

На правах рукописи



Максимкин Алексей Валентинович

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ**

Специальность 01.04.07

«Физика конденсированного состояния»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2013

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Физической химии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Калошкин Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Разумовская Ирина Васильевна (Московский педагогический государственный университет)

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Харитонов Александр Павлович (Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «20» июня 2013 г. в 17:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ МИСиС по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд..

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ МИСиС

Автореферат разослан: «17» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор

 С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В промышленности полимерные материалы получили большое распространение в качестве антифрикционных износостойких материалов, способных работать в условиях сухого трения и в агрессивных средах. Антифрикционные полимеры выступают в качестве заменителей таких традиционных материалов как бронза, латунь, сталь, антифрикционный чугун и др. Сочетание антифрикционных свойств с высокой биосовместимостью позволяет использовать полимерные материалы при создании имплантатов опорно-двигательного аппарата. Но полимерным материалам в исходном виде присущ ряд недостатков, к которым относится низкая прочность и твёрдость, невысокая температура эксплуатации, что существенно ограничивает их применение. Для улучшения этих свойств исследователи предпринимают попытки армирования полимеров различными наполнителями и созданием на их основе композиционных материалов. Особым классом среди композиционных материалов являются нанокомпозиты, в которых за счёт использования частиц нанометрового размера достигается более однородное диспергирование армирующего элемента в матрице и прочные межфазные взаимодействия между полимером и наполнителем.

Среди антифрикционных полимеров особое место занимает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ по своим трибологическим свойствам является конкурентом фторопласта, и значительно превосходит его по износостойкости, и согласно стандарту ИСО 5834-5:2005 является единственно разрешённым полимером для изготовления нагруженных элементов имплантатов в эндопротезировании. СВМПЭ с изотропной структурой имеет самые низкие прочностные характеристики среди термопластов, что накладывает существенные ограничения на его применение. Но энергия связи С-С является самой большой среди гомоцепных полимеров, что свидетельствует о скрытом потенциале этого полимера. Ярким тому доказательством являются волокна из СВМПЭ, прочность которых достигает ~ 4 ГПа, что превосходит прочность параарамидных волокон (кевлар).

Для разработки антифрикционных материалов технического назначения СВМПЭ был армирован многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Для решения проблем в эндопротезировании суставов СВМПЭ был наполнен биоактивной керамикой – гидроксиапатитом (ГАП).

Цель работы. Разработать твердофазную методику введения нанодисперсных наполнителей в полимерную матрицу сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обеспечивающую равномерное диспергирование наполнителя и формирование межфазных взаимодействий между наполнителем и полимером. Получить нанокомпозиционные материалы обладающие механическими, трибологическими и биосовместимыми свойствами, приемлемыми для использования в машиностроении и эндопротезировании суставов.

Задачи работы.

1. Исследовать влияние деформационной обработки на структуру и механические свойства СВМПЭ.
2. Разработать режимы твердофазного смешения полимерной матрицы с дисперсными наполнителями в планетарных мельницах.
3. Разработать методику, обеспечивающую формирование межфазного взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей.
4. Отработать параметры термопрессования монолитных нанокompозиционных материалов.
5. Провести структурные исследования, механические и трибологические испытания разработанных композиционных материалов.
6. Изготовить из нанокompозиционных материалов, показавших наилучшие характеристики, натурные подшипники скольжения и провести их испытания.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Интенсивная деформационная обработка СВМПЭ приводит к приобретению ориентированной молекулярной структуры и уменьшению размеров ламеллярных кристаллов. При плавлении полимера вся деформационная история стирается. СВМПЭ проявляет эффект памяти формы.
2. Смешение в мельницах планетарного типа приводит к равномерному распределению наполнителя только по поверхности частиц СВМПЭ.
3. Ориентационная вытяжка прекурсоров нанокompозитов способствует перераспределению многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) внутри полимерной матрицы СВМПЭ. Последующее термопрессование прекурсоров нанокompозитов приводит к кристаллизации СВМПЭ на поверхности МУНТ, что способствует образованию прочных межфазных взаимодействий, и росту механических свойств.
4. Улучшение трибологических свойств у ориентированных нанокompозитов СВМПЭ+МУНТ достигается за счёт формирования ориентированной структуры у полимерной матрицы и увеличения адгезионных взаимодействий между СВМПЭ и МУНТ.
5. Ультрадисперсный гидроксиапатит (ГАП) в композитах СВМПЭ/ГАП по отношению к матрице является структурообразующим элементом. Увеличение степени кристалличности, с ростом содержания ГАП, в СВМПЭ приводит к увеличению жёсткости композита, и как следствие к улучшению трибологических свойств.

Научная новизна. Изучены структурные изменения, происходящие в СВМПЭ под действием интенсивных напряжений в высокоэнергетической планетарной мельнице. Разработана методика, позволяющая ориентировать полимерную матрицу, и обеспечивать формирование межфазных взаимодействий между наполнителем и полимером. Для композиционных материалов СВМПЭ/ГАП достигнута концентрация гидроксиапатита в 50 масс %, обеспечивающая повышение трибологических свойств и увеличение биосовместимости всего композита.

Практическая значимость работы. Разработаны ориентированные нанокompозиционные материалы СВМПЭ/МУНТ, обладающие высокими механическими свойствами, прочность на разрыв нанокompозита СВМПЭ/2%МУНТ превосходит прочность исходной матрицы в 6 раз, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью.

Для проведения клинических испытаний в эндопротезировании тазобедренных и коленных суставов были получены биосовместимые композиционные материалы на основе СВМПЭ/ГАП. Достигнутая высокая концентрация ГАП в композите, равная 50 масс. %, значительно снизит риск протекания воспалительных процессов (перипротезный остеолитиз). Достигнутое увеличение пределов текучести, снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости позволит увеличить срок службы эндопротеза.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований по теме диссертации были доложены на III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Новосибирск, 2009); на III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010); на всероссийском школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Нанобиотехнология» (Белгород, 2010); на III международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010 (Москва 2010); на V-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2010», г. Москва; на Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»-2010, г. Пермь; на 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Gijón, Spain, June 26 – July 1st, 2011; на 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Moscow, June 18-22, 2012

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы из 138 наименований. Объём диссертации 156 с., включая 67 рисунков и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации и её практическая значимость. Сформулирована цель исследования.

В **первой главе** представлен литературный обзор по различным типам наполнителей и методам их введения в полимерную матрицу. Особое внимание уделено модифицированию полимеров углеродными нанотрубками и гидроксипатитом, их влиянию на надмолекулярную структуру полимеров. Во **второй главе** представлены объекты и методы исследований, использованные в диссертационной работе. В качестве матриц композиционных материалов использовался СВМПЭ марки GUR 4120, производства Ticona GmbH, и СВМПЭ марки “Полинит”, производства ОАО «Казаньоргсинтез». В роли армирующего

наполнителя использовались МУНТ марки «Таунит», средним диаметром 33 нм и длиной более 2 мкм. При разработке биосовместимого композиционного материала для эндопротезирования в роли наполнителя использовался ультрадисперсный гидроксипатит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ марки ГАП 85-УД, производства НПО «Полистом», со средним размером частиц около 1 мкм.

На начальном этапе работы было изучено влияние обработки СВМПЭ в высокоэнергетической планетарной мельнице МПФ-1 на его структуру и механические свойства. Длительность деформационной обработки варьировали от 5 минут до 2 часов. На основании полученных результатов были разработаны режимы смешения СВМПЭ с МУНТ. Введение ультрадисперсного ГАП в матрицу СВМПЭ проводилось с использованием планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5, где была реализована возможность использования барабанов и смешивающих тел, изготовленных из биоинертной керамики - агата и корунда.

Для достижения прочных межфазных взаимодействий в нанокompозитах СВМПЭ/МУНТ была разработана методика, заключающаяся в предварительном получении прекурсоров нанокompозитов, с последующим термопрессованием их конечное изделие. Получение прекурсоров нанокompозитов осуществлялось термопрессованием композиционных порошков СВМПЭ/МУНТ, полученных твердофазным смешением в планетарной мельнице, и последующим их ориентированием. Ориентирование осуществлялось растяжением образцов при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Zwick. Степень вытяжки составляла не менее 200 %.

Механические испытания на растяжение и сжатие композиционных материалов проводились на универсальной испытательной машине Zwick, при скорости нагружения 10 мм/мин. Образцы на растяжение представляли собой пластинки размером 80×10×2 мм. Образцы на сжатие изготавливались в виде прямоугольной призмы размером 20×10×10мм. На каждый вид материала производилось от 3-х до 5-ти испытаний.

Трибологические испытания проводились на испытательном стенде для определения трибологических характеристик в режиме сухого трения, имитирующих работу нагруженных узлов трения. Схема трения: цилиндр - таблетка композита. Относительная угловая скорость 150 1/сек; удельная нагрузка 19,2 н. Площадь S пятна износа регистрировалась по достижению пути трения в 3,35 км, коэффициент трения f измерялся при трении торца композита по поверхности цилиндра.

В **третьей главе** приводятся результаты влияния деформационной обработки на структуру и механические свойства исходного СВМПЭ. Описан эффект памяти формы в СВМПЭ.

В процессе обработки СВМПЭ в планетарной мельнице происходит изменение морфологии порошка полимера, и уже к 15-й минуте все исходно сферические частицы приобретают пластинчатую форму, рисунок 1. На 20-25 минутах происходит максимальное увеличение размеров частиц порошка до

270 мкм. После 60-й минуты обработки на частицах полимера начинают появляться микро расслоения. С дальнейшим увеличением времени обработки наблюдается интенсивное разрушение частиц полимера. Следует отметить, что подобная деформация частиц СВМПЭ неизбежно приводит к возникновению преимущественной ориентации молекул. На рисунке 2 представлено схематическое изображение изменения морфологии полимера в результате приложения ударной нагрузки. Ориентирование молекул полимера должно приводить к возрастанию прочности СВМПЭ в направлении его ориентирования.

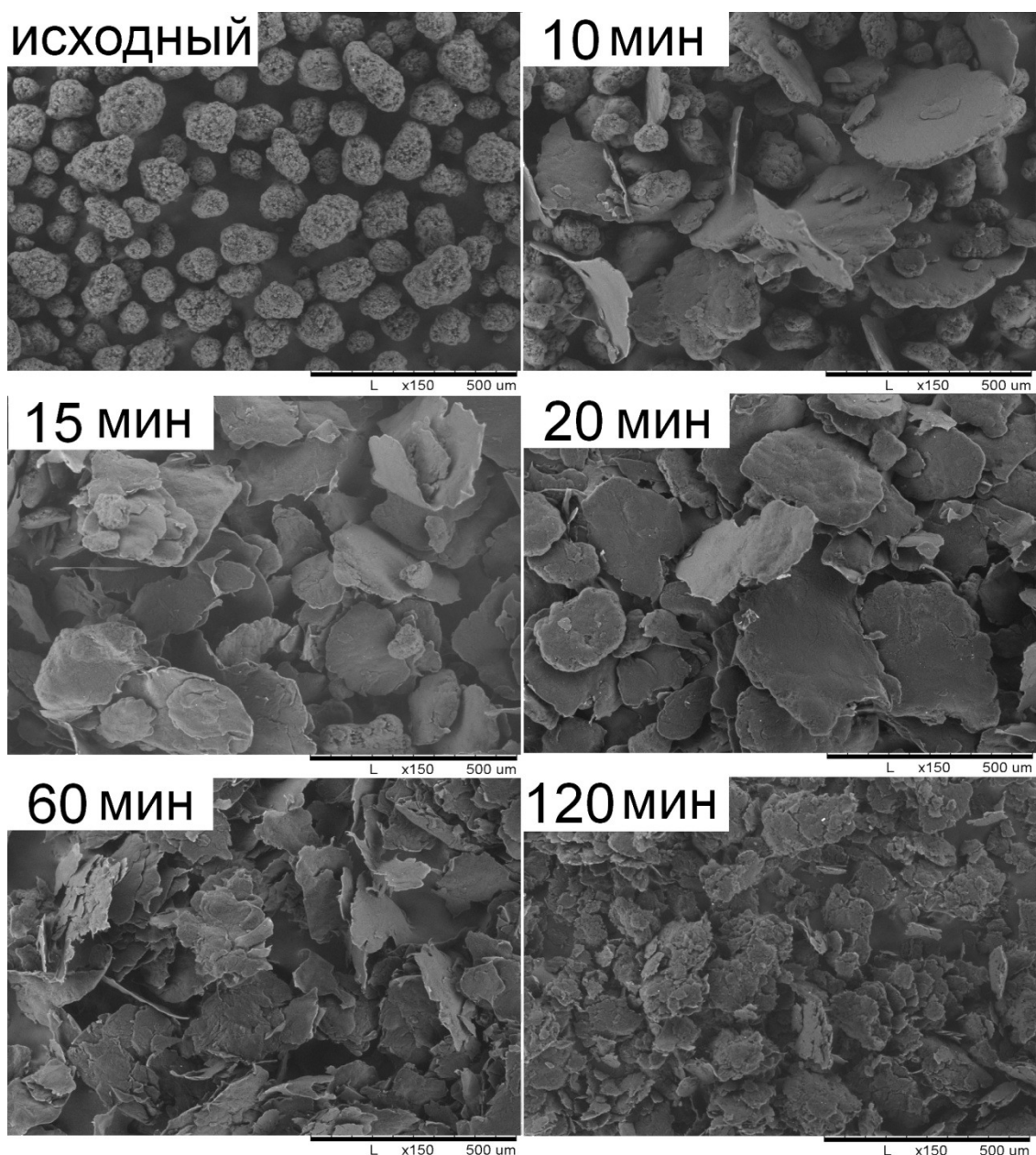


Рисунок 1. - Эволюция изменения морфологии порошка СВМПЭ в течение всего времени деформационной обработки

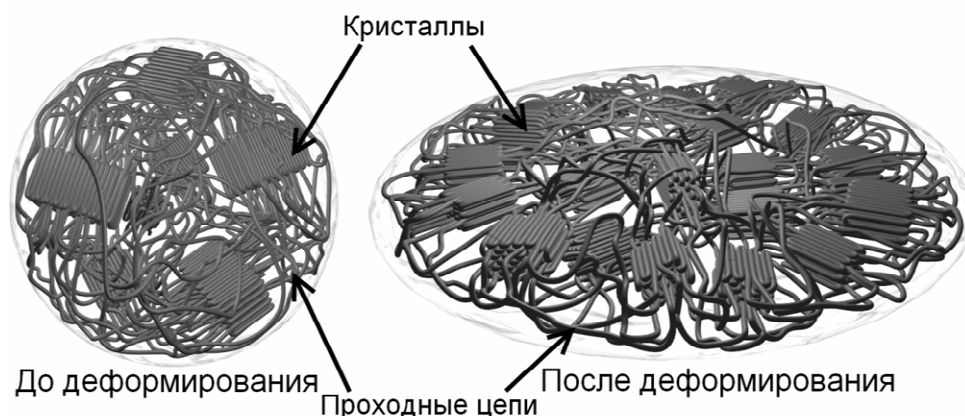


Рисунок 2. – Модельное представление изменения морфологии частиц СВМПЭ после деформационной обработки в планетарной мельнице

ДСК анализ порошков СВМПЭ показал, что после 120 минут деформационной обработки происходит снижение начала температуры плавления $T_m^{\text{начало}}$ и температуры пика плавления $T_m^{\text{пика}}$ полимера в первом цикле нагрева, на 4 °С и 1,6 °С соответственно, по сравнению с исходным СВМПЭ, таблица 1 1-й цикл нагрева. Температура плавления полимерных материалов зависит от размеров ламеллярных кристаллов, образующих надмолекулярную структуру полимера. Согласно уравнению Томсона-Гиббса, ламели меньшего размера и ламели с дефектами плавятся при меньшей температуре, нежели более крупные и бездефектные (1).

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

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

Уменьшение размеров ламеллярных кристаллов СВМПЭ, в процессе деформационной обработки, дополнительно подтверждается рентгеноструктурным анализом, рисунок 3.

Энтальпия плавления СВМПЭ с увеличением времени деформационной обработки уменьшается, таблица 1 1-й цикл нагрева, что говорит об аморфизации полимера. Так для исходного порошка рассчитанная степень кристалличности составляет 64 %, а после 120 минут деформационной обработки она снижается до 51 %.

Таблица 1: теплофизические характеристики порошков СВМПЭ, в зависимости от времени обработки

СВМПЭ	1-й цикл нагрева			охлаждение			2-й цикл нагрева		
	$T_m^{\text{начало}}$ (°C)	$T_m^{\text{пика}}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_c^{\text{начало}}$ (°C)	$T_c^{\text{пика}}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_m^{\text{начало}}$ (°C)	$T_m^{\text{пика}}$ (°C)	ΔH_m (J/g)
исходный	134,4	144,0	184,8	122,7	118,0	129,0	125,7	134,8	140,5
5 мин	134,4	143,9	178,1	122,7	118,1	121,1	125,8	134,8	136,7
10 мин	134,4	144,1	178,5	122,5	117,9	117,9	125,8	135,0	135,5
15 мин	134,2	143,7	173,0	122,7	117,9	129,8	125,7	135,0	142,1
20 мин	134,0	143,2	170,0	122,8	118,3	127,2	125,6	134,5	139,2
25 мин	134,0	143,1	165,4	122,7	118,2	131,5	125,5	135,8	138,0
60 мин	133,7	143,1	165,6	121,8	118,0	132,5	125,9	136,2	148,0
90 мин	132,0	143,0	177,1	122,2	118,2	140,2	125,7	135,6	158,2
120 мин	130,4	142,6	149,2	122,4	117,3	133,2	126,0	136,1	148,4

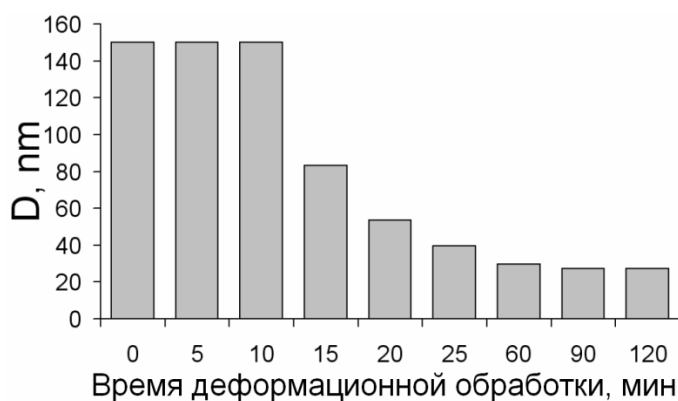


Рисунок 3. – Зависимость размеров ламеллярных кристаллов СВМПЭ от времени деформационной обработки

порошков, до времени 25 минут, наблюдается соответствие полученных calorimetric данных с данными для исходного СВМПЭ, таблица 1 2-й цикл нагрева. Отклонение calorimetric значений при времени обработки более 25 минут связано с загрязнением полимера в результате попадания в него частиц железа с барабанов и мелющих тел при обработке, и их последующим участием в процессе кристаллизации полимера.

Зависимость механических свойств от температуры прессования для образцов, полученных из исходного и предварительно деформированного СВМПЭ в течение 20 минут, представлена на рисунке 4. Максимальные значения предела прочности наблюдаются при температуре 145 °C, как для исходного, так и для предварительно обработанного СВМПЭ. Причём прочность, предварительно деформированного СВМПЭ возрастает на 6 МПа по сравнению с исходным СВМПЭ. С увеличением температуры формования предел прочности уменьшается, и при температуре 210 °C выравнивается со значениями для исходного полимера.

При кристаллизации деформационно обработанных порошков СВМПЭ не было обнаружено отклонения calorimetric параметров в пределах ошибки от исходного порошка полимера, таблица 1 охлаждение. Это говорит об идентичности кинетики кристаллизации исходных и обработанных материалов.

Во втором цикле нагрева у деформационно обработанных

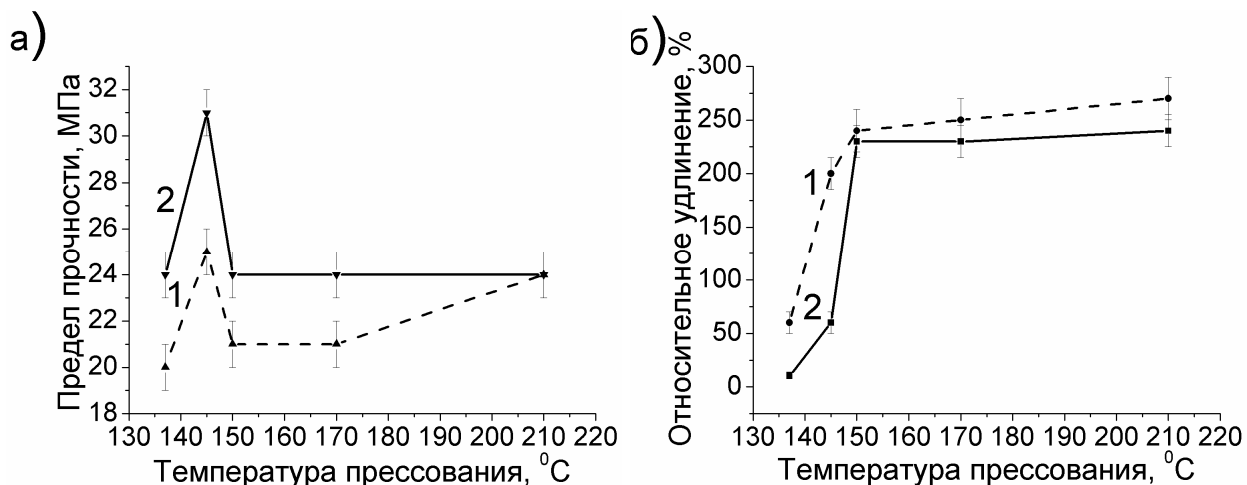


Рисунок 4. - Зависимость предела прочности (а) и относительного удлинения (б) в зависимости от температуры прессования, для исходного (1) и предварительно деформированного (2) СВМПЭ

При температурах прессования 137 °C и 145 °C, относительное удлинение предварительно обработанного СВМПЭ значительно ниже по сравнению с необработанным полимером. Начиная с температуры прессования 150 °C, относительные удлинения для обоих полимеров, становятся очень близки по своим значениям.

Зависимость свойств предварительно деформированного СВМПЭ от температуры прессования объясняется сохранением приобретённой ориентированной структуры полимера, рисунок 2, при температуре прессования до 145 °C, и обратимостью к изотропным свойствам при температурах выше 150 °C. Обоснованность выдвинутого предположения демонстрирует рисунок 5, на котором представлена декорированная структура объёмных образцов, в зависимости от обработки и температуры прессования СВМПЭ. Декорированная структура была получена путем нанесения нановольфрама на поверхность частиц полимера. Частицы исходного СВМПЭ, рисунок 5(а), немного сплющиваются и вытягиваются под воздействием давления при прессовании. Для предварительно обработанного СВМПЭ спрессованного при температуре 145 °C, рисунок 5(б), характерно сохранение формы частиц, приобретённой в результате деформационной обработки. Сохранение ориентированной структуры приводит к увеличению механических свойств и снижению относительного удлинения. Термопрессование предварительно обработанного СВМПЭ при температуре 150 °C и выше, рисунок 5(в), приводит к потере ориентации частиц, что отражается на снижении механических свойств и приводит к восстановлению удлинения.

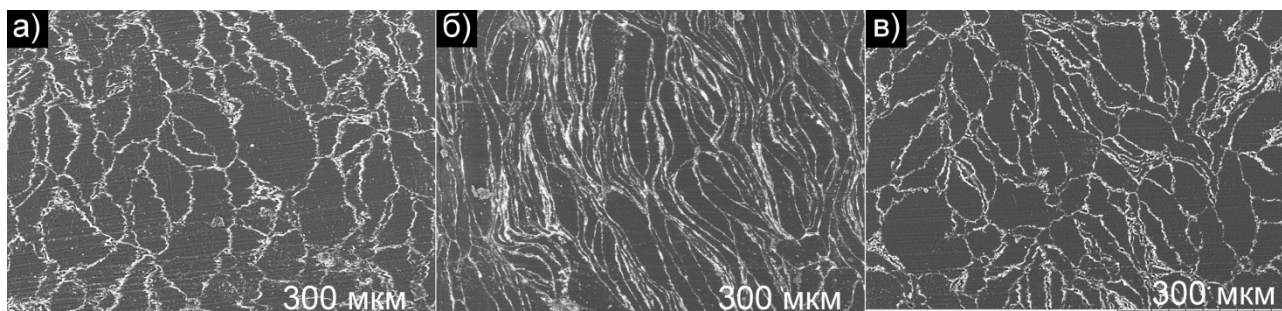


Рисунок 5. - Декорированная структура а) исходного СВМПЭ, б) предварительно деформированного СВМПЭ, полученного при температуре прессования 145 °С, в) предварительно деформированного СВМПЭ, полученного при температуре прессования 150 °С

Способность СВМПЭ восстанавливать свою форму, под воздействием температуры, характеризует его как полимер с эффектом памяти формы. На рисунке 6 представлена визуальная демонстрация эффекта памяти формы СВМПЭ, демонстрирующая процесс восстановления формы расплющенного кубика при его нагревании.

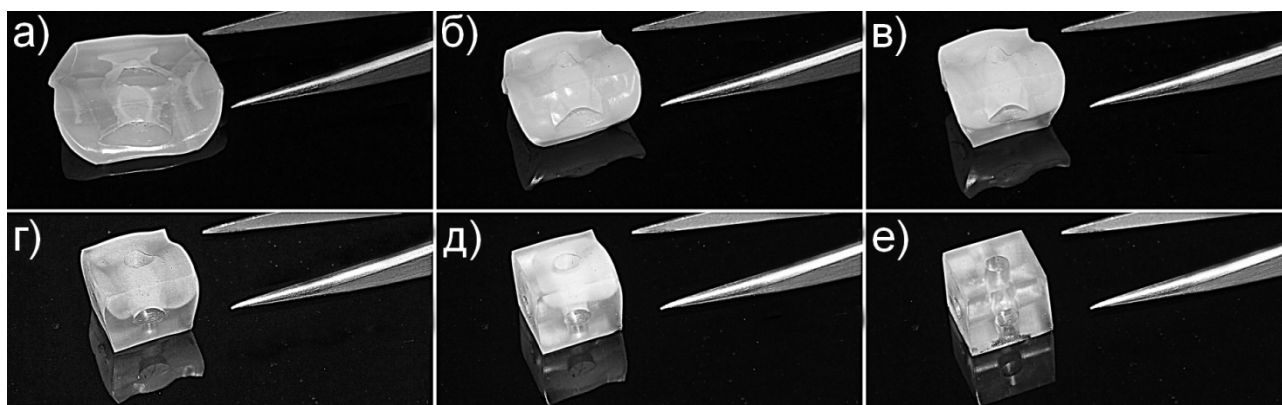


Рисунок 6 – Восстановление исходной формы деформированного СВМПЭ при нагревании

На рисунке 7 представлены изотермические реактивные напряжения, возникающие в деформированном на 200 % СВМПЭ, при его нагревании. Реактивные напряжения характеризуют силу, направленную на возвращение полимера к исходной форме. Полученные реактивные напряжения являются довольно высокими среди полимеров с эффектом памяти формы, для которых эти значения колеблются от 1 до 10 МПа.

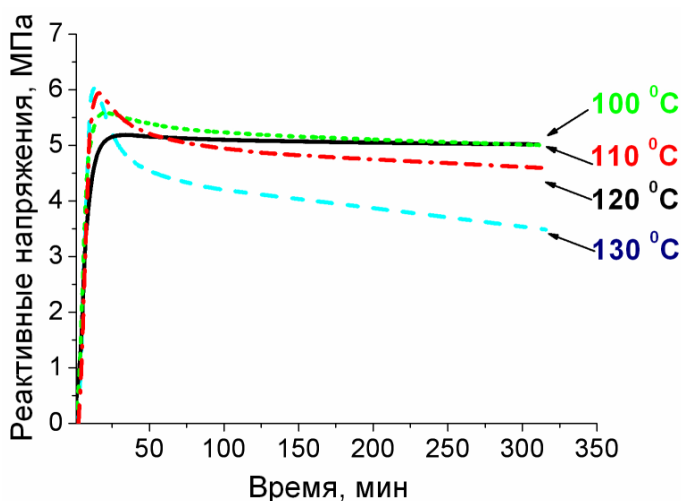


Рисунок 7. – Реактивные напряжения возникающие в деформированном на 200 % СВМПЭ, при его нагреве

В четвертой главе приводятся результаты физико-механических и трибологических свойств нанокompозитов СВМПЭ/МУНТ и композиционных материалов СВМПЭ/ГАП. Изучены основные закономерности, способствующие увеличению свойств. Обоснована перспективность применения полученных биосовместимых композитов в качестве полимерных вкладышей в эндопротезировании тазобедренных и коленных суставов.

Результаты механических испытаний на растяжение изотропных нанокompозитов СВМПЭ/МУНТ представлены на рисунке 8. При добавлении углеродных нанотрубок наблюдается увеличение прочности в среднем на 13-17%, по сравнению с прочностью исходной матрицы. Предел текучести незначительно снижается или остаётся неизменным. Модуль упругости монотонно увеличивается с увеличением концентрации МУНТ на 87 %. Достигнутое увеличение механических свойств является незначительным, и свидетельствует об отсутствии адгезионного взаимодействия между МУНТ и СВМПЭ.

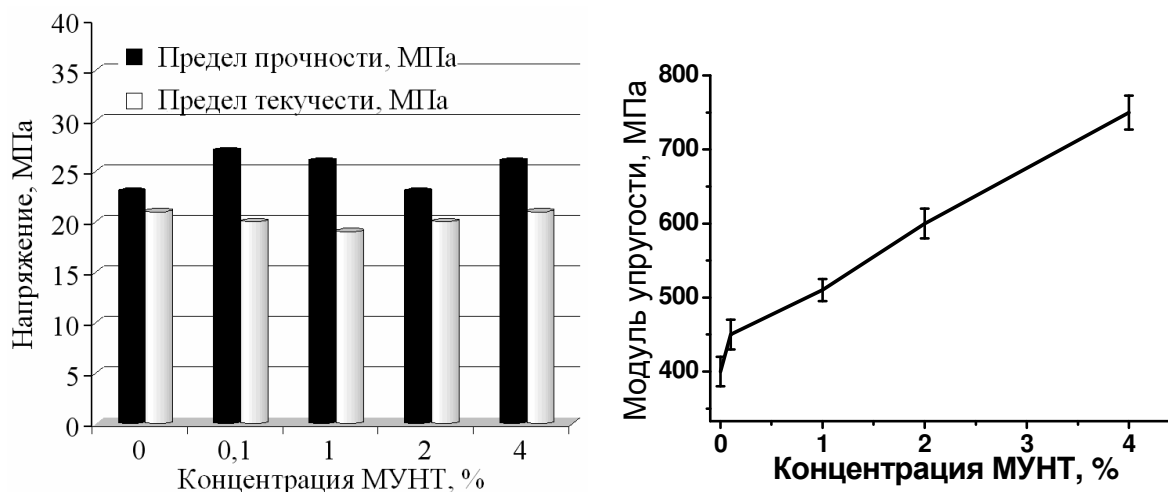


Рисунок 8. – Результаты механических испытаний на растяжение изотропных нанокompозитов СВМПЭ/МУНТ - а) предел прочности и текучести, б) модуль упругости

На рисунке 9(а, б) представлены фотографии микроструктуры ненаполненных и наполненных МУНТ прекурсоров нанокompозитов. Не наполненный СВМПЭ, после ориентационной вытяжки, имеет ориентированную однородную структуру, рисунок 9(а). При наполнении

МУНТ, ориентированная структура прекурсора теряет свою однородность и принимает блочную структуру, рисунок 9(б). Рассмотрение поверхности при большем увеличении свидетельствует о наличии большого количества нановибрилл, со средним диаметром 40 нм. Нановибриллы образуются в прекурсорах СВМПЭ только в присутствии нанотрубок.

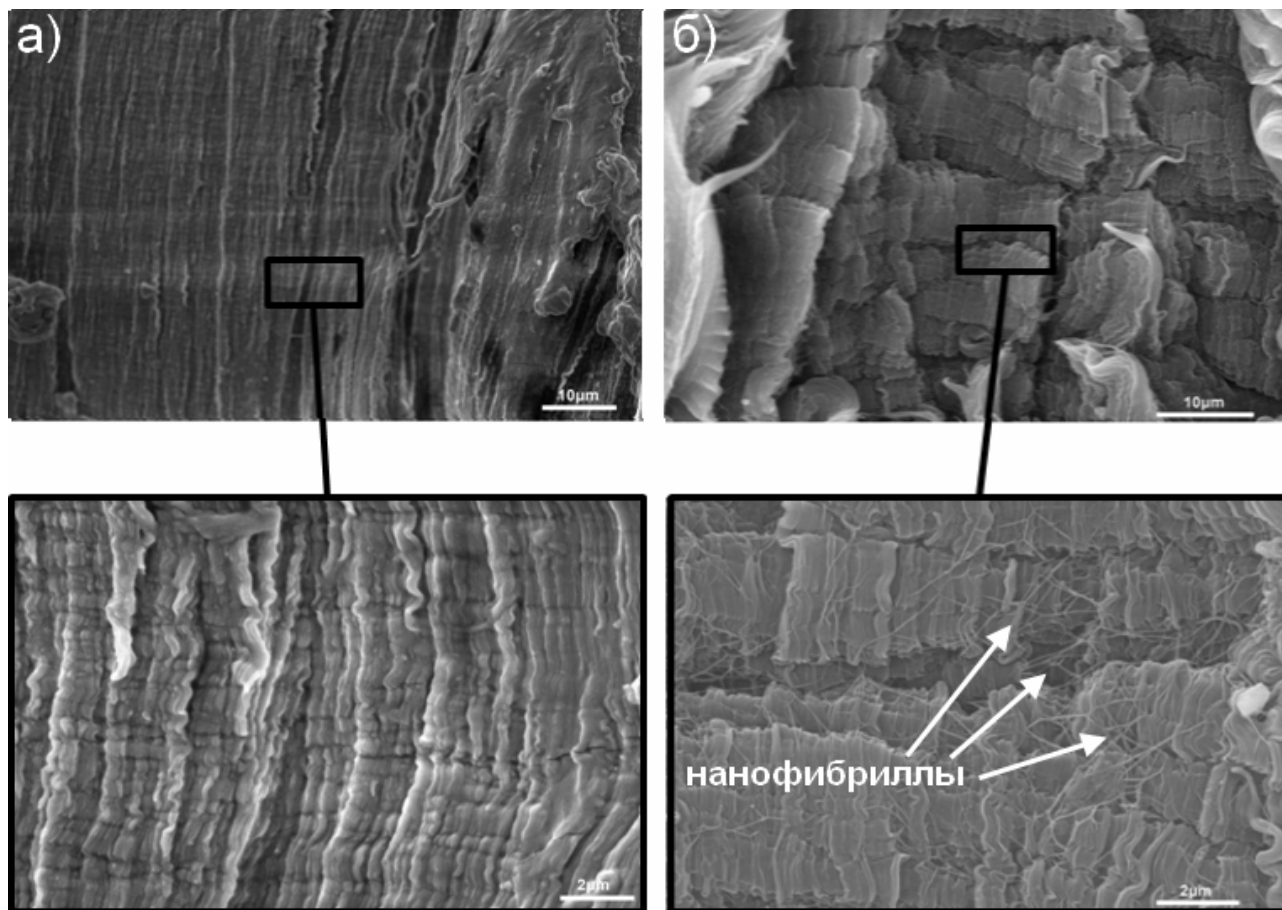


Рисунок 9. – Микроструктура прекурсоров СВМПЭ а) не содержащая МУНТ, б) в присутствии МУНТ

Основные полученные результаты по механическим свойствам ориентированных нанокомполитов представлены на рисунке 10. Прочность ориентированного СВМПЭ не содержащего нанотрубки, рисунок 10(а), возрастает практически в два раза, по сравнению с прочностью исходной матрицы. С увеличением концентрации МУНТ наблюдается стремительный рост предела прочности. Максимальное увеличение прочности, почти на 500 %, было достигнуто при добавлении 2 % нанотрубок. Значения модули упругости для ориентированных нанокомполитов остаются на уровне исходной матрицы, рисунок 10(б).

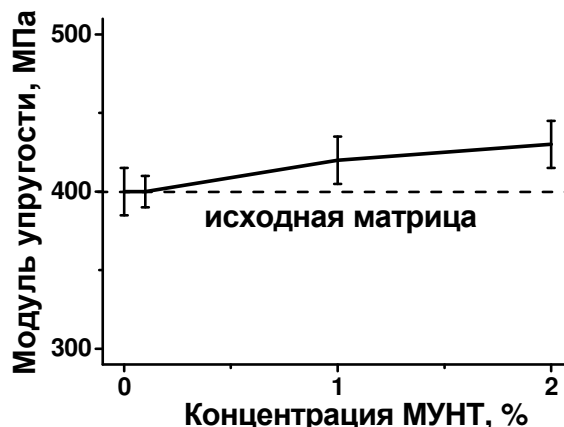
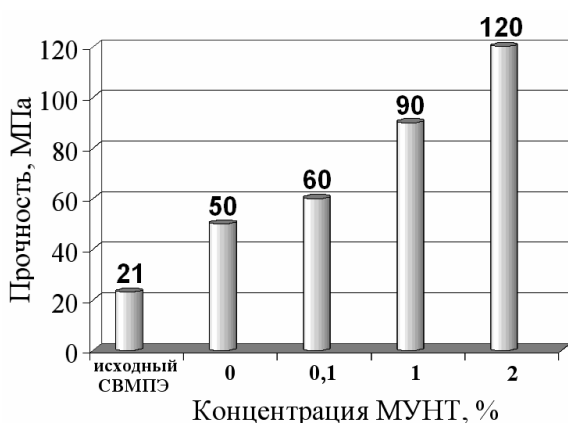


Рисунок 10. – Механические свойства ориентированных нанокомпозитов
а) предел прочности и б) модуль упругости

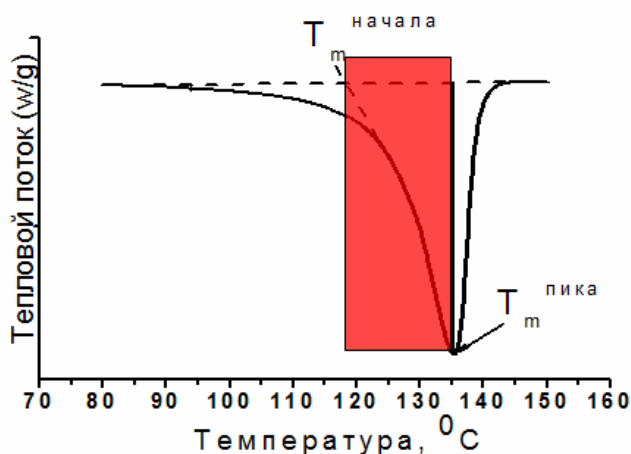


Рисунок 11. – Кривая плавления СВМПЭ, с выделенной областью оптимальной температуры прессования прекурсоров

Достижение полученных механических свойств у ориентированных нанокомпозитов было возможно только при условии термопрессования прекурсоров в диапазоне температур от $T_m^{\text{начало}}$ до $T_m^{\text{пика}}$ плавления СВМПЭ, рисунок 11. Так как СВМПЭ обладает эффектом памяти формы, при превышении температуры $T_m^{\text{пика}}$ наблюдается необратимая разориентация структуры полимера, в результате расплавления большой доли кристаллической фазы. Рисунок 7 наглядно демонстрирует падение реактивных напряжений во времени с увеличением температуры.

Рисунок 12 демонстрирует распределение МУНТ в объеме нанокомпозиционных материалов. Из представленных фотографий видно, что метод твердофазного смешения позволяет распределять МУНТ только по поверхности частиц СВМПЭ. При микротомировании нанокомпозитов с изотропной структурой, произошло смазывание поверхности углеродными нанотрубками, рисунок 12(а), что говорит о наличии большого количества несвязанных (агломерированных) МУНТ в нанокомпозите. Срез поверхности ориентированных нанокомпозитов, рисунок 12(б), имеет четкие границы очерченные МУНТ. Представленные микрофотографии свидетельствуют о том, что ориентационная вытяжка является эффективным способом диспергирования наполнителя. Улучшение распределения наполнителя по поверхности частиц полимера и отсутствие агломератов облегчает диффузию полимерных молекул в МУНТ.

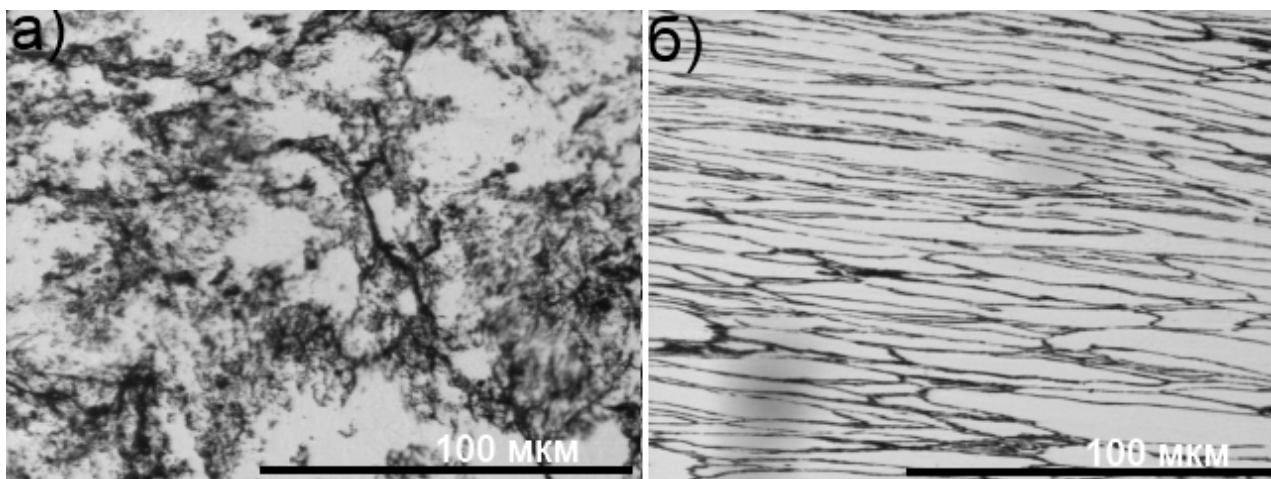


Рисунок 12. - Оптическая микроскопия в проходящем свете а) изотропного нанокomпозиционного материала СВМПЭ/2%МУНТ и б) ориентированного нанокomпозиционного материала СВМПЭ/2%МУНТ

Микроструктура ориентированного нанокomпозита СВМПЭ/2%МУНТ, полученная методом квазихрупкого скола, после проведения механических испытаний представлена на рисунке 13. При квазихрупком разрушении нанокomпозита рост трещины произошел только через тело спечённых частиц полимера, рисунок 13(а). Это говорит о том, что границы частиц полимера, содержащие МУНТ, не являются местами концентрации напряжений.

Если выделить отдельную частицу полимера в нанокomпозите, рисунок 13(б), то в приграничной зоне можно увидеть полосы сдвига, которые образуются в результате деформации. Полосы сдвига представляют собой локальные микроразрушения, которые в дальнейшем могут перерасти в трещины и привести к разрушению нанокomпозита. При детальном рассмотрении полос сдвига, рисунок 13(в), видны нанофибриллы, пронизывающие приграничную область полимерной частицы. Предположительно, нанофибриллы представляют собой закристаллизованный СВМПЭ на поверхности нанотрубок, который при деформации вытягивается в нитевидные образования.

На рисунке 14 представлена протравленная поверхность ориентированного нанокomпозита СВМПЭ/2%МУНТ. На поверхности нанокomпозита после травления присутствуют выпуклые образования, которые, по-видимому, относятся к кристаллической фазе СВМПЭ. Эти кристаллические образования имеют определённую ориентацию, которая совпадает с направлением приложения ориентирующих напряжений. Зародышами образования этих кристаллов могут являться ориентированные в направлении вытяжки МУНТ.

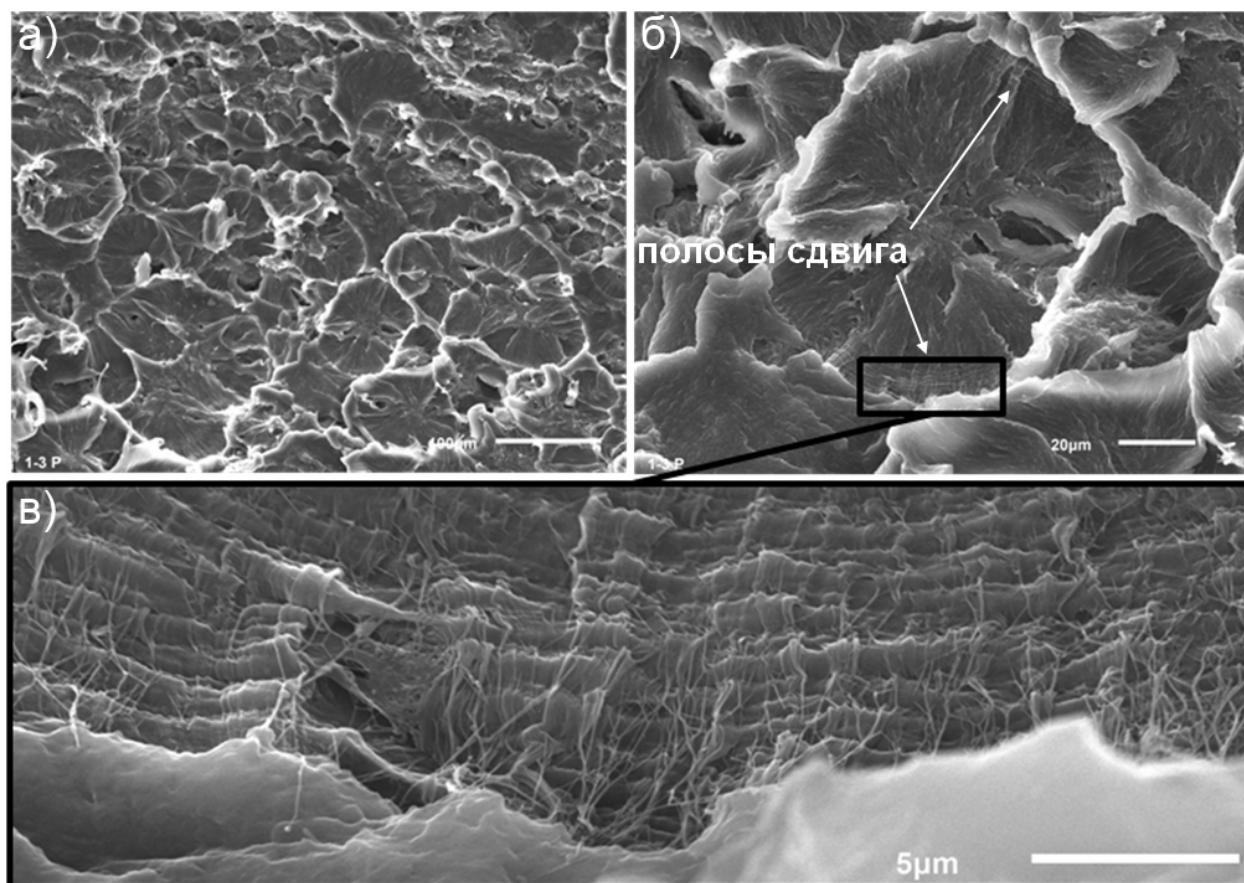


Рисунок 13. – Микроструктура ориентированного композита СВМПЭ/МУНТ после механических испытаний, при различных увеличениях. Фрактография скола

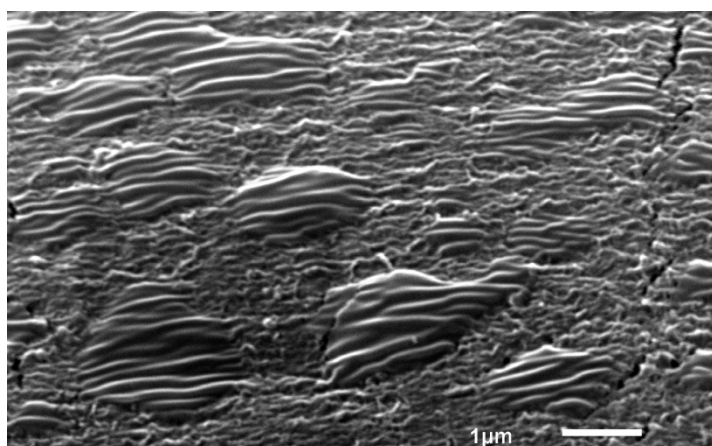


Рисунок 14. - Ориентированные кристаллы СВМПЭ на поверхности нанокompозитов СВМПЭ/МУНТ

Кристаллизация полимера с участием МУНТ может происходить только на поверхности частиц СВМПЭ. Но процесс кристаллизации полимера может продолжиться вглубь частицы. При нагружении нанокompозита внутри наблюдается пластическая деформация, которая приводит к появлению деформационных полос сдвига и вытягиванию нанофибрилл из закристаллизованного СВМПЭ на

поверхности МУНТ. Нанофибриллы, пронизывающие деформационные полосы сдвига, фиксируют их, препятствуя дальнейшему образованию и росту трещин, тем самым способствуя увеличению прочности нанокompозиционного материала. Таким образом, можно сделать вывод, что природой увеличения адгезионного взаимодействия между МУНТ и СВМПЭ является физическое

взаимодействие, проявляющееся в механическом сцеплении наполнителя и матрицы в процессе кристаллизации полимера на поверхности наполнителя.

Результаты трибологических испытаний по определению коэффициента трения представлены на рисунке 15. Для изотропных нанокомпозиционных материалов наблюдается увеличение коэффициента трения, что связано со слабым взаимодействием между собой СВМПЭ и МУНТ, приводящим к выкрашиванию последних. Для ориентированного не наполненного СВМПЭ коэффициент трения падает с 0,24 до 0,16. При концентрации нанотрубок 1% и 2% в ориентированных нанокомпозитах коэффициент трения снижается до 0,14.

Коэффициент трения материалов имеет двойственную молекулярно-механическую природу. Адгезионная составляющая коэффициента трения складывается из отношения прочности на сдвиг адгезионных связей τ_0 к истинному давлению на контакте p_r . Деформационная составляющая коэффициента трения зависит от относительного внедрения h/r более жёсткой поверхности контртела (h – глубина, r — радиус внедрившегося элемента). Общая зависимость коэффициента трения имеет вид:

$$f = \frac{\tau_0}{p_r} + \beta + 0,55\alpha_r \sqrt{\frac{h}{r}} \quad (2),$$

где β – коэффициент характеризующего увеличение прочности связей от нормального давления, α_r – коэффициент гистерезисных потерь;

Увеличение прочности и модуля упругости способствует увеличению общей жесткости разработанных нанокомпозитов. А достигнутое увеличение адгезионной прочности, между СВМПЭ и МУНТ, препятствует выкрашиванию нанотрубок, и не допускает увеличения шероховатости поверхности. Эти факторы способствуют снижению деформационного вклада в коэффициент трения ориентированных нанокомпозитов.

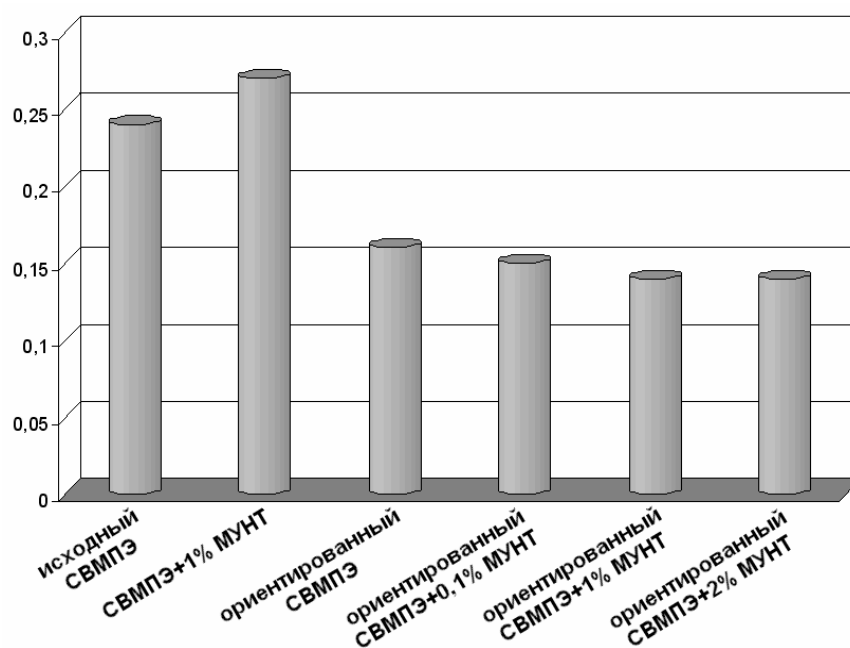


Рисунок 15. – Коэффициенты трения для разработанных нанокомпозитов

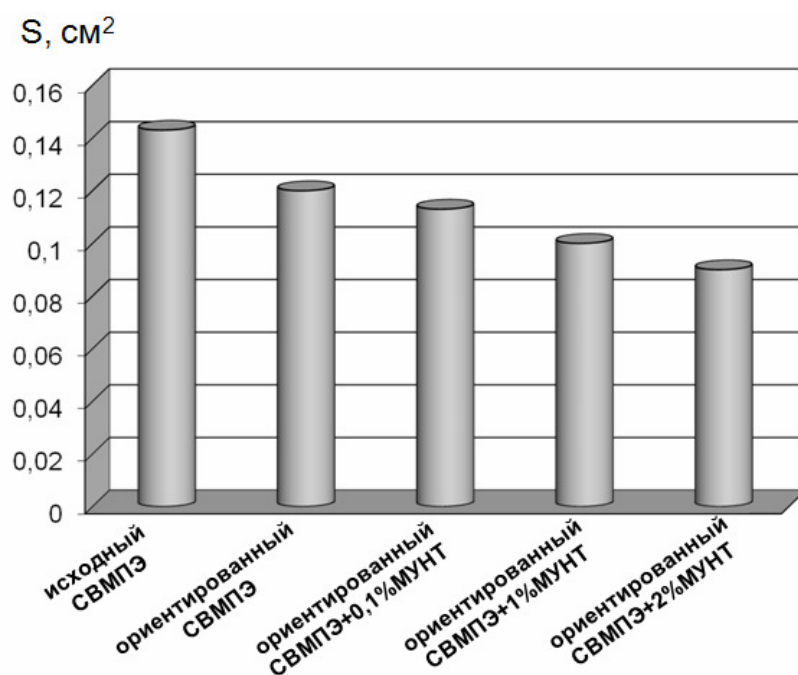


Рисунок 16. – Площадь пятна ориентированных нанокompозитов

Износостойкость ориентированных нанокompозитов оценивалась по площади пятна износа на испытуемом образце после проведения трибологических испытаний. Для ориентированных нанокompозитов пятно износа имеет тенденцию к снижению, что говорит об увеличении износостойкости, рисунок 16. Снижение пятна с $0,14 \text{ cm}^2$ до $0,09 \text{ cm}^2$, для ориентированного нанокompозита СВМПЭ/2%МУНТ, позволяет сделать вывод о достигнутом увеличении износостойкости на 56 %.

В процессе работы эндопротезов тазобедренных и коленных суставов происходит износ рабочих поверхностей имплантата. Частицы износа, попадая в организм, вызывают сложную клеточную реакцию, в конечном итоге приводящую к образованию и активации остеокластов, рисунок 17. При попадании частиц износа, облепленных остеокластами, на здоровую кость, остеокласты начинают рассасывать вместе с инородными частицами и здоровые костные ткани. В результате чего, происходит разрыхление костной ткани и расшатывание эндопротеза. А это в свою очередь требует повторного хирургического вмешательства. Для снижения вероятности разрыхления костной ткани предлагается подход, основанный на наполнении СВМПЭ биоактивным гидроксипатитом. Увеличение концентрации ГАП в композите СВМПЭ будет пропорционально снижать вероятность протекания воспалительных процессов.



Рисунок 17. – Реакция организма на частицы износа СВМПЭ

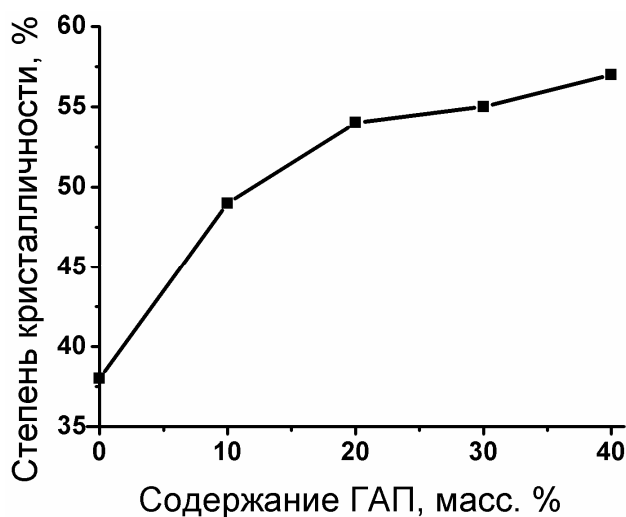


Рисунок 18. – Зависимость степени кристалличности СВМПЭ от содержания ГАП

Обработка данных рентгенофазового анализа показала, что с увеличением концентрации содержания ГАП, в СВМПЭ происходит увеличение степени кристалличности, рисунок 18. Причиной увеличения кристалличности СВМПЭ может являться переход от гомогенного типа зарождения кристаллов к гетерогенному, в результате кристаллизации полимера на поверхности ГАП.

Разрабатываемые материалы для эндопротезирования работают в условиях сжимающих нагрузок. Поэтому основная задача заключается в сохранении высоких механических свойств СВМПЭ при сжатии. Зависимость предела прочности и предела текучести при сжатии от содержания ГАП приведена на рисунке 19. С увеличением содержания наполнителя предел прочности монотонно снижается. Гидроксиапатит способствует разрушению композита при меньших напряжениях по сравнению с исходным СВМПЭ. При содержании ГАП 60 масс. %, предел прочности снижается на 25 % относительно чистого полимера. Условный предел текучести при сжатии $\sigma_{0,2}$, как видно из рисунка 19, с увеличением содержания наполнителя монотонно возрастает. Наибольшее увеличение предела текучести, на 43 %, наблюдается при добавлении в полимер 60 масс. % ГАП. Увеличение предела текучести является следствием увеличения степени кристалличности при добавлении ГАП.

Стоит отметить, что именно предел текучести при сжатии является наиболее важной расчётной характеристикой при проектировании полимерных вкладышей эндопротезов. Возникновение в полимерном композиционном материале напряжений, превышающих его предел текучести, будет приводить к необратимым пластическим деформациям в полимере, и выходу изделия из строя. Поэтому, наблюдаемый рост предела текучести указывает на возможную функциональность даже высоконаполненных композитов СВМПЭ/ГАП.

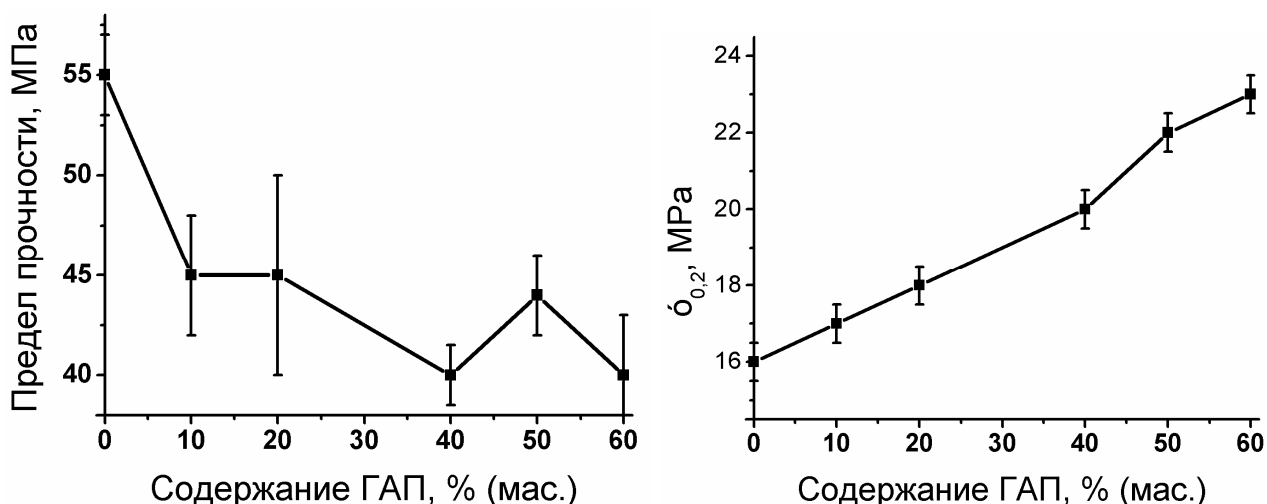


Рисунок 19. – Пределы прочности и текучести $\sigma_{0,2}$ при сжатии разработанных композитов СВМПЭ/ГАП

Зависимость модуля упругости при сжатии от степени наполнения композита представлена на рисунке 20. Модуль упругости монотонно увеличивается при увеличении содержания наполнителя. При введении 60 масс. % ГАП модуль упругости увеличивается в 2,5 раза по сравнению с модулем чистого СВМПЭ. При проектировании полимерного вкладыша для

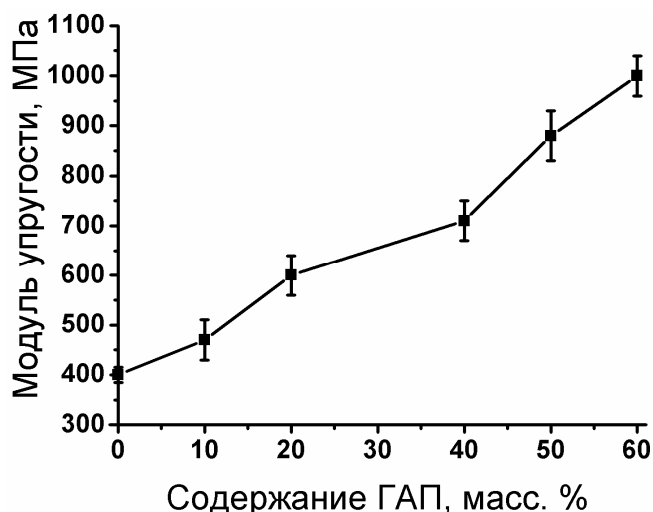


Рисунок 20. – Модуль упругости при сжатии разработанных композитов СВМПЭ/ГАП

эндопротезирования суставов большое внимание уделяется модулю упругости на сжатие. Идеальное значение модуля Юнга, с точки зрения биомеханического соответствия с костными тканями, лежит в пределах 18-20 ГПа. Увеличение модуля способствует лучшей работе разрабатываемого биосовместимого композиционного материала, уменьшая дискомфорт при ходьбе, вызываемый различием в модулях упругости кости и имплантата.

На рисунке 21 представлена поверхность разрушения композита СВМПЭ/50%ГАП, полученная методом квазихрупкого скола. Поверхность

разрушения имеет два участка, отличающиеся друг от друга механизмами разрушения. В правой части микрофотографии наблюдается пластическое разрушение композиционного материала, что выражается в наличие большого количества тяжей СВМПЭ. Эти тяжи соединяют между собой частицы ГАП, которые претерпели течение внутри композита при разрушении. Некоторые из тяжей СВМПЭ, по своим геометрическим размерам, можно отнести к фибриллам, ранее наблюдаемым в нанокompозитах СВМПЭ/МУНТ. Образование тяжей полимера возможно только в случае хорошего адгезионного взаимодействия между ГАП и СВМПЭ. Природой этих взаимодействий может являться механическое сцепление полимера с наполнителем, в результате кристаллизации СВМПЭ на поверхности ГАП.

Левая часть микрофотографии, рисунок 21, демонстрирует поверхность хрупкого разрушения композиционного материала СВМПЭ/50%ГАП. На этой части поверхности разрушения можно видеть частицы ГАП находящиеся в полимере, и не подверженные течению при разрушении материала. Наблюдаемая картина позволяет говорить о хорошем сродстве между ГАП и СВМПЭ, в результате которого каждая частица ГАП покрывается полимером. Адсорбированный слой полимера на частицах наполнителя, обладает пониженной молекулярной подвижностью и соответственно большим модулем упругости, что увеличивает общую жёсткость композита.

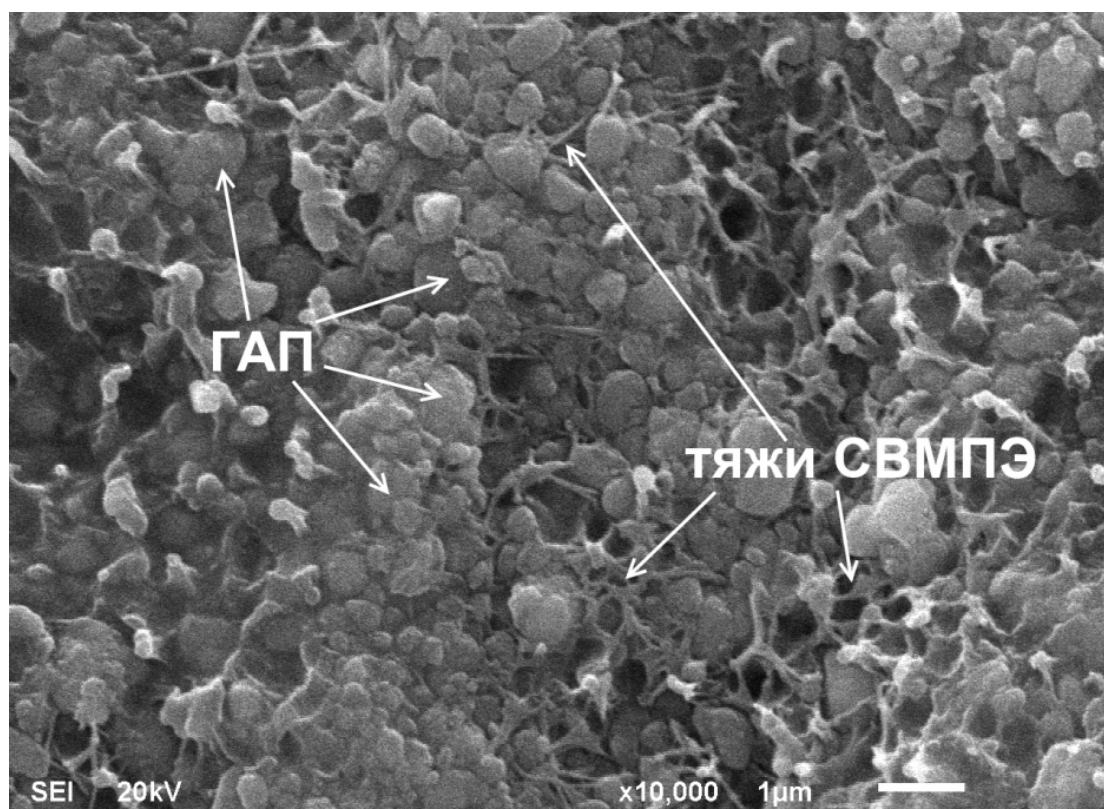


Рисунок 21. - Микроструктура композита СВМПЭ50%/ГАП50%, демонстрирующая взаимодействие ГАП с полимером. Фрактография скола

Основной нагрузкой при работе полимерного вкладыша эндопротеза сустава является истирающая, поэтому информация о трибологических

характеристиках разрабатываемого материала приобретает особую актуальность. Концентрационные зависимости износостойкости и коэффициента трения приведены на рисунке 22. Введение ГАП в СВМПЭ ведет к снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости материала. Наилучшие трибологические характеристики достигаются при введении в композит 50 масс.% ГАП. В этом случае коэффициент трения и площадь пятна износа достигают минимальных значений ($f=0,14$; $S=0,09 \text{ см}^2$), и соответственно на 42 и 50% меньше в сравнении с исходным СВМПЭ.

Снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости композиционных материалов СВМПЭ/ГАП связано с увеличением модуля упругости и предела текучести при увеличении содержания ГАП, что делает композиционные материалы более жёсткими. Увеличение жёсткости композитов улучшает сопротивляемость к нагрузкам, которые приводят к образованию микронеровностей, тем самым снижая деформационную составляющую коэффициента трения и износостойкости.

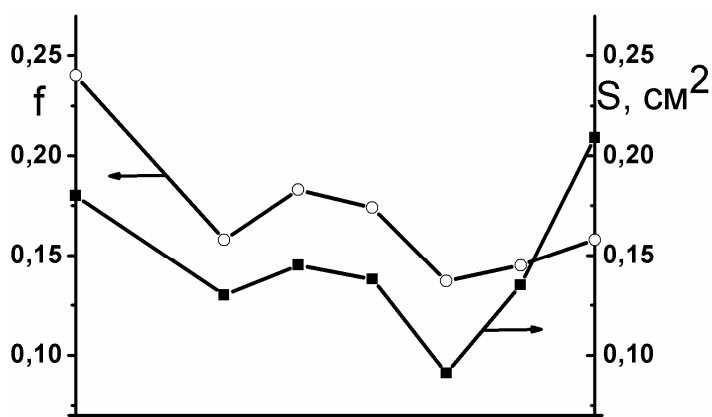


Рисунок 22. - Зависимости коэффициента трения f и площади пятна износа S от содержания наполнителя в композитах СВМПЭ/ГАП

Анализ результатов физико-механических и трибологических испытаний композиционных материалов на основе СВМПЭ с различным содержанием ГАП свидетельствует о том, что оптимальная концентрация ГАП в матрице СВМПЭ составляет 50 масс. %. При таком содержании наполнителя наилучшие трибологические характеристики сочетаются с высокими значениями модуля упругости и предела текучести. Наблюдаемое

снижение предела прочности на 20 % является приемлемым с точки зрения применения разрабатываемых композитов в качестве полимерного вкладыша эндопротезов суставов. Высокая концентрация ГАП в полимерном вкладыше эндопротеза будет способствовать существенному снижению вероятности образования воспалительных процессов, разрушающих костную ткань в результате попадания на них частичек износа.

На рисунке 23 представлены фотографии изготовленных натуральных подшипников скольжения из ориентированных наноконпозиционных материалов СВМПЭ/МУНТ. Коэффициент сухого трения подшипников скольжения составляет 0,05, в диапазоне скоростей скольжения 0,1-1,1 м/с и нагрузке 3 кг.



Рисунок 23. – Изготовленные натурные подшипники скольжения

Выводы.

1. Деформационная обработка порошка СВМПЭ в планетарной мельнице приводит к изменению морфологии, и приобретению ориентированной молекулярной структуры. Эти процессы сопровождаются аморфизацией, и дроблением кристаллической структуры. При плавлении деформационно обработанных порошков, деформационная предыстория структуры стирается, полимер кристаллизуется в структуру характерную для исходного СВМПЭ.

2. СВМПЭ обладает свойством памяти формы. Нагрев деформированного СВМПЭ, выше температуры плавления, приводит к возвращению полимера к исходной геометрической форме.

3. Использование метода твердофазного смешения приводит к равномерному распределению наполнителя по поверхности частиц полимерного порошка. Ориентационная вытяжка композита СВМПЭ/МУНТ позволяет перераспределять наполнитель в объёме полимерной матрицы. Сохранение ориентированной структуры нанокompозитов СВМПЭ/МУНТ с оптимальными физико-механическими свойствами достигается при термопрессовании прекурсоров ниже температуры окончания плавления кристаллической фазы полиэтилена.

4. Увеличение предела прочности в ориентированных нанокompозитах СВМПЭ/МУНТ достигается за счёт ориентирования полимерной матрицы и улучшения адгезионных взаимодействий между МУНТ и СВМПЭ, в результате кристаллизации полимера на поверхности наполнителя. Приобретение СВМПЭ ориентированной структуры приводит к уменьшению коэффициента трения.

5. Армирование СВМПЭ ультрадисперсным ГАП приводит к увеличению степени кристалличности полимера, наполнитель способствует гетерогенному зарождению кристаллов полимера. Рост степени кристалличности сопровождается увеличением предела текучести и модуля упругости композитов, тогда как увеличение жёсткости композита уменьшает деформационную составляющую трения, понижая коэффициент трения и износ.

6. Достигнута высокая концентрация ГАП в матрице СВМПЭ при получении композитов для подвижных эндопротезов. При 50 масс. % ГАП минимизируется количество вредных продуктов износа при оптимальном соотношении физико-механических свойств.

Список опубликованных работ по теме диссертации

- 1) Максимкин А. В., Калошкин С. Д., Чердынцев В. В., Ергин К. С., "Влияние механоактивационной обработки на фазовый состав и механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена" // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 12. – С. 10-14.
- 2) A. V. Maksimkin, S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, F. S. Senatov, and V. D. Danilov. Structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene filled with disperse hydroxyapatite // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol.3 - №4. – P. 288-295.
- 3) A.V. Maksimkin, S.D. Kaloshkin, M.S. Kaloshkina, M.V. Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev, K.S. Ergin, I.V. Shchetinin. 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.
- 4) S. Kaloshkin, A. Maksimkin, M. Kaloshkina, M. Zadorozhnyy and M. Churyukanova. Shape Memory Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // MRS Proceedings. 2012. V. 1403. mrsf11-1403-v12-50 (7 pages).
- 5) S.Y. Lanina, A.V. Maksimkin, N.M. Kaminskaya, S.D. Kaloshkin, N.E. Benyaev, V.V. Cherdyntsev, V.Y. Suslova, V.D. Danilov, and Dzigaeva. Development of acetabular component for endoprosthesis of hip and knee joints // Biomedical Engineering. – 2012. – Vol.46. – N2. – P.53-57.
- 6) A. Maksimkin, S. Kaloshkin, M. Zadorozhnyy, V. Tcherdyntsev Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state // Journal of Alloys and Compounds (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.014>.