, характерным для изотропного СВМПЭ: 0,028 и 0,015 мм при нагрузке 5 Н и 0,029 и 0,020 мм при нагрузке 20 Н для СВМПЭ и СКМ соответственно. Увеличение износостойкости, как правило, связано с улучшением объемных свойств композитов, таких как твердость и жесткость, а также передачей нагрузки полимерной матрицей армирующим волокнам, что может приводить к смене механизма изнашивания с адгезионного на усталостный тип [1, 3].

Следует отметить, что в традиционных композиционных материалах, армированных, например, углеродными или стеклянными волокнами, наблюдается увеличение интенсивности износа по мере увеличения объемной доли волокон выше 30 об. % [14], что обуславливается выкрашиванием волокон и образованием твердых частиц износа. Эти частицы в дальнейшем попадают в зону контакта полимера и контртела, что, в свою очередь, сопровождается более высокими значениями коэффициента трения и более интенсивным износом. В СКМ армирующие волокна представляют собой тот же самый материал, что и полимерная матрица, и носят неабразивный характер по отношению к матричному материалу и металлическим или керамическим контртелам. К тому же, благодаря единой природе полимерной матрицы и армирующих волокон, в СКМ, в отличие от традиционных композиционных материалов, возможно образование более прочной и однородной границы раздела. Это способствует снижению вероятности зарождения и распространения трещины на границе раздела волокно – полимер, что является основной причиной усталостного износа, и тем самым снижает износ материала в целом.

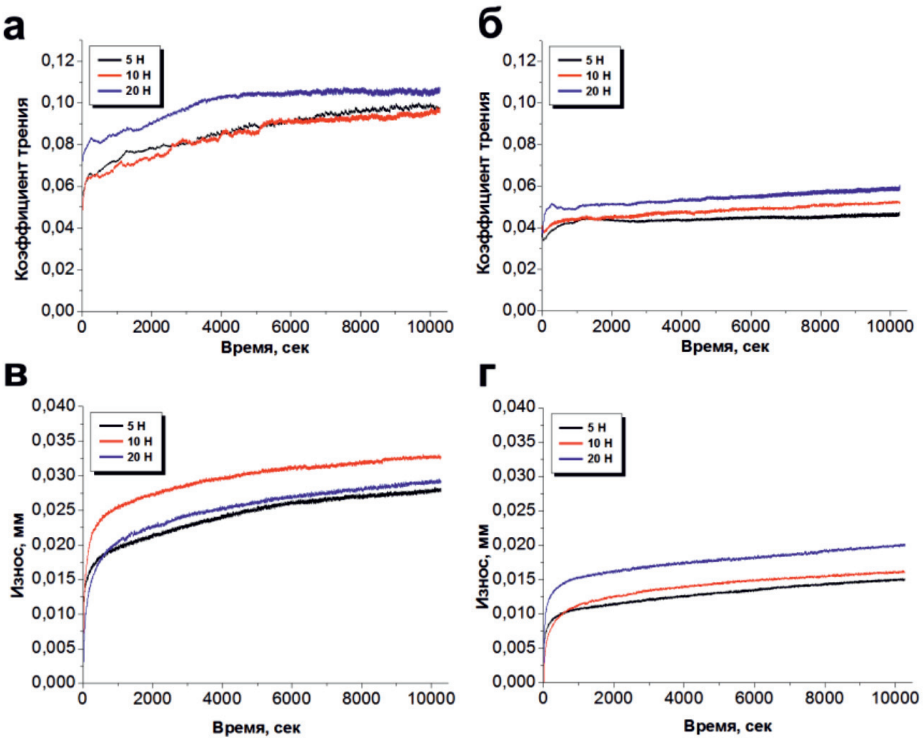

Рис. 4. Коэффициент трения и износ изотропного СВМПЭ (а, в) и самоармированных композитов (б, г) при различных нагрузках

Выводы

В работе были представлены результаты исследований структуры и свойств самоармированных композиционных материалов на основе СВМПЭ волокон. Получение композиционных материалов осуществлялось методом термического прессования в области температур, близких к температурам начала плавления волокон, что приводило к плавлению определенной части поверхности каждого из волокон, что позволяло сформировать матрицу композиционного материала. Структурные исследования показали, что в полученных композитах удается сохранить ориентированную структуру исходных волокон, что обуславливает наличие ярко выраженной фибриллярной структуры СКМ. Благодаря сохранению ориентированной структуры, полученные композиционные материалы по своим физико-механическим и трибологическим характеристикам заметно превосходят изотропный СВМПЭ. Благодаря высоким прочностным характеристикам, низким значениям коэффициента трения и износа, высокому сопротивлению ползучести и биосовместимости, разработанные самоармированные композиционные материалы могут найти широкое применение в различных областях промышленности. Учитывая тот факт, что СВМПЭ является единственным полимерным материалом, разрешенным при эндопротезировании, а разработанные композиты не содержат в себе других компонентов, они могут успешно применяться в качестве полимерных вкладышей эндопротезов, обеспечивая стабильную работу в течение более длительного срока службы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70027 «мол_а_мос».

Список литературы

1. Kmetty A., Barany T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review // Progress in Polymer Science. – 2010. – vol. 35, № 10. – P. 1288–1310.

2. Matabola K.P., Vries A.R.D., Moolman F.S., Luyt A.S. Single polymer composites: a review // Journal of Material Science. – 2009. – vol. 44, № 23. – P. 6213–6222.

3. Izer A., Barany T., Varga J. Development of woven fabric reinforced all-polypropylene composites with beta nucleated homo- and copolymer matrices // Composites Science and Technology. – 2009. – vol. 69. – № 13. – P. 2185–2192.

4. Loos J., Schimanski T., Hofman J., Peijs T., Lemstra P.J. Morphological investigations of polypropylene single-fibre reinforced polypropylene model composites // Polymer. – 2001. – vol. 42, № 8. – P. 3827–3834.

5. Gao C., Yu L., Liu H., Chen L. Development of self-reinforced polymer composites. Progress in Polymer Science. – 2012. – vol. 37, № 6. – P. 767–780.

6. Chen J.C., Wu C.M., Pu F.C., Chiu C.H. Fabrication and mechanical properties of self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites // eXPRESS Polymer Letters. – 2011. – vol. 5, № 3. – P. 228–237.

7. Maity J., Jacob C., Das C.K., Alam S., Singhc R.P. Homocomposites of chopped fluorinated polyethylene fiber with low-density polyethylene matrix // Materials Science and Engineering. – 2008. – vol. 479, № 1–2. – P. 125–135.

8. Xu T., Farris R.J. Matrix Free Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber-Reinforced Composites: Process, Structure, Properties and Applications // New Polymeric Materials (American Chemical Society). – 2005. – vol. 916. – P. 391–405.

9. Swolfs Y., Zhang Q., Baets J., Verpoest I. The influence of process parameters on the properties of hot compacted self-reinforced polypropylene composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – vol. 65. – P. 38–46.

10. Romhany G., Barany T., Czigany T., Karger-Kocsis J. Fracture and failure behavior of fabric-reinforced all-poly(propylene) composite (Curv®) // Polymers for Advanced Technologies. – 2007. – vol. 18, № 2. – P. 90–96.

11. Rose R.M., Crugnola A., Ries M., Cimino W.R., Paul I., Radin E.L. On the origins of high in vivo wear rates in polyethylene components of total joint prostheses // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 1979. – vol. 145. – P. 277–286.

12. Chakrabarty G., Vashishtha M., Leeder D. Polyethylene in knee arthroplasty: A review // Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma. – 2015. – vol. 6, № 2. – P. 108–112.

13. Cao S., Liu H., Ge S., Wu G. Mechanical and tribological behaviors of UHMWPE composites filled with basalt fibers // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2011. – vol. 30, № 4. – P. 347–355.

14. Friedrich K., Lu Z., Hager A.M. Overview on polymer composites for friction and wear application // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 1993. – vol. 19, № 1. – P. 1–11.