

## СТРУКТУРА СОДЕРЖАЩИХ НЕРАВНООСНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Медведева Е.В.<sup>1</sup>, Чердынцев В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук «Институт электрофизики Уральского отделения РАН», Екатеринбург

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, e-mail: [\\*vyvch@misis.ru](mailto:vyvch@misis.ru)

---

В работе приведены результаты исследования структуры наполненных неравноосными неорганическими включениями (короткие волокна, многостенные углеродные нанотрубки, трубки, пластинчатые включения) композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных твердофазным деформационным синтезом. Показано, что адгезия наполнителя к полимеру, а также ориентация наполнителя в матрице зависят от природы наполнителя. Показано, что композиционные материалы, армированные графитом и углеродными волокнами, обладают повышенными физико-механическими, трибологическими и теплофизическими характеристиками. Одним из путей повышения механических характеристик полимера является его дисперсное упрочнение, однако использование дисперсных наполнителей не всегда позволяет добиваться необходимого сочетания физико-механических, трибологических и теплофизических свойств получаемых композитов. Использование в качестве армирующих элементов неравноосных наполнителей является перспективным способом улучшения механических характеристик полимеров.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, нанотрубки, углеродное волокно, бронза, композиционный материал, структура, адгезия.

## STRUCTURE CONTAINING INORGANIC NONEQUIAXIAL INCLUSION OF POLYMER COMPOSITES

Medvedeva E.V.<sup>1</sup>, Tcherdyntsev V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institution of the Russian Academy of Sciences Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>2</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

---

The paper presents the results of studies of the structure filled nonequiauxial inorganic inclusions (short grain, multi-walled carbon nanotubes tube, plate switch), composite materials based on ultra high molecular weight polyethylene produced by solid-phase synthesis of deformation. It is shown that the adhesion of the filler to the polymer as well as the orientation of the filler in the matrix depends on the nature of the filler. It is shown that composite materials reinforced with graphite and carbon fibers have improved physical and mechanical, tribological and thermal characteristics. One way to improve the mechanical properties of the polymer is its dispersion strengthening, however, the use of particulate fillers is not always possible to achieve the necessary combination of physical, mechanical, tribological and thermal properties of the resulting composites. Use as a reinforcing filler elements nonequiauxial is a promising way to improve the mechanical properties of polymers.

Keywords: UHMWPE, nanotubes, carbon fiber, bronze, composite material, structure and adhesion.

### Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря высоким значениям молекулярной массы (до 10 млн г/моль) обладает рядом достоинств, в том числе хорошими антифрикционными характеристиками, химической инертностью и морозостойкостью. Однако этот полимер обладает рядом недостатков, таких как низкие значения модуля упругости, невысокая твердость, способность легко деформироваться под действием нагрузок, что ограничивает возможность его применения в нагруженных конструкциях [1-3].

Одним из путей повышения механических характеристик полимера является его дисперсное упрочнение [4-7], однако использование дисперсных наполнителей не всегда позволяет добиваться необходимого сочетания физико-механических, трибологических и теплофизических свойств получаемых композитов. Использование в качестве армирующих элементов неравноосных наполнителей является перспективным способом улучшения механических характеристик полимеров [8-10]. В настоящей работе была поставлена задача исследования введения таких наполнителей в СВМПЭ на структуру получаемых композитов.

### **Экспериментальная часть**

Изготовление образцов осуществлялось путем твердофазного деформационного синтеза с последующим компактированием методом термического прессования. В качестве материала полимерной матрицы был использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4120 производства Ticona GmbH, с молекулярной массой  $3 - 6 \cdot 10^6$  г/моль. В качестве наполнителей использовались многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит», производства ООО «НаноТехЦент», карбонизованное волокно УКН-5000 с фактической номинальной линейной плотностью 393 текс и плотностью нити  $1,72 \text{ г/см}^3$ , пластинчатые включения формировались из бронзовой пудры марки БПК ТУ 8-08-09-7-85.

Твердофазный деформационный синтез композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена осуществлялся с использованием шаровой планетарной мельницы типа АПФ-3. Мельница оснащена четырьмя герметичными барабанами, в которые загружались обрабатываемый материал и мелющие тела - шары диаметром 5-10 мм. Барабаны, как и шары, изготовлены из стали ШХ15. Барабан (цилиндрический контейнер, заполненный обрабатываемым материалом и шарами), установлен так, что его ось направлена вертикально. Он вращается вокруг оси, расположенной вне него и одновременно в противоположном направлении вокруг собственной оси.

Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло приблизительно 1:10 (100 граммов исходной смеси, 1 килограмм шаров), перед запуском мельницы барабаны уравнивали с точностью до 1 грамма.

На основании проведенных измерений температуры в барабанах был определен следующий режим работы механоактивационного оборудования, обеспечивающий формирование композиционного материала без деструкции матричного полимера:

- а) частота вращения водила барабана – 400 об/мин;
- б) время обработки 3 мин;
- в) пауза между обработками 3 мин.

Компактирование исходных порошковых образцов композиционных материалов проводилось с использованием пресса ТЕСАР АПВМ-904, оснащенного обогреваемыми нажимными плитами. Давление подается только после достижения рабочей температуры 160 °С, при этом сперва дается небольшое предварительное давление 5 МПа, после чего давление выводится на рабочую величину и выдерживается 10 мин., после чего давление снимается и одновременно отключается нагрев. С использованием вышеописанных режимов обработки были изготовлены образцы полимерных нанокомпозитов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления характера взаимодействия наполнителей и матрицы, контроля распределения и ориентировки асимметричных наполнителей в полимерной матрице были проведены исследования структуры образцов. Исследование микроструктуры композитов на основе СВМПЭ методом электронной микроскопии дает возможность визуальной демонстрации межфазного взаимодействия между волокнами и полимерной матрицей. На рисунке 1 представлены фотографии микроструктуры композитов, армированных углеродными волокнами марки УКН 5000 в состоянии поставки. Легко видеть, что полимерная матрица не смачивает поверхность волокон, и в связи с химической инертностью не модифицированных волокон не происходит образования достаточно прочных связей между материалом-матрицей и наполнителем. Лишь на торцах волокон краевые атомы углерода с ненасыщенными связями проявляют способность реагировать с полимером, в материале обеспечивается преимущественно механический контакт между волокном и СВМПЭ.

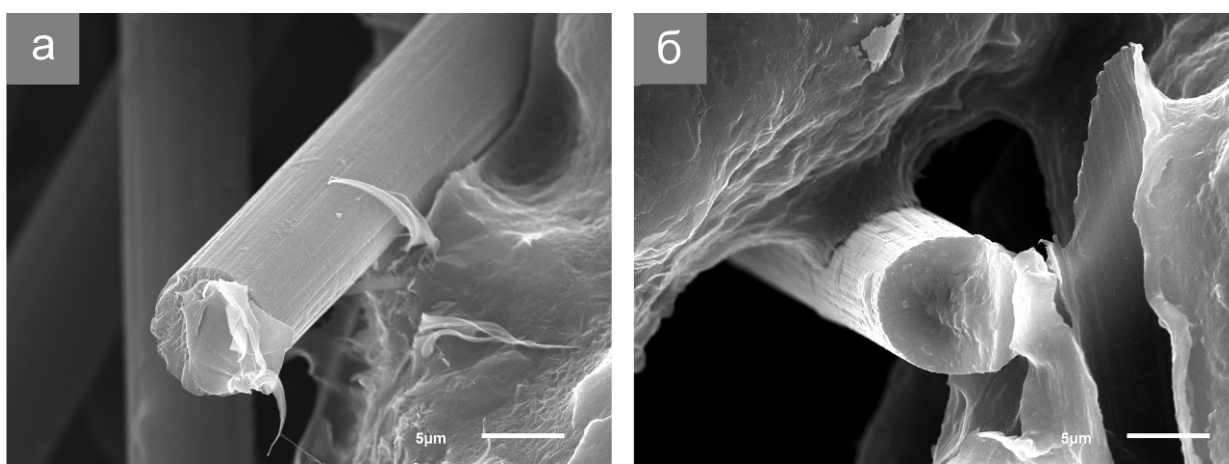


Рисунок 1 - Микрофотографии (СЭМ) микроструктуры композитов, армированных углеродными волокнами марки УКН 5000 в состоянии поставки

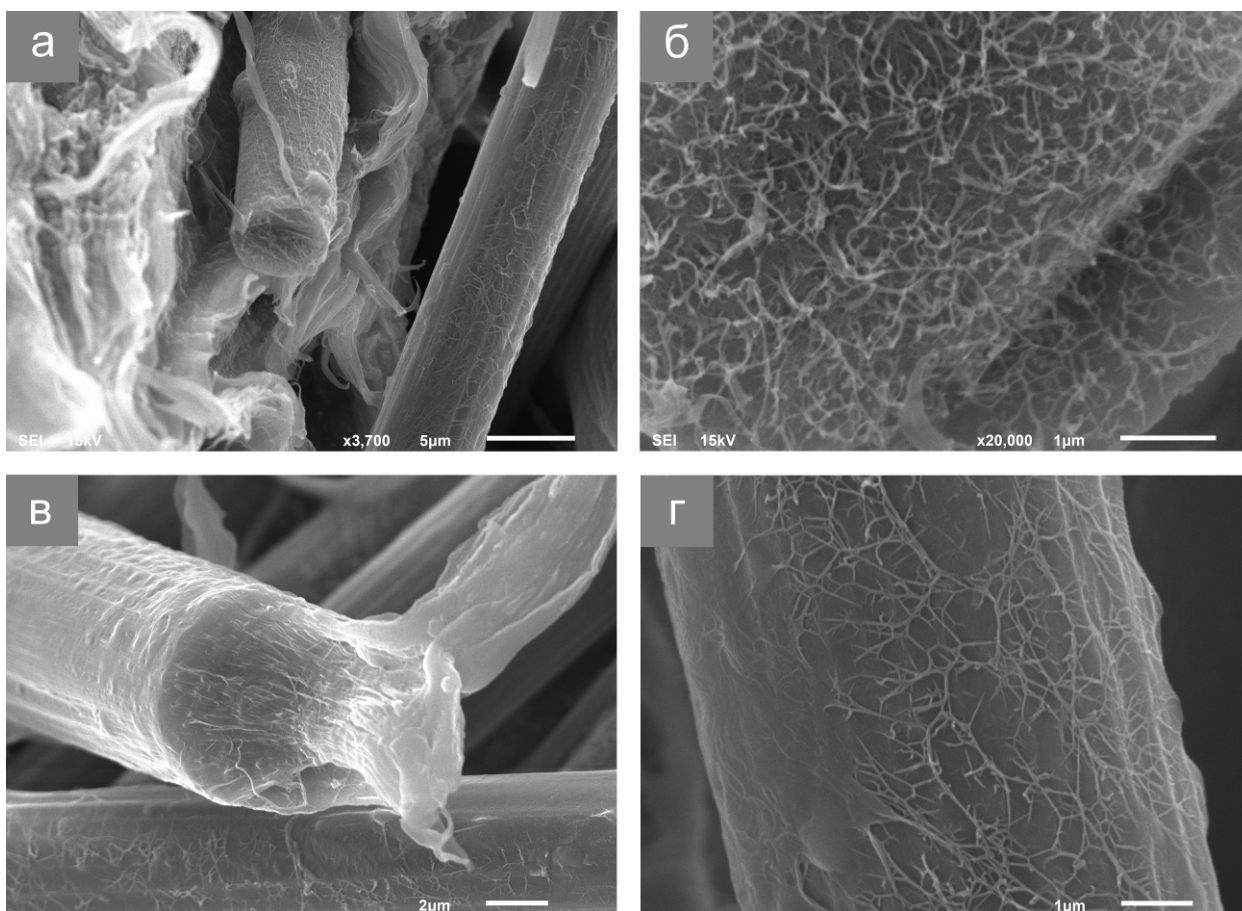


Рисунок 2 - Микрофотографии (СЭМ) изломов модельного образца, наполненного волокном, модифицированным окислением кислородом воздуха

После модификации поверхности волокон термическим окислением кислородом из газовой фазы наблюдается сильное межфазное взаимодействие между СВМПЭ и УВ (рисунок 2). При этом отдельные элементарные волокна могут быть покрыты тонкой сплошной пленкой полимера (рисунок 2в) Проведенный фрактографический анализ композитов показал образование на поверхности наполнителя наночастиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена диаметром 20-40 нм и длиной 6-10 мкм (рисунок 2б).

Образование такого рода наночастиц указывает на образование химических связей между молекулами СВМПЭ и активными функциональными группами на поверхности углеродных волокон. Прочность этих связей превышает предел текучести полимера, и при приложении нагрузки на композит не происходит разрушения межфазной границы, что наблюдалось бы в случае плохой адгезии, а начинают деформироваться микрообъемы полимерной матрицы и образуются тонкие волокнистые структуры – наночастицы. В какой-то момент происходит

отрыв фибрилл от основного объема материала матрицы, но связи с наполнителем не разрываются, вследствие чего на поверхности волокон образуется сеточная структура из нанофибрилл. На рисунке хорошо видно, что источниками материала для образования нанофибриллярной структуры являются тонкие пленки матричного полимера на поверхности углеродного волокна.

Таким образом, показано, что образцы, наполненные короткими волокнами, имеют характер распределения наполнителя по объему матрицы, близкий к хаотическому, и характеризуются высокой адгезией наполнителя к полимерной матрице.

На рисунке 3 представлены микрофотографии изотропного нанокomпозиционного материала СВМПЭ/2% многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные на оптическом микроскопе в проходящем свете, демонстрирующие распределение наполнителя в объеме полимерной матрицы. Из микрофотографий видно, что МУНТ распределяются только по поверхности частиц СВМПЭ, не проникая в тело. Также можно заметить, что при микротомировании изучаемого образца произошло смазывание поверхности углеродными нанотрубками, что говорит о плохом взаимодействии их с полимерной матрицей. Большое количество несвязанных МУНТ со СВМПЭ может говорить о наличии большого количества агломератов наполнителя. При прохождении ножа через агломерат МУНТ, где они находятся в несвязанном состоянии, большая их часть увлекается дальше вместе с ножом, что проявляется в большом количестве наблюдаемых разводов (затемнений) на рассматриваемых поверхностях.

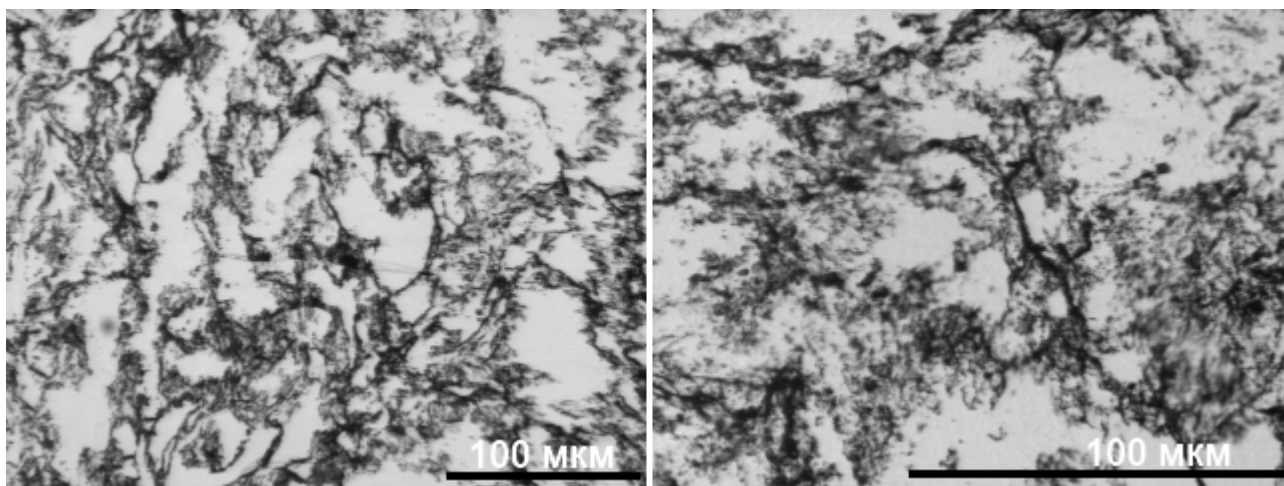


Рисунок 3 – Оптическая микроскопия в проходящем свете изотропного нанокomпозита СВМПЭ/2%МУНТ

Наблюдаемое распределение МУНТ в СВМПЭ сказывается на незначительном увеличении предела прочности и предела текучести у полученных нанокomпозиционных материалов СВМПЭ/МУНТ (рисунок 6). Большое количество агломератов МУНТ в нанокomпозите приводит к значительному снижению относительного удлинения. С ростом концентрации МУНТ количество несвязанных агломератов увеличивается, что отражается на более интенсивном снижении относительного удлинения. Полученные неудовлетворительные показатели коэффициента трения также являются следствием плохого взаимодействия МУНТ с полимерной матрицей, в результате которого было отмечено выкрашивание наполнителя. Как было отмечено в работе [10], выкрашивание УНТ из полимера приводит к увеличению шероховатости трущейся поверхности композита и, как следствие, к увеличению адгезионной и деформационной составляющих коэффициента трения, что отрицательно сказывается на поведении коэффициента трения. Подобная картина увеличения коэффициента трения, по сравнению с исходной матрицей, наблюдалась и в нашем случае для изотропных нанокomпозитов.

В ранних работах отмечалось, что МУНТ, благодаря своим уникальным трибологическим свойствам, могут выступать в роли твёрдой смазки. Т.е. в процессе трения изотропных нанокomпозитов СВМПЭ/МУНТ наблюдается как минимум два конкурирующих процесса, отвечающих за коэффициент трения: увеличение адгезионной и деформационной составляющих и увеличение концентрации МУНТ в контактирующих поверхностях трения. При высоких концентрациях МУНТ, от 2 масс., наблюдалось небольшое снижение коэффициента трения, что могло быть вызвано преобладанием процесса накопления МУНТ в зоне контакта, выступающих в роли твёрдой смазки.

На рисунке 4 представлены микрофотографии СЭМ изотропного нанокomпозита, содержащего 2 масс. % МУНТ. При наполнении СВМПЭ разрушение происходит как через тело полимерных частиц, так и по их границам. Согласно нашим представлениям о характере распределения наполнителей при использовании твердофазного метода смешения, МУНТ должны распределяться по поверхности частиц полимера. Для того чтобы частицы полимера хорошо спеклись между собой, полимерные молекулы должны продиффундировать через наполнитель в глубь близлежащих частиц. Если нанотрубки будут покрывать полимерные частицы слишком толстым слоем или находится в агломерированном состоянии, то диффузия молекул пройдет не в полной мере, что приведет к снижению адгезионной прочности на границах частиц. При нагружении композиционного материала разрушение будет происходить по границам с избыточным содержанием наполнителя. Разрушение нанокomпозита СВМПЭ/2%МУНТ по границам спечённых частиц дополнительно подтверждает отсутствие хорошего взаимодействия между МУНТ и СВМПЭ.

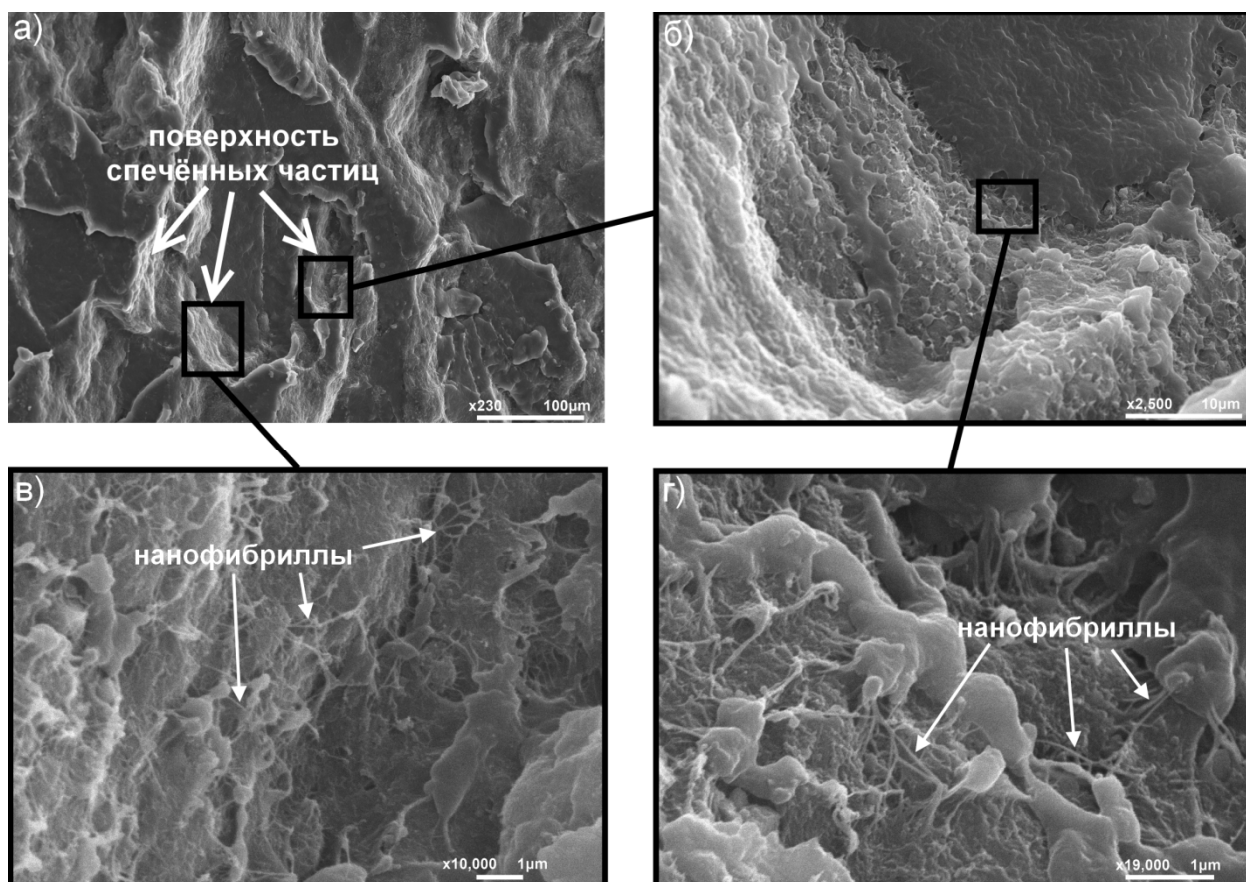


Рисунок 4 – СЭМ изотропного нанокompозита СВМПЭ/2%МУНТ. Поверхность материала получена методом квазихрупкого скола

Рассмотрение поверхностей частиц СВМПЭ после квазихрупкого скола при большем увеличении (рисунок 4 в, г) позволяет наблюдать нитевидные образования нанометрового диаметра. Диаметр этих нанофибрилл составляет порядка 30-40 нм.

При квазихрупком сколе в СВМПЭ присутствует небольшая доля пластической деформации. Предположительно нанофибриллы представляют собой ориентированные молекулы СВМПЭ, образующиеся в процессе пластической деформации. МУНТ, находящиеся в непосредственном контакте с молекулами СВМПЭ, могут являться зародышами кристаллизации полимера. Возможность гетерогенной кристаллизации полимеров на поверхности углеродных нанотрубок была отмечена во многих работах. При разрушении нанокompозита, в результате присутствующей небольшой доли пластической деформации, нанотрубки увлекают за собой часть полимера, который был закристаллизован

на их поверхности. Закристаллизованная часть полимера, вместе с аморфными участками, вытягивается в нанотрубки.

Таким образом, твердофазное смешение СВМПЭ с МУНТ позволяет распределять наполнитель только по поверхности частиц полимера. При этом распределение не является однородным, МУНТ распределяются в агломерированном состоянии по поверхности порошка СВМПЭ. По-видимому, твердофазное смешение не оказывает требуемого диспергирующего эффекта на склонные к агломерированию нанодисперсные наполнители. МУНТ, непосредственно контактирующие с молекулярными цепочками СВМПЭ, могут выступать в роли зародышей кристаллизации полимера. Обеспечение максимального включения МУНТ в процесс кристаллизации СВМПЭ является приоритетной задачей, позволяющей достичь адгезионного взаимодействия между наполнителем и матрицей.

Типичная микрофотография порошков СВМПЭ и бронзы после совместной механоактивационной обработки представлены на рисунке 5а. Видно, что в результате механоактивации частицы порошков как полимера, так и бронзы приобретают чешуйчатую форму. Для частиц бронзы (светлое поле на микрофотографии) характерен значительный разброс по размерам: помимо основной массы частиц с размерами в несколько десятков микрон, присутствуют крупные чешуйки (пластины) с размерами в несколько сотен микрон. Представленная на рисунке 5б микрофотография композиционного образца после компактирования показывает, что формирующаяся при механоактивации структура наследуется в объемных образцах, при этом частицы бронзы преимущественно ориентированы в направлении, перпендикулярном направлению прикладываемого при компактировании давления (слева направо на рисунке 5б).



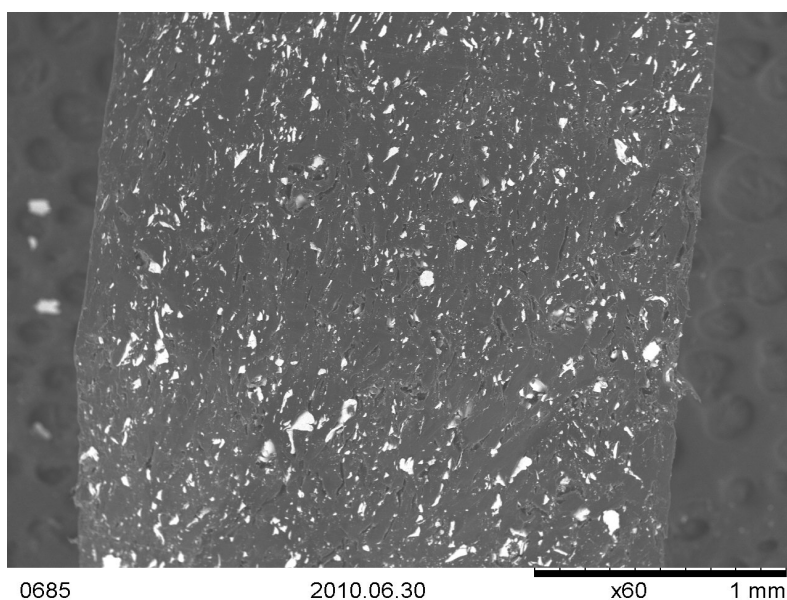
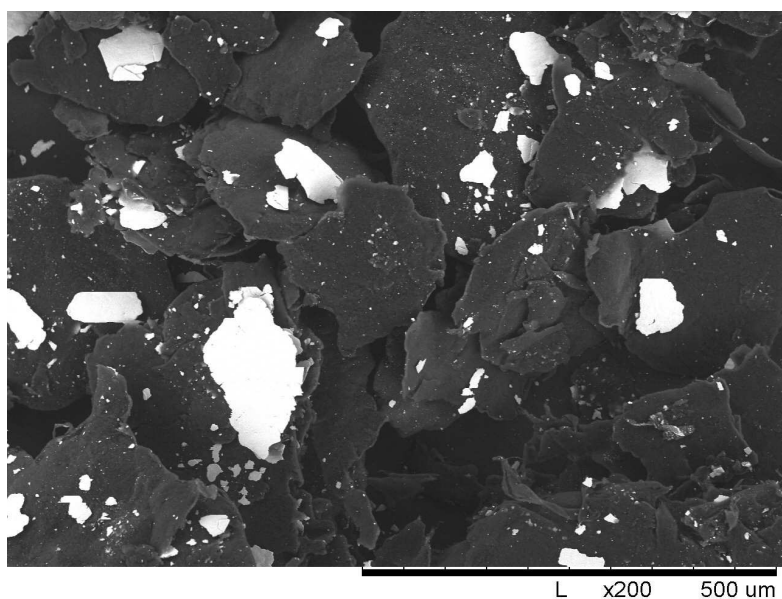


Рисунок 5 - (а) микрофотография композиционного порошка, содержащего 10 об. % бронзовой пудры, после механоактивационной обработки; (б) микрофотография образца, содержащего 10 об. % бронзовой пудры, после компактирования

### **Выводы**

Исследована структура полученных твердофазным деформационным синтезом с последующим компактированием методом термического прессования образцов полимерных композитов. Проведено исследование структуры полученных экспериментальных образцов, показано, что образцы, содержащие короткие волокна или углеродные нанотрубки, характеризуются хаотическим распределением наполнителя в матрице, образцы же,

содержащие пластинчатые включения, имеют ориентированную структуру. Для образцов, содержащих короткие волокна, характерна высокая адгезия наполнителя к полимеру, тогда как для образцов, содержащих нанотрубки, адгезия наполнителя к матрице недостаточна и требует дополнительных мер по ее повышению.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», государственный контракт 01 марта 2013 г. № 14.514.11.4053.*

### Список литературы

1. Максимкин А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Сенатов Ф.С., Данилов В.Д. Структура и свойства наполненного дисперсным гидроксиапатитом сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Материаловедение*. – 2011. - № 11. – С. 13 – 21.
2. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Gorshenkov M.V., Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D. Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber–matrix interaction of UHMWPE based composites // *Journal of Alloys and Compounds*. In Press, Corrected Proof.
3. Fanga L., Lenga Y., Gaob P. Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites // *Biomaterials*. - V. 27. - P. 3701–3707.
4. Jin Tong, Yunhai Ma, R.D. Arnell, Luquan Ren Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers / *Composites: Part A*. – 2006. - № 37. - P. 38–45.
5. Maksimkin A.V., Kaloshkin S.D., Kaloshkina M.S., Gorshenkov M.V., Tcherdyntsev V.V., Ergin K.S., Shchetinin I.V. Ultra-high molecular weight polyethylene reinforced with multi-walled carbon nanotubes: Fabrication method and properties // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2012. V. 536. - P. S538-S540.
6. Ren LQ, Liu CZ, Jiang M, Tong J, Zhao YG and Li JQ. Characteristics and mechanism of abrasive wear of particle reinforced UHMWPE matrix composites // *Tribology*. – 1997. - № 17. - P. 334–339.
7. Shoufan Cao, Hongtao Liu, Shirong Ge, Gaofeng Wu Mechanical and tribological behaviors of UHMWPE composites filled with basalt fibers // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. - 2011. – 30 (4). – P. 347–355.
8. Sobieraj M.C., Rimnac C.M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior // *J. of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2009. - 2. - P. 433-443.

9. Sui G., Zhong W.H., Ren X., Wang X.Q., Yang X.P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers // Materials Chemistry and Physics. - 2009. - V. 115. - P. 404-412.
10. Yuan JX. Property and modification of UHMWPE and its application / New Chem Mater. - 2003. - № 31. - P. 19–21.

**Рецензенты:**

Калошкин С.Д., д.ф.-м.н., директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г.Москва.

Астахов М.В., д.х.м., зав. кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС», г.Москва.