

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК СВМПЭ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Чердынцев В.В., Сенатов Ф.С., Максимкин А.В., Степашкин А.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр-т, 4

Методами термопрессования порошка и прессования геля СВМПЭ были получены пленки со средней толщиной 150 мкм. Были изучены механические свойства пленок СВМПЭ при растяжении и исследована структура пленок, полученных разными методами, в том числе после ориентационной вытяжки, методом ИК-спектроскопии. Испытания на растяжение показали, что значение предела прочности пленок СВМПЭ, полученных методом термопрессования порошка, больше значения предела прочности массивных образцов на 57%. Добавление ксилола в процессе термопрессования и формирование геля ведет к снижению взаимодействия между макромолекулами СВМПЭ, увеличению их подвижности, что в сочетании с ориентационной вытяжкой приводит к увеличению предела прочности при растяжении в 3 раза. Изменение в структуре пленок, связанное с ориентационной вытяжкой, косвенно подтверждается увеличением высоты полосы кристалличности на 43% относительно СВМПЭ пленки без ориентирования. Одновременно с увеличением предела прочности у ориентированных пленок СВМПЭ, полученных из геля, наблюдается существенное снижение значения относительного удлинения при разрыве.

Ключевые слова: СВМПЭ, пленки, предел прочности, деформация.

DEFORMATION CHARACTERISTICS OF UHMWPE FILMS IN TENSION TESTS

Cherdyntsev V.V., Senatov F.S., Maksimkin A.V., Stepashkin A.A.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

UHMWPE films with average thickness of 150 microns were obtained by methods of termopressing of powder and molding of gel. Mechanical properties of UHMWPE films and the structure of the films obtained by various methods, including orientational drawing, were studied by IR-spectroscopy. Tensile tests have shown that the value of the tensile strength of UHMWPE films obtained by termopressing of powder is higher than the tensile strength of bulk samples on 57%. Adding xylol and gel formation leads to a decrease in the interaction between UHMWPE macromolecules and an increase in their mobility, and in combination with stretch orientation leads to an increase in tensile strength in 3 times. The change in the structure of the films associated with the orientation stretching, indirectly confirmed by an increase in the height of the crystallinity line on 43% relative to UHMWPE film without orientation. Simultaneously with the increase in the tensile strength of UHMWPE oriented films obtained from the gel, there is a significant decrease in the value of elongation at break.

Keywords: UHMWPE, films, tensile strength, deformation.

Введение

Полимерные пленки имеют широкое применение: от изоляционных материалов до медицинских. В медицине полимерные пленки наиболее часто используются для создания трековых мембран для осуществления ультрафильтрации биологических жидкостей. Трековые мембраны применяются в бактериологическом контроле воды [5], очистке биомедицинских препаратов от коллоидных примесей [4], при отделении плазмы крови, для выделения клеток из биологических суспензий, для очистки лекарственных препаратов, при создании эксплантодренажей для хирургического лечения рефрактерной глаукомы [9].

Перспективным полимером, объединяющим высокие механические свойства и разрешенным к применению в медицине, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). По ISO 11542-1:2001 СВМПЭ представляет собой полимер с повторением

элементарных звеньев $[\text{C}_2\text{H}_4]_n$, где $n > 36000$ обозначает степень полимеризации, с молекулярной массой более 10^6 г/моль [8]. СВМПЭ является линейным (не ветвящимся) полукристаллическим полимером, который может быть characterized как двухфазный композит с аморфно-кристаллической структурой [10]. Кристаллическая фаза содержит цепи, свернутые в высокоориентированные ламели. Аморфная фаза состоит из случайно ориентированных и запутанных молекул полимерных цепей, которые соединяют ламели и обеспечивают устойчивость к механической деформации.

При формировании ориентированной структуры пленок СВМПЭ возможно повышение прочности материала. Данная статья посвящена исследованию механических свойств пленок СВМПЭ, полученных разными методами, в том числе подвергнутых ориентационной вытяжке.

Материалы и методика эксперимента

В качестве материала-основы полимерных пленок использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой 5×10^6 г/моль. Термопрессование порошка СВМПЭ проводилось с помощью вулканизационного прессы 40 TECAP APBM-904.

Нагрев проводился в течение 40 мин до 160°C , выдержкой при этой температуре в течение 30 мин для равномерного прогрева плит и последующим горячим прессованием с нагрузкой 90 кгс/см^2 и охлаждением под давлением в течение 3 часов для снижения влияния термических напряжений. Порошковый композит помещается уже в нагретую пресс-форму.

Для снижения взаимодействия макромолекул полимера за счет набухания полимерных клубков и для увеличения подвижности полимерных цепей при термическом прессовании было проведено введение органического растворителя (ксилол) в навеску порошка СВМПЭ. Для этого навеску порошка помещали в ксилол в концентрации 3% масс. в стеклянной колбе. Проводили нагрев до 145°C с выдержкой в течение 60 минут до набухания полимера и образования геля. Затем гель помещался в предварительно разогретую до 70°C пресс-форму, и производилось термическое прессование полимера. Выбор такой температуры обусловлен возможностью избежать усадки полимера и возникновения напряжений, ведущих к микроразрывам пленки и созданию ее структурной неоднородности. Затем проводили ориентационную вытяжку полимерных образцов.

Образцы для испытаний на растяжение представляли собой прямоугольные образцы пленок СВМПЭ (толщиной 150 мкм) в соответствии с ГОСТ 14236-81 [2]. Измерение предела прочности, предела текучести, относительного удлинения образца и модуля Юнга при растяжении проводили по ГОСТ 14236-81 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 020, используя образцы размером 100×25 мм (длина рабочей части 30 мм,

скорость движения активных захватов 10 мм/мин). Геометрические размеры образцов определялись микрометром типа МК-25-1. В качестве образцов сравнения использовали образцы СВМПЭ, изготовленные по ГОСТ 11262-80 [1], размером 80×10×2 мм.

Исследования пленок СВМПЭ, полученных термопрессованием порошка СВМПЭ и прессованием из геля, проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (спектральный диапазон 4000-450 см⁻¹, разрешение 0,9 см⁻¹, точность по волновому числу 0,01 см⁻¹). Для проведения качественного анализа использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Результаты и их обсуждение

Испытания образцов пленок проводились с использованием зажимных губок с мелкой насечкой, что позволило обеспечить их надежное закрепление, не создавая локальной концентрации напряжений в области захватов. Выкальзывания образцов в процессе испытания не наблюдалось. При растяжении образцов пленок СВМПЭ наблюдается однородное течение композита без образования шейки, связанное с высокой молекулярной массой СВМПЭ, что подтверждает результаты [7]. Механизм деформации для всех образцов имеет достаточно большую долю равномерной деформации, то есть при приложении нагрузки шейка не образуется, а образец деформируется равномерно по всей длине, как это видно на рисунке 1.

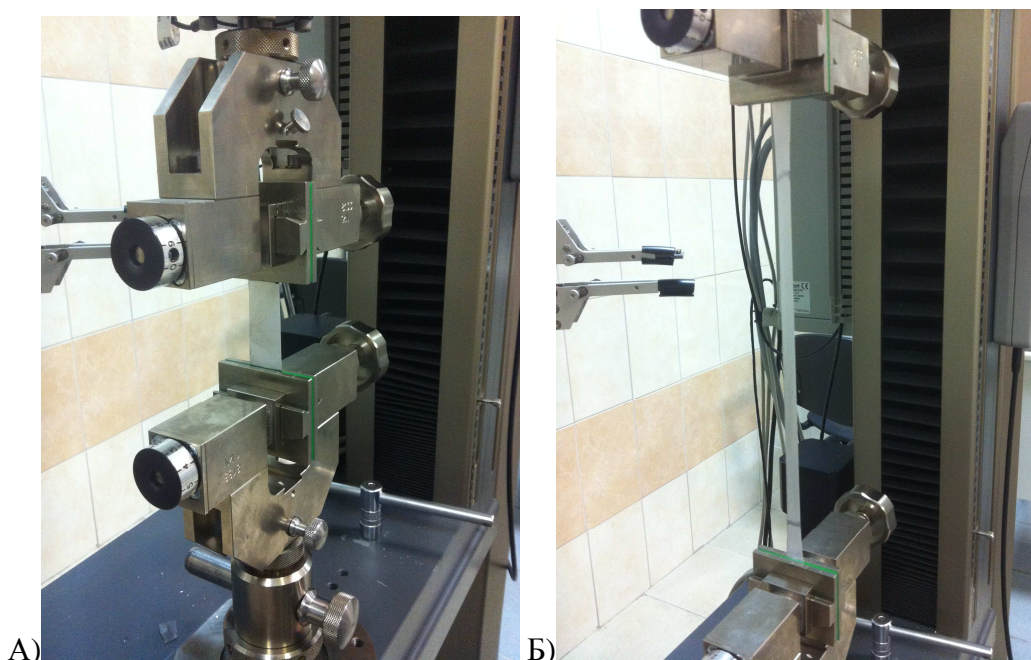


Рисунок 1 – Этапы растяжения пленок СВМПЭ: начальный этап, нерастянутая пленка (А); конечный этап, пленка при удлинении на 500% перед разрывом (Б)

На рисунке 2 представлены типичные диаграммы деформации при растяжении СВМПЭ, пленки СВМПЭ и пленки СВМПЭ, полученной методом термопрессования из геля, подвергнутой ориентационной вытяжке.

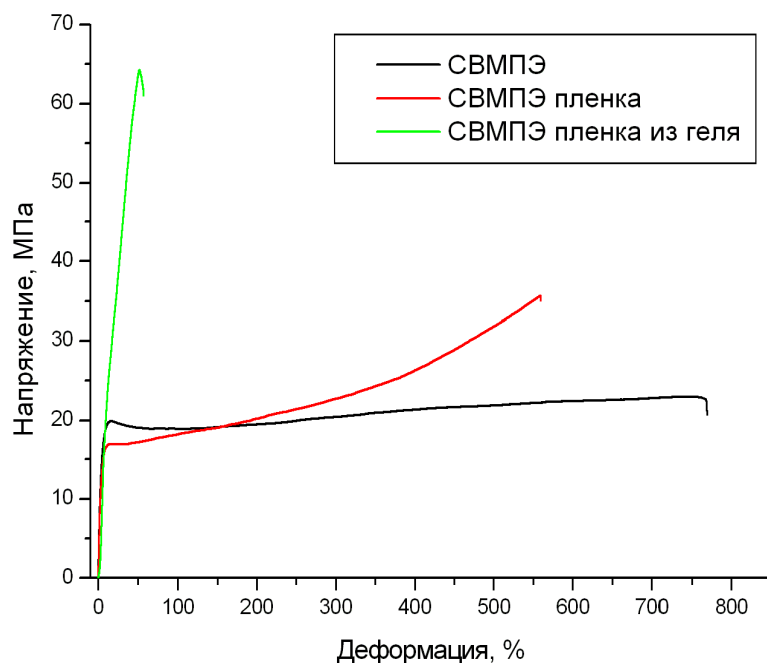


Рисунок 2 – Диаграммы деформации при растяжении различных образцов СВМПЭ

Результаты испытаний механических свойств пленок СВМПЭ, полученных различными методами, в сравнении с массивным СВМПЭ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства СВМПЭ

	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
СВМПЭ	23	805	750
СВМПЭ пленка	36	658	560
СВМПЭ пленка из геля	64	389	82

Как видно из рисунка 2 и таблицы 1, формирование пленки СВМПЭ из порошка методом термопрессования ведет к увеличению предела прочности с одновременным снижением относительного удлинения. Это может быть связано с частичной ориентацией макромолекул полиэтилена перпендикулярно оси деформации. Введение же растворителя, ксилола, снижает взаимодействие между макромолекулами [3], что позволяет им легче ориентироваться. Повышенной долей ориентированных молекул при формировании пленки

из геля с последующей вытяжкой можно объяснить увеличение предела прочности пленок СВМПЭ в 3 раза. Изменение в структуре пленок, связанное с ориентационной вытяжкой, косвенно подтверждается увеличением высоты полосы кристалличности на 43% относительно СВМПЭ пленки без ориентирования, что видно на рисунке 3.

На всех ИК-спектрах пленок СВМПЭ, показанных на рисунке 3, наблюдается дуплет (2915 см^{-1} и 2848 см^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С-Н, а также дуплет, отвечающий за деформационные колебания С-Н (1472 см^{-1} и 1462 см^{-1}), и полосы кристалличности (730 см^{-1} и 719 см^{-1}) [6].

Одновременно с увеличением предела прочности у ориентированных пленок СВМПЭ, полученных из геля, наблюдается существенное снижение значения относительного удлинения при разрыве. Это связано с тем, что ориентированные макромолекулы полиэтилена уже находятся в «вытянутом» состоянии и увеличение деформации ведет к быстрому возрастанию напряжения.

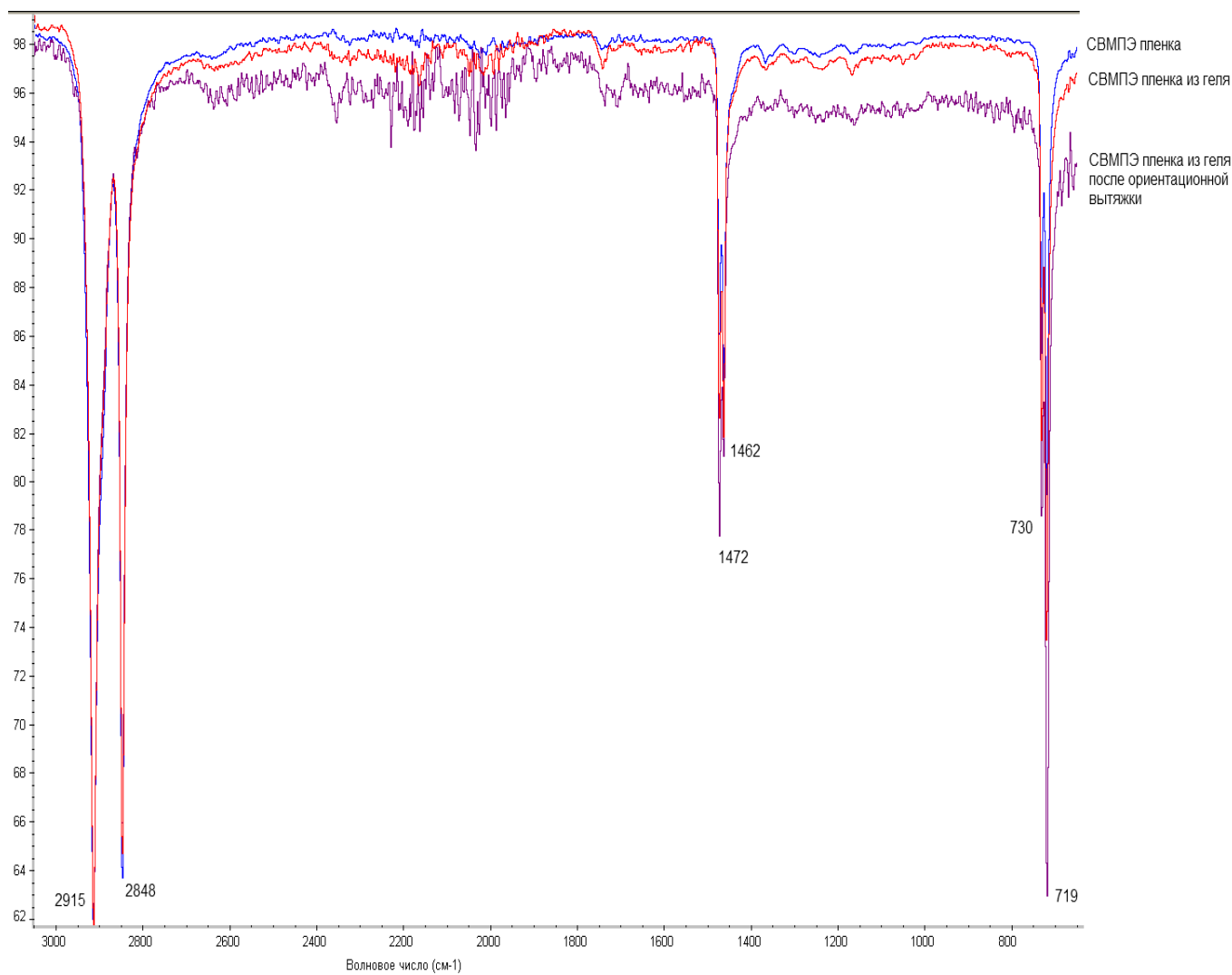


Рисунок 3 – ИК-спектры пленок СВМПЭ, полученных различными методами

Заключение

Методами термопрессования порошка и прессования геля СВМПЭ были получены пленки со средней толщиной 150 мкм. Исследования показали, что значение предела прочности пленок СВМПЭ, полученных методом термопрессования порошка, больше значения предела прочности массивных образцов на 57%. Добавление ксилола в процессе термопрессования и формирование геля ведет к снижению взаимодействия между макромолекулами СВМПЭ, увеличению их подвижности, что в сочетании с ориентационной вытяжкой приводит к увеличению предела прочности при растяжении в 3 раза.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 05 апреля 2013 г. № 14.513.11.0064.

Список литературы

1. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Переизд. Ноябрь 1986 с изм. 1. – М. : Изд-во стандартов, 1986.
2. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. – 1989. - С. 151-167.
4. Мчедlishvili Б.В. Выставка-семинар. Тезисы докладов. – Варшава - М. : Изд-во РХТУ, 2003. - С. 33-34.
5. Русанова Н.А., Полукарова Г.А., Нечаев А.Н. Применение фильтрующих мембран «Владипор» типа МФА - МА, ядерных фильтров и систем индикаторных бумажных для оценки качества вод // Гигиена и санитария. - 1988. - № 3. - С. 38-42.
6. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. - М. : Мир, 1982. - 327 с.
7. Vazhenov S.L. Fillers: their effect on the failure modes of plastics // Plastics Additives. - London; New York; Madras: Chapman and Hall, 1998. - P. 252.
8. Kurtz S.M., Muratoglu O.K., Evans M., Edidin A.A. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty // Biomaterials. – 1999. – N 20 (18). - P. 1659-1688.
9. Ryazantseva T.V. et al. // Surface & Coatings Technology. - 2011. – 205. - P. 562–566.
10. Sobieraj M.C., Rimnac C.M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. - 2009. - P. 433-443.

Рецензенты:

Томилин И.А., д.х.н., профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.
Калошкин С.Д., д.ф.-м.н, профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.