

УДК 66-976:691.175.5/8

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКНАХ СВМПЭ

Максимкин А.В., Мостовая К.С., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»,
Москва, e-mail: kseniamostovaya@gmail.com

Данная статья посвящена исследованию возникновения реактивных напряжений в высокоориентированных волокнах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). В статье приведена методика получения высокоориентированных волокон СВМПЭ и композиционных материалов на его основе, содержащих многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с различной степенью вытяжки λ . При увеличении степени вытяжки волокон наблюдалось увеличение температуры плавления, связанное с молекулярными перестройками. У полученных волокон СВМПЭ и СВМПЭ/МУНТ были измерены реактивные напряжения, возникающие при нагревании. Было установлено, что с увеличением степени вытяжки λ волокон СВМПЭ до 100 происходит увеличение реактивных напряжений до 42 МПа. Введение МУНТ приводит к увеличению реактивных напряжений при $\lambda = 25$ и $\lambda = 50$. Был описан общий механизм эффекта памяти формы в полимерных материалах.

Ключевые слова: СВМПЭ, углеродные нанотрубки, высокоориентированное волокно, эффект памяти формы, реактивные напряжения

INVESTIGATION OF RECOVERY STRESS IN HIGHLY ORIENTED FIBER OF UHMWPE

Maksimkin A.V., Mostovaya K.S., Kaloshkin S.D., Zadorozhnyy M.Yu.

Federal state autonomous educational institution of higher education National university of science and technology «MISIS», Moscow, e-mail: kseniamostovaya@gmail.com

This article is dedicated to the study of the influence of recovery stress in the highly oriented fibers based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The article reports the method of obtaining of highly oriented fibers UHMWPE and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) reinforced nanocomposites based on UHMWPE with varying drawing ratio λ . With increasing draw ratio λ of UHMWPE fiber it was observed increasing of the melting temperature associated with the molecular rearrangement. Arising during heating recovery stresses of the obtained UHMWPE and UHMWPE/MWCNT fibers were measured. It was found that with increasing draw ratio λ of UHMWPE fiber to 100 there was an increase of recovery stress up to 42 MPa. Introduction of MWCNT increases recovery stresses at $\lambda = 25$ and $\lambda = 50$. General mechanism of shape memory effect in polymer materials was described.

Keywords: UHMWPE, carbon nanotubes, highly oriented fiber, shape memory effect, recovery stress

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) относятся к новому классу материалов – «smart materials». Эти материалы способны контролируемо менять свои геометрические размеры под действием внешнего раздражителя: температуры, электромагнитного поля, изменения pH среды, света и др. [2, 3, 10]. ЭПФ могут обладать металлическими сплавы, самым известным из которых является нитинол, а также керамика и полимерные материалы.

Основными функциональными свойствами материалов с ЭПФ являются реактивные напряжения, обратимая деформация, скорость возвращения материала к исходной форме и количество циклов обратимого восстановления формы. Реактивные напряжения в металлических и керамических материалах с ЭПФ могут достигать более 1 ГПа. Количество обратимых циклов восстановления формы может доходить до нескольких тысяч. Скорость

восстановления формы очень высока. Тем не менее эти материалы имеют свои недостатки, к которым относится низкая обратимая деформация, которая достигает всего нескольких процентов, высокая стоимость производства и заметная токсичность (для металлов) [12]. Керамические материалы с ЭПФ достаточно хрупкие и подвержены растрескиванию [6].

Полимеры с ЭПФ обладают значительно меньшими реактивными напряжениями по сравнению с керамическими и металлическими материалами. Долгое время считалось, что значение реактивных напряжений в 10 МПа является пределом для полимеров с ЭПФ [9]. Однако низкие реактивные напряжения для полимеров являются результатом недостаточной изученности природы ЭПФ в полимерах и его связи с надмолекулярной структурой. В последние годы были получены полимерные системы, которые демонстрируют реактивные напряжения

порядка 150 МПа [7]. Полимеры с ЭПФ имеют достаточно высокий запас циклической работоспособности.

Существенным преимуществом полимеров является многообразие способов активирования ЭПФ, по сравнению с металлическими и керамическими материалами. Активирование ЭПФ в металлах возможно путём прямого нагрева и при воздействии магнитных полей. Полимеры с ЭПФ могут реагировать на тепло, электричество, свет, электромагнитное поле, изменение влажности и рН среды [8, 11].

Полимерные материалы с ЭПФ, в отличие от металлов и керамики, обладают способностью обратимо деформироваться на сотни, а иногда и на тысячи процентов. Это свойство придаёт несомненное конкурентное преимущество и позволяет использовать эти материалы для изготовления самораспакывающихся материалов, которые могут быть доставлены в компактном сложенном состоянии и уже на месте принимать свою форму. Такие материалы могут найти широкое применение в аэрокосмической промышленности. Ещё одним перспективным направлением использования полимеров с ЭПФ является изготовление искусственных мышц, способных к контролируемым ритмичным сокращениям под действием внешнего раздражителя, рН среды, электрического потенциала, света, тепла и т.д. Благодаря потенциально широкому спектру применения искусственных мышц в сфере медицины, робототехники, авиационных и военно-морских областей наблюдается растущий интерес среди ученых-материаловедов к развитию этого направления.

Одним из последних открытий является возможность использования высокоориентированных полимерных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нейлона для создания искусственных мышц [4]. В этом исследовании была предложена оригинальная технология плетения волокон в искусственные мышцы. Полученные мышцы могли сокращаться на 49% и генерировать 5,3 кВт механической работы на один килограмм. Эта работа вызвала высокий интерес исследователей, были проведены новые исследования, дающие более подробную информацию о работе искусственных мышц, изготовленных из нейлона: наличие гистерезиса, количество рабочих циклов и влияние температуры на силу сокращения [1].

Получение высокоориентированного волокна является первой ступенью проек-

тирования искусственных мышц. Настоящая работа направлена на отработку методики получения высокоориентированных волокон на основе СВМПЭ и измерение реактивных напряжений в зависимости от степени вытяжки волокна. СВМПЭ имеет высокие прочностные свойства, химически стоек, биоинертен к живым тканям, что делает перспективным изучение свойств ЭПФ и проектирование искусственных мышц на его основе.

Эффект памяти формы был исследован на высокоориентированных волокнах СВМПЭ с различной степенью вытяжки λ . Волокна были получены по методу гелеформования из СВМПЭ с молекулярной массой $2 \cdot 10^6$ г/моль. В качестве растворителя был использован п-ксилол. Концентрация полимера в растворителе составляла 1 мас.%. Растворение СВМПЭ происходило при температуре $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$ при непрерывном перемешивании. Схема установки для растворения представлена на рис. 1, а. Перед формованием гель-волокон раствор охлаждался до температуры 120°C . Формование гель-волокон осуществлялось путем их вытягивания из прядильного раствора (рис. 1, б). Полученные прекурсоры волокна сушились в нормальных условиях в течение 24 ч. Ориентирование волокон осуществлялось путём многоступенчатой термоориентационной вытяжки ксерогелей волокон. Температуры вытяжки варьировались от 110 до 140°C . В результате были получены волокна СВМПЭ со степенями вытяжки λ 25, 50, 75, 100 и 200.

Одним из способов увеличения реактивных напряжений в полимерах с ЭПФ является создание на их основе композиционных материалов путём введения различных дисперсных наполнителей. Поэтому в работе также были получены волокна СВМПЭ, наполненные многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр». Поверхность МУНТ была функционализирована методом прямого фторирования для предотвращения агрегирования МУНТ и улучшения их взаимодействия с полимерной матрицей. Фторирование МУНТ проводилось в стальном реакторе при давлении газообразного фтора 0,9–1 атм, температуре процесса 150°C в течение 2 ч. Оптимальные режимы фторирования МУНТ были ранее отработаны в работе [5]. Введение МУНТ в СВМПЭ осуществлялось методом твердофазного смешения в мельнице планетарного типа АПФ-3

с использованием стальных барабанов объемом 900 мл. В качестве мелющих тел были использованы шары из стали ШХ15 диаметром 7–9,5 мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин. Общее время смешения 60 мин. Массовая доля МУНТ в полученных композиционных порошках составляла 1%. Получение волокон СВМПЭ/МУНТ происходило в соответствии с вышеописанными режимами.

Структура полученных высокоориентированных волокон исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6610LV при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Измерение реактивных напряжений высокоориентированных волокон СВМПЭ

в зависимости от степени вытяжки λ осуществлялось с помощью динамического механического анализатора (ДМА) DMA Q800. Концы волокон СВМПЭ закреплялись в захватах ДМА, расстояние между которыми в процессе всего хода эксперимента оставалось одинаковым. Расстояние между захватами составляло 20 мм. Исследование реактивных напряжений проводилось в динамических условиях. Образцы волокон были нагреты от комнатной температуры до 170°C, со скоростью нагрева 10°C/мин. В процессе нагрева волокна высвобождалась сила, направленная на сокращение волокна, которая уравнивалась подвижным захватом ДМА и регистрировалась в процессе всего эксперимента.

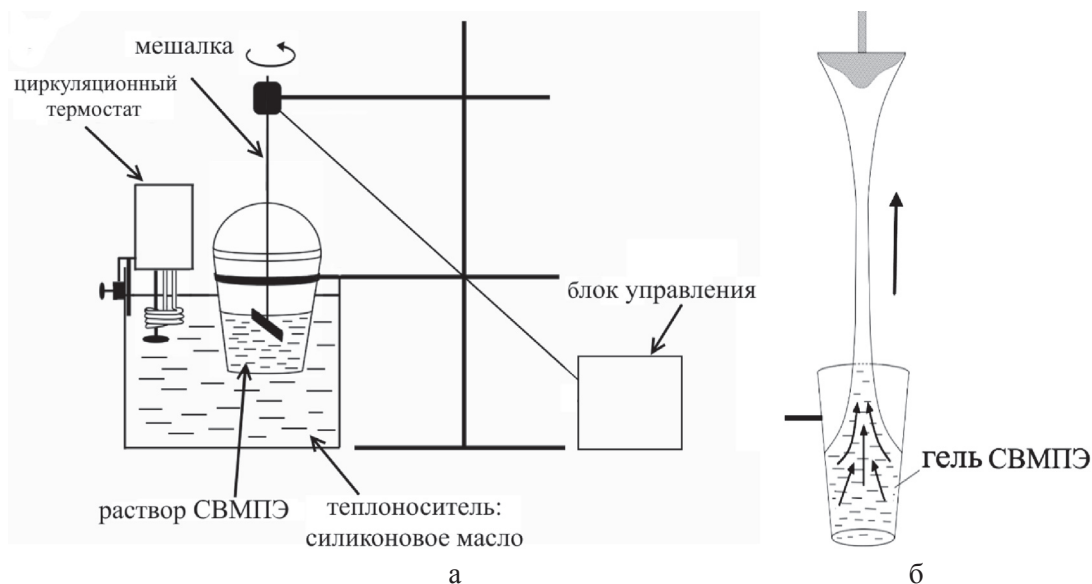


Рис. 1. Схема процесса получения гелеволокна СВМПЭ

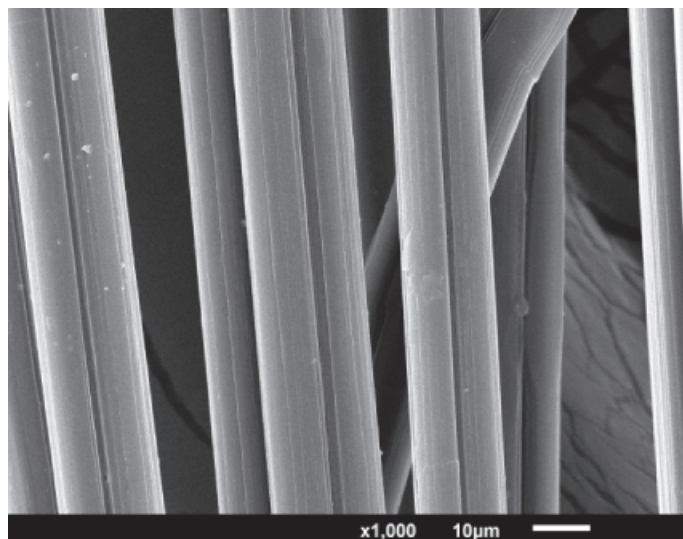


Рис. 2. СЭМ высокоориентированных волокон СВМПЭ $\lambda = 200$

На рис. 2 представлена СЭМ волокон СВМПЭ со степенью вытяжки $\lambda = 200$. Полученные волокна характеризуются однородной структурой, без дефектов на поверхности и однородным сечением по всей длине.

На рис. 3 представлены реактивные напряжения в волокнах СВМПЭ и СВМПЭ/МУНТ. Волокна СВМПЭ $\lambda = 25$ демонстрируют реактивные напряжения равные 10,5 МПа (рис. 3, а). С увеличением степени вытяжки λ до 100 наблюдается интенсивный рост реактивных напряжений до 42,7 МПа. Дальнейшее двукратное увеличение λ до 200 не приводит к росту реактивных напряжений.

Волокна СВМПЭ/МУНТ $\lambda = 25$ демонстрируют реактивные напряжения равные 16,6 МПа (рис. 3, б). Увеличение степени вытяжки λ до 50 приводит к резкому увеличению реактивных напряжений до 42,2 МПа. Дальнейшее увеличение степени вытяжки волокон СВМПЭ/МУНТ до 75 и 100 приводит к снижению реактивных напряжений до 40,8 и 35,9 МПа соответственно.

Считается, что главной движущей силой эффекта памяти формы в полимерных материалах и, в частности, в СВМПЭ является увеличение энтропии. В процессе формирования СВМПЭ методом гель-формования макромолекулы занимают такое положение, при котором они имеют минимум энергии и обладают высоким значением энтропии. Именно такое состояние имеют макромолекулы СВМПЭ, находясь в первоначальной (исходной) форме (рис. 4, а). Для волокон под первоначальной формой подразумевается состояние ксерогеля. Важной особенностью для проявления свойств ЭПФ является то, что в надмолекулярной структуре полимера должна содержаться «жесткая» фаза, которая скрепляет макромолекулы

в определённых местах и не позволяет им проскальзывать друг относительно друга при деформации и нагревании (рис. 4, жёлтые точки). Жесткая фаза стабилизирует полимер и отвечает за сохранение первоначальной формы. Жесткая фаза может иметь как химическую, так и физическую природу. Для химически сшитых полимеров отдельные полимерные цепи соединены ковалентными связями, что делает такие полимеры более устойчивыми. В физически сшитых полимерах взаимосвязь отдельных полимерных цепей достигается за счет формирования межмолекулярных связей через переплетения в цепях, или образование кристаллической фазы, или при формировании блок-сополимеров. В СВМПЭ «жесткая» фаза имеет физическую природу и проявляется в наличии кристаллической фазы и существовании большого количества переплетений (запутанностей) в цепях макромолекул. Кристаллическая фаза может выступать в СВМПЭ в роли «жесткой» фазы только при температурах, не превышающих температуру плавления полимера. Переплетения (запутанности) макромолекул в СВМПЭ существуют благодаря чрезвычайно высокой молекулярной массе. В традиционном полиэтилене высокой плотности переплетения макромолекул также присутствуют, но их количества недостаточно для фиксирования макромолекул. Перевод полимера во временную форму осуществляется путем его деформирования (рис. 4, б). При деформации СВМПЭ макромолекулы выпрямляются в направлении приложения нагрузки, что вызывает уменьшение энтропии. Проведение ступенчатой многостадийной вытяжки волокна СВМПЭ приводит к распрямлению макромолекул и переходу от ламеллярной структуры

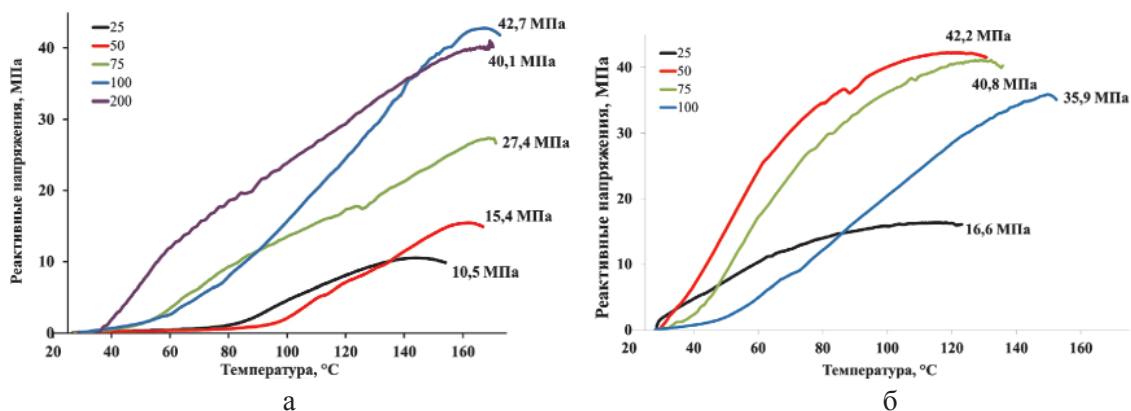


Рис. 3. Реактивные напряжения:
 а – волокон СВМПЭ; б – волокон СВМПЭ/МУНТ в зависимости от степени вытяжки λ

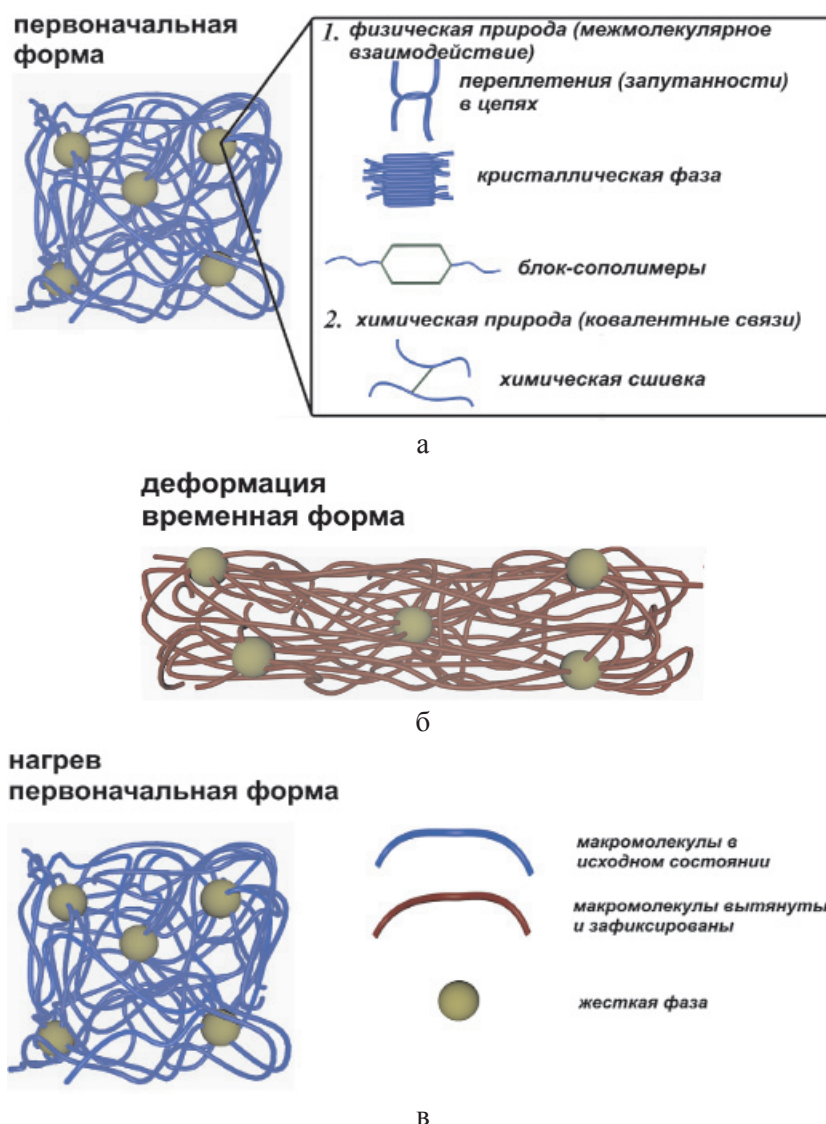


Рис. 4. Схема, демонстрирующая проявление эффекта памяти формы в полимерах

к фибриллярной. Энтропия системы снижается. После проведения термоориентационного вытягивания система стремится вернуть себе прежнее, более энергетически выгодное состояние, которое было присуще СВМПЭ в состоянии ксерогеля. Движущей силой этого процесса является увеличение энтропии. При температуре $T < T_{\text{перехода}}$ макромолекулы полимера находятся в замороженном состоянии, их колебания очень малы и возврат системы к первоначальному состоянию невозможен. С повышением температуры СВМПЭ до $T > T_{\text{перехода}}$ молекулярная подвижность полимерных цепей увеличивается, и система способна вернуться в положение с минимумом энергии (рис. 4, в).

Для высокоориентированных волокон СВМПЭ $T_{\text{перехода}}$ (активации ЭПФ) имеет

широкий диапазон от $T_{\text{комн.}}$ до $T_{\text{плав.}}$. При увеличении степени вытяжки наблюдается увеличение температуры плавления волокон и появление нескольких пиков плавления на ДСК-кривой (рис. 5). Это связано с тем, что в материале происходит постепенное распрямление макромолекул и переход к кристаллическому строению с фибриллярной структурой, а также постепенная рекристаллизация, в результате которой образуются более крупные кристаллы. Влияние надмолекулярной структуры на плавление полимера главным образом проявляется в зависимости температуры плавления от размеров кристаллической фазы, описываемой уравнением Томсона – Гиббса. Кристаллиты меньшего размера и кристаллиты с дефектами плавятся при меньшей температуре, нежели

более крупные и бездефектные, что связано с изменением поверхностной энергии:

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\sigma_e) / (\Delta H \cdot l),$$

где T_m^0 – температура плавления ламелей кристаллов бесконечных размеров; σ_e – поверхностная энергия; ΔH – теплота плавления; l – толщина ламеллярного кристалла.

Поэтому наблюдаемое увеличение температуры плавления волокон и появление нескольких пиков плавления на ДСК-кривой с увеличением степени вытяжки волокон дополнительно подтверждает увеличение размеров кристаллитов.

Увеличение температуры нагрева высокоориентированных волокон сопровождается увеличением термодинамической подвижности цепочек и расплавлением кристаллической фазы, что приводит к освобождению макромолекул и увеличению реактивных напряжений (рис. 3). Максимальные реактивные напряжения для волокон СВМПЭ наблюдаются при температуре 160°C, что соответствует полному расплавлению кристаллической фазы.

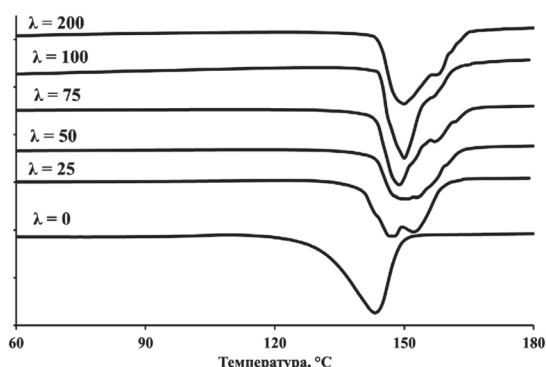


Рис. 5. ДСК-кривые плавления высокоориентированных волокон СВМПЭ

Из полученных данных можно заключить, что развиваемые реактивные напряжения в волокнах СВМПЭ зависят от степени распрямления макромолекул. Полимерные цепочки СВМПЭ подобны пружине, от степени растяжения которой зависит развиваемое усилие, направленное на возвращение системы в исходное состояние. Однако волокна СВМПЭ со степенью вытяжки $\lambda = 100$ и $\lambda = 200$ имеют очень близкие реактивные напряжения порядка 40 МПа (рис. 3, а). Это означает, что ориентирование волокон свыше степени вытяжки $\lambda = 100$ не приводит к распрямлению макромолекул, так как в волокнах происходит фибриллярное скольжение. В связи с этим реактивные напряжения остаются на прежнем уровне.

Добавление МУНТ приводит к увеличению реактивных напряжений при $\lambda = 25$ и $\lambda = 50$. Реактивные напряжения волокон СВМПЭ/МУНТ с $\lambda = 50$ достигают уровня реактивных напряжений волокон СВМПЭ с $\lambda = 100$. Роль наполнителя сводится к тому, что в процессе термоориентационного вытягивания присутствие нанотрубок способствует увеличению степени распрямления макромолекул полимера при меньших степенях вытяжки. Введение нанотрубок не способствует абсолютному увеличению значений реактивных напряжений в волокнах СВМПЭ.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта «Эффект памяти формы в ориентированном сверхвысокомолекулярном полиэтилене и композиционных материалах на его основе», Договор НК 15-03-08119\16 от 15.03.2016 г.

Список литературы/References

1. Cherubini Antonello, Moretti Giacomo, Vertechy Rocco, Fontana Marco, Aip Advances, 2015, Vol. 5, 067158, available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adv/5/6/10.1063/1.4923315>.
2. Deng Hua, Lin Lin, Ji Mizhi, Zhang Shuangmei, Yang Mingbo, Fu Qiang, Progress in Polymer Science, 2014, Vol. 39, pp. 627–655, available at: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000877.
3. Hager Martin D., Bode Stefan, Weber Christine, Schubert Ulrich S., Progress in Polymer Science, 2015, Vol. 49–50, pp. 3–33, available at: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670015000489.
4. Haines Carter S., Lima Márcio D., Li Na, Spinks Geoffrey M., Foroughi Javad, Madden John D.W., Kim Shi Hyeong, Fang Shaoli, Jung de Andrade Mônica, Göktepe Fatma, Göktepe Özer, Mirvakili Seyed M., Naficy Sina, Lepro Xavier, Oh Jiyoung, Kozlov Mikhail E., Kim Seon Jeong, Xu Xiuru, Swedlove Benjamin J., Wallace Gordon G., Baughman Ray H., Science, 2014, Vol. 343, Issue 6173, pp. 868–872, available at: <http://science.sciencemag.org/content/343/6173/868.full>.
5. Kharitonov A.P., Simbirtseva G.V., Tkachev A.G., Blohin A.N., Dyachkova T.P., Maksimkin A.A., Chukov D.I., Composites Science and Technology, 2015, Vol. 107, pp. 162–168, available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814004199>.
6. Lai Alan, Du Zehui, Gan Chee Lip, Schuh Christopher A., Science, 2013, Vol. 341, no. 6153, pp. 1505–1508, available at: <https://dspace.mit.edu/openaccess-disseminate/1721.1/93098>.
7. Meng Harper, Li Guoqiang, Polymer, 2013, Vol. 54, Issue 9, pp. 2199–2221, available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113001444>.
8. Rezanejad Sayena, Kokabi Mehrdad, European Polymer Journal, 2007, Vol. 43, pp. 2856–2865 available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570700256X>.
9. Rousseau Ingrid A., Polymer Engineering And Science, 2008, pp. 2075–2089, available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21213/epdf>.
10. Small Ward, Singhal IV Pooja, Wilsona Thomas S., Duncan J. Maitland, Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol. 20, pp. 3356–3366, available at: www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3023912.
11. Xie Tao, Polymer, 2011, Vol. 52, Issue 22, pp. 4985–5000, available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111006513>.
12. Yan Xiaojun, Humbeecq Jan Van, Journal of Alloys and Compounds, 2011, Vol. 509, Issue 3, pp. 1001–1006, available at: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881002390X.