

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова»

На правах рукописи



Данилова Сахаяна Николаевна

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ТЕХНОЛОГИИ
ИХ ФОРМИРОВАНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Охлопкова Айтилина Алексеевна

Якутск – 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен	13
1.2. Концепция улучшения эксплуатационных свойств ПКМ в зависимости от формы и природы наполнителя	20
1.3. Износостойкие композиционные материалы на основе СВМПЭ.....	27
1.4. Использование волластонита в качестве модификатора СВМПЭ.....	34
1.5. Выводы по первой главе.....	39
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	41
2.1. Структура исследования.....	41
2.2. Объекты исследования	42
2.2.1. Полимерная матрица	42
2.2.2. Наполнители.....	44
2.3. Технология получения композиционных материалов на основе СВМПЭ ...	48
2.4. Методы исследований	49
2.4.1. Физико-механические методы исследований.....	49
2.4.2. Триботехнические методы исследований	50
2.4.3. Структурные методы исследований	51
2.4.4. Термодинамические методы анализа.....	56
2.5. Выводы по второй главе.....	58
Глава 3. Особенности формирования волластонита в различных многокомпонентных системах в зависимости от условий синтеза	60
3.1. Морфология, фазовый и элементный состав волластонита, синтезированного гидротермальным методом	60

3.1.1. Модельный волластонит, синтезированный в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$	61
3.1.2. Волластонит, синтезированный из отходов борного производства	64
3.2. Морфология, фазовый и элементный состав волластонита, синтезированного гидрохимическим методом	69
3.3. Выводы по третьей главе	74
Глава 4. Волластонит как наполнитель полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	76
4.1. Модельный волластонит, синтезированный автоклавным методом, как модификатор СВМПЭ	76
4.2. Модификация СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства	88
4.3. Влияние модельного волластонита, синтезированного низкотемпературным методом в растворе, на свойства и структуру СВМПЭ	98
4.4. Выводы по четвертой главе	109
Глава 5. Разработка высокопрочных и износостойких композитов на основе СВМПЭ и бинарного наполнителя.....	111
5.1. Исследование влияния 2-меркаптобензтиазола на свойства и структуру ПКМ на основе СВМПЭ.....	111
5.2. Разработка износостойких полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ.....	121
5.3. Сравнительный анализ физико-механических и триботехнических характеристик разработанных ПКМ с аналогами и их внедрение	131
5.3. Выводы по пятой главе.....	135
Заключение	137
Список сокращений и условных обозначений	140
Список литературы	141

Приложение 1	169
Приложение 2	170
Приложение 3	171
Приложение 4	172
Приложение 5	173
Приложение 6	174
Приложение 7	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние годы наблюдается активное внедрение полимерных композиционных материалов (ПКМ) во все сферы жизнедеятельности человека, что обусловлено ценными технологическими свойствами и доступностью сырья. При этом для развития производственных мощностей при освоении регионов Арктики, Сибири и Дальнего Востока необходимо создание новых материалов с улучшенным комплексом механических и трибологических свойств, способных выдерживать жесткие условия эксплуатации в резкоконтинентальном климате. Преимущества ПКМ обусловлены тем, что они имеют низкую плотность, высокий модуль упругости, обладают агрессивостойкостью и низким коэффициентом трения в сочетании с эластичностью и прочностью. Конструкционные ПКМ обеспечивают надежность и долговечность узлов трения, удешевление эксплуатации и ремонта транспортных средств.

Одной из морозо- и износостойких полимерных матриц для изготовления ПКМ является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). ПКМ на основе СВМПЭ, наполненные различными микро- и наноразмерными наполнителями, применяются в качестве конструкционных и функциональных материалов в промышленности, что значительно расширяет области их применения. Увеличение числа исследований, направленных на создание новых ПКМ, в том числе на основе СВМПЭ, и технологий их переработки, свидетельствует о возросшем теоретическом и прикладном интересе к этому классу материалов.

Степень разработанности темы. В настоящее время возрастает интерес к разработке и исследованию композиционных материалов на основе СВМПЭ. Имеется достаточно большое количество исследований по разработке износостойких и высокопрочных ПКМ на основе СВМПЭ с использованием самых разнообразных наполнителей для придания заданных эксплуатационных характеристик материалу (Kurtz S.M., Wang H., Peng Z., Панин С.В., Селютин Г.Е., Краснов А.П., Охлопкова А.А. и др.). Однако, несмотря на наличие большого количества экспериментальных данных по изучению деформационно-

прочностных и трибологических характеристик ПКМ, до сих пор не раскрыты механизмы реализации потенциальных возможностей компонентов композиционной смеси. Остается актуальной и проблема поиска эффективных, недорогих и экологически безопасных наполнителей.

Исследования влияния волластонита в качестве армирующего наполнителя для СВМПЭ приведены в диссертационной работе Алексенко В.О. и в серии трудов автора Tong J. В этих исследованиях использовался природный минерал волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, модифицированный различными поверхностно-активными веществами и промоутерами адгезии. Кроме того, имеются работы Yabutsuka T., где волластонит использовали в качестве ядра роста гидроксипатита в порах СВМПЭ.

В данной работе используется синтетический волластонит, полученный в модельных системах и из отходов производства борной кислоты (борогипс). Известно, что установление влияния типа и соотношения исходных компонентов реакционной смеси, условий синтеза на состав, структуру, морфологию и функциональные свойства волластонита, а также систематизация полученных результатов для различных многокомпонентных систем, остаются актуальными задачами и в настоящее время. Более того, исследование влияния частиц волластонита на свойства и структуру СВМПЭ недостаточно изучены.

В работе в качестве функциональной добавки также использовали 2-меркаптобензтизол (МБТ), являющийся активным реакционноспособным компонентом для изготовления пленок из реактопластов и применяемый для защиты металлов от коррозии и как хелатообразующий агент в флотации. В работах Догадкина Б.А. и Карасевой Ю.С. было исследовано влияние МБТ и дифенилгуанидина, как катализаторов реакции раскрытия серы, для сшивки макромолекул полиэтилена с образованием поперечных сульфидных связей. Количество работ, посвященных применению МБТ в композиционных материалах на основе полиолефинов, ограничено, вопросы его влияния на матрицу из полиолефинов изучены недостаточно, что вызывает интерес для дальнейших исследований. Известно, что гибридное модифицирование

полимеров позволяет достигнуть повышения комплекса технологических характеристик (износостойкости, прочности, жесткости, ударостойкости и т.д.). Таким образом, диссертационная работа, посвященная исследованию синтетического волластонита и МБТ в качестве модификаторов СВМПЭ, представляет научный и практический интерес.

Целью исследования является установление механизмов формирования композитов на основе СВМПЭ и синтетического волластонита, позволяющего регулировать структуру и свойства материала на стадии переработки.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные задачи:

1. Провести синтез волластонита в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ (**МВ**) и из отходов производства борной кислоты (борогипса) (**ВБ**) в автоклаве при температуре 220 °С, а также в модельной системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (**мВР**) при температуре 20 °С.

2. Изучить особенности формирования волластонита в различных многокомпонентных системах в зависимости от условий синтеза методами рентгенофазового анализа, гранулометрического и термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии.

3. Разработать рецептуры и способы получения ПКМ на основе СВМПЭ, наполненного синтетическим волластонитом и 2-меркаптобензтиазолом, в виде отдельных компонентов, также их комбинаций в полимере.

4. Провести физико-механические и триботехнические испытания ПКМ в зависимости от состава, содержания и соотношения модификаторов, с установлением закономерностей изменения структуры СВМПЭ и термодинамических характеристик.

5. Исследовать особенности трибологических процессов, протекающих при изнашивании композитов, методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

6. Разработать новые составы полимерных композитов триботехнического назначения, в том числе, для уплотнительных деталей автотранспорта с повышенной износостойкостью и прочностью.

Научная новизна.

1. Впервые выявлена взаимосвязь условий синтеза волластонита из модельных и техногенных систем, с его структурой и морфологией, со свойствами ПКМ, что позволяет направленно формировать надмолекулярную структуру связующего. Показана трансформация структуры СВМПЭ на мелкосферолитную, центрами кристаллизации которых являются частицы волластонита, с образованием плотной упаковки, приводящая к повышению прочностных показателей ПКМ.

2. Установлены закономерности повышения износостойкости ПКМ в условиях сухого трения скольжения в процессе фрикционного нагружения, заключающиеся в структурообразовании поверхностного слоя ПКМ и в протекании трибохимических реакций с дальнейшим образованием сложных упорядоченных структур, которые экранируют материал от дальнейшего изнашивания и обеспечивают адаптацию материала в процессе трения. В поверхностном слое композита наблюдается локализация частиц волластонита, что значительно уменьшает площадь фактического контакта, т.е. идет локализация сдвиговых деформаций.

3. Методами СЭМ, ИКС и АСМ зарегистрировано формирование вторичных структур на поверхностях трения ПКМ, зависящее от содержания волластонита и функционального модификатора МБТ, свидетельствующие об интенсификации трибохимических реакций с последующим структурированием.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов.

Подобраны оптимальные рецептуры композиционного материала на основе СВМПЭ, волластонита и МБТ с повышенной прочностью и износостойкостью для эксплуатации в экстремальных условиях. Полученные составы ПКМ предназначены для изготовления подвижных и неподвижных уплотнительных устройств, подшипников скольжения, способных эксплуатироваться в широком

температурном интервале. В частности, разработанную рецептуру ПКМ можно использовать для изготовления футеровочных материалов, используемых для облицовки горно-обогачительного и горнодобывающего оборудования (грант конкурса УМНИК-2019). Результаты исследований соответствуют Стратегии развития Арктической зоны России и национальной безопасности, базирующейся на развитии наукоемких и высокотехнологичных производств, внедрении новых материалов. Разработаны уплотнительные шайбы упорного шарнира для фургона УАЗ и проставки на передние стойки автомашины Toyota Vitz. Имеются акты внедрения в ООО «Вариант Плюс» и СТО «Avtobaza», свидетельствующие о повышении ресурса деталей автотранспорта в 1,5-2 раза по сравнению со штатными.

Фундаментальные и прикладные результаты по влиянию синтетического волластонита, полученного из многотоннажных техногенных отходов борного производства, на свойства ПКМ, составляют основу для выработки конкретных практических рекомендаций по утилизации промышленных отходов с получением полимерных композитов с улучшенными функциональными характеристиками.

Методология и методы исследования. В ходе проведения исследований использовали современные методы исследования, такие как: рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрия (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИКС), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), гранулометрия, метод низкотемпературной адсорбции азота и термомеханический анализ. Применены стандартные методы определения физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ. Статистическую обработку и анализ экспериментальных данных проводили стандартными методами статистики с определением значения стандартного отклонения выборки и расчета границы доверительного интервала по критерию Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез гидросиликата кальция в зависимости от условий и от исходных компонентов с последующим получением волластонита с заданным фазовым составом и физико-химическими свойствами.

2. Модификация СВМПЭ волластонитом, синтезированным гидротермальным методом из отходов борного производства и в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, а также безавтоклавным методом в системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Использование волластонита из отходов борного производства в качестве эффективного модификатора СВМПЭ, не уступающего аналогам по свойствам и перспективного с экологической и экономической точки зрения.

3. Закономерности изнашивания ПКМ на основе СВМПЭ от концентрации волластонита, наличия органического модификатора МТБ, заключающиеся в формировании упорядоченной структурной организации на поверхностях трения, с участием в трибоокислительных процессах.

4. Новые составы композиционных материалов на основе СВМПЭ с комбинацией двух модификаторов (синтезированного волластонита и МБТ), характеризующиеся повышенной износостойкостью.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и повторяемостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и стандартных методов. Полученные результаты сопоставимы и не противоречат данным других авторов по теме исследования.

Работа **соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов:** п. 2, 3, 5, 6.

Апробация результатов. Результаты исследований и основные положения работы докладывались на Всеросс. научн. форуме «Наука будущего – наука молодых» (г. Казань, 2016); Международ. форуме «Ломоносов-2018» (г. Москва, 2018); Междунар. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2018); Всеросс. НПК «Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для устойчивого развития» (г. Якутск, 2019); Всеросс.

конф. «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата» (г. Якутск, 2019); Научно-технич. конф. молодых ученых «Техноген-2020» (г. Екатеринбург, 2019); Межрегион. молодежной конф. «Научная молодёжь – Северо-Востоку России» (г. Магадан, 2020); Евразийском Симпозиуме «Eurastrencold» (г. Якутск, 2020); Международ. конф. «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (г. Екатеринбург, 2020); Междисциплинарном науч. форуме «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2020); Международ. форуме «XXII Зимняя школа по механике сплошных сред» (г. Пермь, 2021); Всеросс. научно-практич. конф. с международ. «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии» (г. Киров, 2021); Всеросс. конф. «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2021 г.); Международ. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021); Научн. конф. «Лаврентьевские чтения» (г. Якутск, 2022); Всеросс. научно-практич. конф. «Военно-инженерное дело на Дальнем Востоке России» (г. Владивосток, 2022); Молодежн. тематической конф. «Окружающая среда и устойчивое развитие – общая ответственность и забота» (г. Владивосток, 2022).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 34 публикациях, в том числе, 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 5 статьях в журналах, индексируемых в базах SCOPUS и WoS, из них 1 статья Q1, 3 патентах РФ, 1 Евразийском патенте и 1 базе данных, 16 тезисах и докладах в сборниках материалов конференций.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, в подборе рецептуры композита и изготовлении образцов для натуральных испытаний, проведении экспериментальных исследований с получением новых результатов, их статистической обработке и интерпретации, подготовке публикаций по выполненной работе. Совместно с научным руководителем д.т.н., профессором Охлопковой А.А. сформулированы цели и задачи исследования, проработано обсуждение экспериментальных данных. Синтез и исследование волластонита проведены в лаборатории защитных покрытий и морской коррозии ФГБУН

Институт химии ДВО РАН под руководством д.т.н., профессора Гордиенко П.С. и к.х.н., доцента Ярусовой С.Б. в рамках гранта РФФИ № «19-33-50117».

Связь работы с научными программами: проект РФФИ № 18-33-01299\18 мол_a «Создание комплементарной совместимости на границе раздела фаз “сверхвысокомолекулярный полиэтилен – неорганическая наночастица» на 2018-2019 гг.; проект РФФИ № 19-33-50117 мол_нр «Разработка новых способов модифицирования СВМПЭ для создания композитов с повышенными механическими и триботехническими свойствами» 2020 г.; проект по Госзаданию Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № №11.1557.2017/ПЧ «Исследование механизмов адаптации полимерных нанокompозитов к внешним воздействиям и разработка методов их регулирования» на 2017-2019 гг.; грант конкурса УМНИК-2019 «Разработка защитных пленок для футеровки металлических изделий из СВМПЭ, модифицированного реакционноспособными соединениями» на 2020-2022 гг.; проект по Госзаданию Минобрнауки РФ № FSRG-2020-0017 «Создание новых наноматериалов и гетероструктур, многофункциональных полимерных композитов с повышенным ресурсом работы для эксплуатации в условиях Арктики» на 2020-2022 гг.; проект Минобрнауки РФ № FSRG-2021-0016 в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» на 2021-2023 гг.; Грант Главы Республики Саха (Якутия) для молодых ученых, специалистов и студентов на выполнение научных проектов, 2022 г.; Грант на соискание финансовой поддержки для подготовки и публикации научных статей для аспирантов и молодых ученых СВФУ № 252-02/21.

Структура научно-квалификационной работы. Работасостоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы из 229 источников. Объем работы составляет 175 страниц, включая 74 рисунка, 14 таблиц и 7 приложений.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен является линейным термопластичным полиолефином с высокой молекулярной массой от 2 до 10,5 млн. Температурный интервал его эксплуатации может достигать от -120 до $+80-100$ °С, что дает возможность использовать его как один из базовых полимеров для экстремальных условий эксплуатации [1].

Синтез и производство СВМПЭ

В настоящее время используют разнообразные катализаторы, с помощью которых можно синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой. Полимер СВМПЭ синтезируют с помощью металлоорганических катализаторов, в основном с использованием катализаторов Циглера-Натта, с помощью которых получают изотактические полимеры с последовательно повторяющимся углеродным скелетом. СВМПЭ производят в виде белого порошка, с добавлением различных стабилизаторов и модификаторов [2]. Известно [3], что каталитический реакционный центр играет решающую роль в реализации определенной последовательности полимерной цепи. Например, катализаторы Циглера-Натта и катализаторы на основе хлорида титана на магниевой и кремниевой основе, имеющие множество различных активных центров, способствуют формированию полимера с широким молекулярно-массовым распределением. В случае использования одноцентровых катализаторов полимер будет характеризоваться узким распределением, к таким катализаторам относятся металлоцены с переходными металлами 4 группы и комплексы переходных металлов с лигандом феноксиминового типа (катализаторы FI) [4]. Кроме этого, в полимеризации полиэтилена нужно учитывать не только природу используемого катализатора, но и наличие модифицирующих добавок и их активность, концентрацию компонентов, температуру и давление, продолжительность полимеризации и каталитическую среду [5]. Так, понижение температуры или увеличение концентрации (давления) мономера при полимеризации увеличивает молекулярную массу полимера.

Впервые СВМПЭ был синтезирован в 1953 г. фирмой «Ruhrchemie AG» (Германия), а синтезированный продукт был представлен на выставке полимеров в 1955 г. Начиная с 1950-х, начинается массовое производство порошков СВМПЭ фирмой «Ruhrchemie», которая была переименована в «Ticona», и в настоящее время известна под названием «Celanese». Ежегодно наблюдается рост производства порошков СВМПЭ, и в настоящее время уровень потребления внутри РФ составляет около 7000 тыс. т/год. Основными производителями СВМПЭ являются такие фирмы как: Celanese (Ticona) Corporation и Rochling Engineering Plastics SE&CoKG (Германия), Teijin Aramid и Lyondell Basell Industries N.V. (Нидерланды), Honey well International Inc. и E.I. Du Pont de Nemours and Company (США), Asahi Kasei Corporation, Mitsui Chemicals и Toyobo Co., Ltd (Япония), Braskem S.A. (Бразилия), Quadrant Engineering Plastic Products AG (Швейцария), DSM Duneema (Нидерланды). Все перечисленные компании имеют филиалы и дочерние компании в разных странах мира [6].

В Китае производителями СВМПЭ являются фирмы Shanghai Lianle Chemical Industry Science and Technology Co., Anhui Tejiain Fine Chemicals Co., Sinopec Qilu Petrochemical Corporation и Nanjing Jinling Plastic Chemical Co., Henan Wosen Ultra-high Chemical Industry Science and Technology Co., Jiujiang Zhongke Xinxing New Materials Co., с суммарной производительностью около 90 тыс. т/год (включая завод Celanese в Нанкине) в 2018 г. Однако китайские производители синтезируют СВМПЭ с недостаточно большой молекулярной массой. Тем не менее, эти компании продолжают наращивать мощность в течение многих лет [7].

В настоящее время промышленное производство порошков СВМПЭ в России не налажено, хотя объем внутреннего потребления с каждым годом растет. Ранее порошки СВМПЭ на территории России получали на опытных установках на предприятиях ООО «Томскнефтехим» (ОАО «Сибур Холдинг») и ОАО «Казаньоргсинтез» (ООО "Полинит"), с производительной мощностью 1000 т/год [8]. Российский рынок в основном занимается переработкой импортного СВМПЭ, при этом количество закупаемого за рубежом полимера составляет 300–400 т/г.

Структура и морфология СВМПЭ

Полиэтилен содержит три типа кристаллических решеток: ромбическую, моноклинную и гексагональную. Все эти кристаллические решетки относительно просты по сравнению с элементарными ячейками других полиолефинов. При этом макромолекулы полиэтилена кристаллизуются в основном с образованием орторомбической элементарной ячейки. Такая элементарная ячейка состоит из параллелепипеда со сторонами осей a , b и c , и углами между гранями α , β и γ [9].

В кристаллической структуре СВМПЭ полиэтиленовые цепи упаковываются с образованием ромбических кристаллов. Как видно из рисунка 1, элементарная ячейка состоит из пяти макромолекул основной цепи ($-\text{CH}_2-$), причем пятая расположена в центре ячейки. Остальные четыре макромолекулы составляют углы ячейки, грани которых обращены друг к другу под углом 90° , а длины осей ребер $a:b:c$ равны $7.42:4.95:2.44 \text{ \AA}$. Эти цепи вытянуты параллельно наименьшему измерению элементарной ячейки \vec{c} , при этом атомы водорода расположены в плоскости, параллельной ab . Макромолекулы полимера находятся в состоянии низкоэнергетической транс-конформации – в виде плоского зигзага [10, 11].

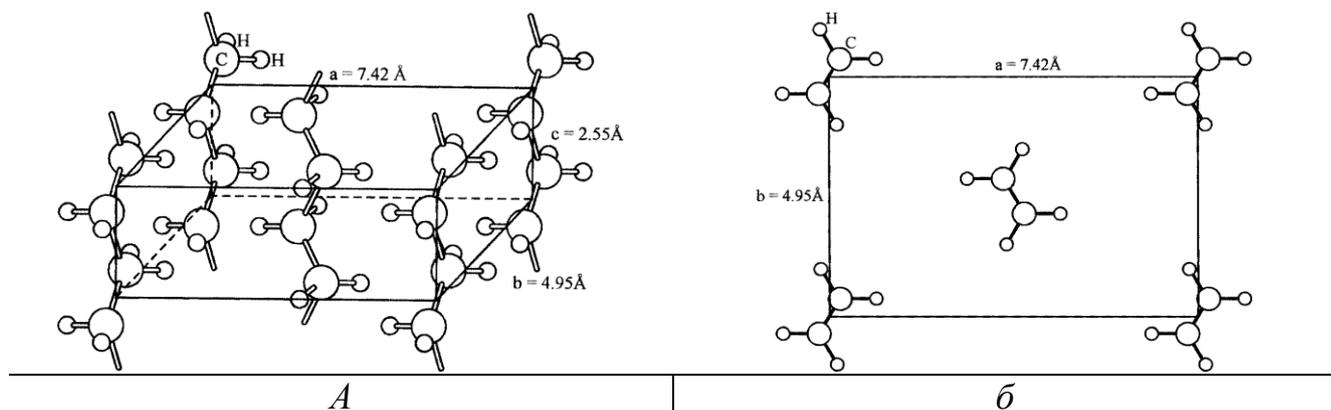


Рисунок 1 – Элементарная ячейка кристалла полиэтилена:
а – ортогональная проекция; б – вид вдоль оси [9]

В работе [12] обнаружено, что при механической обработке в планетарной мельнице порошков СВМПЭ наблюдается наличие моноклинной и ромбической структуры. Кроме того, в волокнах СВМПЭ отмечалось наличие незначительной доли моноклинной фазы [13]. Такое явление вызвано деформацией орторомбической кристаллической структуры в условиях внешней механической

нагрузки. Моноклинная структура обратно переходит в орторомбическую при температуре выше 60–70 °С [9].

СВМПЭ является полукристаллическим полимером, состоящим из двух взаимопроникающих фаз: кристаллической и аморфной. В кристаллической фазе макромолекулы полимера многократно складываются в упорядоченные кристаллические пластинки, образуя монокристалл (рисунок 2). На границе монокристалла цепь может образовывать петли (проходные цепи) и «концы» макромолекул, содержащих остатки звеньев. Такую неупорядоченную часть, в которой цепи ориентированы случайным образом, называют аморфной фазой. Аморфная фаза может частично проникать в упорядоченную зону и участвовать в связывании кристаллических пластинок друг с другом. При этом ламели имеют толщину 10–50 нм и длину 10–50 мкм [14, 15]. В некоторых работах [3, 14] указывается наличие третьей зоны (рисунок 2 б), так называемой транс-межфазной зоны. В этой межфазной зоне, между кристаллитами и неупорядоченными областями, цепи имеют некоторую степень упорядоченности в *all-trans* конформации. Предполагается, что межфазная зона при радиационном облучении способствует уменьшению кристаллических пластин, и приводит к созданию новых мелких кристаллов.

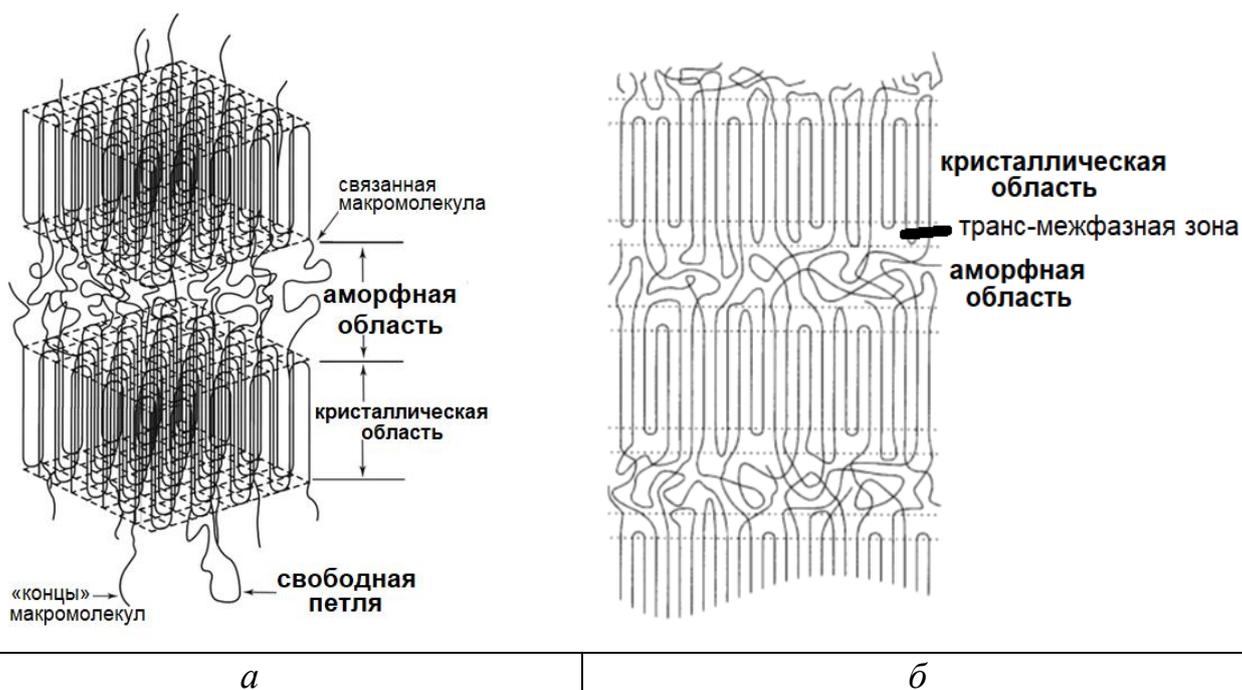


Рисунок 2 – Схематическое представление морфологии СВМПЭ: (а) – элементы морфологии [15]; (б) – представление трехфазной морфологии [9]

Кристаллическая фаза СВМПЭ обеспечивает прочность и жесткость конечных изделий. Тогда как аморфная фаза вносит вклад в ударную вязкость материала благодаря эффекту связывания проходных цепей. Обычно, коммерчески выпускаемые марки СВМПЭ имеют значения степени кристалличности 45–60 % в зависимости от его молекулярной массы [9].

Особенности переработки материалов на основе СВМПЭ и области его применения

Увеличение молекулярной массы СВМПЭ приводит к изменению структуры расплава полимера, т.е. при плавлении СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому СВМПЭ имеет низкий показатель текучести расплава, что затрудняет технологию переработки традиционными для конструкционных пластиков методами [5].

Порошки СВМПЭ перерабатывают следующими методами:

1) Плунжерная экструзия – позволяет изготавливать изделия точных размеров неограниченной длины. В связи с высокой молекулярной массой, СВМПЭ не плавится полностью, т.е. отсутствует переход в вязкотекучее состояние. При переработке нерасплавленные частицы порошка могут закупоривать шнеки экструдера, поэтому обычная экструзия не подходит [16].

2) Горячее прессование – это процесс изготовления конечного изделия путем формования полимера под действием тепла с одновременным приложением внешнего давления [17]. При этом изделие приобретает внутреннюю форму пресс-формы.

3) Спекание – осуществляется термообработкой предварительно отпрессованных заготовок при температуре, не превышающей температуру плавления полимера [5].

4) Гель-формование – этот метод состоит из трех стадий: (а) получение гелеобразного полимера путем растворения его порошка; (б) далее идет формование волокон из геля и удаление растворителя; (в) в конце вытягивают сформованные волокна [18]. В основном используется для изготовления высокопрочных волокон из СВМПЭ.

Чаще всего для переработки порошков СВМПЭ используют методы горячего прессования, холодного прессования с последующим спеканием и плунжерной экструзии, причем этими методами перерабатывают до 90 % полимера [19].

Области применения СВМПЭ очень обширные, этот полимер используется в машиностроении, автомобильной, авиа-, космической, химической промышленности, для изготовления изделий спортивного и медицинского назначения и т.д. Для спортивных целей СВМПЭ используется в качестве материала для изготовления инвентаря, тренажеров и искусственного льда. Но преимущественно СВМПЭ применяют в машиностроении для изготовления высокопрочных технических изделий, таких как подшипники, муфты, втулки, манжеты, сальники, валки и т.п.

СВМПЭ находит все более широкое применение в производстве изолирующих деталей аппаратуры, работающей в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, и для изготовления пористых изделий: фильтров, глушителей шума, прокладок. Одним из перспективно развивающихся направлений применения материалов СВМПЭ является изготовление листовых изделий для футеровки различных поверхностей, также для облицовки транспортных желобов, скатов, транспортных вагонов и загрузочных бункеров в горнодобывающей промышленности [20].

В настоящее время высококристаллический СВМПЭ (73,2 %) был идентифицирован как материал для эндопротезирования, применяемый в виде изготовления искусственных суставов, тазобедренных и коленных имплантатов и челюстно-лицевых протезов, благодаря хорошей биосовместимости с человеческим организмом и химической стабильности [21, 22].

В авиа- и космической сфере используется для изготовления внутренней фурнитуры: столов для подноса, окон, навесов и подлокотников. Также применяется в качестве основного материала для наружных конструкций и каркаса для защиты от космического излучения [23]. Из-за легкого веса, высоких прочности и ударопрочности композиты на основе волокон из СВМПЭ хорошо

подходят для изготовления пуленепробиваемых корпусов военных кораблей и самолетов. Волокнистые плиты из СВМПЭ в обязательном порядке используются в каютах гражданских самолетов в США и Европе [24]. Высокопрочные волокна из СВМПЭ применяются в баллистических целях: бронежилеты, бронезащиты, внутри гибридной системы баллистической защиты вертолёта, защитный элемент от придорожной мины автомобиля и т.д. Благодаря низкому коэффициенту трения между волокнами, СВМПЭ хорошо рассеивает ударную силу с перестройкой нитей ткани внутри бронежилета [25].

Хорошие примеры применения материалов на основе СВМПЭ имеются и в России. В прошлом году российскими учеными Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН предложена инновационная технология синтеза СВМПЭ с использованием каталитической системы на основе дихлорида титана, что существенно снижает рыночную стоимость материала. Такой материал хорошо подходит для изготовления армирующей сетки в дорожном покрытии. Использование СВМПЭ обеспечивает надежность эксплуатации и увеличение срока службы дорог в регионах РФ с низкими климатическими условиями, вследствие стойкости к перепадам температур сетки [26]. В 2018 г. специалистами Центра композиционных материалов НИТУ «МИСиС» был разработан сверхморозостойкий пластик на основе СВМПЭ, способный функционировать при температуре до минус 80 °С. На основе этого материала НИТУ «МИСиС» совместно с компанией Biomimetix разработали ленты, которые приклеивали на внутренние части металлического подшипника, в этом случае полимерный слой служил поверхностью трения. Благодаря этому повышается долговечность эксплуатации и устойчивость к низким температурам узлов трения промышленного оборудования и тяжелой техники. Компанией ЗАО «ПОЛИНИТ» разработана технология плазменного напыления СВМПЭ на поверхности металлоконструкций и конструкционных изделий. На поверхности изделий формируется тонкий слой СВМПЭ, защищающий поверхности от коррозии, механических и химических воздействий, тем самым увеличивающий срок эксплуатации. Помимо этого, компания постоянно расширяет ассортимент

выпускаемой продукции, в настоящее время осваивается рынок по футеровочным покрытиям.

Согласно статистическому анализу, проведенному компанией “Market research future”, мировой рынок СВМПЭ был оценен в 1,8 млрд долларов в 2018 году. Анализ рынка позволил спрогнозировать к 2024 г. увеличение мирового рынка полимера на 3,4 млрд. [27]. Распределение мирового рынка СВМПЭ по отраслям конечного потребления 2018 года представлено на рисунке 3.



Рисунок 3 – Доля рынка СВМПЭ по различным отраслям [27]

Из анализа данных (рисунок 3) видно, что большая доля потребления СВМПЭ приходится на медицинские, военные и автомобильные отрасли. Мировой рынок СВМПЭ демонстрирует значительный рост: в прогнозируемый период с 2019 по 2025 гг. среднегодовой темп роста составит 13,8 %. Многочисленные инновационные работы, связанные с разработкой новых композиционных материалов на основе СВМПЭ с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, обеспечивают расширяющийся спрос изделий в промышленности [28].

1.2. Концепция улучшения эксплуатационных свойств ПКМ в зависимости от формы и природы наполнителя

Композиционный материал создается из нескольких различных материалов, объединенных в единое целое, и обладает улучшенными свойствами по сравнению с исходными материалами. Как правило [29], композиционный материал состоит из двух фаз: один компонент составляет связующую матрицу, а

другой компонент- дисперсную фазу (наполнитель). Основой композиционного материала могут быть как металлические, так и неметаллические компоненты, в которую вводят дополнительные усиливающие агенты. Композиционные материалы на неметаллической матрице, а именно, полимеры, широко распространены и используются практически во всех областях машиностроения [30]. Используемые наполнители представляют собой либо дисперсные частицы, либо волокна нано- или микронных размеров, которые должны обладать повышенными значениями прочности по сравнению с исходной полимерной матрицей. Введение наполнителей значительно улучшает исходные характеристики полимерной матрицы, поэтому природа, форма и размеры используемого наполнителя играют существенную роль при формировании ПКМ с заданными свойствами [31]. В настоящее время в качестве наполнителей для матрицы используют различные волокнистые (углеродные, стеклянные, арамидные, базальтовые, волокна из полиэфирэфиркетона и из СВМПЭ и т.д.), порошкообразные дисперсные (оксиды, нитриды, бориды металлов, кремнезем, кварц, металлические порошки и т.д.) и листовые (базальто-, стекло-ткани, бумага, пленки, металлические сетки и т.д.) наполнители микро- и нанометровых размеров [32, 33]. Это классификация основана на форме частиц наполнителей. По природе происхождения наполнители делят на органические и неорганические. Ни одна классификация наполнителей не является универсальной из-за большого разнообразия их физических и химических параметров [34].

При создании композиционных материалов существенное значение имеет выбор полимерной матрицы, от свойств которой зависят технические характеристики получаемого изделия и области применения. Среди известных полимерных матриц наиболее широко применяются термопласты, такие как: полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, поликарбонат и др. Начиная с 50-х годов, после доработки технологии синтеза, СВМПЭ активно внедряется во все отрасли жизнедеятельности человека благодаря своим уникальным свойствам. СВМПЭ обладает высокой прочностью

и химической стойкостью, достаточно высоким значением износостойкости и низким коэффициентом трения, что требуется для антифрикционных материалов [1, 35]. Высокие механические характеристики у СВМПЭ по сравнению с другими марками полиэтиленов связаны с его высокой молекулярной массой, достигающей до 10,5 млн. г/моль [1, 36]. Однако, СВМПЭ имеет свои недостатки, такие как низкий показатель текучести расплава и подверженность к трибоокислению в процессе изнашивания, поэтому его дополнительно подвергают модифицированию или усилению различными технологическими приемами и наполнением [37-39].

По многочисленным работам [40-42], свойства композиционных материалов на основе СВМПЭ во многом зависят от концентрации используемых наполнителей. Согласно выдвинутой гипотезе Селютина Г.Е. и др. авторов [43], размер частиц наполнителя не должен превышать средний размер порошков СВМПЭ, и определено оптимальное содержание вводимых частиц, соответствующее 1 мас. %, приводящее к повышению прочности конечных изделий. В случае использования нанонаполнителя, механизм усиления композиционных материалов объясняется электростатическим взаимодействием между компонентами ПКМ, схема образования которого представлена на рисунке 4 [44].

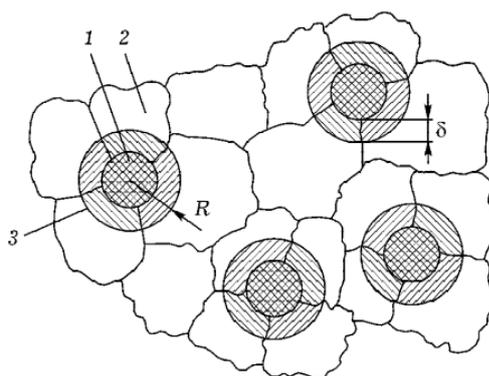


Рисунок 4 – Схема формирования структуры ПКМ, наполненного наноразмерным наполнителем: 1 – наполнитель; 2 – полимерная матрица; 3 – зона межфазного взаимодействия между компонентами; R – радиус действия поля поляризационного заряда частиц наполнителя; δ – толщина межфазного слоя [44]

В работе [44] показан эффект дальнего действия естественного поляризационного заряда частиц нанонаполнителя, радиус которого равен сумме

диаметра вводимых частиц и толщины поверхностного слоя полимера на границе с наполнителем. Наличие поляризационного заряда на поверхности частиц наполнителя приводит к наведению дипольных моментов в полимере с перестройкой кристаллической структуры композита. Так как расстояние между частицами наполнителя зависит от их количества в объеме полимера, то поляризационное поле частиц с диаметром ~ 10 мкм может перекрываться даже при их малом содержании. Использование высокодисперсных наполнителей не всегда позволяет добиваться необходимого уровня физико-механических свойств получаемого композита, так как дисперсная совместимость между компонентами ПКМ остается проблемной задачей в основном из-за различия в химической структуре и поверхностной энергии частиц.

В случае использования волокнистых наполнителей упрочнение матрицы обеспечивается за счет эффекта армирования. В этом случае волокна принимают основную нагрузку при внешних механических воздействиях, в результате чего обеспечивается повышение прочности и жесткости композитного материала вдоль ориентации волокон. При этом функциональные свойства волокноармированных материалов определяются адгезионной прочностью [45]. Поведение материала с одиночным волокном в процессе растяжения проиллюстрировано на рисунке 5.

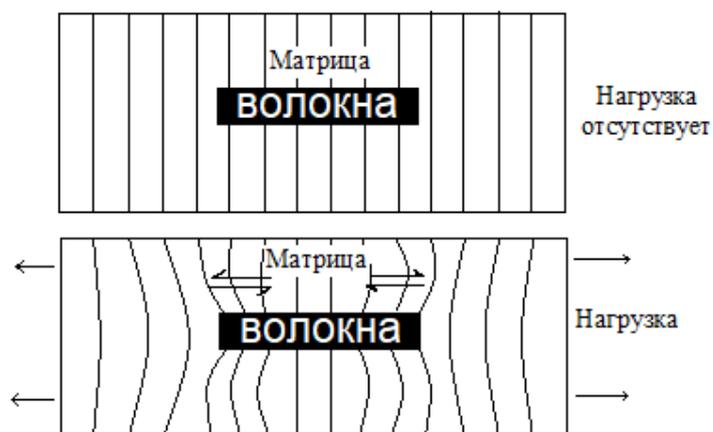


Рисунок 5 – Деформация низко модульной матрицы вокруг волокна [46]

Допустим, что внешняя сила приложена вдоль волокна, и при растяжении вместе с матрицей будет деформироваться и волокно. Вследствие разности значений модуля упругости твердых частиц наполнителя и полимера деформация

ПКМ идет неравномерно, и возникают области перенапряжения вблизи концевых участков волокон [46]. При этом происходит передача нагрузки от матрицы к волокну, таким образом, фиксируется упрочнение системы [47].

При использовании слоистых наполнителей характер упрочнения матрицы меняется. Обычно для модифицирования СВМПЭ используют природные слоистые силикаты или их органомодифицированные аналоги [48-52]. Природные слоистые силикаты относятся к наноструктурным наполнителям, которые имеют нанометровую толщину отдельных пластин, а поперечный размер достигает до нескольких мкм. Уникальная структура силикатов способствует формированию ПКМ с высоко текстурированными силикатными слоями в полимерной матрице, что существенно повышает эксплуатационные показатели разрабатываемых материалов при малой степени наполнения. Для обеспечения диспергирования агломератов слоистого силиката и равномерного распределения частиц в полимере, порошки слоистых силикатов органомодифицируют, например, поверхностно-активными веществами (ПАВ). Химическая модификация осуществляется за счет адсорбирования частиц модификатора в межслоевое пространство слоистых силикатов, что способствует увеличению расстояния между силикатными пластинами. При этом наблюдается эффект интеркаляции (проникновение матрицы в пространственную галерею силикатных пластин) и эксфолиации (полное расслоение слоистых силикатов). Когда достигается полностью расслоенное состояние, улучшаются механические свойства нанокompозита, такие как жесткость, стабильность, ударопрочность, повышается кислородный индекс, а газопроницаемость уменьшается [48, 53, 54].

Применение органических наполнителей обусловлено некоторой совместимостью с полимерной матрицей по сравнению с неорганическими наполнителями. Известны работы, в которых для модификации СВМПЭ использовали органические наполнители (древесная мука, бамбуковые волокна, полимеры, целлюлоза, витамин Е, парафин и т.д.) [55-58]. Как уже упоминалось, из-за высокой молекулярной массы СВМПЭ имеет высокую вязкость расплава, поэтому подвижность макромолекул снижена и самодиффузия полимерной цепи замедляется.

В связи с этим формируется неплотная структура, что подразумевает наличие дефектов и слабосвязанных участков в композите. Известно [59], что дефекты бывают двух типов: неполное уплотнение порошка СВМПЭ во время переработки (дефекты плавления) и дефекты, вызванные плохой межчастичной когезией из-за заторможенности молекулярной диффузии через границы раздела фаз. Первые дефекты устраняются изменением технологии изготовления композитов, а второй тип дефектов – путем снижения вязкости расплава и ускорения самодиффузии цепей СВМПЭ. В работе [60] приводятся данные, что органические наполнители с низкой молекулярной массой пластифицируют матрицу СВМПЭ, т.е. молекулярное движение полимерной цепи в состоянии расплава увеличивается. При этом такой наполнитель облегчает релаксационные процессы при растяжении, что приводит к повышению физико-механических параметров. Так, введение древесной муки повышает модуль упругости до 97 % [42], а нановолокна целлюлозы способствует увеличению механических параметров СВМПЭ: прочность при растяжении увеличивается на 34 %, относительное удлинение на 14 % и модуль упругости на 19 % [56, 61].

Свойства полимерных композиционных материалов зависят не только от размеров, формы и природы наполнителя, но и от их химического состава и строения. Это связано с тем, что природа взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей в композитах, представляющих собой гетерогенную многокомпонентную систему, очень сложная. При этом из-за слабой адгезионной прочности и отсутствия межфазного взаимодействия между компонентами, в структуре композита могут появляться дефекты, что отрицательно сказывается на физико-механических и триботехнических свойствах материала. Процесс совмещения компонентов ПКМ остается и в настоящее время сложной технологической задачей [62]. Известны работы, в которых применяются технологические приемы модифицирования, включающие методы ультразвуковой обработки, механоактивации, высокоскоростное смешение компонентов композита и пр. [37, 63, 64]. Кроме того, также используются специфические способы получения наполнителей и их модификации, смешение

наполнителя и полимера в различных растворителях, а также добавление ПАВ [39, 65, 66], модификация наполнителей методом CVD – химическое осаждение из газовой фазы [67], использование функционализированных наполнителей [68, 69] и т.д.

Одним из перспективных методов улучшения межфазного взаимодействия является химический и технологический способ модификации, основывающийся на модифицировании полимера различными веществами с высокой реакционной способностью. В частности, МБТ является реакционноспособным соединением, способным вступать в реакции замещения атомов водорода в макромолекуле полимера. Далее образовавшийся радикал из полимерной цепи взаимодействует с частицами наполнителя и/или продуктами распада, тем самым усиливается межфазное взаимодействие [70-72] (рисунок 6).

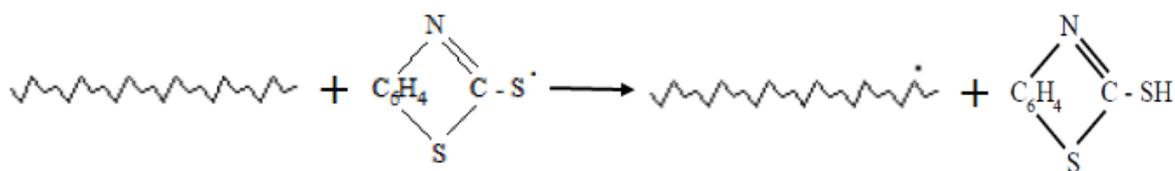


Рисунок 6 – Взаимодействие бензтиазольных радикалов с макромолекулой каучука [73]

В работах Догадкина Б.А. с сотрудниками [74, 75] установлено, что при модифицировании ПЭ с использованием комбинации серы и МБТ зафиксировано изменение структурного состояния кристаллитов за счет образования сульфидных мостиковых связей с концевыми группами полимерной цепи. В работе Карасевой Ю.С. [70] с соавторами было показано влияние вулканизирующих агентовДФГ и МБТ при взаимодействии ПЭНД и серы. Было установлено, что при увеличении температуры переработки от 190 до 200 °С достигается увеличение содержания связанной серы в синтезированных продуктах. Таким образом, модифицирование ПЭ реакционноспособной молекулой совместно с серой приводит к образованию сероводорода и сшивке макромолекул ПЭ через серные мостики. В свою очередь СВМПЭ имеет одинаковый химический состав с полиэтиленом, а основным его отличием является высокая молекулярная масса. В данной работе проведено исследование модифицирования матрицы СВМПЭ, и влияние его на свойства и

структуру композиционных материалов. Полученные результаты будут использованы в дальнейшем для определения возможности использования гетероциклических соединений (МБТ,ДФГ, тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)) как функциональных модификаторов полимерной матрицы [76, 77].

1.3. Износостойкие композиционные материалы на основе СВМПЭ

СВМПЭ обладает рядом преимуществ в качестве антифрикционного материала: низкий коэффициент трения и самосмазывающие свойства, стойкость к растрескиванию и истиранию. При этом износостойкость СВМПЭ зависит от его механических свойств, которые обуславливаются молекулярной массой (среднее количество мономеров на цепь) и степенью кристалличности (отношение кристаллической фазы к общей фазе). Известно, что износостойкость полиэтилена возрастает с увеличением молекулярной массы, как показано на рисунке 7.

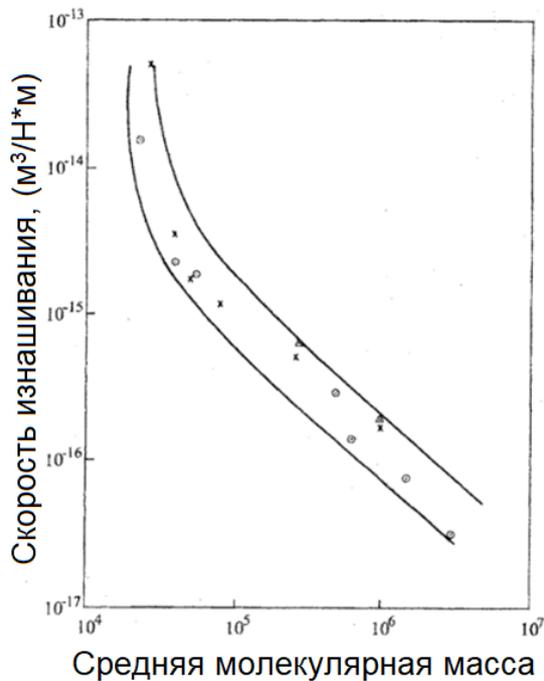


Рисунок 7 – Зависимость скорости изнашивания от молекулярной массы СВМПЭ [9]

В работе [78] 70-х гг. было установлено, что максимальный прирост износостойкости достигается у полиэтилена с молекулярной массой 1,5 млн. г/моль, у которого зафиксировано нулевое значение индекса расплава. Хотя в настоящее время с использованием современных катализаторов и методов полимеризации получают СВМПЭ с молекулярной массой до 10 млн. г/моль, что предполагает полную реализацию свойств композиционных материалов из СВМПЭ.

Сравнение относительной истираемости различных полимерных материалов показывает (рисунок 8), что СВМПЭ обладает лучшим показателем сопротивления к истиранию [35]. Известно [9, 79], что термопластичные полимеры (СВМПЭ, политетрафторэтилен, полиамид) в процессе изнашивания образуют защитную пленку переноса и имеют гладкую поверхность трения, что способствует сдвигу в объеме вблизи поверхности и уменьшению механического взаимодействия между поверхностью полимера и пленкой переноса при трении. Сопротивление истиранию является одним из важнейших характеристик конструкционных материалов, подверженных трению в ходе эксплуатации, более того этот показатель отвечает за надежность и долговечность рабочей поверхности материала [80]. Все это способствует использованию СВМПЭ для изготовления высокопрочных технических изделий, предназначенных для тяжело нагруженных узлов трения техники.

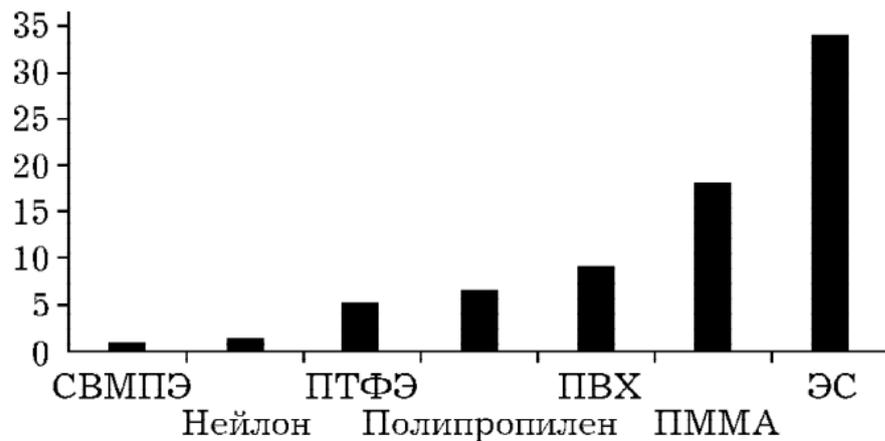


Рисунок 8 – Сравнение относительной истираемости различных полимерных материалов [35]

В исследовании [81] была показана зависимость износостойкости материалов от степени кристалличности. Предположено, что с увеличением степени кристалличности повышается модуль упругости и твердость материала. Как видно из рисунка 9, полимер с большей степенью кристалличности подвержен минимальному износу. Более того поверхность трения такого материала отличается меньшей шероховатостью и наличием незначительных борозд по направлению скольжения. Причем глубина борозд на 100 нм меньше, чем у образца с меньшей степенью кристалличности. Также отмечалось, что

понижение коэффициента трения сопровождается увеличением степени кристалличности СВМПЭ, что возможно связано с уменьшением модуля упругости. Таким образом, увеличение молекулярной массы и степени кристалличности СВМПЭ сопровождается повышением его износостойкости.

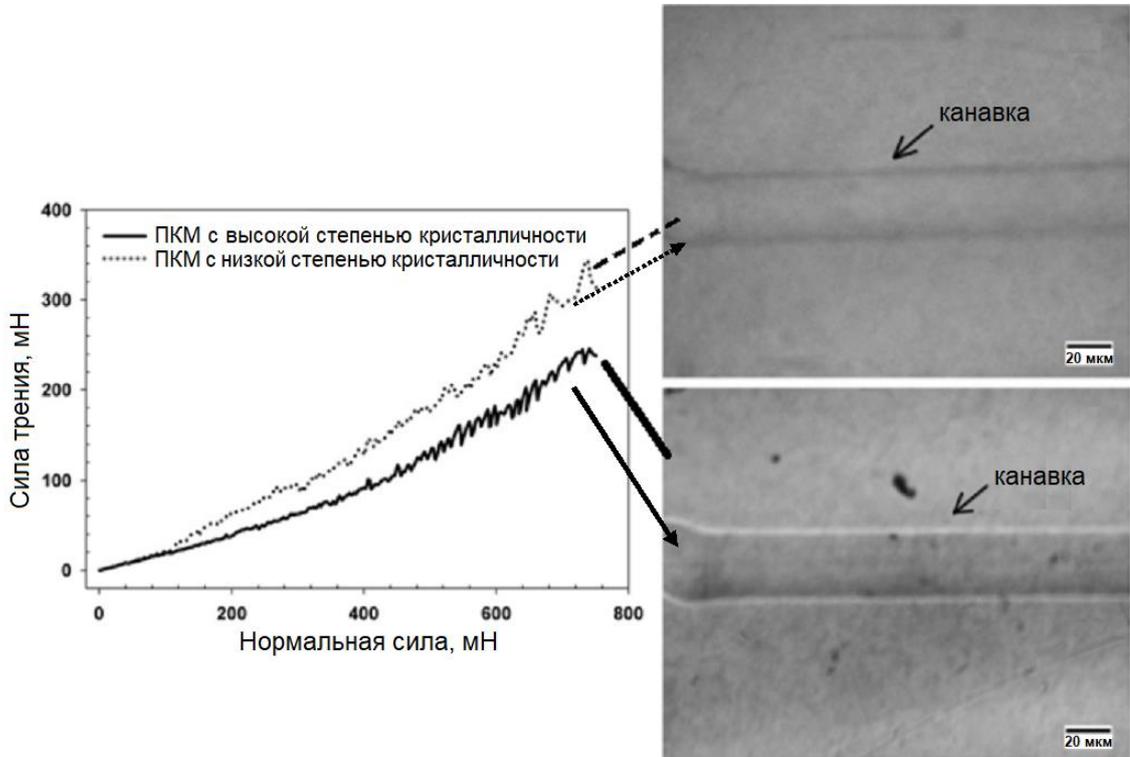


Рисунок 9 – Зависимость реакции на трение от степени кристалличности СВМПЭ и микрофотографии поверхностей трения [81]

Более подробно рассмотрим механизмы изнашивания. Из работы [82] известно, что при трении СВМПЭ твердые выступы на шероховатой поверхности стального контртела деформируют поверхность полимера с последующим ее оттеснением. В результате этого на микрофотографиях изношенной поверхности ПКМ наблюдается образование борозд, ориентированных вдоль направления трения (рисунок 10). Согласно этому механизму, в начальной стадии износа СВМПЭ накапливается перед выступом на шероховатой поверхности стального контртела, в результате образуется так называемые вязкоупругие «наплывы» (рисунок 10 А). При постепенном накоплении полимера перед выступом, прямое сопротивление увеличивается до критического значения (рисунок 10 Б). И как только прижимающая сила превысит критическое напряжение, накопившийся «наплыв» соскальзывает через выступающую микронеровность (рисунок 10 В).

Характерная морфология поверхности трения формируется за счет повторяющихся таких процессов (рисунок 10 Г-Е). Особенностью такого фрикционного взаимодействия является образование равновесной шероховатости поверхности трения, которая отличается и не зависит от исходной шероховатости контактирующих тел. Равновесная шероховатость у полимерных материалов образуется в результате двух процессов: уменьшение высоты больших выступов и схватывание полимера на пологих участках поверхности контртела. Такой случай называют механической составляющей силы трения, где полимер сопротивляется деформированию на неровностях контртела (рисунок 10 Ж). Следовательно, чем выше твердость и жесткость изнашиваемого материала, тем меньше полимер будет проникать в микронеровности контртела и деформироваться [83].

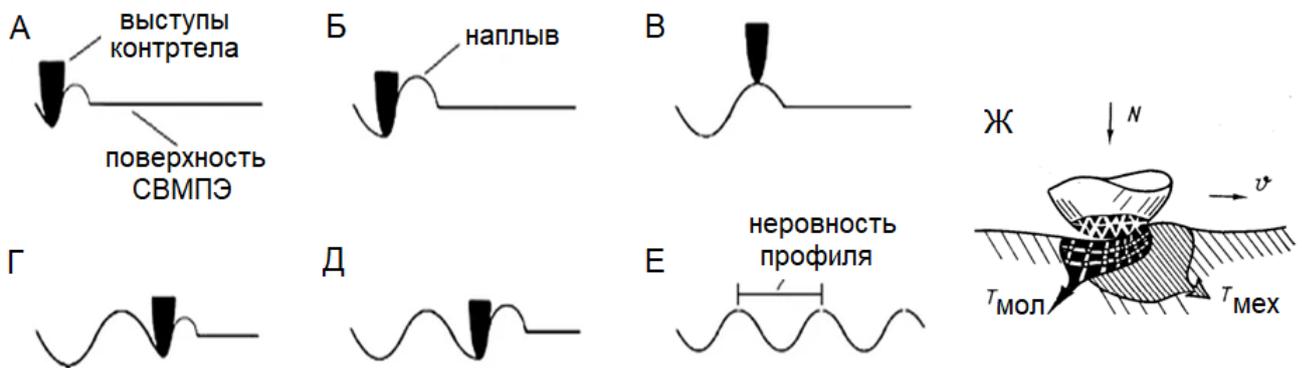


Рисунок 10 – Стадии износа полимерного материала и иллюстрация двойственности природы внешнего трения [82, 84]

При контакте полимера с металлической поверхностью происходит адгезионное взаимодействие, в результате чего менее прочная часть полимера, когезионно разрываясь, остается на поверхности трения металла. Такой процесс износа называют фрикционным переносом при трении и встречается при изнашивании композитов в режимах трения без смазочного материала. В процессе фрикционного переноса на металлической поверхности образуется тонкая полимерная пленка, обладающая другой структурой и составом по сравнению с исходным полимером. Формирование фрикционной пленки определяет самосмазывающие свойства полимеров, которое отвечает за повышение износостойкости материала [85]. При этом дальнейшее трение контактирующих тел протекает по адсорбированному слою, характер меняется на

адгезионный. Эти взаимодействия определяют природу молекулярной составляющей силы трения (рисунок 10 Ж).

Изношенные частицы накапливаются на поверхности трения, взаимодействуя с частицами наполнителя, образуют ориентированную промежуточную пленку (трибопленку, третье тело). Сформированная пленка трения имеет более высокий модуль упругости, чем исходный полимер за счет большей плотности. В работе [86] авторы Wright (2001) и Kurtz (2000) предложили объединенную версию схемы изнашивания поверхности имплантов на основе СВМПЭ (рисунок 11). Показано, что толщина промежуточной пленки составляет в среднем 4–9 мкм. Однако, толщина такого слоя сильно зависит от режима нагружения материала и скорости скольжения при трении. Изношенная поверхность имеет больший процент содержания моноклинной фазы, чем неизношенная поверхность, т.е. для СВМПЭ характерна постепенная аморфизация поверхности трения. Таким образом, показано изменение морфологии поверхности СВМПЭ под действием контактных деформаций.



Рисунок 11 – Изношенный слой и микрофотография СЭМ [86]

Рассмотренные механизмы износа согласуются с молекулярно-механической теорией Крагельского И.В., который разработал концепцию «третьего тела». Под третьим телом понимают все деформированные и измененные подповерхностные слои двух контактирующих тел совместно с продуктами износа [84].

Помимо механического износа надо учитывать и химический износ, поэтому важно проводить комбинированное исследование композитов СВМПЭ для полного отображения механизма износа. Трибохимические процессы, протекающие при изнашивании полимера стальной поверхностью контртела, играют главную роль в формировании структуры промежуточной трибопленки. Известно [87], что материал на основе СВМПЭ подвержен трибоокислению, что приводит к ухудшению трибологических характеристик композитов. Исследование природы первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стального контртела были проведены Красновым А.П. с соавторами [88]. В этой работе с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что процесс изнашивания сопровождается протеканием сложных физико-механических превращений. Обнаружено, что при фрикционном взаимодействии СВМПЭ со сталью протекают трибохимические процессы с образованием окисленных -С-О- групп. Причем часть окисленного углерода взаимодействует с поверхностью контртела с образованием на поверхности связей -Fe-O-C- на участках стали. Трибохимические процессы в основном протекают по радикальному и по радикально-цепному механизму. Известно, что механическое напряжение при трении влияет на энергию активации химических процессов распада макрорадикалов, возникают неравновесные промежуточные состояния, при этом ускоряется регенерация концевых радикалов, т.е. образование окисленных групп. Сначала износ локализуется в аморфных областях СВМПЭ, которые являются микрореакторами для дальнейших трибодеструкций. Кинетика реакции зависит от скорости двух последовательных процессов. Первый процесс зависит от скорости приложения нагрузки, деформации и распределения упругих напряжений в трибосистеме. Второй процесс включает скорость химических реакций, инициированных напряжением [89]. Общий механизм изнашивания по схеме палец-диск на трибометре УМТ-3 представлен на рисунке 12.

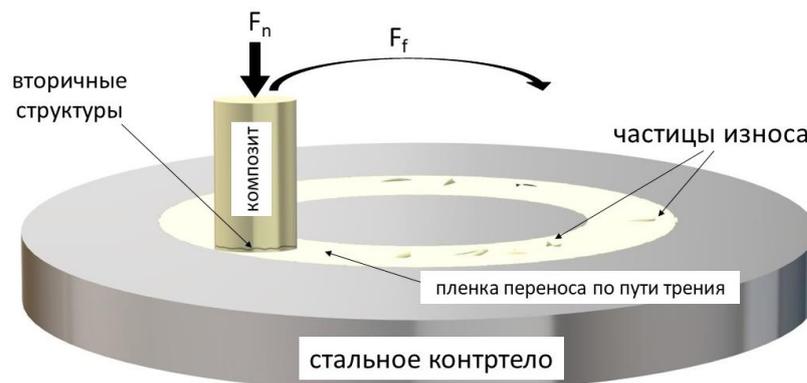


Рисунок 12 – Трение ПКМ по схеме «палец-диск» на трибометре УМТ-3

Работы по изучению повышения антифрикционных свойств и износостойкости СВМПЭ были проведены в многочисленных исследованиях [90-94], в которых в качестве наиболее удачных примеров наполнения использованы керамические наночастицы, слоистые силикаты, графит, углеродные и органические волокна и др. Таким образом, введение наполнителей является распространенным методом структурной модификации полимеров [95]. Используя такой подход, возможно существенное повышение износостойкости материала, но в зависимости от природы, концентрации наполнителя при трении и изнашивании ПКМ могут иметь место и негативные явления: повышение термического напряжения в зоне трибоконтакта и коэффициента трения, несовместимость со смазочными материалами, низкая адгезия к полимеру и чувствительность к окружающей среде [96, 97]. Кроме этого, высоконаполненные ПКМ при трении образуют твердые частицы износа, которые в дальнейшем проявляют абразивное воздействие на материал и контртело [98]. Одним из способов решения этой проблемы является использование «мягких» наполнителей: органических соединений, полимерных волокон, твердосмазочных микрочастиц или применение на стадии переработки СВМПЭ различных технологических приемов.

В последнее время наблюдается рост исследований по разработке материалов на основе сшитого СВМПЭ, в котором за счет поперечного сшивания макромолекул полимера формируется термически более устойчивая структура с повышенной износостойкостью. Зарубежными и российскими учеными разработаны и исследованы различные методы сшивки СВМПЭ. Еще в 1999 г.

проводились работы с применением сшитого СВМПЭ под руководством профессора Harry McKellop (зафиксировано практически «безыносное трение») [99]. Также, известны работы сотрудников «Пекинского исследовательского центра радиационной модификации материалов» по разработке самоармированных композиционных материалов на основе СВМПЭ, характеризующихся повышенной износостойкостью на 130 % по сравнению с исходным полимером, при наполнении матрицы 25 мас. % радиационно-модифицированного СВМПЭ [100]. В работе [101] установлено, что введение 20 мас.% радиационно-модифицированного СВМПЭ приводит к снижению скорости массового изнашивания в 12 раз. Учеными из Томского политехнического университета разработаны методы химической модификации СВМПЭ с использованием малеинового ангидрида, что позволило существенно улучшить технологические свойства ПКМ. Однако, как отмечается в многочисленных работах, недостатком сшитого СВМПЭ является уменьшение прочности при растяжении, пластичности, усталостной прочности, которые важны для конструкционных материалов.

Исследованиями в области создания новых износостойких материалов на основе СВМПЭ занимаются ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН и ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск), Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва), Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск), Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), Институт проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск). Основными зарубежными конкурентами по разработке и исследованию материалов на основе СВМПЭ являются Lulea University of Technology, Sweden; Department of Engineering Sciences and Mathematics Division of Machine Elements State Key Laboratory of Tribology, UK; Tsinghua University, Beijing China.

1.4. Использование волластонита в качестве модификатора СВМПЭ

Конструкционные материалы на основе полимеров в настоящее время все чаще заменяют элементы металлоконструкций, что, прежде всего, обусловлено высокой коррозионной и теплоизоляционной стойкостью ПКМ. Развитие производства ПКМ предусматривает получение материалов с заданными свойствами с применением различных микро- и наноразмерных наполнителей. Простота изготовления изделий из полимеров позволяет расширить области их применения в различных отраслях промышленности и машиностроения [35, 102].

В последние годы в мировой практике при производстве ПКМ возрастает объем использования волластонита – моносилката кальция $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (состав (в мас. %): CaO – 48,3, SiO_2 – 51,7), о чем свидетельствуют отечественные и зарубежные исследования [103-105]. В ряде исследований показана эффективность использования волластонита [106-108] для повышения прочности и износостойкости ПКМ [109-112]. Благодаря химической инертности, высокой температуре плавления и экологичности волластонит зарекомендовал себя как эффективный модификатор [113]. Введение волластонита в полимерные материалы, прежде всего, направлено на улучшение механических свойств ПКМ, таких как модуль упругости, предел текучести и относительное удлинение при разрыве, которые оказывают существенное влияние на сопротивление к механической деформации [114]. Высокое соотношение длины зерен волластонита к диаметру обеспечивает лучшую передачу напряжения от полимерной матрицы к наполнителю при воздействии внешней нагрузки, что приводит к увеличению механических свойств ПКМ [113, 115-117]. Содержащие волластонит ПКМ применяются во многих отраслях промышленности, охватывая широкий спектр продукции: от терморезистивных и термопластичных материалов до изделий автомобильной и аэрокосмической техники. Структурные и физико-химические особенности волластонита обуславливают его применение в качестве наполнителя ПКМ, частично или полностью заменяя им асбест, мел, слюду, тальк, стекловолокно.

Структура волластонита (рисунок 13) представляет собой трёхрядную ленту, состоящую из крупных кальциевых октаэдров и двух остатков $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, при этом в центре находится Ca-октаэдр. В результате формируется пироксеноидная цепочка, где две соседние диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ соединены одним тетраэдром. Известно, что волластонит кристаллизуется в трех полиморфных формах: при низких температурах – в триклинной и моноклинной (параволластонит), и в псевдогексагональной форме (псевдоволластониты), образующейся при высоких температурах [118-120].

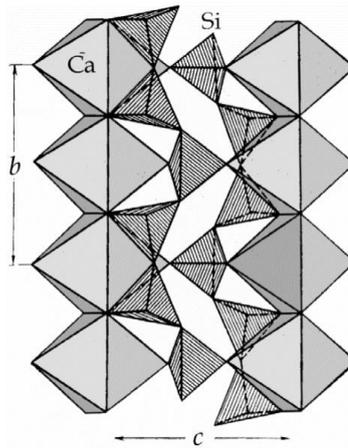


Рисунок 13 – Структура волластонита

Волластониты получают либо из природных минералов, либо синтезируют. В России природный минерал волластонит добывается в небольших количествах на горнодобывающих предприятиях, что связано со снижением запасов сырья и невысоким уровнем добычи. В работе [113], посвященной исследованию влияния волластонита на механические свойства термопластов, отмечается, что преимущества применения синтетических частиц волластонита для ПКМ заключаются в возможности варьирования размеров и форм частиц, а также соотношения длины и диаметра микроволокон. Еще одним преимуществом синтетического волластонита является его стабильный и регулируемый состав. Исходным сырьем для синтеза волластонита выступают различные соединения кальция и кремния. В настоящее время разработан целый ряд способов получения волластонита, среди которых можно выделить расплавные методы получения; синтез на основе твердофазных реакций; синтез при более низких температурах, основанный на взаимодействии реагирующих компонентов в водных средах. К

последнему относятся гидротермальный (автоклавный) и гидрохимический синтез с последующей дегидратацией образующихся гидросиликатов кальция с получением волластонита. Эти группы методов в настоящее время наиболее активно исследуются, поскольку являются перспективными с позиции энергетических затрат [121-124]. Так, в изобретении [125] представлена технология синтеза волластонита из смеси компонентов фосфогипса, диоксида кремния и кокса, включающая восстановительный обжиг фосфогипсовой шихты при температуре 1200 °С. Данный метод синтеза значительно упрощает технологический процесс и позволяет интенсифицировать получение волластонита. Кроме того, выделяющийся сернистый газ из фосфогипса используется для производства серной кислоты. В исследовании [126] предложен способ получения волластонита путем плавления двух типов отходов – фосфогипса и кремнегеля или кварцевого песка в присутствии серы, углерода, сульфата цинка и фосфата кальция при температуре 1250–1300 °С. Затем реакционную смесь быстро охлаждают в воде с последующей обработкой гранул в окислительной среде при 830–920 °С. Предлагаемый способ позволяет получить игольчатый волластонит с соотношением $l/d > 30$ и выходом 96–97 %.

Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета в 80-х гг. была предложена технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [127]. Особенность предлагаемой технологии синтеза заключается в термообработке исходного сырья прямым электронагреванием при температуре 1250–1300 °С в течение 25–30 мин с последующим охлаждением полученного расплава со скоростью 3–5 °С/мин.

Группой ученых из Туниса [122] разработан низкотемпературный способ получения силиката кальция и сульфата натрия из фосфогипса. Установлено, что оптимальная степень прохождения реакции (98 %) достигается при добавлении предварительно приготовленного раствора силиката натрия (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$) к водной суспензии фосфогипса (оптимальное соотношение $\text{T:Ж}=1:12$) с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Показано, что в

результате обжига осадка, полученного в результате реакции при 900 °С, происходит формирование частиц волластонита.

В Егорьевском технологическом институте им. Н.М. Бардыгина МГТУ «Станкин» была разработана технология низкотемпературного синтеза волластонита из таких техногенных отходов, как фосфогипс и борогипс [128-130]. Преимущество данного способа синтеза заключается в том, что можно получить волластонит с высокой степенью чистоты, белизны и однородности по размерам частиц (средний размер агломератов равен 3–12 мкм). Кроме того, технология синтеза позволяет утилизировать отходы производства фосфорных удобрений и фтористого алюминия [129].

С 2007 г. Институт химии ДВО РАН совместно с Владивостокским государственным университетом экономики и сервиса, Дальневосточным федеральным университетом ведет инновационные исследования, заключающиеся в разработке физико-химических основ комплексной переработки многотоннажных отходов производства борной кислоты (борогипса), накопленных на территории Дальневосточного федерального округа (г. Дальнегорск и г. Комсомольск-на-Амуре). Авторами Ярусовой С.Б. и др. соавторами предложена возможность комплексной переработки борогипса с получением силикатов кальция (волластонита) [131-133].

Использование волластонита в качестве армирующего наполнителя для СВМПЭ приведено в диссертационной работе Алексенко В.О. [134], где износостойкость композита СВМПЭ/10 мас.% повысилась в 1,5-3 раза относительно ненаполненного СВМПЭ, при сохранении физико-механических характеристик. Кроме этого, есть ряд работ автора Tong J. [110, 135, 136], посвященных изучению трибологических характеристик при абразивном изнашивании. Автором было показано, что дополнительная обработка волокон волластонита силановым, титановым и комбинированным силан-титановым модификаторами способствует повышению сопротивления к абразивному износу ПКМ (при содержании не более 10 мас.% волластонита).

Использование минерального волластонита в качестве армирующего наполнителя для СВМПЭ рассматривалось в работах Панина С.В. [137, 138]. Было установлено, что в мягких условиях трения ($P = 60$ Н и $v = 0,3$ м/с) композиты СВМПЭ /23 мас.% волластонита, модифицированный раствором КН-500, и композит СВМПЭ/15 мас.% немодифицированного волластонита отличались максимальным снижением скорости изнашивания. В то же время, модификация волластонита силановыми аппретами «Х-550» и «Пента-1006» способствует повышению износостойкости ПКМ в жестких условиях трения ($P = 140$ Н и $v = 0,5$ м/с). Однако, в вышеуказанных работах использовали минерал волластонит природного происхождения, исходя из этого вопросы создания новых материалов с применением синтетического волластонита на основе СВМПЭ остается открытым и актуальным.

1.5. Выводы по первой главе

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что СВМПЭ обладает превосходным комплексом эксплуатационных свойств, что обуславливает его применение в качестве перспективной матрицы для изготовления износостойких и высокопрочных полимерных композиционных материалов. Рассмотрены пути синтеза и переработки СВМПЭ с возможностью реорганизации структуры и морфологии полимера, что является главным фактором, влияющим на свойства конечного изделия из СВМПЭ. Представлена концепция усиления физико-механических и триботехнических свойств СВМПЭ путем введения наполнителя в зависимости от его формы и природы. Среди волокнистых наполнителей существенный интерес вызывает волластонит, благодаря его уникальной игольчатой структуре. Армирующая способность при этом обусловлена высоким соотношением длины к диаметру, что обеспечивает лучшую передачу напряжения при воздействии внешней нагрузки и приводит к повышению механических характеристик ПКМ. Широкий ассортимент природных и техногенных кальций- и кремнийсодержащих материалов позволяет синтезировать волластонит, разрабатывая при это новые экономически и экологически перспективные способы синтеза волластонита, а также оптимизируя

известные. В то же время открытой остается проблема межфазного взаимодействия между СВМПЭ и вводимым наполнителем. Несмотря на большое количество проводимых работ, к настоящему времени остается неисследованной проблема слабого взаимодействия между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем. Подходы к решению данной проблемы разнообразны, но наиболее перспективным является использование агентов, влияющих на межфазное взаимодействие между компонентами полимерных композитов. Таким образом, выбор МБТ, содержащего меркапто-группы в качестве альтернативных агентов для регулирования межфазного взаимодействия в системе “СВМПЭ – наполнитель” представляет большой практический и научный интерес. Также предполагается, что такой модификатор будет пластифицировать полимерную матрицу, облегчая процессы релаксации и скольжения при трении ПКМ.

Кроме того, взаимосвязь процесса синтеза волластонита с его конечными функциональными свойствами, в том числе, при его применении в ПКМ, является актуальной научно-технической проблемой. Таким образом, на основании анализа современного состояния по теме работы были сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В данной главе представлена гипотеза и структура исследования, обоснован выбор объектов исследования, исходя из их характеристик, описаны условия и методы синтеза волластонита, приведены методики и методы экспериментальных исследований, и технология переработки композитов.

2.1. Структура исследования

Структура исследования представлена на рисунке 14 и базируются на следующих гипотезах:

1. Благодаря высокому соотношению длины к диаметру частиц, синтетический игольчатый волластонит обеспечивает лучшую передачу напряжения от полимера к наполнителю при воздействии внешней нагрузки, что приводит к повышению механических свойств. При синтезе волластонита в зависимости от состава исходных многокомпонентных систем, соотношения используемых компонентов, способности взаимной диффузии гетерогенной системы, природы инициирующих добавок и от условий синтеза меняется интенсивность роста кристаллов гидросиликата кальция. В результате этого после обжига гидросиликата кальция происходит формирование волластонита определенной модификации и с различной морфологией частиц [139].

2. Использование комбинации двух разных модификаторов на примере МБТ и волластонита позволяет добиться необходимого уровня улучшения комплекса эксплуатационных свойств ПКМ за счет синергического эффекта двух наполнителей. В процессе изнашивания ПКМ, модифицированных органическими наполнителями, происходит миграция последних на поверхность трения, и экранирование стального контртела от абразивного изнашивания. Благодаря пластифицирующему действию мягких наполнителей, облегчаются процессы релаксации и скольжения при трении, обеспечивается улучшение взаимной диффузии макромолекул СВМПЭ и межфазного сцепления с частицами волластонита.

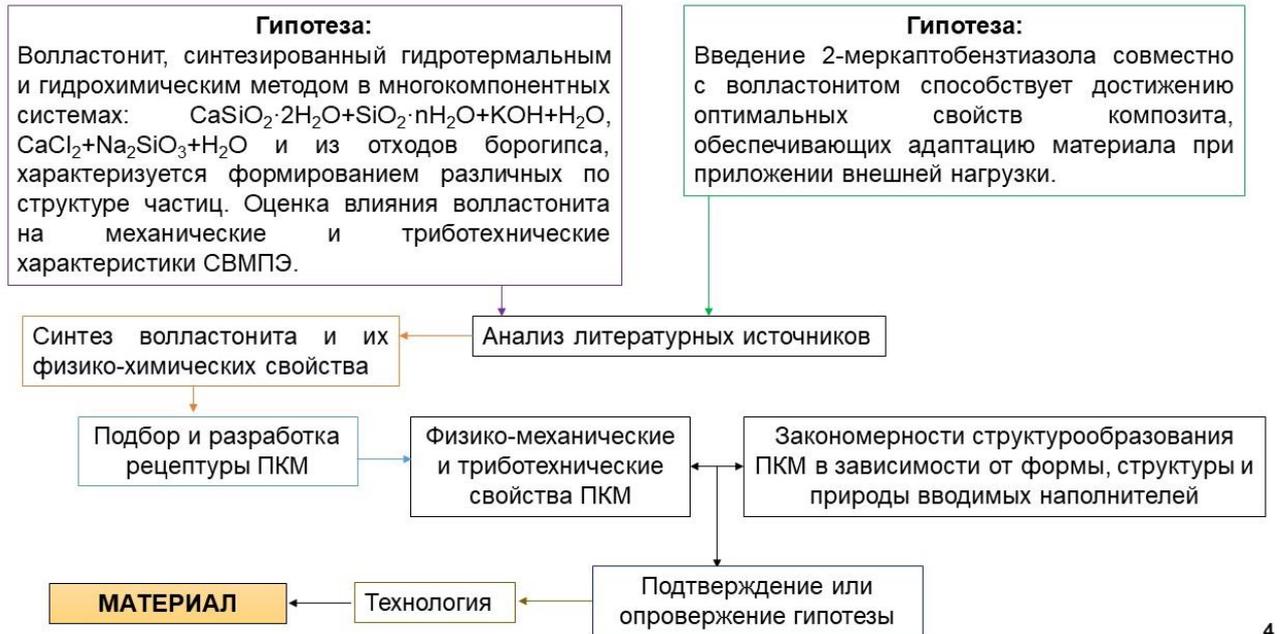


Рисунок 14 – Структура исследования

Для проверки выдвинутых гипотез необходимо было провести литературный анализ по тематике исследования и выбрать оптимальные методы синтеза волластонитов, также подобрать рецептуру двухкомпонентного наполнения ПКМ с применением органического наполнителя.

2.2. Объекты исследования

2.2.1. Полимерная матрица

В работе в качестве полимерной матрицы использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR-4022 (Celanese, Китай), с молекулярной массой 5,0 млн г/моль, плотностью 0,93 г/см³ и средним размером частиц 155 мкм. Выбор данной марки СВМПЭ обусловлен его характеристиками: отличная химическая инертность, механические свойства и низкие значения коэффициента трения СВМПЭ [1]. По данным сертификата компании Celanese СВМПЭ марки GUR-4022 отличается очень высокой абразивной износостойкостью и повышенной ударостойкостью. Основные характеристики СВМПЭ GUR-4022 приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики СВМПЭ марки GUR-4022

Характеристика	Значение	Единица измерения	Стандарт испытания
Напряжение при растяжении при 50 % относительном удлинении	21	МПа	ISO 527-2/1B
Ударная вязкость по Шарпи при 23°C	130	кДж/м ²	ISO 11542-2
Твердость по Шору	60	-	ISO 868
Индекс расплава (MFR)	<0,1	г/10 мин	ISO 1133
Температура MFR	190	°C	ISO 1133
Нагрузка	21,6	кг	ISO 1133
Характеристическая вязкость	2300	см ³ /г	ISO 1628-3

Группа полимеров марки GUR получила сертификацию ISO 9001 от DQS, Deutsche Gesellschaft zur Zertifizierung von Managementsysteme gmbH (Немецкая ассоциация по сертификации систем качества) в марте 1998 года. Порошки GUR-4022 перерабатываются в основном методом горячего прессования и плунжерной экструзией. Используется для изготовления ортопедических имплантов, самосмазывающихся добавок для присадок, суперпрочных волокон, листовых и плёночных изделий, разделителей аккумулятора и мембранных фильтров [140].

Известно [141], что выпускаемые марки СВМПЭ могут иметь разные размеры частиц в зависимости от длины полимерных цепей и способа их самосборки. Размеры частиц играют немаловажную роль при формировании конечных свойств материала, особенно в случае наполненных ПКМ. На рисунке 15 приведена микрофотография порошка СВМПЭ.

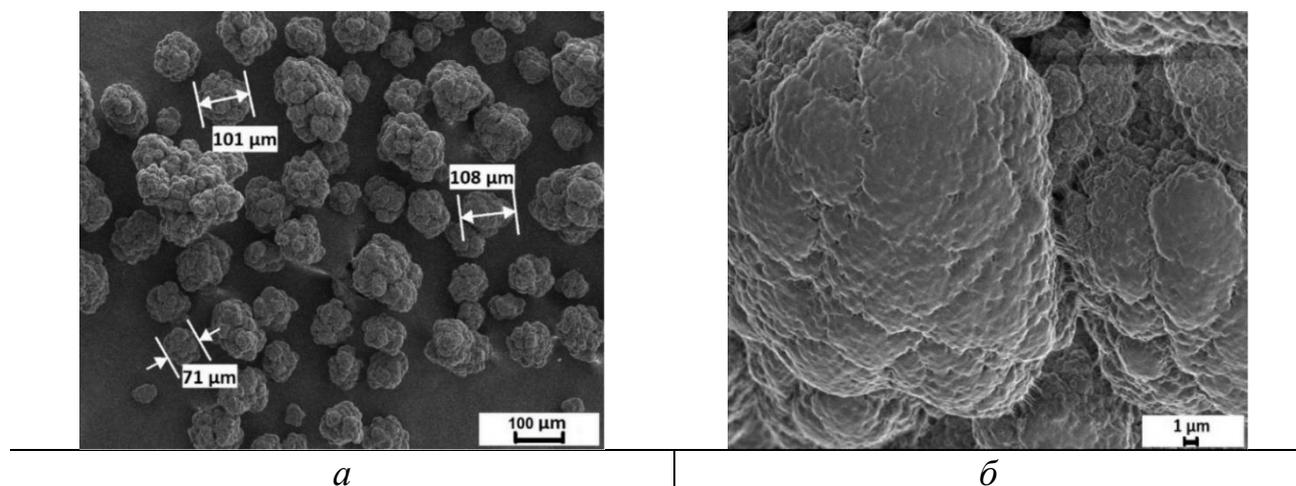


Рисунок 15 – Микрофотография порошка СВМПЭ при увеличении x100 (а) и x3000 (б)

Из рисунка 15 видно, что частицы СВМПЭ характеризуются сложной иерархической структурой, состоящей из субчастиц, которые связываются между собой через фибриллярные тяжи – «узелки». При этом частицы порошков СВМПЭ имеют неправильную сферическую форму с размерами от 40 до 150 мкм, что соответствует исходным данным. Длинные макромолекулы СВМПЭ свертываются, принимая энергетически выгодную форму сферы, с образованием более крупных агломератов.

2.2.2. Наполнители

Волластонит

Волластонит в настоящее время является одним из основных микроармирующих наполнителей, используемых в различных отраслях промышленности. Микрочастицы волластонита широко используются в качестве усиливающих элементов целого ряда конструкционных материалов: полимеров, резин, смол, керамики, металлокерамики, фрикционных и антифрикционных материалов [142]. Синтез и исследование волластонита проведены в лаборатории защитных покрытий и морской коррозии ФГБУН Института химии ДВО РАН (г. Владивосток).

Синтез волластонита

Для синтеза использованы следующие исходные реактивы и компоненты:

1. Гидроксид калия классификации «ч.д.а» ГОСТ 24363-80;
2. Дистиллированная вода ГОСТ 6709-72;
3. Сульфат кальция 2-водный «ч.д.а.» $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-5316-87);
4. Диоксид кремния «ч.» ГОСТ 9428-73;
5. Хлорид кальция 2-водный $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с содержанием хлорида кальция не менее 98,3 % ГОСТ 4161-77;
6. Силикат натрия Na_2SiO_3 квалификации «х.ч.» (ГОСТ Р 50418-92), содержание кремния составляет 22,4% (силикатный модуль $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1$);
7. Азотнокислое серебро AgNO_3 ГОСТ 1277-75;

8. Борогипс – отходы производства борной кислоты, образующиеся при сернокислой обработке датолитового концентрата с формированием дигидрата сульфата кальция до 70 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфного кремнезема до 30 мас.% $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Отходы взяты из шламохранилища горно-химического комбината «Бор» (Приморский край, г. Дальнегорск).

Синтез волластонита осуществляли гидротермальным и гидрохимическим методами:

1. Волластонит получали в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ в условиях автоклавной обработки соответствующей реакционной смеси при температуре 220 °С в течение 3 ч. Исходные компоненты (кальций сернокислый 2-водный $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», диоксид кремния квалификации «ч.», гидроксид калия квалификации «ч.д.а.») смешивали в стехиометрическом соотношении. После окончания заданного интервала времени полученный осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, и сушили при 85 °С в течение 5 ч. Степень прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе. Для получения волластонита CaSiO_3 осадки после синтеза обжигали в муфельной печи «SNOL 6,7/1300» («SNOL», Литва) в интервале температур 900–1000 °С в течение 1 ч [98].

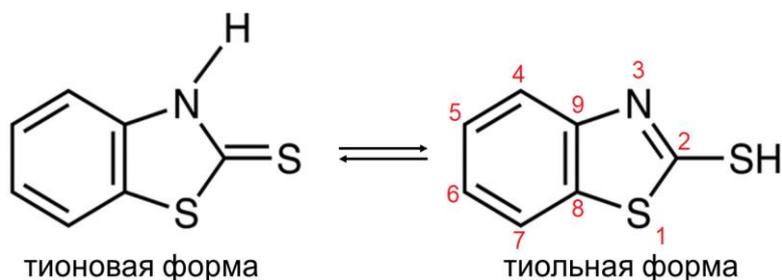
2. Для второго метода гидротермального синтеза волластонита использовали борогипс. Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия марки «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 220 °С в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и

сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. Далее полученный осадок обжигали при температуре 900 °С в течение 3 ч [131].

3. Для оценки возможности снижения температуры синтеза провели синтез волластонита гидрхимическим методом из водных растворов без автоклавной обработки. Для синтеза использовали многокомпонентную модельную систему $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, где в качестве исходных веществ выступают 20 % хлористый кальций и силикат натрия марки «х.ч.», содержание кремния в котором составляло 22,4 %. К предварительно разбавленному раствору силиката натрия при активном перемешивании приливали 20 % раствор CaCl_2 в 1,1–1,5-кратном избытке от стехиометрически необходимого. Полученный объемный осадок белого цвета тщательно отмывали от растворимых солей, отфильтровывали и сушили при 85 °С в течение нескольких часов. В процессе промывки полное удаление ионов хлора контролировали реакцией промывных вод с раствором AgNO_3 . Далее гидросиликаты кальция (C-S-H) обжигали при температуре 900 °С в течение 1 ч [143].

Каптакс (2-меркаптобензтиазол)

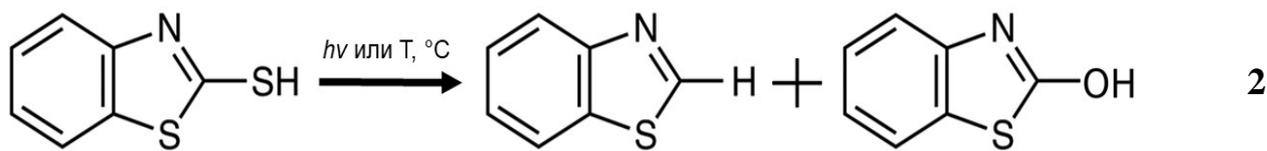
2-Меркаптобензтиазол (ГОСТ 739-74) – органическое соединение класса бензотиазолов с формулой $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$. Температура плавления МБТ равна $T_{\text{пл}} = 179$ °С. Существует в виде тионовых и тиоловых таутомеров (уравнение 1). В работе [144] методом кристаллографического анализа было установлено, что преобладает тионовая форма МБТ. Авторами в работе [145] методом Хартри-Хока было показано, что тионовая форма стабильнее тиоловой на 39 кДж/моль и на 44 кДж/моль методом функционала плотности. Кроме того, было доказано [144], что МБТ образует несимметричные димеры через водородные связи $\text{N} \cdots \text{S}$. При этом димерная форма МБТ, связанная через водородные связи, более стабильна по сравнению с его таутомерными мономерами



1

Меркапто группа–SH характеризуется протонодонорной активностью и относится к слабым кислотам Льюиса и мягким основаниям по Пирсону. Гетероцикл обеспечивает стабильность переходных соединений за счет образования сопряженной электронной системы и положительного мезомерного эффекта [146].

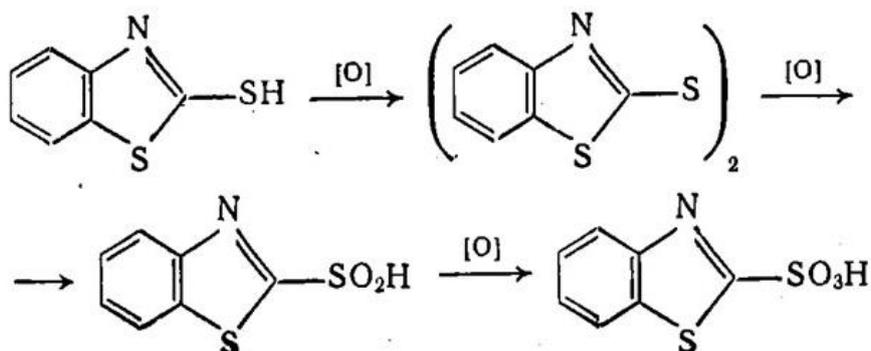
МБТ может частично разлагаться в результате фотолиза и термолиза при температуре свыше 270 °С с образованием таких продуктов, как бензотиазол и 2-гидроксibenзотиазол по уравнению 2 [147, 148]:



2

Предполагается [149], что промежуточным продуктом этой реакции является бензотиазолсульфинат. Далее в кислой среде сульфеновая кислота подвергается десульфенированию с образованием бензотиазола и диоксида серы аналогично декарбосилированию.

Окисление МБТ гипохлоритом натрия, перманганатом натрия и пероксидом водорода приводит к образованию дисульфида – бис(2-бензотиазолил)дисульфида (альтакса), бензотиазолсульфиновой кислоты и 2-бензотиазолсульфо кислоты (уравнения 3) [150]:



3

Исходя из химической особенности, МБТ применяется в смазочных маслах в качестве противоизносной добавки и используется в промышленности как ингибитор коррозии меди и как собиратель в флотации [151, 152]. Кроме того, меркаптобензтиазол широко применяется в резиновой промышленности в качестве ускорителя вулканизации и вулканизирующего агента.

2.3. Технология получения композиционных материалов на основе СВМПЭ

1. Подготовка композиционной смеси

Исходный порошок СВМПЭ для удаления адсорбированной влаги предварительно сушили в печи ПЭ-0041 (Экоприбор, Россия) при температуре 85 °С в течение 1,5 ч. Волластонит перед использованием сушили при температуре 85 °С в течение 4 ч. Наполнители для СВМПЭ использовали как отдельные компоненты, так и их смеси (таблица 2). Волластонит в полимер вводили в следующих концентрациях, w , мас.% – 0,5, 0,75, 1, 2, 5, 10 и 20. Концентрация МБТ в объеме ПКМ составляла w , мас.% – 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 и 20.

Таблица 2 – Состав ПКМ и содержание наполнителей, мас.%

Композит	СВМПЭ	МБТ	Волластонит
1	99	0,5	0,5
2	98,5	0,5	1
3	97,5	0,5	2
4	94,5	0,5	5
5	98,5	1	0,5
6	98	1	1
8	97	1	2
9	94	1	5

Смешивание СВМПЭ и порошка наполнителей проводили при комнатной температуре в лопастном смесителе со скоростью вращения ротора 1200 об/мин.

2. Переработка ПКМ

Переработку СВМПЭ и композитов на его основе проводили по технологии горячего прессования в гидравлическом вулканизационном прессе ПКМВ-100 («Импульс», Россия) при температуре 175 °С, давлении 10 МПа, выдержкой в

течение 20 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. Технологическая схема переработки композитов приведена на рисунке 16. Отличительной особенностью является использование волластонита, синтезированного из различных исходных компонентов и условий синтеза.

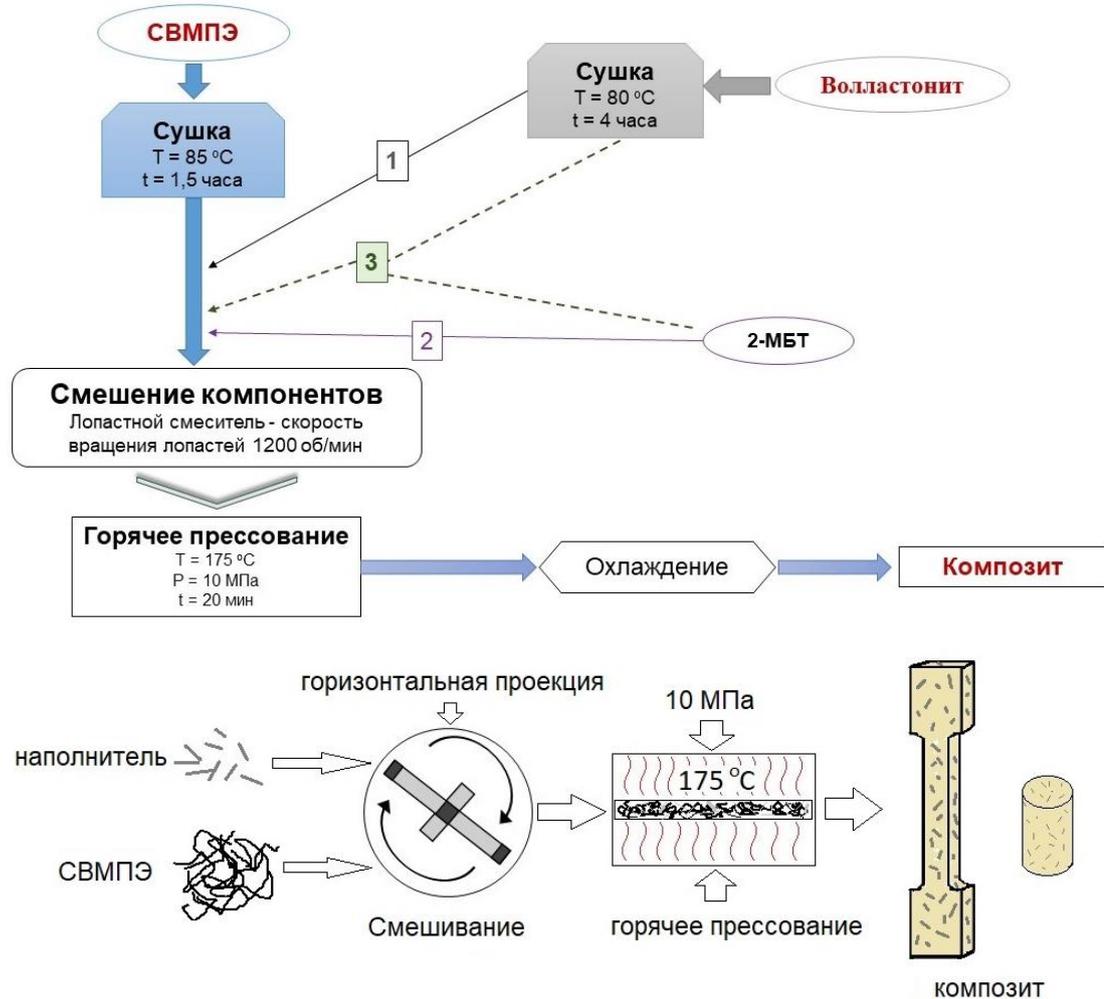


Рисунок 16 – Технологическая схема переработки композитов на основе СВМПЭ методом горячего прессования

2.4. Методы исследований

2.4.1. Физико-механические методы исследований

Физико-механические характеристики ПКМ определяли на универсальной разрывной машине “AGS-J” (Shimadzu, Япония) (рисунок 17). Определяли следующие физико-механические характеристики ПКМ: относительное удлинение при разрыве (ϵ_{pp}), модуль упругости (E_p), предел прочности при растяжении (σ_{pm}) и прочность при сжатии ($\sigma_{сд}$).



Сжимающие захваты

Захваты тисочного типа

Рисунок 17 – Проведение физико-механических испытаний

Исследования предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве проводили согласно ГОСТ 11262 при 25 °С. Образцы для испытаний на растяжение представляют собой лопатки тип 1ВА. Скорость движения подвижных захватов составляла 50 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550 при 25 °С. Напряжение на сжатие определяли по ГОСТ 4651 при 25 °С. Количество образцов на каждое испытание составляло – 6.

2.4.2. Триботехнические методы исследований

Триботехнические характеристики СВМПЭ и ПКМ определяли на испытательной машине UMT-3 (CETR, США) при удельной нагрузке 1,9 МПа и линейной скорости скольжения 0,5 м/с по схеме трения «палец–диск» в течение 3 ч. Для исследований использовали образцы с диаметром 10 мм и с высотой 20 мм. В качестве контртела использовали стальной диск из стали #45, которая характеризуется твердостью 45–50 HRC и шероховатостью $R_a=0,06-0,08$ мкм. Каждый результат трибологических испытаний представлен как среднее арифметическое значение 3-х измерений. Схема трения “палец-диск” представлена на рисунке 18.



Рисунок 18 – Схема трения «палец-диск»

Коэффициент трения определяли согласно ГОСТ 11629. Скорость изнашивания композитов ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$) рассчитывали по следующей формуле:

$$I_h = \frac{\Delta V}{F_N \cdot d} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot d},$$

где ΔV , мм^3 – объём изношенного материала, Δm , г – масса изношенного материала; F_N , Н – нормальная сила; d , м – путь трения; ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ – плотность образца.

Для расчета скорости изнашивания измеряли массу образца СВМПЭ и ПКМ до и после трения на аналитических весах «Discovery DV215CD» (OHAUS, Швейцария) с точностью до 0,00001 г. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139 при комнатной температуре.

Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку результатов исследований проводили по стандартной методике математической статистики в программе MS Excel. В работе использовался критерий Стьюдента при уровне надежности 0,95, при этом рассчитывали среднеквадратичное отклонение результатов измерений и доверительный интервал в каждой серии измерений.

2.4.3. Структурные методы исследований

Структура – совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств, при различных внутренних и внешних изменениях. Структурные исследования проводят для того, чтобы выявить изменения надмолекулярной структуры композитов в зависимости от условий переработки и от способа модификации, также для изучения и установления закономерностей влияния сформированных структурных параметров ПКМ после переработки на конечные свойства материала [153].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Надмолекулярную структуру в объеме и поверхности трения СВМПЭ и ПКМ, морфологию волластонита исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-7800F (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0–1,5 кВ. Образцы для исследования получали методом хрупкого разрушения при температуре жидкого азота, при таком способе считается, что разрушение идет по границам надмолекулярных образований и получаются хрупкие сколы. Элементный анализ образцов получали с помощью энергодисперсионного анализатора X-MAX 20 (Oxford Instruments, Англия).

СЭМ – это уникальный метод исследования морфологии поверхностей материалов, который параллельно позволяет проводить элементный анализ исследуемой поверхности. Принцип метода состоит из следующих этапов: направленный пучок электронов в вакууме взаимодействует с поверхностью образца, при этом возникают сигналы, регистрируемые детектором (рисунок 19). При взаимодействии первичного пучка электронов с исследуемой поверхностью возникают виды сигналов, такие как вторичные электроны, оже-электроны, отраженные электроны, рентгеновское излучение и фотоны с различной энергией. Исследование проводят в вакууме для того, чтобы однонаправленный пучок электронов, не рассеиваясь и не контактируя со стенкой прибора взаимодействовал с исследуемым материалом.

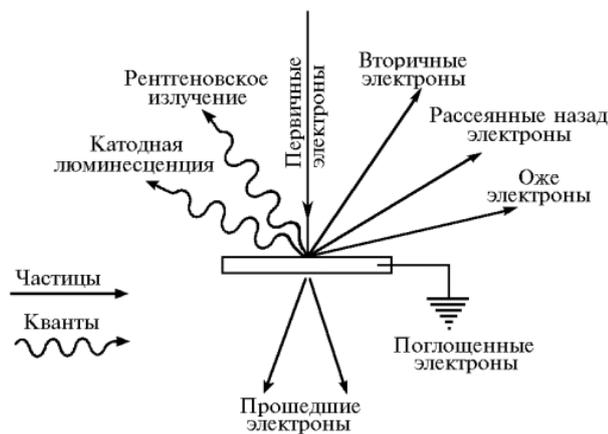


Рисунок 19 – Примеры сигналов

В данной работе изображение получали по вторичным электронам, которые возникают рядом с областью падения первичного электронного пучка. Получаемые с помощью вторичных электронов изображения образца, отличаются относительно высоким разрешением [154].

Инфракрасная спектроскопия

Исследование синтезированных порошков волластонита, поверхности образцов до и после трения проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США). ИК-спектры получали на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для подготовки пробы делали тонкий срез с образца поверхности трения, затем помещали его на рабочую поверхность прибора и фиксировали зажимом.

Инфракрасная (ИК-) спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания, поглощения и отражения в диапазоне длин волн от $0,5\text{ мкм}$ до $1\text{--}2\text{ мм}$. С помощью метода ИК-спектроскопии можно изучить строение и состав вещества, а также поведение составляющих фрагментов (структурных единиц) в исследуемом материале. Известно [155, 156], что любая химическая связь в молекулах веществ испытывает колебательные и вращательные движения. В результате этих движений вырабатывается квантованная энергия, т.е. поглощаемая энергия имеет скачкообразный вид. Таким образом, ИК-спектр вещества состоит из пиков или полос поглощения, отвечающих разным колебательным и деформационным движениям связей вещества. ИК-спектр

выражается в единицах волновых чисел $1/\lambda$ (см^{-1}), обратных длинам волн. Области поглощения для некоторых групп органических соединений представлены на рисунке 20.

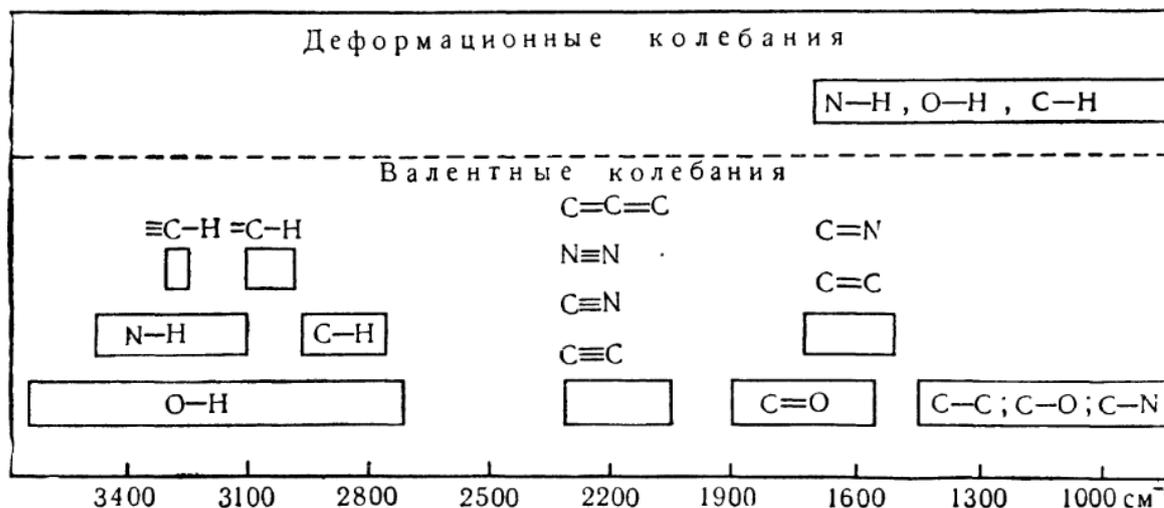


Рисунок 20 – Области поглощения некоторых структурных элементов [156]

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенограммы волластонита снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. РФА проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных Powder Diffraction File TM (Soorya N Kabekkodu, 2007). Номера карт: 00-027-0088 – волластонит CaSiO_3 моноклинной модификации; 01-084-0654 – волластонит CaSiO_3 триклинной модификации; 00-033-0306 – гидросиликат кальция $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}/1,5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$; 01-089-6459 – тоберморит 9 \AA $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограммы ПКМ снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре марки ARL X'Tra (Thermo Fisher Scientific, Zug, Швейцария). В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ($\lambda(\text{CuK}\alpha)=0,154 \text{ нм}$). Углы сканирования от 3° до 60° с шагом сканирования $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 3 с в режиме отражения. Известно [157], что рентгеновские лучи имеют длину волны от 10 \AA до $0,01 \text{ \AA}$, которые рассеиваются электронными облаками атомов, размеры которых имеют тот же порядок величины. Исследуя рентгеновские излучения,

рассеянные атомами кристалла, получают информацию о пространственном распределении электронной плотности в кристалле (материала).

Атомно-силовая микроскопия

Исследование топографии поверхности трения композита осуществлялся на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegraPrima (NT-MTD, Россия). Исследование проводили в режиме полуконтактного сканирования с использованием контилевера NSG 10 с резонансной частотой 140–390 кГц и с силовой константой 3,1–37,6 Н/м. Масштаб сканирования составил 50–50 мкм. Получаемые АСМ изображения обрабатывали с помощью программ Nova и Image Analysis (NT-MTD, Зеленоград, Россия).

Лазерный дифракционный микроанализатор

Распределение частиц волластонита по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия). Данный прибор позволяет устанавливать распределение частиц по размерам и определять их формы в ходе одного измерения. Как видно из рисунка 21, анализатор имеет диапазон измерений 0,01–2000 мкм.

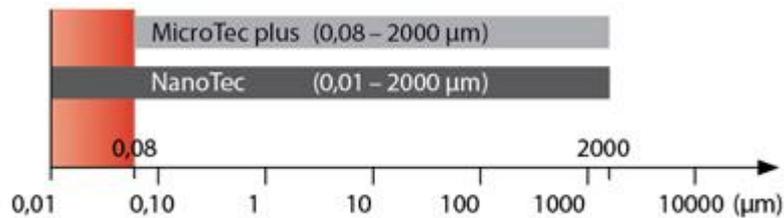


Рисунок 21 – Диапазон измерения

Частицы наполнителя характеризуются определенным распределением по размерам – широким, узким, бимодальным и т.д. Распределение частиц синтезированного волластонита по размерам в большей степени зависит от условий синтеза, соотношения исходных реагентов, выбора реакционной среды, наличия микропримесей и т.д. Широкое распределение или бимодальное распределение частиц минерального наполнителя в ПКМ обеспечивает более плотное заполнение частицами объема полимера.

Лазерный анализатор частиц Analysette-22 состоит из источников света и детектора прямого рассеяния света (рисунок 22).

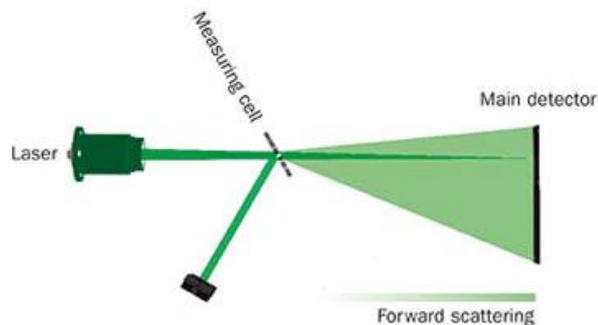


Рисунок 22 – Схема конструкции Analysette-22

Принцип работы прибора заключается в измерении рассеянного света детектором с последующим вычислением согласно теории Фраунгофера. Через измерительную ячейку прокачивается взвесь исследуемого образца в среде жидкости или воздуха. Выходящий свет из переднего лазера падает в измерительную ячейку и рассеивается пропорционально размеру частиц, после чего фиксируется детектором с помощью линз [158].

Анализ физико-химических характеристик волластонита

Удельную поверхность синтезированных частиц волластонита исследовали на приборе «Сорбтометр-М» (Россия) с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Преимущества такого метода заключаются в простоте и легкости автоматизации и в высокой производительности, при этом не требуется вакуумная аппаратура [159]. Пористость частиц волластонита исследовали методом низкотемпературной адсорбции на приборе Autosorb IQ, Quantachrome Instruments NOVA (USA). Для расчета текстурных характеристик (размеры пор) волластонита использовали метод Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖХ) и метод теории функционала плотности (DFT).

2.4.4. Термодинамические методы анализа

Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) относится к группе физических и физико-химических методов термического анализа, который позволяет фиксировать энергетические изменения в образце. С помощью этого

метода определяют термодинамические и кинетические параметры веществ, такие как температура плавления или кристаллизации, энтальпия и энтропия фазовых переходов, степень кристалличности, кинетика релаксационных переходов [160, 161].

Одним из практически важных применений ДСК является оценка степени кристалличности полимеров по величине $\Delta H_{\text{пл}}$ образцов:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}} \cdot 100\%$$

Разные методы оценки степени кристалличности могут давать, в зависимости от структуры полимерного образца, как близко совпадающие, так и существенно, различные результаты. Для наиболее высококристаллических образцов с относительно «толстыми» ламелями степень кристалличности, определенная методом ДСК выше, чем рентгеновская степень кристалличности. Это расхождение объясняется тем, что принимаемая в расчет двухфазная модель частично кристаллического полимера не учитывает возможности разного, в том числе «промежуточного» по характеру строения неупорядоченных структур. Рентгеновский метод оценки степени кристалличности «принимает во внимание» только области когерентного рассеяния полимера, действительно имеющие трехмерный порядок. В то же время в оценках степени кристалличности другими методами в той или иной мере отражается также структурное состояние неупорядоченных областей [160].

Термодинамические характеристики СВМПЭ и ПКМ исследовали на «DSC 204 F1 Phoenix» (NETZSCH, Германия), погрешность измерения не более $\pm 0,1$ %, скорость нагревания – 20 °С/мин, навеска образца – 18 ± 1 мг. Измерения проводили в среде гелия в температурном интервале 40–180 °С. Образцы помещали в алюминиевые тигли с крышкой емкостью 40 мкл. Калибровку по температуре проводили, используя стандартные образцы In, Sn, Bi, Pb, KNO₃. Степень кристалличности СВМПЭ и ПКМ рассчитывали по формуле:

$$\alpha, \% = \frac{\Delta H_{\text{endotherm}}}{\Delta H_f (1 - W_f)} \cdot 100\%$$

где $\Delta H_{\text{endotherm}}$ – энтальпия плавления, рассчитанная по площади эндотермического пика плавления, ΔH_f – энтальпия плавления для 100% кристаллического СВМПЭ, которая равна 291 Дж/г, W_f – массовое содержание наполнителя в ПКМ [162, 163].

Термомеханический анализ

Термомеханические характеристики СВМПЭ и ПКМ исследовали на испытательной машине ТМА-60 (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 32618.2-2014 при одноосном сжатии индентором образца. Исследования проводили в условиях пенетрации пуансона в образец с размерами 10x10x2 мм. Диаметр пуансона составлял 2,5 мм, нагрузка на пуансон – 0,50 Н, испытания проводили в интервале температур от -80 до +100 °С, в среде гелия при скорости нагревания 3 °С/мин, в качестве хладагента использовали жидкий азот. Изменение размера испытуемого образца с помощью оборудования ТМА определяют, как функцию температуры, получая кривую. Информация об изменении геометрических размеров образцов в зависимости от времени или нагрузки полезна для понимания их механических свойств.

Термогравиметрический анализ

Термическое поведение синтезированного волластонита изучали на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 °С Jupiter® (Selb, Германия) в интервале температур 20–1000 °С. Отжиг образцов проводили в открытых платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагрева 5°С/мин.

2.5. Выводы по второй главе

Таким образом, для реализации поставленной цели и задач осуществляли подбор объектов исследования и оптимальной рецептуры композитов, технологии их переработки. Синтез волластонита осуществляли в многокомпонентных модельных системах и из техногенных отходов борогипса в зависимости от условий синтеза (синтез при обычных условиях ($t=20$ °С), автоклавный синтез ($t=220$ °С)).

Для исследования физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от состава и содержания наполнителей использовали стандартные методы. Оценку влияния состава композиционной смеси на структурную организацию материала, влияющего на механические и триботехнические свойства конечного изделия, осуществляли с использованием методов растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурной дифрактометрии. Кроме того, проводили исследования распределения частиц по размерам, фазовому составу, термического поведения и морфологии синтезированного волластонита.

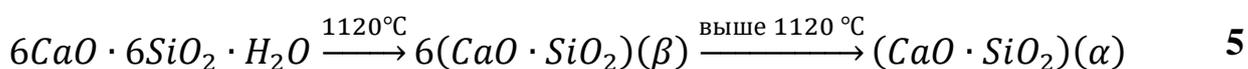
Термодинамические параметры композитов исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии с целью определения механизма воздействия используемых наполнителей на СВМПЭ, а также механическое поведение при постоянном нагружении в интервале температур оценивали методом термомеханического анализа.

Глава 3. Особенности формирования волластонита в различных многокомпонентных системах в зависимости от условий синтеза

Подбор технологии синтеза позволяет широко варьировать функциональные свойства волластонита, что значительно расширяет области применения силикатных наполнителей. Несмотря на многообразие исходного сырья и известных способов синтеза волластонита, российскими и зарубежными учеными продолжают активные исследования по поиску и модернизации методов получения волластонита, с целью энергосбережения и минимизации экономических затрат на производственной линии. При этом его конечные функциональные свойства должны быть сохранены или улучшены. В данной главе представлены результаты исследований продуктов 3 методов синтеза волластонита: гидротермальный метод в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ и из отходов борогипса (при температуре 220 °С); гидрохимический метод в модельной системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (при температуре 20 °С).

3.1. Морфология, фазовый и элементный состав волластонита, синтезированного гидротермальным методом

Гидротермальный синтез основывается на формировании гидросиликата системы $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре свыше 150 °С на основании следующих реакций:



Гидротермальный синтез волластонита осуществляется при высоких температурах (220 °С) и под действием давления водяного пара в автоклаве, с последующей дегидратацией и обжигом полученного гидросиликата кальция [139].

3.1.1. Модельный волластонит, синтезированный в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

Осадок автоклавного синтеза, образующийся после сушки при 85 °С в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, отличается формированием аморфной фазы: волластонита моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки $a=15,42600$; $b=7,32000$; $c=7,06600$; $\alpha=90,000$; $\beta=95,400$; $\gamma=90,000$; гидросиликата кальция $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и тоберморита 9 Å $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: $a=6,73500$; $b=7,38500$; $c=22,48700$; $\alpha=90,000$; $\beta=90,000$; $\gamma=123,250$. Удельная поверхность осадка составляет 146,4 м²/г.

Термогравиметрический анализ (рисунок 23) показал, что синтезированный продукт содержит 17,6 % воды, который выделяется в интервале температур от 20 до 700 °С.

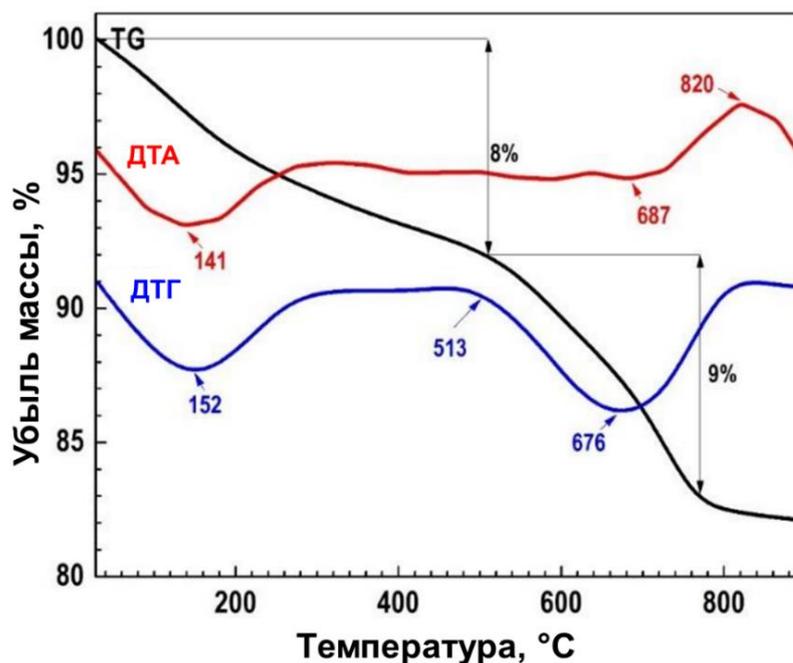


Рисунок 23 – ТГ/ДТА/ДТГ продукта реакции автоклавного синтеза при 220 °С в модельной системе

Установлено, что на термограмме с достижением температуры при 820 °С наблюдается экзоэффект, который относится к переходу аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита,

что подтверждается данными РФА нелетучего остатка при обжиге до указанных температур (рисунок 23).

После обжига при температуре 900 °С в течение 1 ч фазовый состав образца характеризуется присутствием фазы волластонита CaSiO_3 триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки: $a=7,92580$; $b=7,32020$; $c=7,06530$; $\alpha=90,055$; $\beta=95,217$; $\gamma=103,426$ (рисунок 24). При этом удельная поверхность частиц синтезированного волластонита составляет 26,4 м²/г.

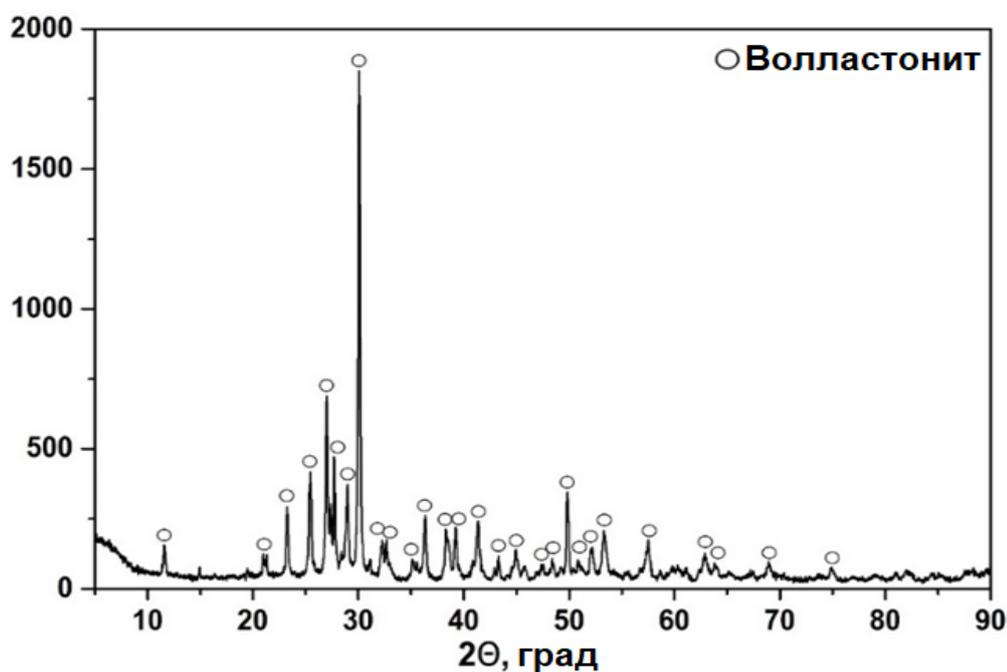
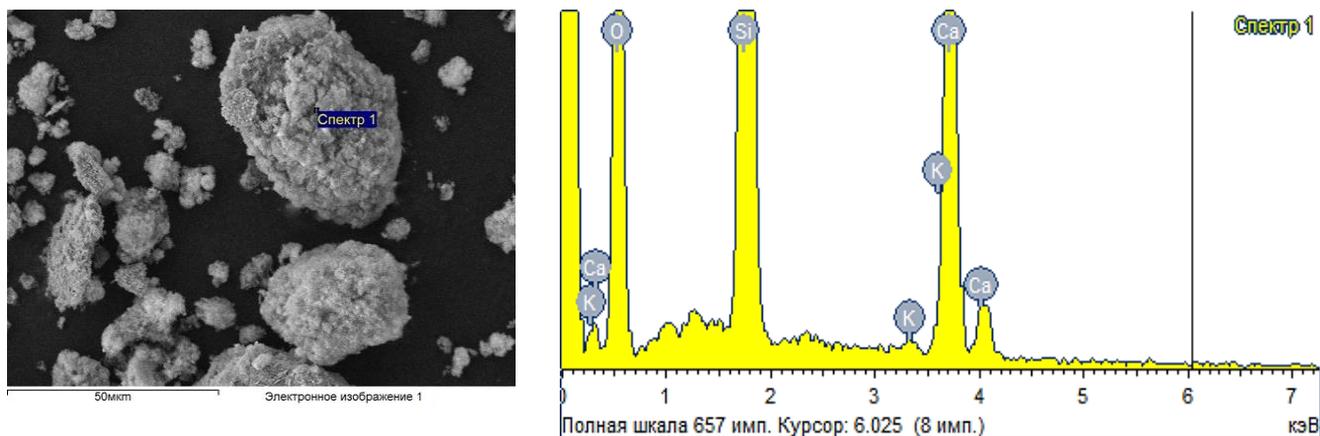


Рисунок 24 – Фазовый состав продукта автоклавного синтеза при 220 °С в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ после обжига при 900 °С

Рентгеноспектральный анализ модельного волластонита выявил наличие основных элементов: кальция, кремния и кислорода. Также обнаружено содержание примеси калия, что объясняется условиями синтеза, проводимого в щелочной среде в присутствии гидроксида калия (рисунок 25).



Атомное содержание элементов, %: O – 58,71; Si – 21,36; K – 0,47; Ca – 19,46
 Рисунок 25 – Результаты элементного анализа модельного волластонита

Анализ гранулометрического состава, подтверждаемый СЭМ изображениями (рисунок 26 и 27), свидетельствует, что полученный образец CaSiO_3 состоит из агломератов с размерами 9-11 до 30-40 мкм. Агломераты из частиц состоят из наноразмерных волокон, диаметр которых достигает от 47,7 нм до 62,5 нм.

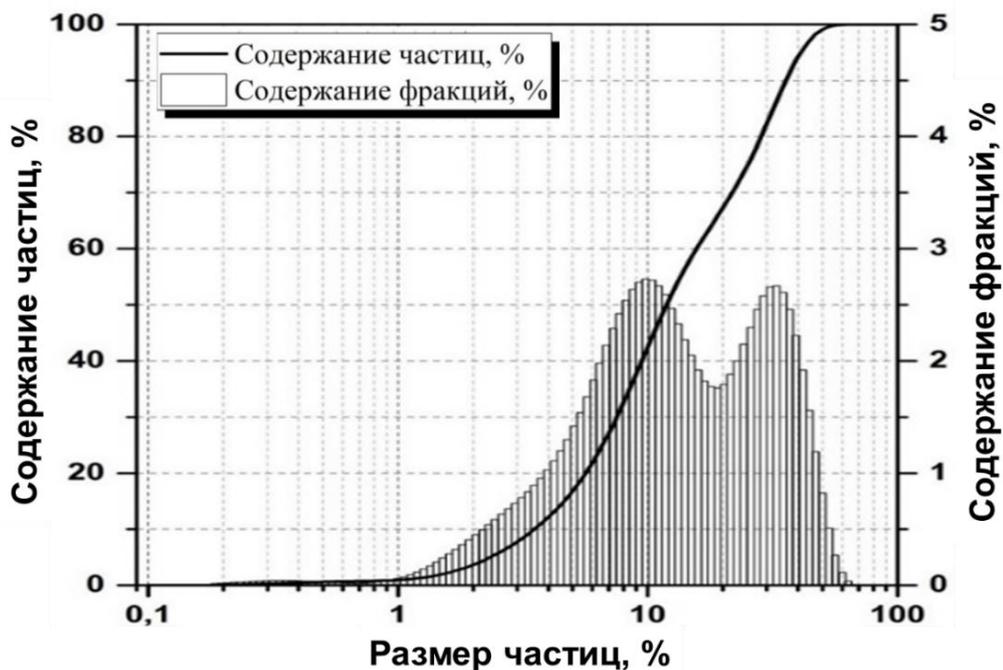


Рисунок 26 – Распределение размера частиц модельного волластонита, полученных после обжига при 900 °С продукта автоклавного синтеза

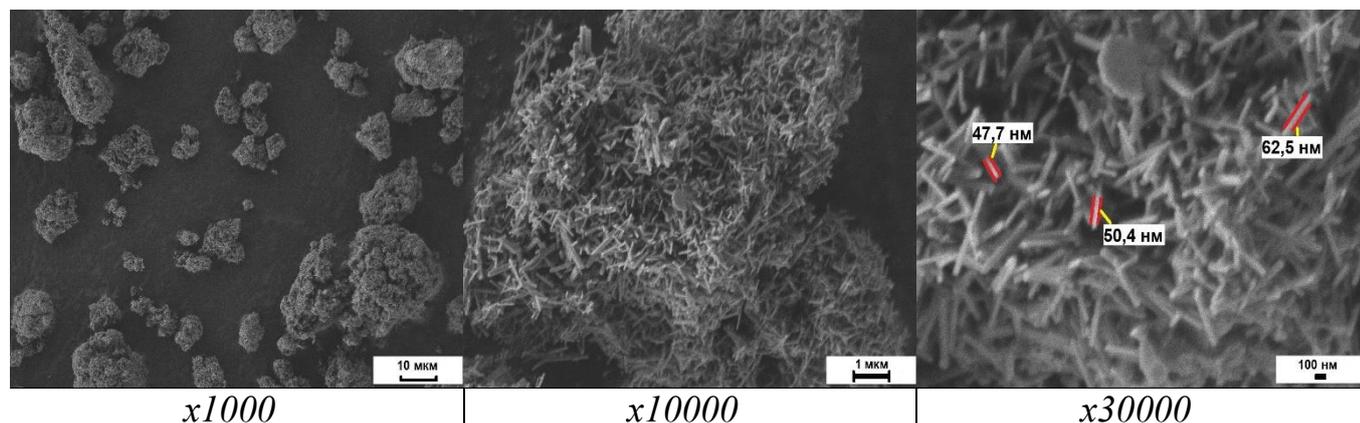


Рисунок 27 – СЭМ-изображения частиц волластонита, полученных после обжига при 900 °С продукта автоклавного синтеза в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

Следует отметить отсутствие на гистограмме (рисунок 26) отображения распределения в объеме образца высокого содержания свободных наночастиц, что свидетельствует об агломерации.

Таким образом, продукт, синтезированный в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, характеризуется формированием волластонита триклинной модификации и нановолокнистой формой частиц с диаметром ~ 50 нм. Далее в работе рассмотренный модельный волластонит будет обозначаться МВ.

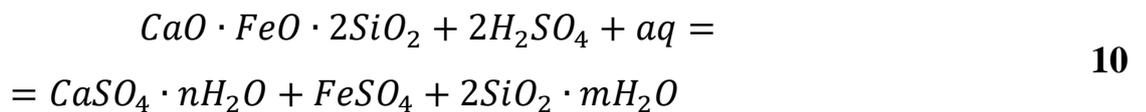
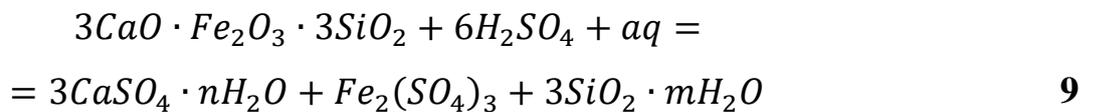
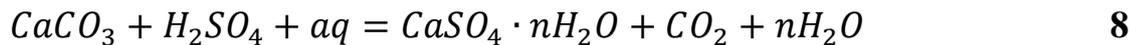
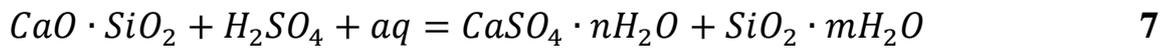
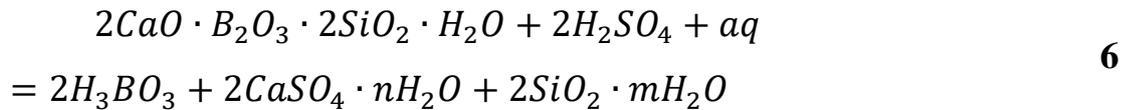
3.1.2. Волластонит, синтезированный из отходов борного производства

Борогипс представляет собой отходы, образующиеся при сернокислотной обработке датолитового концентрата, состав которого приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав датолитового концентрата

	<i>Минерал</i>	Химическая формула
Основной компонент	<i>даталит</i>	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Примеси	<i>волластонит</i>	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
	<i>кальцит</i>	CaCO_3
	<i>гранат</i>	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
	<i>геденбергит</i>	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
	<i>гизенгерит</i>	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
	<i>кварц</i>	SiO_2

Химические процессы, протекающие при разложении датолитового концентрата при действии серной кислоты, включают следующие реакции [164]:

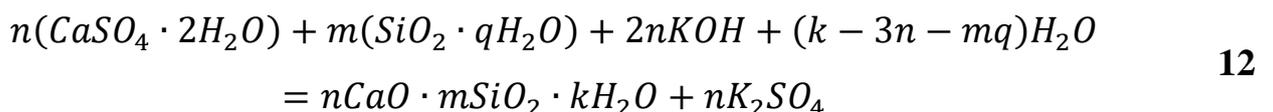


При разложении геденбергита образуется двухвалентный сульфат железа, который далее окисляется кислородом воздуха:



Таким образом, разложение датолитового концентрата серной кислотой сопровождается образованием борной кислоты, гидрированного диоксида кремния, сульфата кальция и сульфата железа (III).

Система $CaSO_4 \cdot 2H_2O + SiO_2 \cdot nH_2O$ является основным компонентом при синтезе волластонита из борогипса. В присутствии гидроксида калия в качестве щелочного агента (при $pH=13$) синтез описывается суммарным уравнением:



где n, m, q, k – стехиометрические коэффициенты, $(2+n+1=q+k)$.

Следовательно, в ходе реакции между компонентами при температуре 85 °С в автоклаве образуется гидросиликат кальция, из которого путем обжига при температуре 900 °С в течение 3 ч получается волластонит.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие в составе борогипса кристаллическую фазу дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, ангидрита CaSO_4 и кальцита CaCO_3 . Методом химического анализа выявлено наличие аморфного диоксида кремния в количестве 28,0 мас.%. Установлено, что удельная поверхность частиц синтезированного продукта составляет 91,9 м²/г.

Термогравиметрический анализ (рисунок 28) указывает на то, что продукт после автоклавного синтеза содержит до 12 % воды, которая выделяется до достижения температуры 700 °С. Наблюдаемый экзоэффект на кривой ДТА при температуре 780 °С свидетельствует о формировании кристаллической фазы волластонита, а эндоэффект на ДТГ при температуре 91 °С, обусловлен удалением адсорбированной воды.

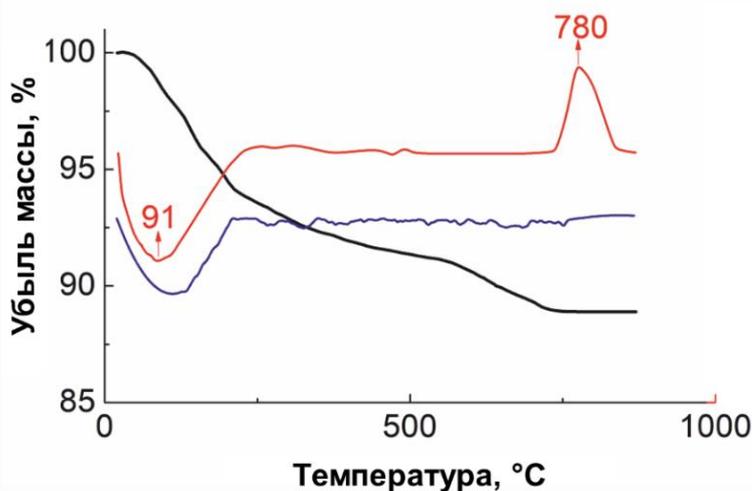


Рисунок 28 – ТГ/ДТА/ДТГ продукта реакции автоклавного синтеза при 220 °С из борогипса

Методом РФА выявлено (рисунок 29), что волластонит, синтезированный из борогипса, отличается от модельной системы формированием фаз волластонита CaSiO_3 моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: $a=15,36000$; $b=7,28500$; $c=7,08400$; $\alpha=90,000$; $\beta=95,400$; $\gamma=90,000$. Также обнаружен непрореагировавший сульфат кальция CaSO_4 (PDF-2,

01-072-2297) с параметрами кристаллической ячейки: $a=6,23000$; $b=6,98000$; $c=6,97000$; $\alpha=90,000$; $\beta=90,000$; $\gamma=90,000$. Удельная поверхность синтезированных частиц волластонита из борогипса после обжига равна $0,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Элементный анализ волластонита из борогипса соответствует основным компонентам: кислород, кальций и кремний (рисунок 30).

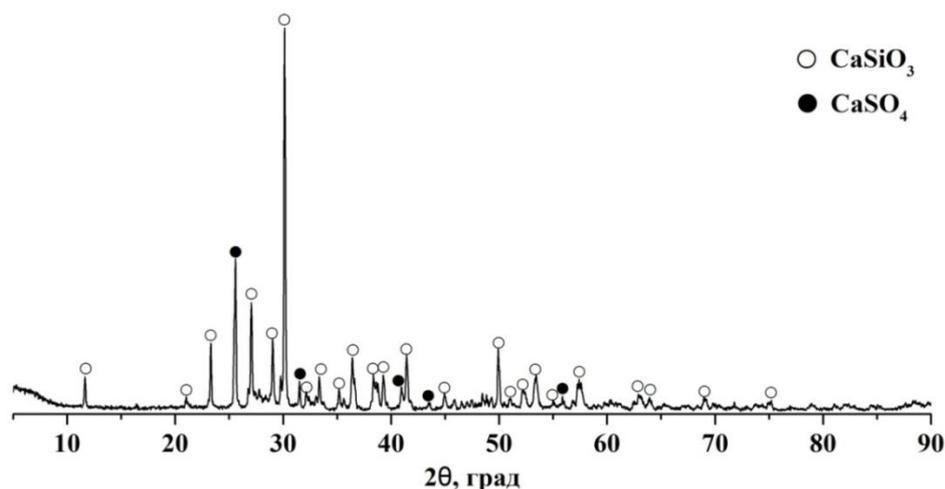
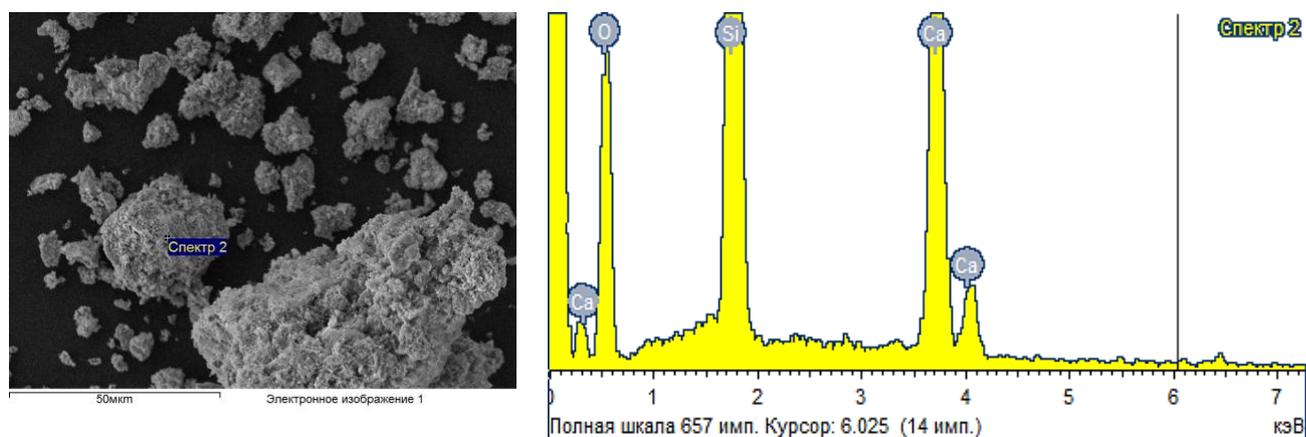


Рисунок 29 – Фазовый состав продукта автоклавного синтеза отходов производства борной кислоты после обжига при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч



Атомное содержание элементов, %: O – 46,61; Si – 25,48; Ca – 27,91

Рисунок 30 – Результаты элементного анализа волластонита, синтезированного из отходов борогипса

Анализ морфологии синтезированных частиц показал, что волластонит из борогипса характеризуется более крупными агломератами по сравнению с модельным волластонитом. При этом агломераты волластонита из борогипса содержат игольчатые частицы и овальные блоки с выраженными гранями, включающих тонкодисперсные частицы наноразмерного размера (рисунок 32). Диаметр иголок равен $270\sim 280 \text{ нм}$, а размер больших частиц достигает 940 нм .

Гранулометрический анализ выявил, что размеры агломератов волластонита варьируются от 0,2 до 70 мкм (рисунок 31).

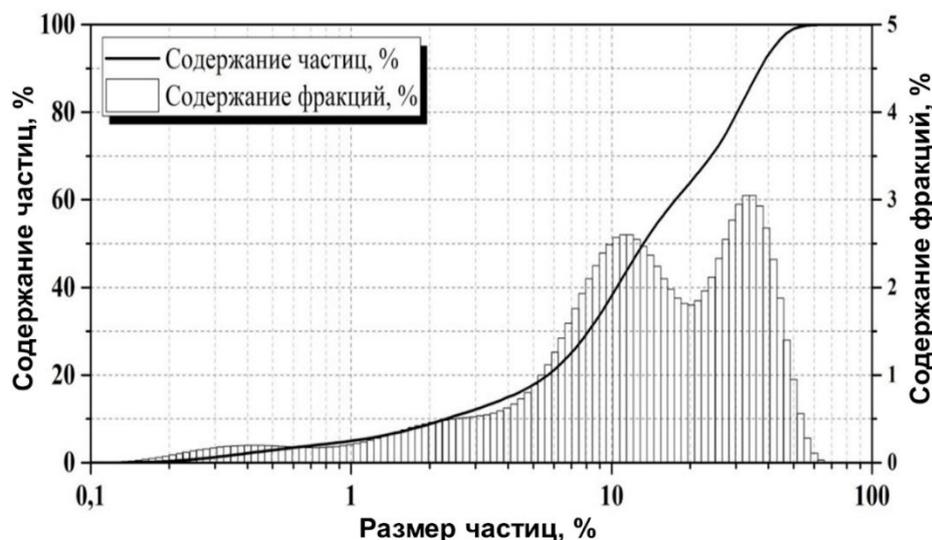


Рисунок 31 – Гранулометрический состав порошковой фракции исходного образца волластонита, полученного из отходов борного производства

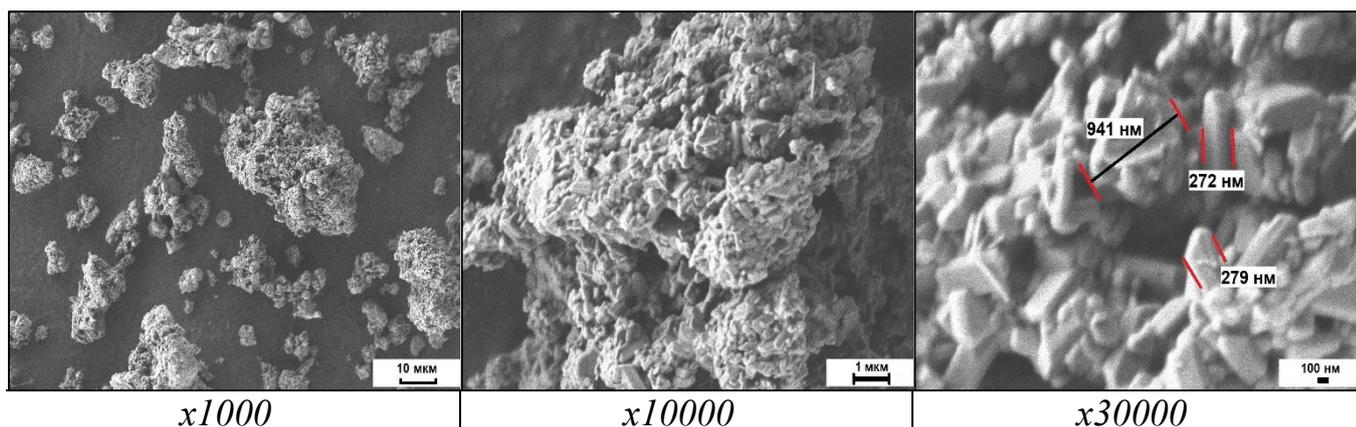


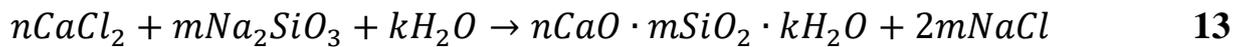
Рисунок 32 – СЭМ изображения частиц волластонита, после обжига при 900 °С в течение 3 часов

Данные СЭМ согласуются с данными анализа гранулометрического состава. Возможно, что разброс в размерах частиц волластонита из борогипса от его модельного аналога, связан с наличием микропримесей в составе техногенных отходов, которые влияют на кинетику роста и морфологию частиц волластонита. Например, результаты исследования по получению волластонита при аналогичных условиях, но из модельной системы свидетельствуют о наличии преимущественно наночастиц волокнистой формы. Однако гранулометрический анализ свидетельствует о том, что эти наночастицы модельного волластонита из-за высокой поверхностной энергии подвержены к процессам агломерации и

агрегации. Волластонит из борогипса имеет крупные размеры и представляет собой отдельные частицы. Далее в работе волластонит из борогипса будет обозначаться – ВБ.

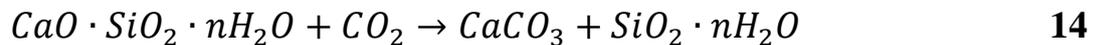
3.2. Морфология, фазовый и элементный состав волластонита, синтезированного гидрохимическим методом

Синтез гидросиликатов кальция в системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ без автоклавной обработки описывается следующим уравнением:



где $-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ силикатный модуль, равный 1 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$); при $m=n$.

Известно [143], что в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) образуется кальцит CaCO_3 , что обусловлено карбонизацией гидроксида кальция, при этом содержание карбоната кальция достигает 31 %. В свою очередь гидроксид кальция образуется в результате взаимодействия аморфного силиката кальция с водой и растворенным углекислым газом. Описанная выше реакция протекает по следующей схеме:



Таким образом, реакционная смесь состоит из силиката, карбоната кальция и аморфного кремнезема. Согласно результатам РФА установлено, что продукт синтеза после сушки при температуре $85 \text{ }^\circ\text{C}$ состоит из аморфной фазы и кальцита, а удельная поверхность частиц составляет $105,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из результата термогравиметрического анализа (рисунок 33) видно, что при нагревании продукта синтеза в интервале температуры от 22 до $704 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается выделение $21,4 \%$ воды.

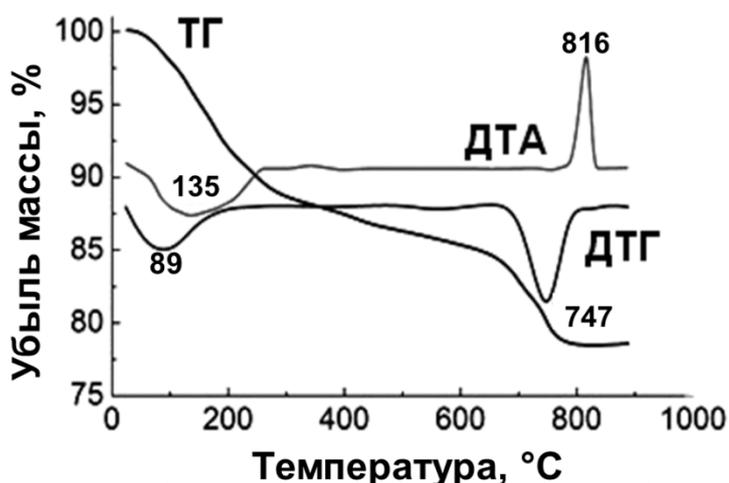


Рисунок 33 – ТГ/ДТА/ДТГ продукта реакции гидрохимического синтеза, высушенного при температуре 20 °С

Установлено, что переход аморфной гидратированной формы гидросиликата кальция в кристаллическую фазу волластонита наблюдается при температуре 816 °С. При этом экзоэффект более выражен по сравнению с ТГА модельного волластонита, синтезированного гидротермальным методом. Наблюдаемый эндоэффект на кривой ДТГ при температуре 89 °С вызван удалением слабосвязанной воды, тогда как второй эндоэффект при 747 °С обусловлен разложением карбоната кальция.

Согласно рисунку 34, РФА анализ продуктов синтеза системы $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ после обжига характеризуется формированием волластонита триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки: $a=7,92580$; $b=7,32020$; $c=7,06530$; $\alpha=90,055$; $\beta=95,217$; $\gamma=103,426$.

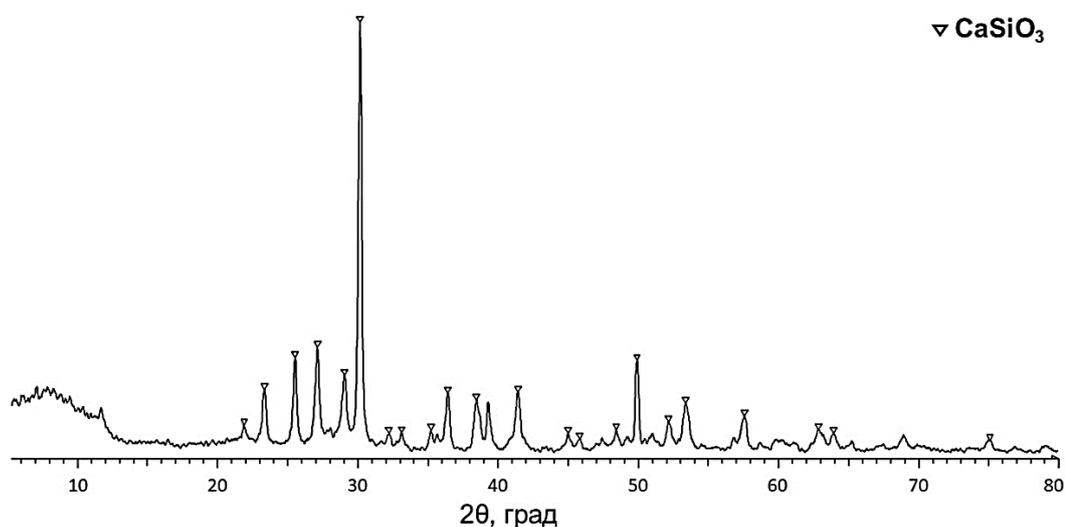


Рисунок 34 – Фазовый состав волластонита, синтезированного низкотемпературным методом

Микрофотографии частиц волластонита, синтезированного низкотемпературным методом, свидетельствуют о формировании агломерированных пористых частиц овальной формы с размерами от 10 до 50 мкм (рисунок 35). Удельная поверхность волластонита равен $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

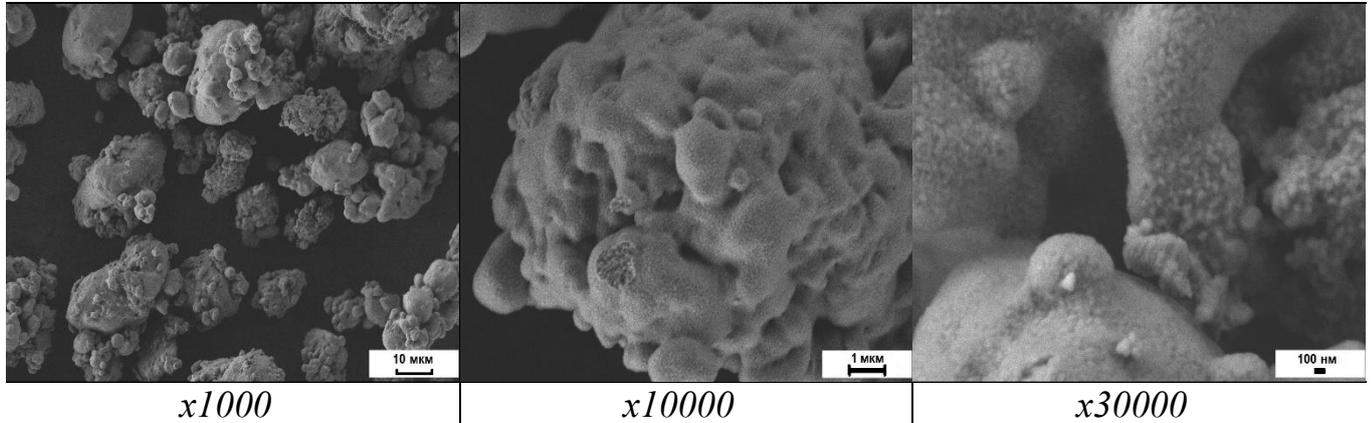


Рисунок 35 – СЭМ изображения частиц волластонита, синтезированного низкотемпературным методом

Рентгеноспектральный анализ (рисунок 36) выявил наличие основных элементов волластонита: кремний, кальций и кислород. Волластонит, синтезированный гидрохимическим методом, отличается большим содержанием кислорода и меньшим содержанием кремния по сравнению с волластонитом, синтезированным гидротермальным методом. Далее модельный волластонит, синтезированный гидрохимическим методом в системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, будет обозначаться – мВР.

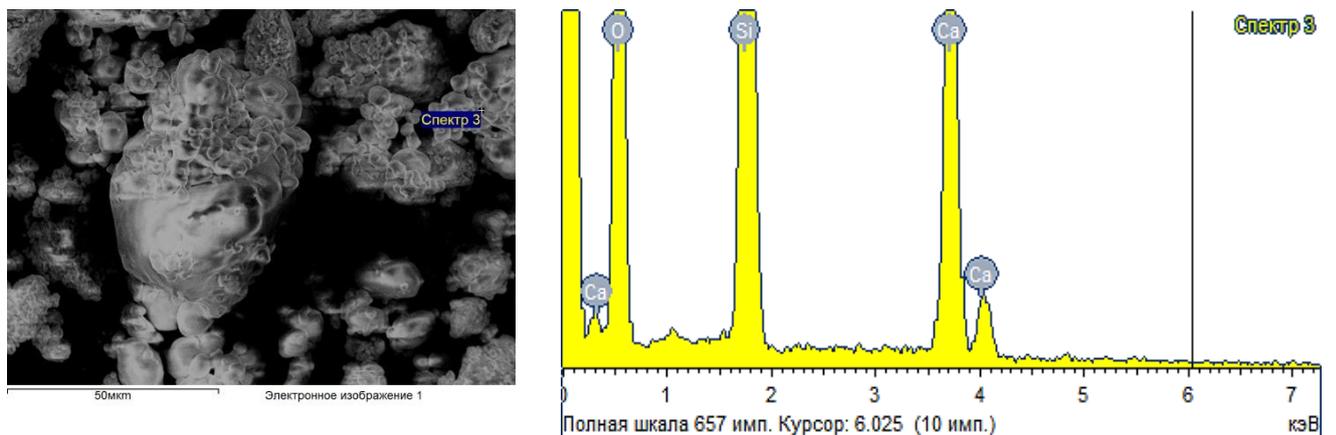


Рисунок 36 – Результаты элементного анализа волластонита, синтезированного из отходов борогипса

Структурированный пористый объем определяет насыпную плотность материала, что является важным при его гомогенизации в объеме полимера, а также обуславливает ПКМ механическую прочность в условиях циклических нагрузок при трении в контакте с поверхностями. Распределения пор по размерам было определено по изотерме десорбции азота. Согласно рисунку 37 а, изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для мВР обладает наличием петли гистерезиса, соответствующую капиллярной конденсации, и относится к типу III по классификации IUPAC, характерной для мезопористых материалов [165]. Следует отметить, что изотерма образца имеет резкий вертикальный начальный участок, что свидетельствует о наличии в структуре микропор. Кроме этого, петля гистерезиса имеет четкий H3 тип, который свидетельствует о наличии щелевидных пор, что характерно и для материалов со слоистой структурой. Методом Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) установлено, что больше всего преобладают частицы волластонита с размерами пор 62,57 нм. Для сравнения исследовали распределение частиц МВ по диаметру пор, который выявил преобладание агломератов с диаметром пор 4,43 нм, что в 14 раз меньше по сравнению с мВР. Однако, метод ВЖН используется только для определения распределения мезопор, поэтому преимущественно используют метод теории функционала плотности (DFT) для исследования микро- и мезопор. На рисунке 37 б наблюдается полимодальное распределение пор по размерам без выраженного преобладающего радиуса пор в диапазоне 2-5 нм (микропоры) и 30-48 нм (мезопоры) и далее некоторое количество 50 нм и более.

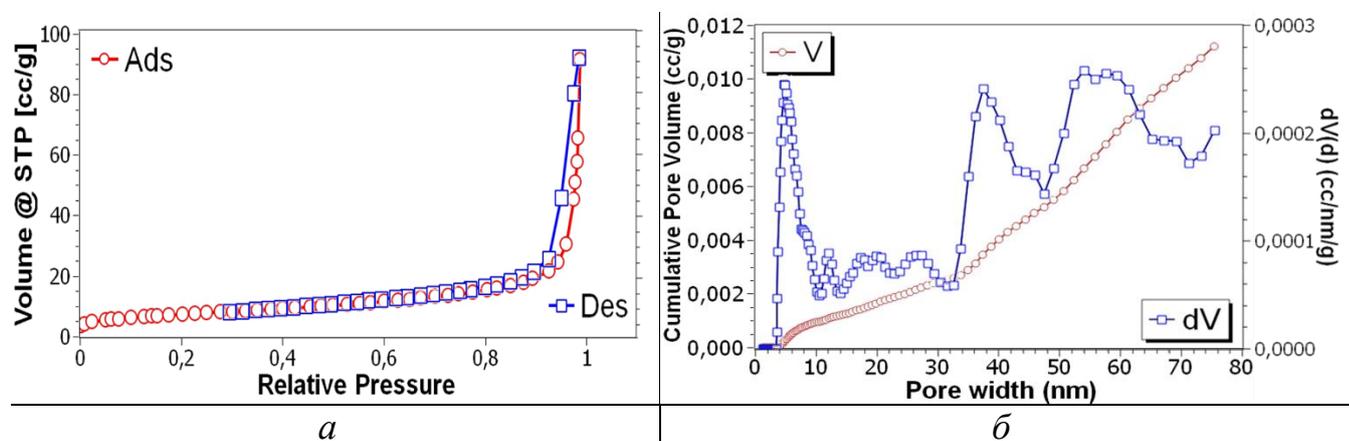


Рисунок 37 – Кривые низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в присутствии волластонита: (а) – изотерма; (б) – распределения пор по размерам

На рисунке 38 приведены ИК-спектры продуктов автоклавного и гидротермического синтеза в зависимости от используемой системы.

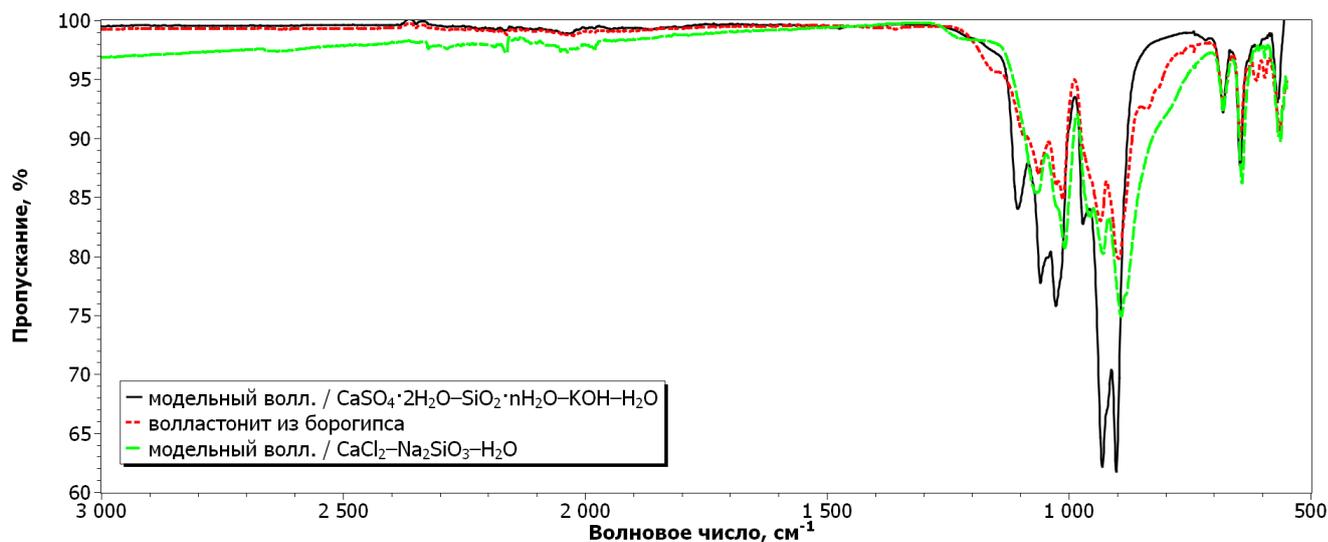


Рисунок 38 – ИК-спектры волластонита в зависимости от условия синтеза и от используемой системы

На ИК-спектрах волластонита наблюдается наличие пиков поглощения в области $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (1100 , 1062 , 1010 , 933 и 895 см^{-1}), соответствующих асимметричным колебаниям Si–O–Si связей, асимметричным и симметричным колебаниям O–Si–O связей. На спектрах обнаружены полосы поглощения при 683 и 645 см^{-1} , вызванные симметричными колебаниями мостиковых связей Si–O–Si в $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах (область $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$). Кроме этого, наблюдается наличие пиков в области низких волновых чисел при 560 см^{-1} , относящихся к изгибным колебаниям Si–O связи и валентным колебаниям Ca–O связей в $[\text{CaO}_6]$ – октаэдрах. Характеристические пики волластонита представлены на таблице 4.

Таблица 4 – Расшифровка ИК-спектров волластонита

Волновое число, см^{-1}	850-1100	550-750	400-550
Функциональная группа	Асимметричные валентные колебания Si–O–Si мостиковых связей и симметричные валентные колебания концевых связей Si–O	Симметрические валентные колебания Si–O–Si связей в $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах	Изгибные колебания Si–O связи и валентные колебания Ca–O связей в $[\text{CaO}_6]$ – октаэдрах

Видно, что ИК-спектр волластонита из отходов характеризуется снижением и расширением интенсивности полосы поглощения колебаний кремний-кислородных связей. Наблюдаемое явление объясняется наличием примесей в волластоните из борогипса, что подтверждается исследованиями фазового состава (рисунок 29). В случае ИК-спектра волластонита, синтезированного низкотемпературным методом, зарегистрировано уширение полосы поглощения в области 860 см^{-1} , что свидетельствует о наличии кальцита.

В работе [166] авторы утверждают, что по дополнительным полосам поглощения и их расположению в области поглощения $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ можно констатировать о существовании упорядоченности заселения катионных позиций в структуре волластонита. Таким образом, модельный волластонит, синтезированный в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, характеризуется наибольшей упорядоченностью заселения катионами кальция М-позиций (центры кислородного полиэдра), что свидетельствует о большей структуризации в автоклаве.

3.3. Выводы по третьей главе

Синтезированы и исследованы гидросиликаты кальция и волластонита 3 методами: синтез в автоклаве в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$; синтез из техногенных отходов борогипса; синтез в мягких условиях без автоклава в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Исследованы особенности формирования волластонита в зависимости от условий синтеза:

1. Установлено, что все синтезированные образцы после сушки в исследуемых системах характеризуются формированием аморфной фазы. В многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается наличие волластонита, гидросиликата кальция и тоберморита, тогда как продукт из борогипса отличается наличием дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ксонотлита и карбоната кальция. В продукте синтеза из борогипса методом химического анализа выявлено наличие аморфного диоксида кремния в

количестве 28 мас.%. В продукте синтеза в модельной системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ зафиксировано формирование карбоната кальция в количестве 30 %.

3. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза после обжига выявил, что в модельных системах в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ и в $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается формирование волластонита триклинной модификации. В случае волластонита, синтезированного из борогипса, происходит образование волластонита моноклинной структуры, при этом обнаружено наличие примеси сульфат кальция CaSO_4 . Микрофотографии порошков волластонита свидетельствуют о том, что в результате обжига продукта гидротермального синтеза преимущественно формируются частицы с игольчатой и волокнистой формы, тогда как в случае гидрохимического синтеза в мягких условиях – тонкодисперсные пористые частицы. Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

4. Термогравиметрическим анализом выявлено, что образцы содержат от 12,0 до 21,4 % воды, дегидратирующейся в интервале температур от 22 до 704 °С. На термограмме продуктов синтеза наблюдается эндоэффект при 781–822 °С, который связан с переходом аморфной фазы в кристаллическую фазу волластонита. В случае образца мВР наблюдаемый эндоэффект при температуре 747 °С вызван разложением карбоната кальция.

5. Сравнительный анализ используемых методов синтеза выявил преимущество автоклавного синтеза, при котором формируются игольчатые и волокнистые формы частиц волластонита с меньшими размерами по сравнению с образцами, синтезированных при обычных условиях. Следует отметить, что волластонит, полученный в модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, выделяется отсутствием сопутствующих примесей и большей упорядоченностью заселения катионных позиций в структуре.

Глава 4. Волластонит как наполнитель полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Основная особенность применения волластонита в полимерных композиционных материалах обусловлена его армирующим действием на полимерную матрицу. Разрабатываемые ПКМ на основе СВМПЭ и волластонита триботехнического назначения предназначены для узлов трения техники, транспорта и технологического оборудования (подшипники и опоры скольжения, поршневые кольца), а также уплотнительных деталей. В данной главе рассмотрено влияние синтезированных волластонитов на механические, триботехнические, термодинамические и структурные параметры СВМПЭ.

4.1. Модельный волластонит, синтезированный автоклавным методом, как модификатор СВМПЭ

Для достижения желаемых трибологических/механических свойств и других функций в полимерную матрицу вводятся наполнители различного типа (волокнистые армирующие наполнители, тонкодисперсные наполнители, рубленое стекловолокно, оксиды металлов и др.) [42, 50, 167-169]. Волокнистый наполнитель волластонита имеет преимущество по сравнению со смесью наполнителей других волокон, поскольку не требуют реализации их определенной ориентации в композитах, что существенно влияет на износостойкость ПКМ [170].

Результаты физико-механических исследований СВМПЭ и ПКМ, наполненных модельным волластонитом (МВ), представлены на рисунке 39.

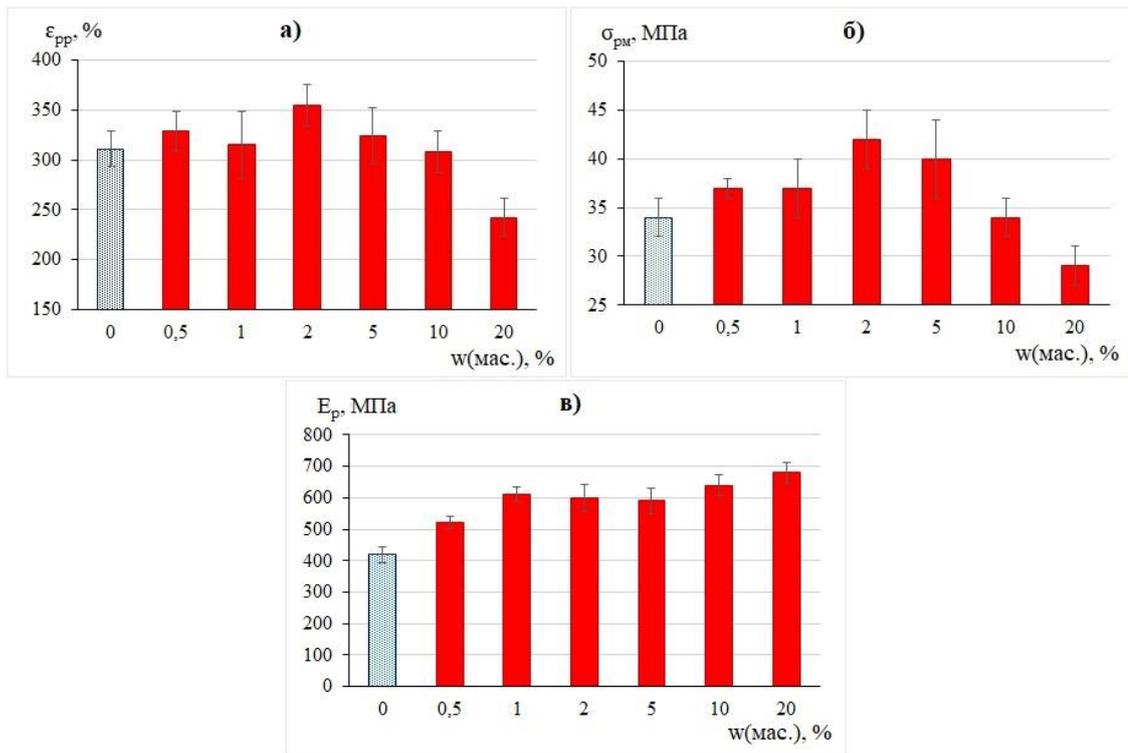


Рисунок 39 – Зависимость физико-механических свойств ПКМ от содержания МВ: а) ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %; б) σ_{pm} – прочность при растяжении, МПа; в) E_p – модуль упругости, МПа

При введении в СВМПЭ 2 мас.% МВ наблюдается увеличение значения предела прочности при растяжении (на 27 %) и относительного удлинения при разрыве (на 14 %) по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя до 20 мас.% приводит к постепенному снижению этих характеристик. Наибольшее повышение модуля упругости наблюдается при введении 10 мас.% волластонита в СВМПЭ (на 61 %).

Ранее в главе 3 на основании структурных исследований волластонита методом СЭМ (рисунок 27) установлено, что термообработанный при 900 °С продукт автоклавного синтеза в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, представляющий триклинную модификацию волластонита, характеризуется наноразмерной волокнистой структурой. Это обеспечивает его активность в качестве модифицирующего агента при кристаллизации СВМПЭ с формированием сферолитной надмолекулярной структуры, а также обеспечивает дополнительное упрочнение полимера за счет механического сцепления волокон волластонита с полимером. В этом случае за счет переноса нагрузки от матрицы к волокну наблюдается упрочнение композиционного материала с увеличением

деформационных характеристик полимера [171]. Как известно [172-175], сферолитная структура ПКМ повышает жесткость и несущую способность материала. Уменьшение размеров структурных составляющих композита потребует увеличения энергии, расходуемой для разрушения такой системы, что объясняет повышение прочности и относительного удлинения ПКМ [50].

Таким образом, игольчатая форма кристаллов волластонита с высоким фактором анизотропии определяет эффективность его применения в качестве упрочняющего компонента ПКМ.

В процессе формирования композитов на стадиях переработки происходят структурные изменения, связанные с изменением надмолекулярной структуры и развитием ориентации макромолекул полимера. Поэтому с целью определения процессов структурообразования в ПКМ и оценки распределения частиц наполнителя в полимере провели структурные исследования методом СЭМ (рисунок 40-41).

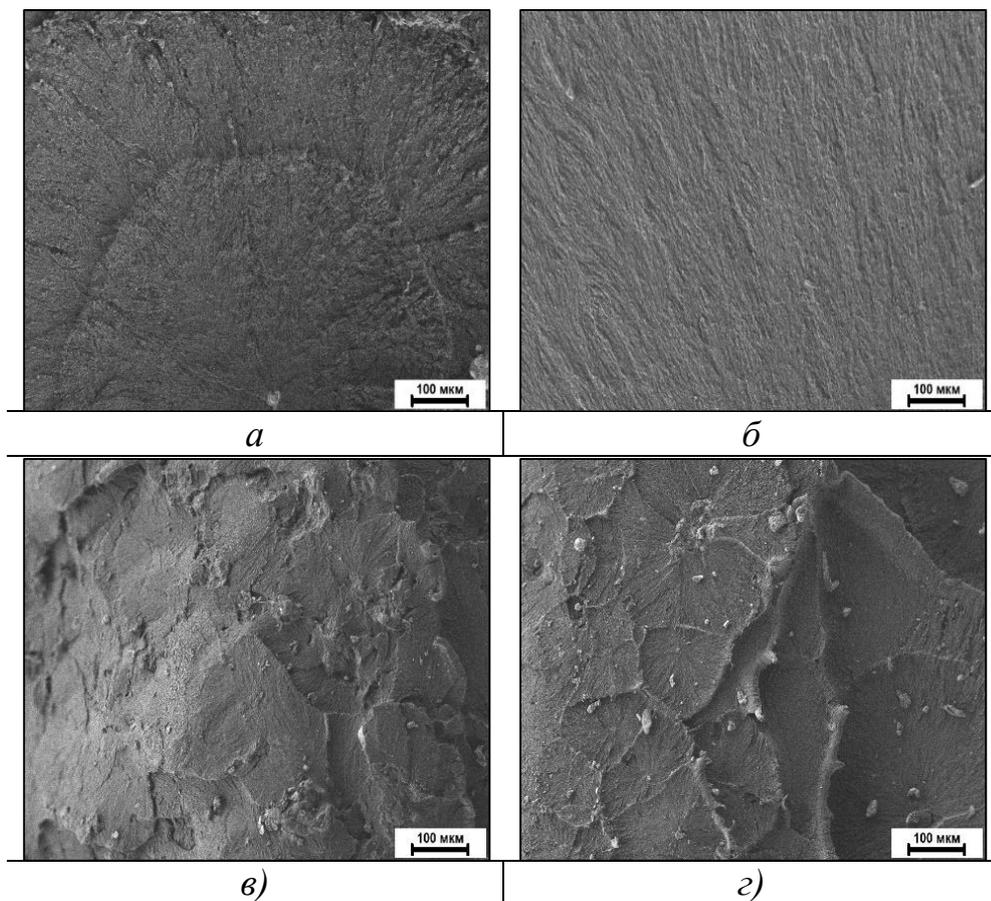


Рисунок 40 – Микрофотографии надмолекулярной структуры (а и б) исходного СВМПЭ и ПКМ, содержащего МВ (в) 0,5 мас.% и (г) 1 мас.%

Структура исходного СВМПЭ характеризуется как сферолитная (рисунок 40 а и б). При введении волластонита (рисунок 40 г) в ПКМ наблюдается образование мелких сферолитов радиального типа с различными по размеру структурными элементами. Частицы волластонита выступают искусственными зародышеобразователями, что способствует формированию более мелкой и однородной структуры по всему сечению. Из рисунка 40 б видно, что частицы волластонита, имеющие игольчатую форму, распределены в полимерной матрице хаотично и представлены волокнами диаметром около 35 нм и длиной 100–200 нм (рисунок 41). С увеличением содержания волластонита регистрируется наличие тонкодисперсных частиц с размерами 1–50 мкм с развитой сложноорганизованной структурой поверхности.

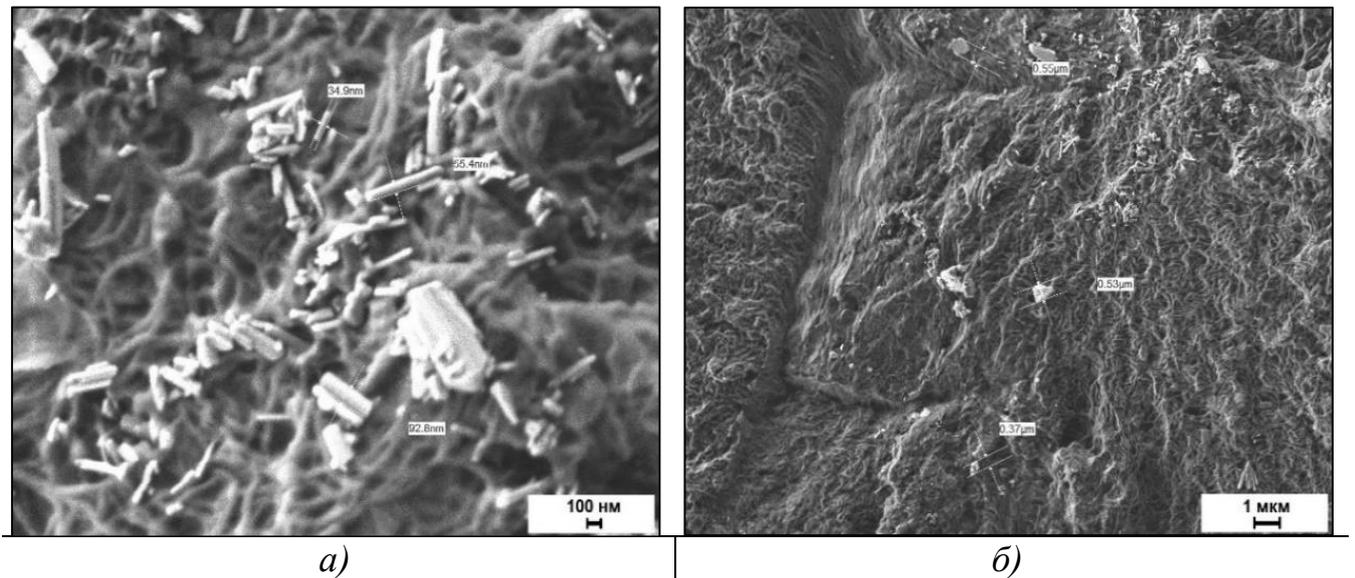


Рисунок 41 – Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ на основе СВМПЭ и 1 мас. % МВ: (а) $\times 30000$ и (б) $\times 5000$

В таблице 5 представлены результаты триботехнических исследований СВМПЭ и композитов. Проведенные исследования свидетельствуют, что при наполнении СВМПЭ волластонитом наблюдается уменьшение линейного износа ПКМ в 2 раза и скорости массового изнашивания в 6 раз, при этом коэффициент трения не повышается. Следовательно, данные композиты характеризуются повышенной износостойкостью.

Таблица 5 – Триботехнические свойства и плотность ПКМ, наполненного модельным волластонитом

Композит		f	L, мм	I, мг/ч	I _h , *10 ⁻⁶ мм ³ /(Н*м)	ρ, г/см ³
Полимер	Волластонит, мас.%					
СВМПЭ	0	0,38±0,01	0,31±0,02	0,12±0,01	0,57	0,93
	0,5	0,40±0,02	0,18±0,01	0,04±0,01	0,19	0,94
	1	0,40±0,02	0,15±0,01	0,02±0,01	0,09	0,94
	2	0,40±0,02	0,16±0,02	0,08±0,01	0,37	0,95
	5	0,38±0,01	0,12±0,01	0,11±0,02	0,50	0,97
	10	0,36±0,01	0,11±0,01	0,16±0,02	0,72	0,99
	20	0,38±0,01	0,13±0,03	0,18±0,01	0,80	1,00

Примечание: f – коэффициент трения; L, мм – линейный износ; I, мг/ч – скорость массового изнашивания; I_h, *10⁻⁶ мм³/(Н*м) – скорость изнашивания; ρ, г/см³ – плотность.

Показано, что повышение концентрации волластонита до 10 мас.%, сопровождается снижением скорости линейного изнашивания в 2,8 раза. Увеличение износостойкости ПКМ, наполненного волластонитом, возможно, связано с тем, что частицы нанонаполнителя уменьшают площадь контакта ПКМ с металлической поверхностью контртела, наряду с ориентационными эффектами, с расположением поверхностных слоев композита по направлению скольжения (таблица 5).

Однако с превышением 2 мас.% содержания волластонита отмечается снижение износостойкости, т.е. показатель скорости изнашивания возрастает. Возможно, это связано с тем, что некоторая часть агломерированных частиц волластонита при трении локализуется на поверхности трения ПКМ и на поверхности контртела. Формирующиеся твердые частицы могут выступать как абразивные частицы на пути трения материала, что приводит к увеличению скорости изнашивания.

С целью изучения закономерностей изменения в подповерхностном слое материала в процессе трения, а также объяснения полученных результатов по трибологическим испытаниям были проведены исследования морфологии поверхностей трения СВМПЭ и ПКМ в зависимости от содержания МВ с

помощью метода СЭМ. На микрофотографиях (рисунок 42) зарегистрировано, что увеличение содержания МВ приводит к изменению морфологии поверхности трения ПКМ.

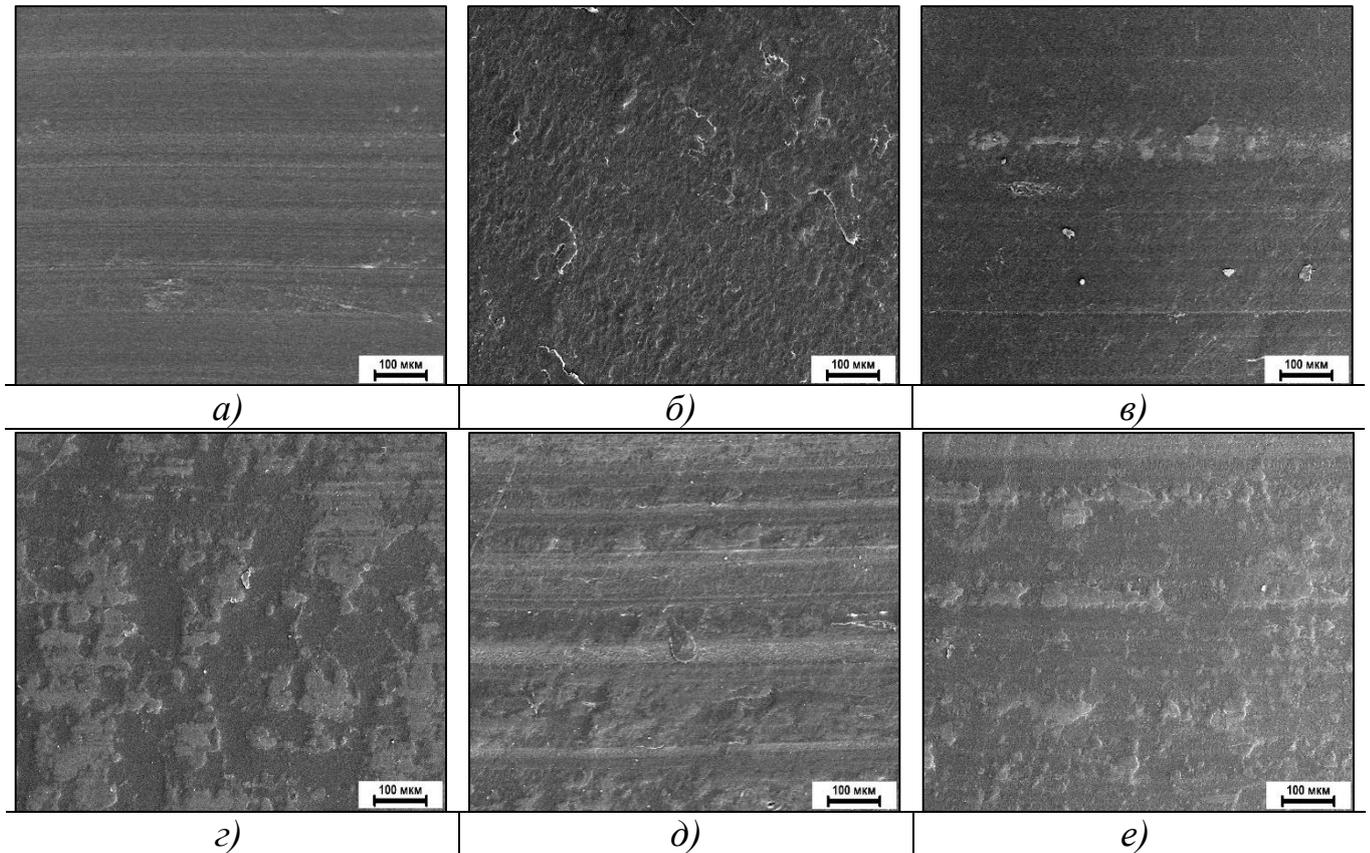


Рисунок 42 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ в зависимости от содержания МВ: (а) исходный СВМПЭ; (б) – 1 мас.%; (в) – 2 мас.%; (г) – 5 мас.%; (д) – 10 мас.%; (е) – 20 мас.%

Видно, что на поверхностях трения всех композитов наблюдается наличие бороздок, ориентированных вдоль пути трения, образующейся в результате пластической деформации с последующим нарастанием механических гистерезисных потерь в приповерхностном слое полимера. Характерная морфология поверхности трения формируется за счет многократного повторения таких процессов. У ПКМ, содержащего 1 мас.% волластонита (рисунок 42 б), установлено формирование неоднородной структуры поверхности трения без наличия данных борозд, при этом зафиксировано увеличение износостойкости в 6 раз по сравнению с исходным СВМПЭ. При увеличении концентрации волластонита в объёме полимера наблюдается изменение поверхности трения, заключающаяся в выравнивании бороздок и формированием ориентированных

вторичных структур, образующихся в результате трибохимических реакций с участием продуктов износа, частиц волластонита, контртела и самого полимера, и в дальнейшем истирание идет по аналогичному материалу. Благодаря образованию вторичной структуры наблюдается увеличение износостойкости материала за счет локализации сдвиговых деформаций при трении. Кроме того, агломераты из частиц волластонита и продуктов износа выступают на поверхность скольжения, тем самым, воспринимают основную нагрузку и уменьшают площадь фактического контакта ПКМ с контртелом [176].

На рисунке 43 представлены результаты ИК-спектроскопии поверхностей до и после трения полученных образцов.

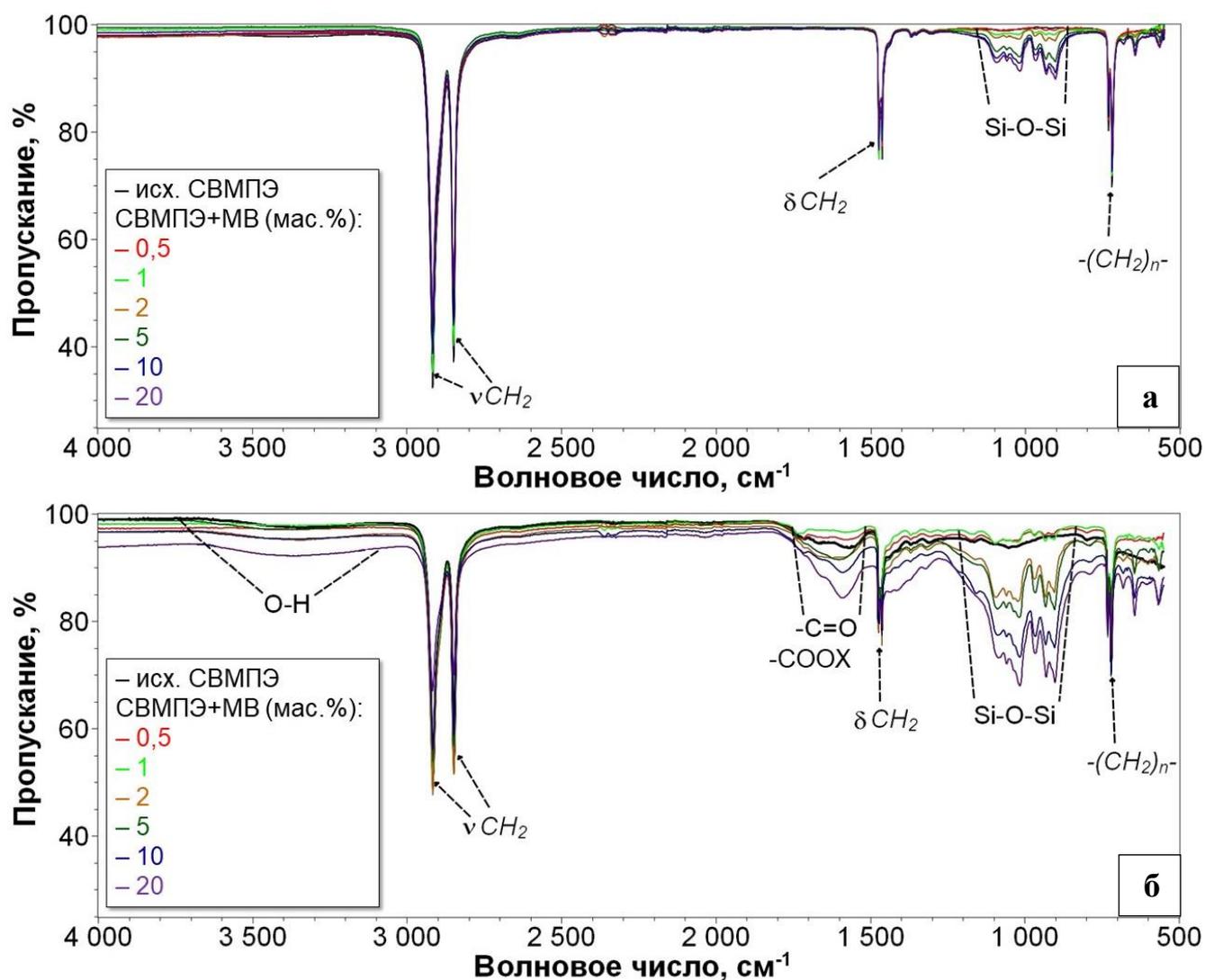


Рисунок 43 – ИК-спектры (а) до трения и (б) после трения ПКМ на основе СВМПЭ в зависимости от содержания МВ

Видно (рисунок 43 а), что на ИК-спектрах зафиксированы характерные пики СВМПЭ при 2922 и 2856 см^{-1} , соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям $-\text{CH}_2$ связи, а также менее интенсивный пик при 1484 см^{-1} , соответствующий деформационному колебанию $-\text{CH}_2$ связи. Кроме того, наблюдается наличие пика при 723 см^{-1} , относящегося к маятниковым колебаниям CH_2 связи полимера [177]. Показано, что в ИК-спектрах ПКМ до трения, содержащих 2, 5, 10 и 20 мас.% МВ, присутствуют широкая полоса поглощения в области 850–1100 см^{-1} , обусловленных наличием в волластоните связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и их асимметричным колебаниям, а также асимметричным и симметричным колебаниям концевых связей $\text{Si}-\text{O}$.

Как заметно из рисунка 43 б, в ИК-спектрах после трения ПКМ зарегистрировано появление новых пиков в области 3184–3559 см^{-1} , относящихся к ассоциированным гидроксильным группам $-\text{OH}$, и в области 1563–1712 см^{-1} , соответствующих колебаниям карбонильных групп $-\text{C}=\text{O}$. Наблюдаемое явление свидетельствует о протекании окислительных процессов в зоне фрикционного контакта. После трения композитов происходит рост пиковой интенсивности полос поглощения $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, колебаний, что указывает на локализацию частиц волластонита на поверхности трения материала. Зарегистрировано, что повышение содержания волластонита в ПКМ сопровождается интенсификацией окислительных процессов.

В целом трибологические характеристики полимеров определяются двумя аспектами трибосистемы: условиями контакта и микроструктурой полимерных образцов, которые чувствительны к температуре в зоне трения [178]. Из работы [82] известно, что при трении СВМПЭ твердые выступы на шероховатой поверхности стального контртела деформируют поверхность полимера с последующим ее вытеснением. В результате этого на микрофотографиях изношенной поверхности ПКМ наблюдается образование борозд, ориентированных вдоль направления трения (рисунок 43). При этом изношенные частицы накапливаются на поверхности трения, взаимодействуя с частицами наполнителя (волластонита), образуют ориентированную промежуточную пленку

(вторичная структура). Сформированная пленка трения имеет более высокий модуль упругости, чем исходный полимер за счет большей плотности, что объясняет повышение износостойкости. Однако, ПКМ на основе СВМПЭ/МВ при трении демонстрируют смешанный характер изнашивания. Известно, что при высоком давлении и скорости скольжения происходит вынос частиц наполнителей из матрицы, что приводит к увеличению степени износа. Поскольку гранулометрический состав волластонита характеризуется агломератами с размерами до 70 мкм, хотя в объеме полимера достигает до ~50 мкм, достичь сходимости результатов при повышении концентрации вводимого наполнителя очень сложно. Отслоение наполнителей и их присутствие в зоне трения приводит к абразивному истиранию материала полимера и последующему удалению его в виде частиц износа по мере продолжения фрикционного контакта. Как было показано в таблице 5, при содержании волластонита выше 2 мас.% наблюдается увеличение скорости изнашивания. Об эффекте сломанных наполнителей и их абразивном воздействии на материал сообщалось в работе [179] как о доминирующем механизме разрушения ПКМ при трении. Крупные частицы-агломераты наполнителя при трении несут экстремальные нагрузки. Перенос напряжений и их концентрация на границе раздела матрица-наполнитель также могут приводить к значительным деформациям СВМПЭ. Из-за повторяющихся высоких напряжений и деформаций специфические зоны теряют свою несущую способность, и происходит выкрашивание наполнителя из ПКМ. Образующийся слой продуктов механической деструкции волластонита оказывает обратный смазывающему действию абразивный эффект в трибоконтате. Поэтому улучшение механических и триботехнических характеристик ПКМ, содержащих МВ, имеет определенные пределы по критериям его концентрации в СВМПЭ.

Для оценки влияния волластонита на свойства и структуру СВМПЭ провели термодинамические исследования методом ДСК (таблица 6). Большинство ПКМ изготавливают с учетом сохранения одного из основных параметров – его теплостойкости. Снижение теплостойкости ПКМ при введении наполнителей нежелательно.

Таблица 6 – Термодинамические характеристики образцов ПКМ на основе СВМПЭ и различного содержания модельного волластонита

Композит		Т _{нач. пл.} , °С	Т _{пл.} , °С	ΔН _{пл.} , Дж/г	α, %
Полимер	Волластонит, мас.%				
СВМПЭ	0	127,7	142,6	171,1	58,8
	0,5	128,1	142,4	169,0	58,4
	1	127,6	141,1	167,7	58,2
	2	127,7	141,9	166,1	58,2
	5	127,9	141,9	162,8	58,8
	10	128,0	141,8	160,9	61,4
	20	128,0	141,7	151,1	64,9

Примечание: Т_{нач.пл.}, °С – температура начала плавления; Т_{пл.}, °С – температура плавления; ΔН_{пл.}, Дж/г – энтальпия плавления; α, % – степень кристалличности.

Введение в полимерную матрицу волластонита в количестве 0,5, 1, 2, 5, 10 и 20 мас.% не приводит к изменению температуры плавления ПКМ; данный параметр остается в пределах ошибки измерения. При увеличении содержания наполнителя в СВМПЭ энтальпия плавления постепенно уменьшается по сравнению с исходным полимером. В случае композита, содержащего 20 мас.% волластонита, отмечается снижение на ≈ 11 % относительно СВМПЭ. Снижение значений энтальпии плавления по мере увеличения количества вводимого наполнителя свидетельствует об увеличении вязкости расплава композитов и ограничении подвижности макромолекул полимера в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя [180]. Кроме того, агломерированные частицы наполнителя действуют как барьер для кристаллизации СВМПЭ.

Выявлено, что введение 10 и 20 мас.% волластонита приводит к увеличению показателя степени кристалличности на 4 и 10 % относительно исходного СВМПЭ, соответственно. Увеличение степени кристалличности при высоких содержаниях волластонита может свидетельствовать об увеличении размеров кристаллитов. Можно предположить, что модельный волластонит с правильной игольчатой структурой способствует структурной модификации с совершенствованием надмолекулярной структуры композита. Известно, что с увеличением степени кристалличности повышается плотность (таблица 5),

жесткость и прочность ПКМ (рисунок 39). В работе [81] была показана зависимость прочности материалов от степени кристалличности. Было сделано предположение, что с увеличением степени кристалличности повышается модуль упругости и твердость материала. Это подтверждает и объясняет повышение значения модуля упругости ПКМ, содержащего 10 и 20 мас.% волластонита.

Известно [141, 181], что стабильность размеров изделия при повышении температуры играет важную роль для узлов трения, так как определяет зазор между контактирующими деталями. Увеличение объёма ПКМ приводит к напряжениям в зоне контакта, тем самым способствует к расслаиванию и усталостному износу. Образцы из СВМПЭ при трении могут подвергаться циклическим нагрузкам и различным температурным условиям, поэтому размерную стабильность оценивали методом ТМА, результаты исследования представлены на рисунке 44.

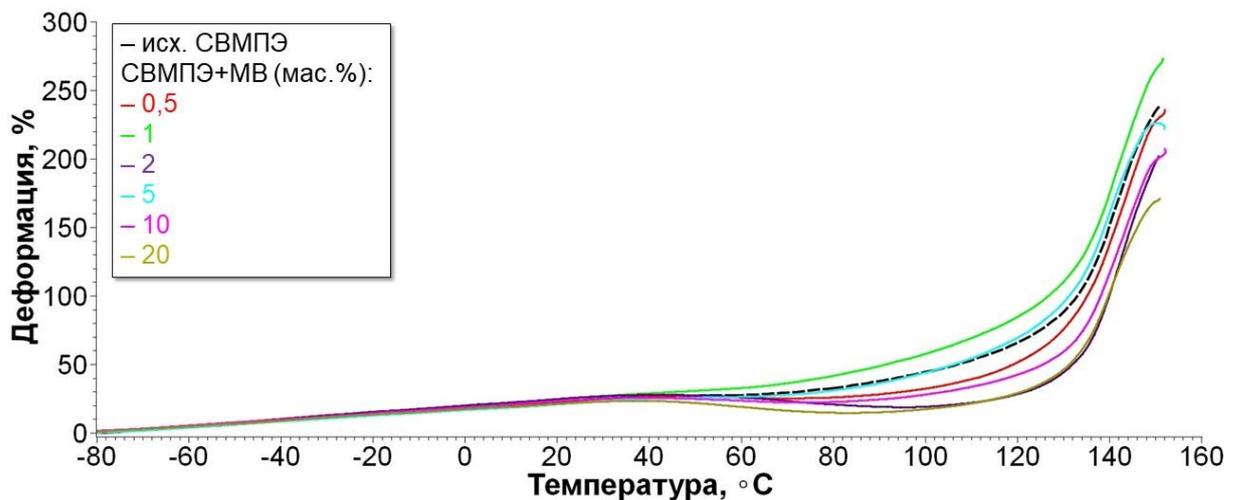


Рисунок 44 – Термомеханическая кривая СВМПЭ и ПКМ в зависимости от содержания МВ

На основании анализа ТМА исследований можно оценить температуру фазового перехода при температуре плавления материала по физико-механическому отклику. Исходя из полученных кривых, можно сказать, что с постепенным повышением температуры в минусовой зоне образец сохраняет некоторую эластичность и подвижность полимерных цепей, что объясняется некоторым приростом кривой. При достижении температуры 40 °C начинается фазовое изменение, с превышением этой температуры деформационное

поведение материала будет зависеть от формы и концентрации вводимого наполнителя [182]. С увеличением концентрации волластонита наблюдается снижение скорости увеличения объёма. Минимальные значения ТМА деформации достигаются при содержании 20 мас.% МВ, что обусловлено армированием системы и снижением подвижности полимерных цепей [183]. Когда температура становится больше $T_{ст}$ наблюдается небольшое набухание, что сопровождается повышением деформации на кривой ТМА. У всех образцов с достижением температуры $T_{пл}$ выше 134 °С наблюдается резкое повышение деформации [184]. Отличие зафиксировано у композита, содержащего 1 мас.% модельного волластонита, у которого кривая ТМА лежит выше кривой исходного СВМПЭ. Это свидетельствует о повышении эластичности композита по сравнению с исходным полимером. В работе [185] констатируется, что повышение деформации связано с разрыхлением структуры и повышением тепловой подвижности макромолекул полимера.

Таким образом, изучено влияние синтетического волластонита, полученного автоклавным синтезом при 220 °С в модельной многокомпонентной системе $CaSO_4 \cdot 2H_2O + SiO_2 \cdot nH_2O + KOH + H_2O$, на свойства ПКМ. Установлено, что введение МВ в СВМПЭ приводит к повышению прочности, модуля упругости, износостойкости и степени кристалличности ПКМ. Определены оптимальные концентрации волластонита в СВМПЭ, соответствующие 1–20 мас.%.

4.2. Модификация СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства

Результаты физико-механических исследований СВМПЭ и ПКМ с волластонитом, синтезированным из отходов борного производства, представлены на рисунке 45.

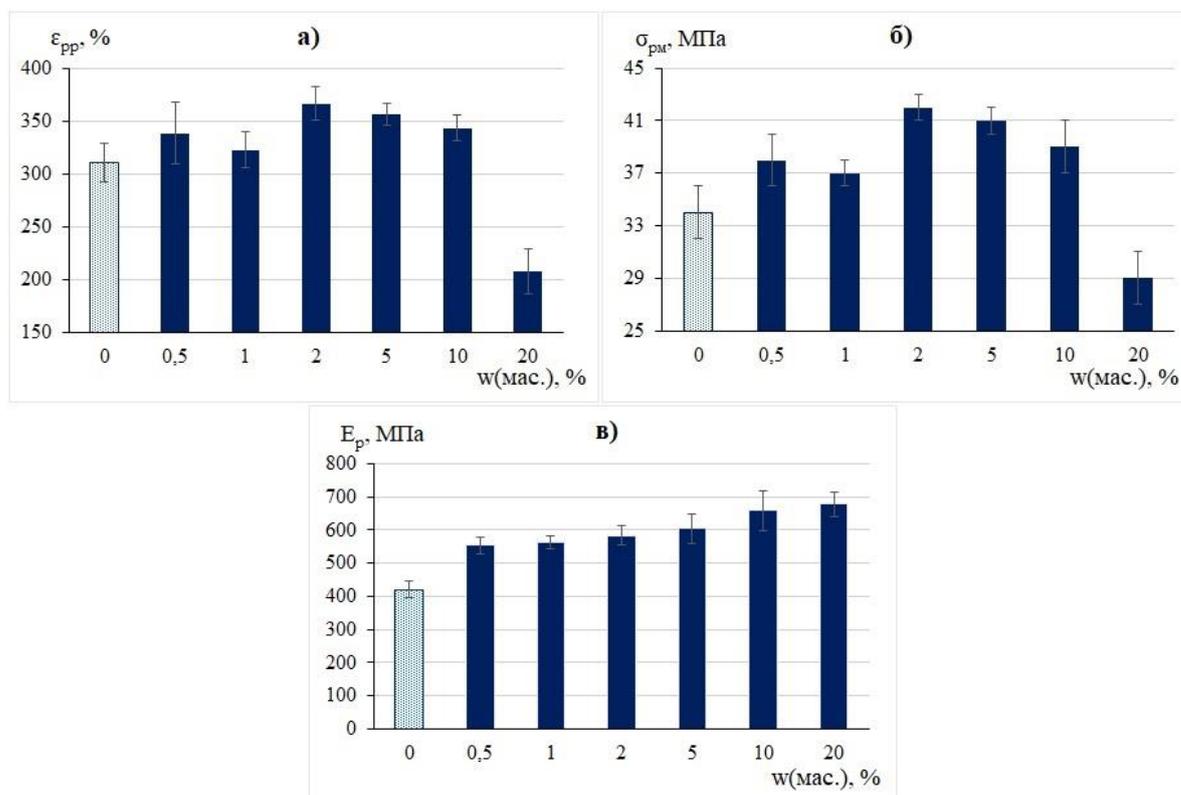


Рисунок 45 – Зависимость физико-механических свойств ПКМ от содержания ВБ: а) ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %; б) σ_{pm} – прочность при растяжении, МПа; в) E_p – модуль упругости, МПа

Максимальное увеличение физико-механических параметров наблюдается при содержании 2 мас.% ВБ в СВМПЭ, при котором зафиксировано повышение значений относительного удлинения при разрыве на 18 % и прочности при растяжении на 27 % по сравнению с исходной полимерной матрицей. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя в СВМПЭ сопровождается снижением этих параметров, что объясняется повышением жесткости гетерогенной системы при повышении оптимальной концентрации наполнителя. Но при этом установлено, что композиты, содержащие 20 мас.% волластонита, характеризуются увеличением модуля упругости на 61 %.

На рисунке 46 приведена надмолекулярная структура ПКМ, наполненных ВБ. При введении 0,5 мас.% наполнителя в полимер наблюдается изменение исходной структуры ПКМ в сферолитоподобную с радиальным направлением роста ламелей. Отметим, что частицы волластонита служат дополнительными центрами кристаллизации СВМПЭ, способствуя уменьшению размера структурных элементов, что приводит к более упорядоченной и ориентированной структуре ПКМ [186].

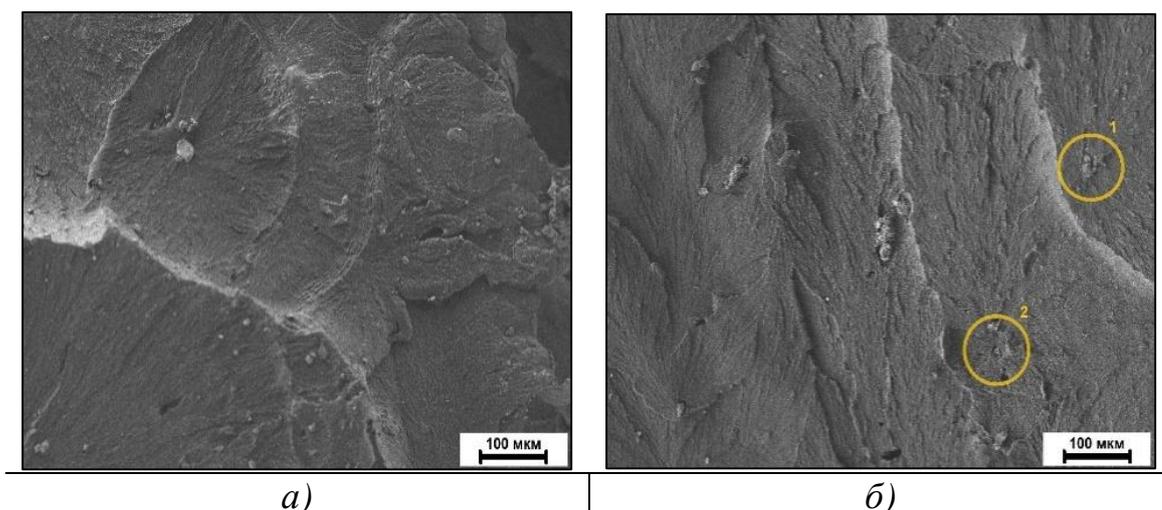


Рисунок 46 – Надмолекулярная структура ПКМ в зависимости от содержания ВБ (x150): а – 0,5 мас.%; б – 1 мас.%

С увеличением содержания наполнителя в СВМПЭ зарегистрировано формирование крупных структурных элементов вытянутой формы (рисунок 47 б). При этом видно (*область 1 и 2*), что некоторые мелкие частицы наполнителя, являясь центрами роста кристаллов, ориентируют рост макромолекул.

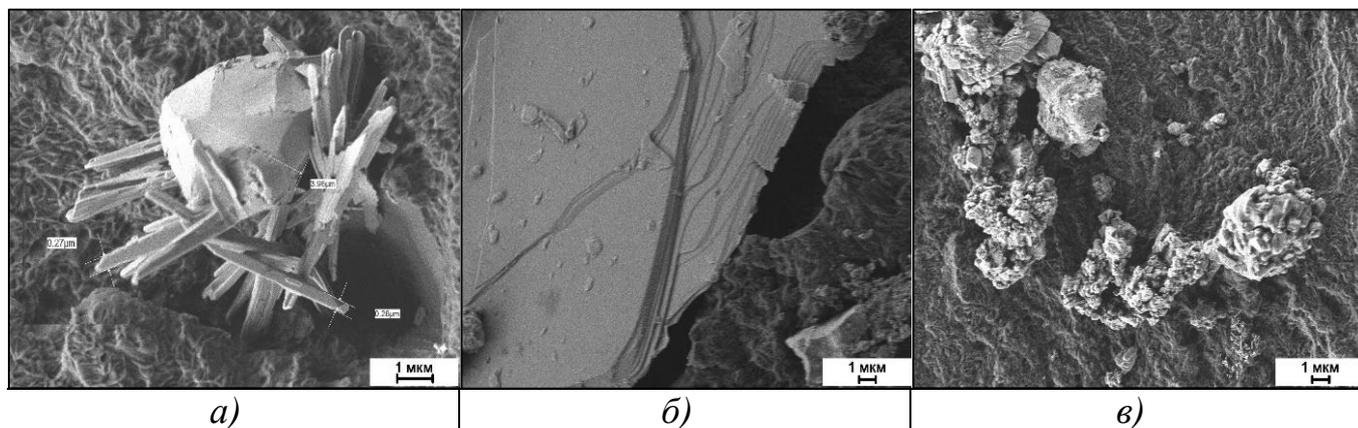


Рисунок 47 – Микрофотографии структуры ПКМ, наполненного 1 мас.% ВБ, при увеличении $\times 10000$ (а) и $\times 5000$ (б и в)

На рисунке 47 показана микрофотография поверхности скола ПКМ, содержащего 1 мас.% волластонита, при различных увеличениях. Обнаружено наличие микрочастиц со слоистой структурой с размерами ~50 мкм. Кроме того, наблюдается наличие тонкодисперсного порошка, состоящего из агломератов частиц, обладающих игольчатой структурой с диаметром ~0,28 мкм, и «губчатых образований» с развитой микропористой поверхностью.

В таблице 7 представлены результаты триботехнических исследований СВМПЭ и ПКМ в зависимости от содержания ВБ.

Таблица 7 – Триботехнические свойства образцов, наполненных ВБ

Композит		f	L, мм	I, мг/ч	I _h , *10 ⁻⁶ мм ³ /(Н*м)	ρ, г/см ³
Полимер	Волластонит, мас. %					
СВМПЭ	0	0,38±0,01	0,31±0,02	0,12±0,01	0,57	0,93
	0,5	0,40±0,01	0,29±0,02	0,05±0,01	0,26	0,94
	1	0,42±0,02	0,19±0,01	0,04±0,01	0,18	0,94
	2	0,40±0,02	0,19±0,01	0,08±0,01	0,37	0,95
	5	0,42±0,02	0,09±0,01	0,14±0,02	0,72	0,97
	10	0,36±0,01	0,12±0,01	0,16±0,01	0,70	0,99
	20	0,36±0,01	0,14±0,02	0,18±0,03	0,79	0,99

Примечание: f – коэффициент трения; L, мм – линейный износ; I, мг/ч – скорость массового изнашивания; I_h, *10⁻⁶ мм³/(Н*м) – скорость изнашивания; ρ, г/см³ – плотность.

Из таблицы 7 видно, что наполнение СВМПЭ техногенным волластонитом приводит к повышению износостойкости композитов. Установлено, что значение скорости массового изнашивания ПКМ при содержании волластонита от 0,5–2,0 мас.% уменьшается в 1,5–3,0 раза по сравнению с исходным полимером, и при этом значение коэффициента трения изменяется незначительно. С увеличением содержания волластонита от 0,5 до 5 мас.% в СВМПЭ наблюдается снижение линейного износа в 3 раза относительно СВМПЭ. Это обусловлено тем, что с увеличением концентрации волластонита от 2 мас.% до 10 мас.% наблюдается агломерация частиц (рисунок 48).

Как видно из рисунка 48 морфология поверхности трения ПКМ, наполненного ВБ, характеризуется наличием агломератов из частиц наполнителя. Причем, распределение агломератов на поверхности трения хаотичен, что свидетельствует об их локализации в зоне контакта между композитом и поверхностью контртела в процессе трения.

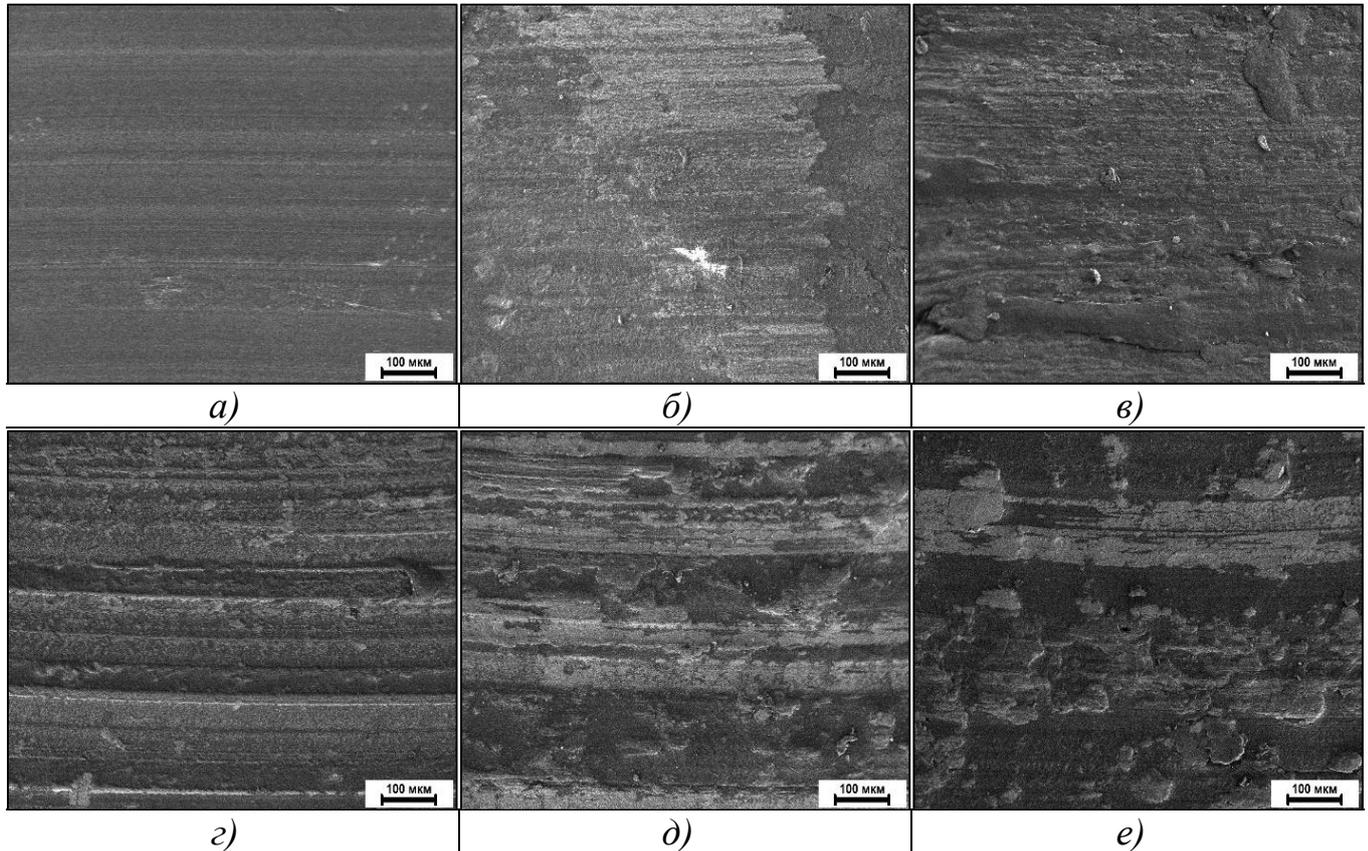


Рисунок 48 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ в зависимости от содержания волластонита: (а) ненаполненный СВМПЭ; (б) 1 мас.%; (в) 2 мас.%; (г) 5 мас.%; (д) 10 мас.%; (е) 20 мас.%

Структурные исследования ПКМ методом СЭМ были дополнены исследованиями методом ИК-спектроскопии образцов до и после трения (рисунок 50). На ИК-спектрах ПКМ до трения зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие исходному СВМПЭ и волластониту. В ИК спектрах ПКМ после трения появляются новые пики в области 1732 см^{-1} и 1545 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям карбонильных и карбоксильных групп, образующихся в результате трибоокислительных процессов в СВМПЭ при трении [187]. Увеличение содержания волластонита в ПКМ приводит к увеличению интенсивности этих пиков, и к расширению полосы поглощения,

соответствующих к колебаниям гидроксильных групп О–Н. Изменение формы полосы поглощения (рисунок 49 б), относящейся к колебаниям Si–O–Si связей, объясняется скоплением и агломерацией наполнителя на поверхности трения материала.

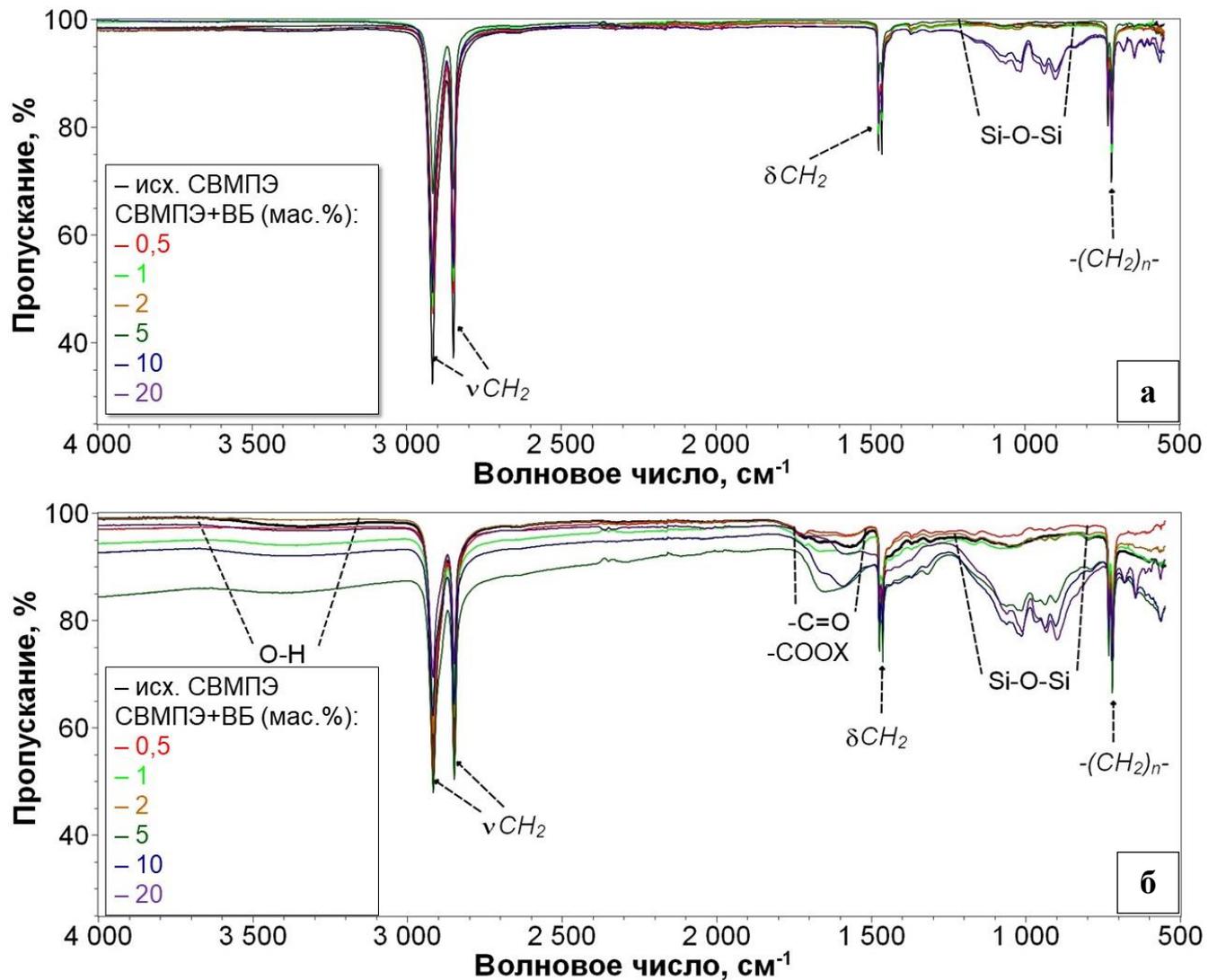


Рисунок 49 – ИК-спектры (а) до трения (б) после трения ПКМ на основе СВМПЭ в зависимости от содержания ВБ

Известно [179, 188], что перестройка структуры происходит под влиянием температуры и сдвиговых деформаций, а также под влиянием избирательного износа менее устойчивых полимерных областей и постепенного обогащения поверхности более устойчивыми термостабильными частицами наполнителей. В результате описанных выше процессов формируется ориентированная структура и дискретная поверхность, где частицы наполнителя воспринимают внешнюю нагрузку. Уменьшение напряжений при фрикционном контакте обусловлено

уменьшением площади фактического контакта, соответственно, это повышает нагрузочную способность материала и снижает износ ПКМ. Известно, что в процессе изнашивания ПКМ протекают трибохимические реакции с образованием карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, идентифицированных методом ИК-спектроскопии [182, 187]. Окисление полиолефинов можно описать с помощью цикла Болланда (рисунок 50), как было указано в работе [189]. Механизм окисления органических соединений достаточно хорошо изучен в ряде работ российских авторов [190-192]. Процессы окисления олефинов относятся к классу радикально-цепных реакций с вырожденным разветвлением.

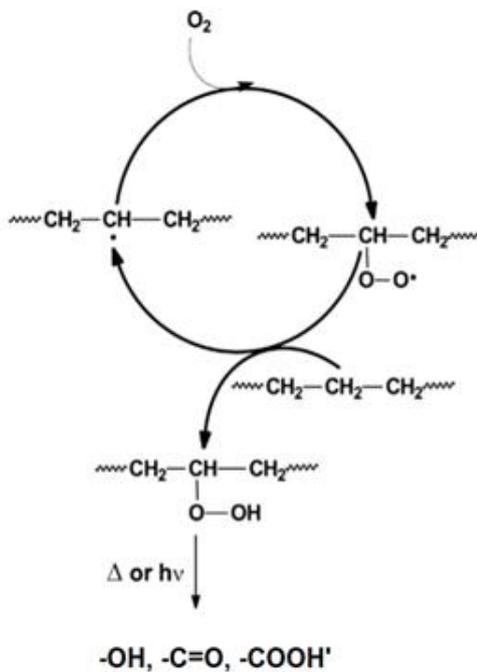


Рисунок 50 – Цикл Болланда: схема окисления углеводородов [193]

Вначале образуется пероксидный макрорадикал ($\text{ROO}\cdot$) в присутствии кислорода воздуха, который легко преобразуется в гидропероксид (ROOH) с отщеплением водорода (ингибирующая стадия). Установлено [194], что в ПЭ преобладает формирование пероксирадикалов $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{-CH}_2\sim$ (в аморфной фазе), но могут образоваться алкильные и аллильные радикалы. Этот процесс циклический, образовавшийся новый радикал вновь входит в цикл реакции (реакция распространения). При трении этот цикл инициируется за счет жестких условий: повышения температуры в зоне контакта, наличия кислорода воздуха при сухом трении и сжимающей силы нагрузки. Протекает гомолитический разрыв слабых

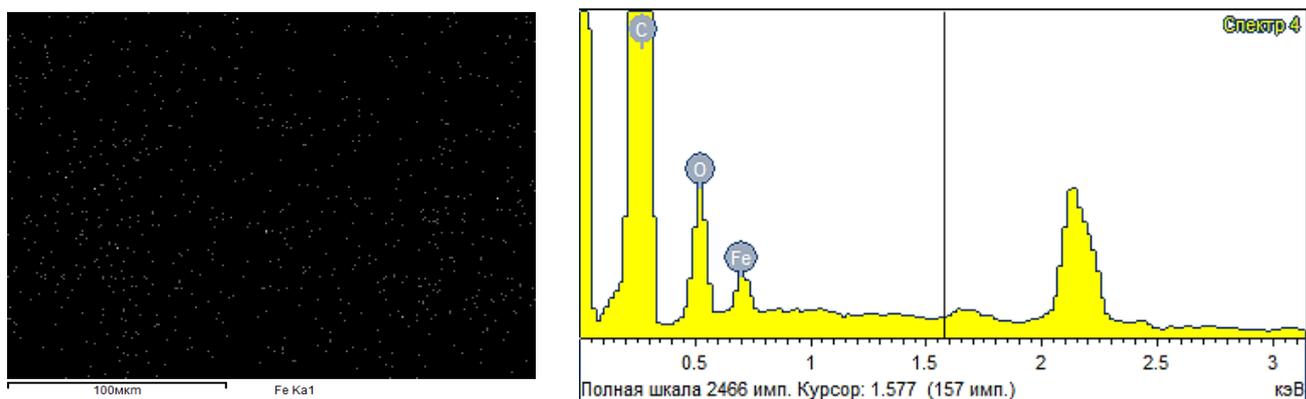
связей (O–O) пероксидов/гидропероксидов. Как утверждают авторы [189], в процессе синтеза СВМПЭ в порошках присутствуют кислородсодержащие соединения, которые в дальнейшем инициируют образование пероксидов/гидропероксидов во время переработки СВМПЭ. В работе [195] по исследованию кинетики радикальных реакций в твердых полимерах показано, что радикальные реакции в полимерах имеют ряд особенностей. У СВМПЭ молекулярная подвижность сильно заторможена из-за высокой молекулярной массы, поэтому сегментальные движения не вносят заметного вклада в процесс миграции свободной валентности, и можно исключить физическую диффузию. В этом случае наблюдается эстафетное перемещение свободной валентности («тривиальная эстафета»), например, последовательная реакция переноса для алкильных радикалов в полиэтилене (реакция 15) или повторение цикла реакций вплоть до гибели пероксидных радикалов (реакции 16 и 17):



Наряду с переносом валентности наблюдается образование легких радикальных частиц за счет диссоциации макрорадикала, так как время жизни активных радикалов в твердых полимерах значительно выше, чем у аналогичных низкомолекулярных радикалов. Причем наряду с диссоциацией конкурируют процессы рекомбинации и диспропорционирования радикальных частиц. Следует учитывать, что добавление в матрицу наполнителей, способных образовывать низкомолекулярные радикалы, приводит к повышению константы скорости столкновения радикалов. Это объясняется тем, что более легкие радикалы обладают большей подвижностью, чем макрорадикалы, и тем самым способны мигрировать в объеме полимера сравнительно на большие расстояния. Таким образом, основным фактором, влияющим на механизм перемещения радикалов, является подвижность макромолекул (природа полимера), реакционная способность макрорадикалов и наличие наполнителей. При этом трибоокисление

СВМПЭ протекает только в подповерхностном слое, так как тепловые процессы локализуются на дискретных участках контакта трущихся тел.

Помимо образования гидрокси-, оксо- и карбоксигрупп, на поверхности трения также могут протекать реакции солеобразования карбоксигрупп с металлами контртела. Благодаря энергодисперсионному спектроскопическому (ЭДС) анализу (рисунок 51), выявлено наличие элемента Fe в продуктах износа на поверхности трения исходного СВМПЭ. Это подтверждает участие контртела в трибохимических реакциях при трении.



Атомное содержание элементов, %: C – 87,95; O – 9,73; Fe – 2,32

Рисунок 51 – Результаты элементного анализа поверхности трения СВМПЭ

Таким образом, благодаря вышеперечисленным процессам на поверхности трения ПКМ формируется прочная вторичная структура, которая экранирует материал и защищает от дальнейшего истирания.

В таблице 8 приведены результаты исследования термодинамических параметров и степени кристалличности СВМПЭ и ПКМ методом ДСК. Исследуемая методом ДСК, степень кристалличности учитывает тепловые эффекты процесса перехода кристаллического состояния полимера в аморфное, а затрачиваемая энергия характеризуется энтальпией плавления [196]. Температура плавления всех исследуемых композитов не меняется, по сравнению с исходным СВМПЭ, и остается в пределах ошибки измерения. Установлено, что введение волластонита в СВМПЭ до 20 мас.% не влияет на энтальпию плавления основной массы композита. При этом снижается подвижность макромолекул полимера, что приводит к затруднению протекания релаксационных процессов. Степень кристалличности СВМПЭ и ПКМ, рассчитанная с учетом содержания

наполнителя, не меняется, так как сохраняется кристаллическая структура СВМПЭ при введении волластонита [197].

Таблица 8 – Результаты исследований СВМПЭ и композитов методом ДСК

Композит		Т _{нач. пл} , °С	Т _{пл} , °С	ΔН _{пл} , Дж/г	α, %
Полимер	Волластонит, мас.%				
СВМПЭ	0	127,7	142,6	171,1	58,4
	0,5	128,0	142,6	167,4	57,8
	1	127,7	141,7	169,0	58,7
	2	128,6	142,3	165,8	58,1
	5	128,0	142,5	163,2	59,0
	10	127,9	142,3	152,0	58,1
	20	127,9	142,0	137,6	59,1

Примечание: Т_{нач.пл}, °С – температура начала плавления; Т_{пл}, °С – температура плавления; ΔН_{пл}, Дж/г – энтальпия плавления; α, % – степень кристалличности.

Сравнение термодинамических параметров ПКМ, наполненного модельным волластонитом (таблица 6) и волластонитом из борогипса, показывает, что введение в СВМПЭ волластонита из борогипса приводит к большему снижению энтальпии плавления. Данное явление объясняется тем, что частицы волластонита из борогипса характеризуются большим размером и широким распределением частиц относительно модельного волластонита. Кроме того, синтетический волластонит, полученный из техногенного сырья, характеризуется наличием частиц со сложной геометрической организацией: игольчатой, слоистой и губчатой с развитой микропористой поверхностью. Наблюдаемое снижение скорости кристаллизации композитов обусловлено взаимодействием высокоэнергетической поверхности твердого тела и макромолекул СВМПЭ в расплаве, которое приводит к стерическим ограничениям их тепловой подвижности.

Результаты исследований ТМА представлены на рисунке 52. По ТМА кривым видно, что с увеличением содержания ВБ наблюдается постепенное снижение деформации.

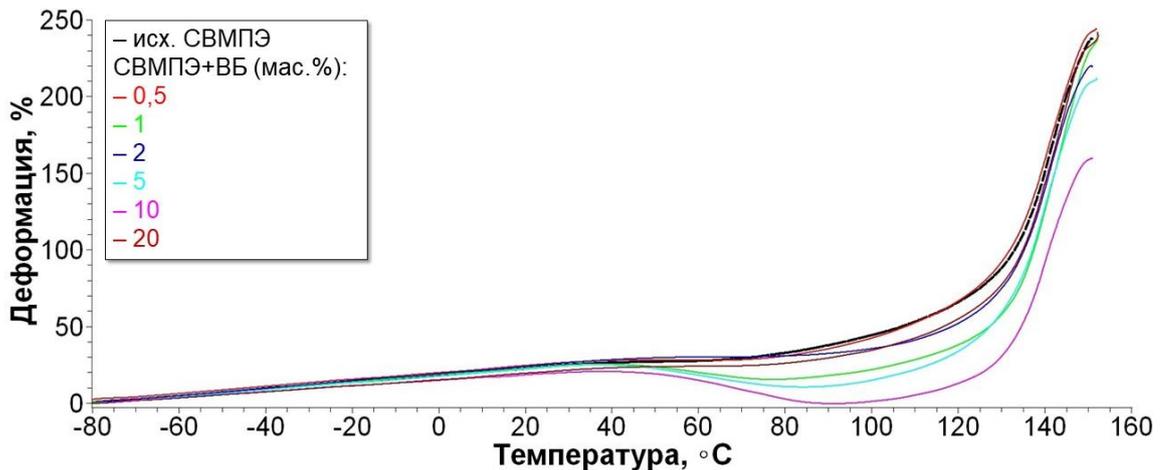


Рисунок 52 – Термомеханическая кривая СВМПЭ и ПКМ в зависимости от содержания ВБ

У композита с 0,5 мас.% ВБ термомеханическое поведение аналогично исходному СВМПЭ. Максимальное снижение объёма образца наблюдается при 10 мас. % содержания волластонита, у которого показатель ниже на 99 % относительно ненаполненного полимера. Кривая имеет трехступенчатый характер: в первой области (от -80 до 40 °C) наблюдается постепенное повышение деформации, далее идет общая тенденция к уменьшению ее значений (от 40 до 90 °C), затем композит начинает плавиться при температуре выше 133 °C. В случае введения 20 мас.% ВБ наблюдается повышение деформации, но ниже, чем у исходного СВМПЭ. Это можно объяснить тем, что из-за геометрии форм и размеров синтезированных частиц при превышении оптимальной концентрации ВБ сильно разрыхляется структура ПКМ.

Таким образом, применение волластонита, синтезированного из борогипса, в качестве наполнителя ПКМ на основе СВМПЭ в концентрационном диапазоне 0,5–2 мас.%, позволяет увеличить деформационно-прочностные, триботехнические и термодинамические показатели исследуемых материалов даже при малых содержаниях наполнителя.

4.3. Влияние модельного волластонита, синтезированного низкотемпературным методом в растворе, на свойства и структуру СВМПЭ

Для оценки возможности снижения температуры синтеза волластонита в данном исследовании в качестве исходной реакционной смеси использовали многокомпонентную систему $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, которая не подвергалась автоклавной обработке (синтез осуществляли при комнатной температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$). Синтезированный без предварительной автоклавной обработки исходной смеси волластонит еще не изучен в качестве модифицирующего наполнителя для ПКМ. В 3 главе показано, что при низкотемпературном синтезе получают тонкодисперсные пористые частицы волластонита, без формирования игольчатых форм. Оценка влияния таких частиц на физико-механические параметры представлена на рисунке 53.

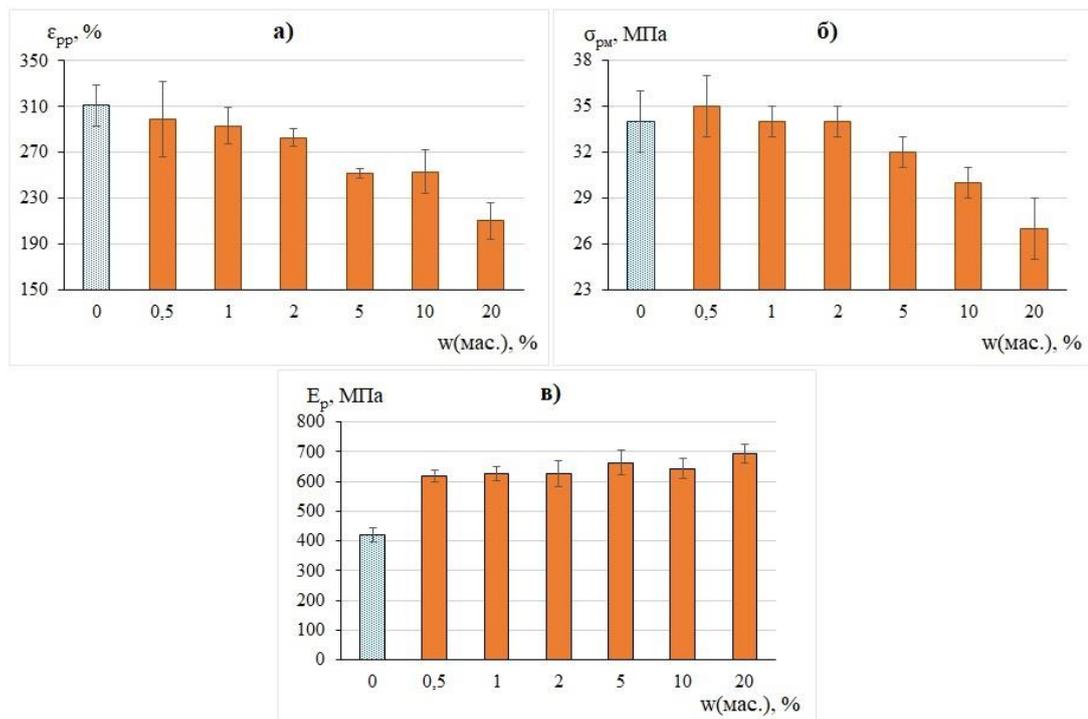


Рисунок 53 – Зависимость физико-механических свойств ПКМ от содержания МВР: а) ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %; б) σ_{pm} – прочность при растяжении, МПа; в) E_p – модуль упругости, МПа

Композиты, модифицированные волластонитом из раствора, характеризуются монотонным уменьшением относительного удлинения по мере увеличения содержания наполнителя. Прочность при растяжении при малых содержаниях в интервале 0,5–5 мас.% волластонита остается на уровне значения

исходного СВМПЭ, потом с превышением оптимальной концентрации зафиксировано снижение. Несмотря на это, отмечается существенное повышение модуля упругости, который достигает наибольшего значения при 20 мас.% мВР, и превышает на 65 % модуль упругости ненаполненного СВМПЭ. Следовательно, повышается жесткость ПКМ, препятствующая развитию деформации при растяжении материала, при этом ухудшается пластичность и повышается его хрупкость. Эффекта армирования полимерной системы не зарегистрировано, возможно это связано с отсутствием игольчатой и нановолокнистой формы частиц волластонита (рисунок 35). Структурными исследованиями частиц волластонита методом СЭМ установлено, что размеры и геометрическую форму синтезируемых частиц сложно регулировать, получаются агломерированные и пористые частицы.

По напряженно-деформированному состоянию можно определить многие характеристики материала. Поэтому исследовали диаграммы зависимости между деформацией и напряжением при сжатии ПКМ, содержащих волластониты, синтезированные по разным технологиям.

Кривая напряжения-деформации при сжатии представлена на рисунке 54. Для сравнения представлены результаты сжатия ПКМ, наполненных модельным волластонитом и волластонитом из борогипса. Для кривого сжатия использовали данные для композитов, которые аналогичны средним значениям прочности при сжатии ПКМ (после статистической обработки). Эксперименты проводили при комнатной температуре при одинаковой скорости деформации. Видно, что деформации для любого из композитов растут пропорционально напряжениям.

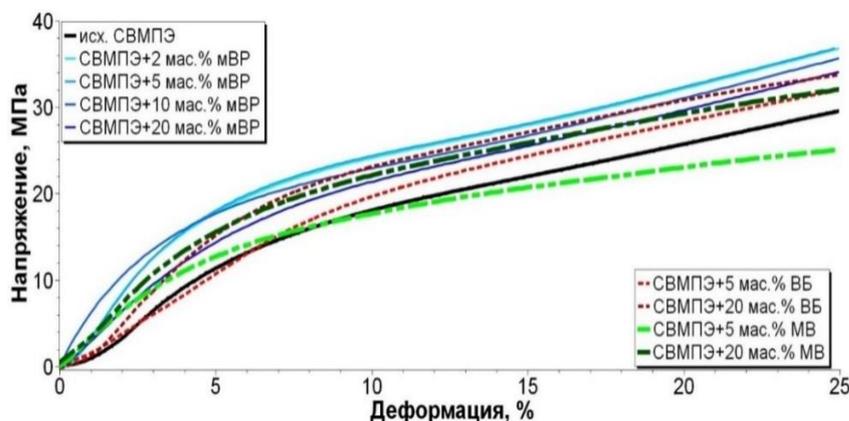


Рисунок 54 – Кривая напряжения-деформации образцов при сжатии

Показано, что в целом введение до 10 мас.% мВР приводит к повышению прочности при сжатии на 21–24 % относительно исходного СВМПЭ. При увеличении концентрации наполнителя до 20 мас.% наблюдается снижение кривой сжатия, которая выше кривой исходного СВМПЭ на 15 %. Композиты, наполненные ВБ, также характеризуется повышением прочности при сжатии, но находятся ниже кривых композитов с мВР. В случае композитов с 5 мас.% модельным волластонитом наблюдается снижение кривой относительно исходного СВМПЭ. Таким образом, наноразмерные волокна модельного волластонита не обеспечивает достаточного повышения значения прочности при сжатии, т.е. несущую способность материала. Волластониты, синтезированные из отходов и низкотемпературным методом, из-за формирования уникальных форм и размеров частиц обеспечивают достаточное повышение прочности при сжатии ПКМ.

Исследования надмолекулярной структуры ПКМ выявило формирование сферолитных образований, при 1 и 2 мас.% содержании волластонита (рисунок 55).

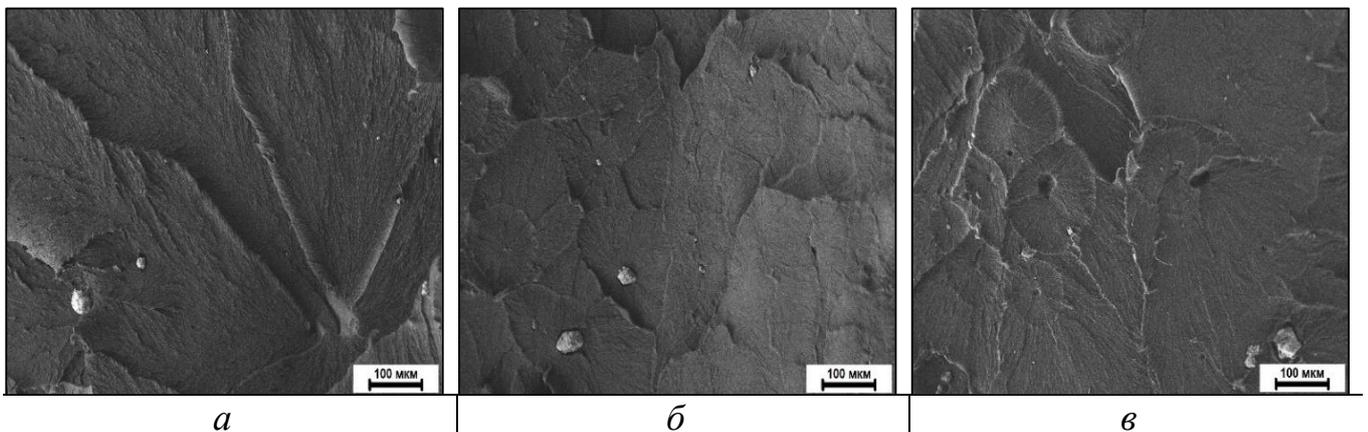


Рисунок 55 – Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ в зависимости от содержания мВР: (а) 0,5 мас.%, (б) 1 мас.%, (в) 2 мас.%

Видно, что частицы волластонита распределены в объеме матрицы хаотично и размеры агломерированных частиц достигают 50 мкм. ПКМ, наполненный 0,5 мас.% мВР, отличается наличием структурированных областей, так же, как и композит с 1 мас.% волластонита из борогипса. Выявлено, что в направлении роста кристаллитов СВМПЭ большие частицы волластонита

блокируют ориентацию. В случае наполнения 1 и 2 мас.% мВР, структура композита отличается плотной упаковкой структурных элементов, наблюдается перекрывания сферолитов, центрами кристаллизации которых являются частицы волластонита.

При большем увеличении обнаружено, что структурные элементы надмолекулярной структуры ПКМ имеют слабую межфазную адгезию на границе раздела фаз (рисунок 56), вследствие этого в объеме композита могут быть микроскопические дефекты. Поэтому при приложении напряжения в слабых межфазных границах возникают дополнительные центры микронапряжений. При этом возможно отслаивание материала полимера, что приводит к его разрушению [198]. В работе [199] показано, что слабое межфазное взаимодействие отвечает за высокую ударную прочность материала, т.е. увеличивается сопротивление к динамическим нагрузкам. Как показали результаты, композиты, наполненные мВР, характеризуется высокими значениями прочности при сжатии.

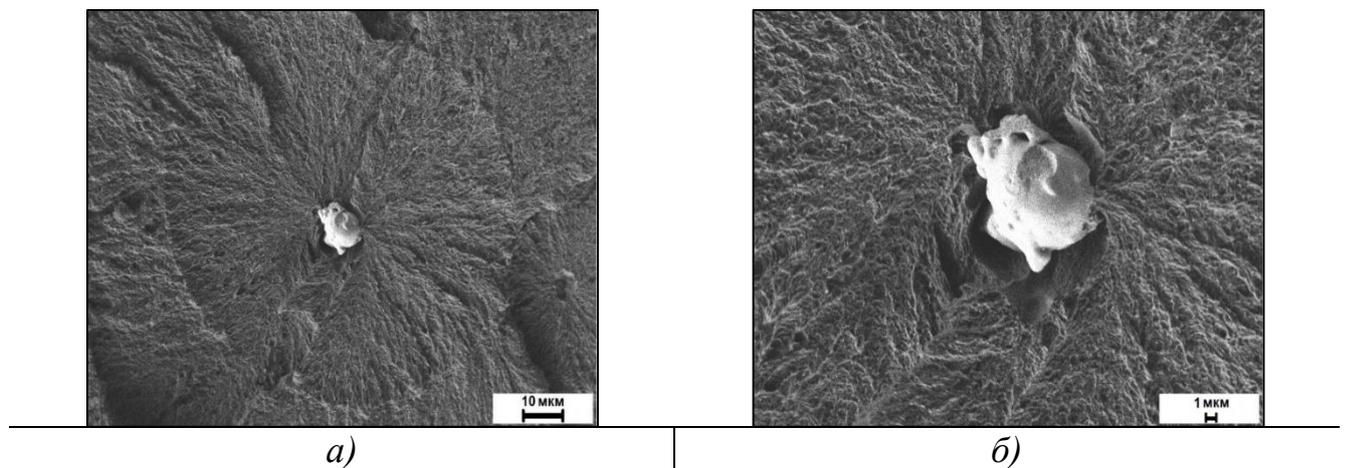


Рисунок 56 – Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ, содержащего 1 мас.% мВР при увеличении (а) $\times 1000$ и (б) $\times 3000$

У композитов с остальными волластонитами при формировании сферолитной структуры существенно повысились физико-механические параметры. Это связано с тем, что при механической деформации композитов со сферолитной структурой сначала разрушаются граничные области сферолитов, т.е. межламеллярная аморфная часть. Потом деформации подвергается внутренняя часть сферолитов, поскольку кристаллическая упорядоченная фаза полимера прочнее [200]. Таким образом, композиты, характеризуемые

мелкосферолитной структурой с большим количеством структурных элементов, будут обладать повышенной прочностью. В то время как у композитов с неоднородной и крупно-сферолитной структурой граничные области обычно разрыхленные, дефектные [175]. Однако в случае ПКМ с мВР за счет слабой адгезии в граничных областях наблюдается только незначительное повышение прочности при растяжении.

Далее проводились исследования триботехнических характеристик композитов с мВР, результаты которых приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Триботехнические свойства и плотность ПКМ, наполненного мВР

Композит		f	L, мм	I, мг/ч	I _h , *10 ⁻⁶ мм ³ /(Н*м)	ρ, г/см ³
Полимер	Волластонит, мас. %					
СВМПЭ	0	0,38±0,01	0,31±0,02	0,12±0,01	0,57	0,93
	0,5	0,38±0,01	0,21±0,02	0,07±0,03	0,33	0,94
	1	0,41±0,02	0,12±0,01	0,03±0,02	0,14	0,94
	2	0,37±0,01	0,09±0,01	0,05±0,02	0,23	0,95
	5	0,39±0,01	0,13±0,01	0,07±0,02	0,32	0,96
	10	0,35±0,02	0,10±0,02	0,08±0,01	0,36	0,99
	20	0,29±0,02	0,15±0,01	0,12±0,01	0,52	1,03

Примечание: f – коэффициент трения; L, мм – линейный износ; I, мг/ч – скорость массового изнашивания; I_h, *10⁻⁶ мм³/(Н*м) – скорость изнашивания; ρ, г/см³ – плотность.

Установлено, что при постепенном увеличении содержания наполнителя происходит ступенчатое снижение коэффициента трения, так при введении 20 мас.% мВР отмечено снижение на 23 % по сравнению с исходным полимером. В работе [201] показано, что материалы с высоким значением модуля упругости имеют большее сопротивление к истиранию и деформированию, что обеспечивает низкие значения коэффициента трения. Возможно, наполнитель в этом случае выступает как твердая смазка и улучшает самосмазывающие свойства СВМПЭ, за счет чего облегчаются сдвиговые напряжения при трении [202].

На основании результатов триботехнических исследований, можно сказать, что скорость изнашивания во всем концентрационном интервале ниже, чем у

исходного СВМПЭ. Максимальное уменьшение скорости изнашивания зафиксировано у композита состава СВМПЭ+1 мас.% мВР – в 4 раза. Кроме того, зарегистрировано уменьшение линейного износа в 3 раза у композита, наполненного 2 мас.% мВР. Таким образом, ПКМ с волластонитом из раствора отличаются низкими значениями коэффициента трения по сравнению с остальными композитами, наполненными модельным и волластонитом из борогипса.

Далее проводились исследования поверхностей трения методами СЭМ и ИКС. На рисунке 57 приведена структура поверхностей трения композитов с мВР.

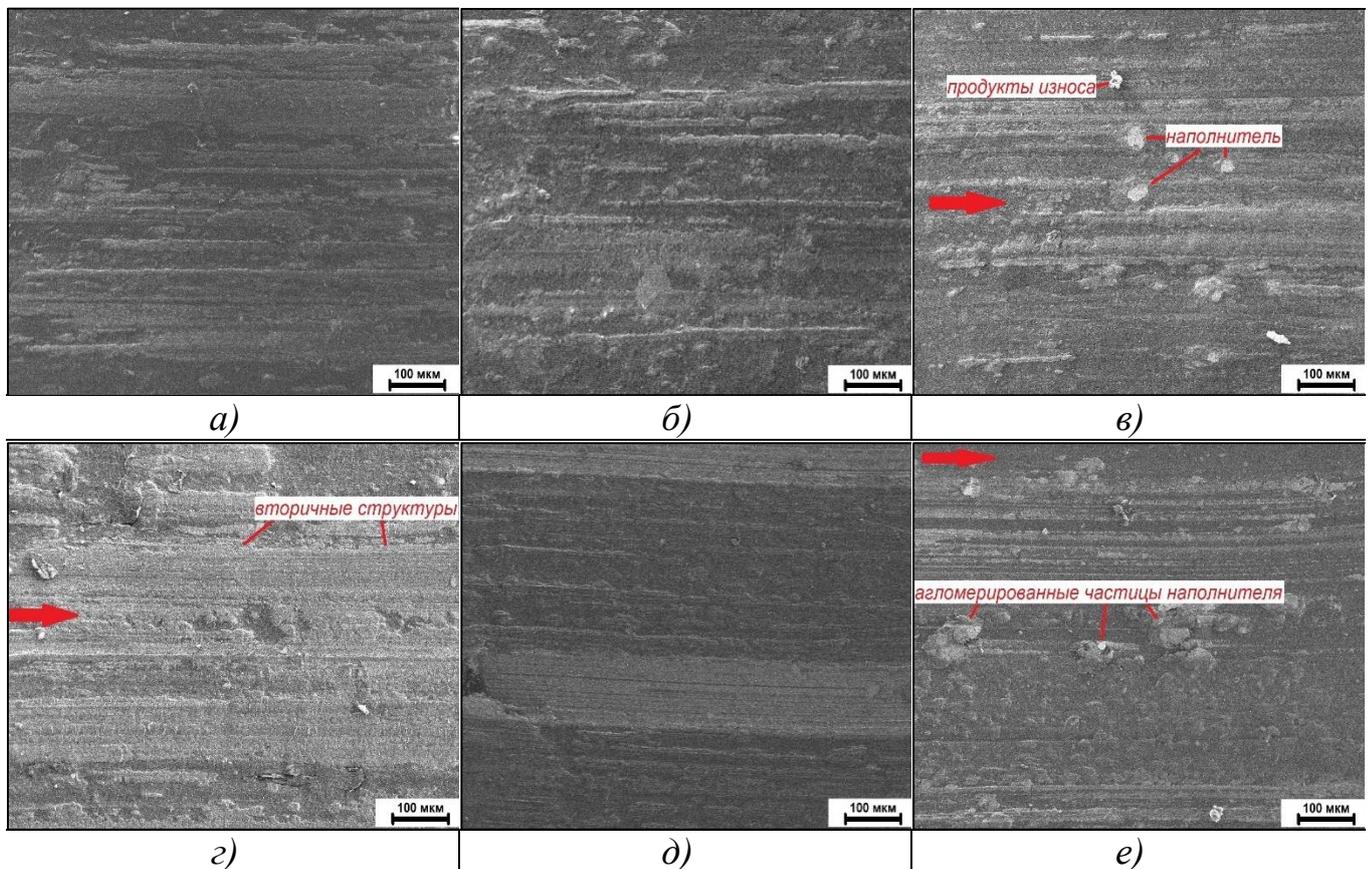


Рисунок 57 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ в зависимости от содержания мВР (а) 0,5 мас.%, (б) 1 мас.%, (в) 2 мас.%, (г) 5 мас.%, (д) 10 мас.%, (е) 20 мас.%

Видно, что поверхность трения композитов характеризуется наличием бороздок, ориентированных по направлению трения, при этом имеется наличие структурированных вторичных структур у ПКМ с 0,5 мас.% волластонита. Далее при 1 мас.% содержании наполнителя поверхность трения ПКМ становится более рыхлой, вторичные структуры становятся более заметными вдоль пути трения.

При увеличении концентрации мВР до 2–5 мас.% поверхности трения ПКМ характеризуется формированием вторичных структур, частично покрывающих поверхность (*дискретный*), а также зафиксировано присутствие продуктов износа (*истертых частиц наполнителя*). Вероятно, волластонит, синтезированный низкотемпературным методом, характеризуется меньшей твердостью по сравнению с остальными волластонитами. Поэтому частицы быстро деформируются при приложении нагрузки и активно вступают в процессы формирования вторичных структур. Таким образом, минимизируется абразивное воздействие наполнителя на композит и на контртело при трении. Менее шероховатая и равномерная поверхность наблюдается у композита с 10 мас.% волластонита. Заметны сплошные полосы и локальные скопления вторичных структур. На поверхности ПКМ, наполненного 20 мас.% ВР, наблюдаются агломерированные частицы волластонита.

Исходя из исследований топографии поверхности трения композита СВМПЭ/20 мас.% мВР методом АСМ обнаружено (рисунок 58), что на поверхности наблюдается наличие канавки вдоль направления трения (путь трения). Кроме того, обнаружено наличие вторичных плотных структур и частиц наполнителя с диаметром ~ 5 мкм, а также мелких выступов из продуктов износа. На профилограмме видно, что у этого композита максимальный выступ равен 1,8 мкм. На основании проведенных исследований можно сделать следующее заключение о закономерностях трения и изнашивания композитов со слабым межфазным взаимодействием в граничных областях. На начальных стадиях изнашивания ПКМ наполнитель начинает мигрировать на поверхность трения и отслаиваться, вызывая микронапряжения. В то же время полимерная матрица деформируется на выступающих микронеровностях стального контртела, образуя канавки (абразивный износ) (рисунок 57), и далее часть материала прилипает к поверхности стального контртела и когезионно отщепляется, формируя «пленку переноса». Далее изношенные частицы накапливаются на поверхности трения и за счет участия элементов металлополимерного трибосопряжения образуют более износостойкую ориентированную вторичную структуру. В последующем при

продолжении изнашивания ПКМ вторичная структура обогащается измельченными и деформированными частицами волластонита. Таким образом, наблюдается истертые частицы наполнителя на поверхности трения (зафиксированные методами СЭМ и АСМ), а в местах отслаивания наполнителя остаются углубления [203].

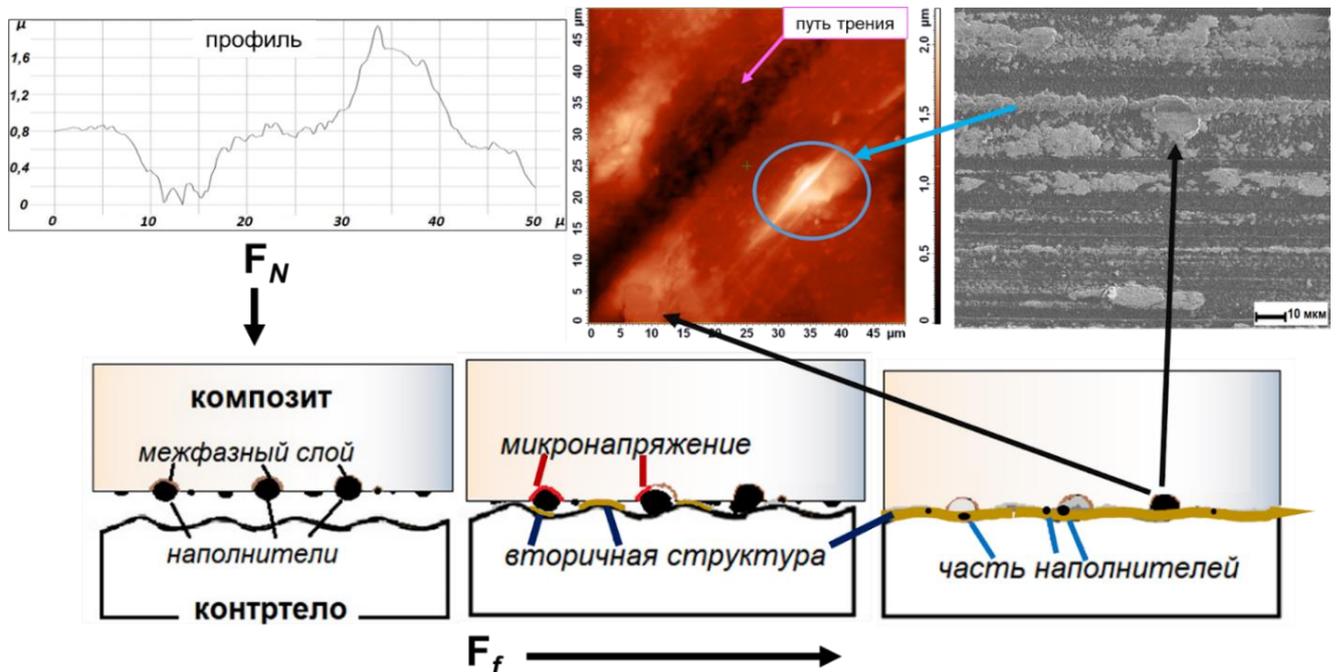


Рисунок 58 – Схематическая иллюстрация изнашивания композитов со слабым межфазным взаимодействием между компонентами

В ИК-спектрах композитов до трения (рисунок 59 а) обнаружено наличие пика при 1745 см^{-1} , который соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ сложноэфирных групп. Подобный пик наблюдали в работах [204, 205], в которых исследовали ускоренное старение СВМПЭ в растворах пероксида. Можно сказать, что волластонит, синтезированный из раствора, способствует окислению макромолекул СВМПЭ во время переработки методом горячего прессования, тогда как в случае с остальными волластонитами такого характера окисления не наблюдалось.

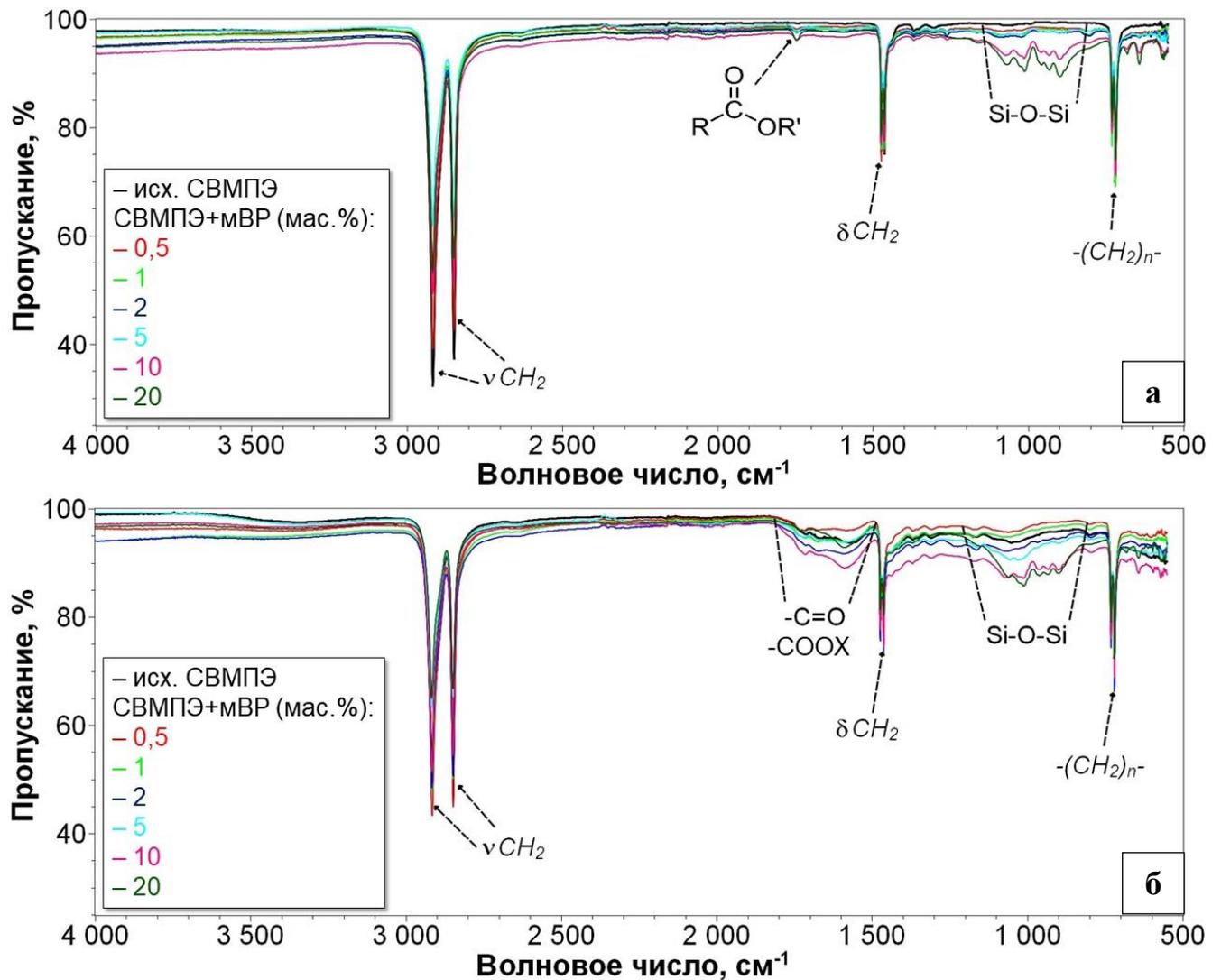


Рисунок 59 – ИК-спектры (а) до трения и (б) после трения ПКМ на основе SVMPE в зависимости от содержания МВР

После трения ПКМ в ИК-спектрах (рисунок 59 б) наблюдается уширение полосы поглощения карбонильных групп, причем интенсивность полосы меньше по сравнению с композитами, наполненными другими волластонитами. Кроме того, полоса поглощения кремний-кислородных связей CaSiO_3 с увеличением концентрации волластонита в композитах до и после трения по интенсивности не отличается. Это свидетельствует о меньшем агломерировании частиц волластонита на поверхностях трения, и большей способности участвовать в структурирующих процессах при трении и формировании вторичных структур.

По данным, полученным методом ДСК (таблица 10), видно, что температура плавления ПКМ незначительно смещается в сторону меньших температур. Это свидетельствует о том, что частицы МВР действуют как центры

дефектов структуры СВМПЭ [206]. С увеличением содержания концентрации мВР наблюдается уменьшение энтальпии плавления на 30 % относительно исходного СВМПЭ. Показано, что введение мВР способствует снижению степени кристалличности на 13 % и во всем концентрационном интервале имеет значение 50,4–52,7 %. Таким образом, наполнитель не только приводит к окислению матрицы в процессе переработки, но и еще влияет на рост и кристаллизацию СВМПЭ [207].

Таблица 10 – Результаты исследований СВМПЭ и ПКМ методом ДСК

Композит		Т _{нач. пл} , °С	Т _{пл} , °С	ΔН _{пл} , Дж/г	α, %
Полимер	Волластонит, мас.%				
СВМПЭ	0	127,7	142,6	171,1	58,4
	0,5	126,1	141,1	152,6	52,7
	1	126,4	141,1	150,7	52,2
	2	126,4	140,8	148,1	51,9
	5	126,6	140,5	145,1	52,4
	10	126,4	140,4	132,0	50,4
	20	126,3	140,4	120,2	51,6

Примечание: Т_{нач.пл}, °С – температура начала плавления; Т_{пл}, °С – температура плавления; ΔН_{пл}, Дж/г – энтальпия плавления; α, % – степень кристалличности.

Можно предположить, что в порах частиц волластонита мВР адсорбированный кислород участвует в окислительных процессах, протекающих в ПКМ во время горячего прессования согласно циклу Болланда (рисунок 50). Протекание окислительных процессов подтверждено исследованиями методом ИК-спектроскопии: зарегистрированы кислородсодержащие функциональные группы (рисунок 59 а). Помимо этого, внутри пор волластонита может присутствовать молекулы воды, которая при горячем прессовании ПКМ испаряется, что приводит к ухудшению межфазного взаимодействия наполнителя с матрицей, как было показано на микрофотографиях надмолекулярной структуры на рисунке 57. В результате протекания этих процессов во время кристаллизации СВМПЭ возникают дефектные области.

Термомеханические кривые СВМПЭ и ПКМ представлены на рисунке 60. По ТМА кривым видно, что с увеличением содержания мВР происходит интенсивное снижение деформации с повышением температуры до 130 °С.

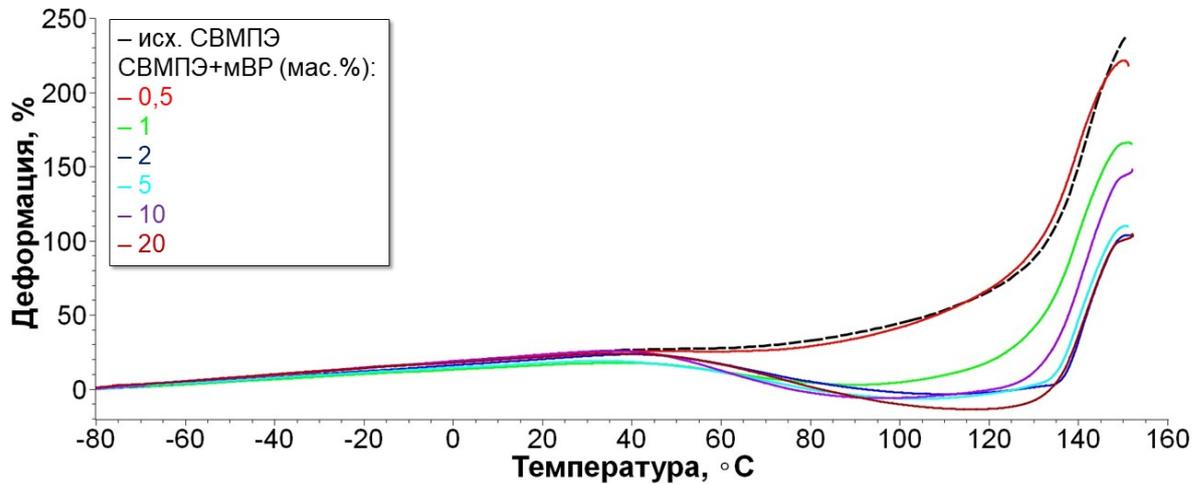


Рисунок 60 – Термомеханические кривые СВМПЭ и ПКМ в зависимости от содержания мВР

Введение 0,5 мас.% мВР в СВМПЭ не влияет на ТМА кривую, которая аналогична кривой исходного СВМПЭ. При концентрации свыше 1 мас.% мВР композиты с повышением температуры начинают уменьшаться в объеме. При этом температура плавления композитов не меняется, а температура стеклования смещается в сторону больших температур. В работе Лазаревой Н.Н. [182] установлено, что ТМА кривая снижается в результате высвобождения областей с нулевой теплопроводностью, например, воздуха. Это связано с тем, что в слабо связанных межфазных областях между компонентами ПКМ могут присутствовать микропузырьки воздуха. Известно [181], что в результате ограничения теплового расширения в зоне трибоконтакта возникают силы сжатия, что может привести к пластическому течению композита. Однако, в случае композитов, наполненных мВР, не наблюдается такого процесса из-за высокой жесткости материала и прочности при сжатии.

Таким образом, условия синтеза волластонита оказывают влияние на свойства и структуру исследуемого ПКМ. В дальнейшем будут проводиться работы по отработке и поиску оптимальных режимов низкотемпературного синтеза с формированием игольчатых структур волластонита.

4.4. Выводы по четвертой главе

1. Исследовано влияние добавки синтетического волластонита, полученного автоклавным синтезом в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ и из отходов борного производства (борогипса); волластонита, синтезированного низкотемпературным методом в растворе, на физическо-механические, триботехнические, термодинамические характеристики и структуру ПКМ на основе СВМПЭ.

2. Установлено, что синтезированный волластонит является эффективным модификатором СВМПЭ, позволяющим повысить механические и трибологические параметры композита. Определены оптимальные концентрации волластонита в СВМПЭ, соответствующие 1–2 мас.%. Выявлено, что модификация матрицы приводит к повышению прочности при растяжении на 27 % и износостойкость в 6 раз. Установлено, что волластонит из борогипса способствует повышению прочности при растяжении на 27 %, относительного удлинения на 18 % и износостойкости в 3 раза. В случае введение в СВМПЭ модельного волластонита, синтезированного низкотемпературным методом в растворе, наблюдается повышение модуля упругости на 65 % и прочности при сжатии на 25 %, также приводит к снижению коэффициента трения на 23 % и скорости изнашивания в 4 раза. Однако, из-за повышения жесткости материала показатели пластичности и прочность при растяжении несколько снижаются.

3. Показано, что подобное изменение свойств ПКМ связано с трансформацией надмолекулярной структуры СВМПЭ в мелкосферолитную. Зарегистрировано, что частицы волластонита, несмотря на их агломерацию, являются центрами кристаллизации СВМПЭ и формируют сферолиты с четко выраженными границами. Их размеры зависят от содержания и от вида используемого наполнителя: при увеличении концентрации волластонита в СВМПЭ наблюдается разрыхление структуры, что сопровождается падением деформационно-прочностных характеристик.

4. Установлено, что волластонит проявляет активность в процессах трения и изнашивания ПКМ. Методом ИК-спектроскопии зарегистрировано протекание

трибоокислительных реакций при введении волластонита в СВМПЭ: появляются новые пики, относящиеся к кислородсодержащим функциональным группам (гидрокси-, оксо-, карбоксигруппы), причем их интенсивность возрастает с увеличением содержания наполнителя. Структура поверхностей трения ПКМ характеризуется как однородная, ориентированная по направлению скольжения, с локализацией частиц волластонита на поверхности. Таким образом, установлена перестройка структуры ПКМ под влиянием сдвиговых деформаций и формирование вторичной более износостойкой поверхности, на которой частицы волластонита являются элементами, воспринимающими нагрузку, что резко снижает площадь фактического контакта.

5. Исследования термодинамических характеристик ПКМ свидетельствуют о том, что температура плавления не изменяется во всем концентрационном интервале. Зарегистрировано снижение энтальпии плавления со всеми наполнителями, что связано с изменением соотношения матрицы и наполнителя. Отмечено, что степень кристалличности с модельным волластонитом увеличивается на 10 % относительно исходного СВМПЭ, что свидетельствует о большей структуризации материала. В случае введения в матрицу модельного волластонита, синтезированного низкотемпературным методом, зафиксировано уменьшение степени кристалличности на 13 %, что обуславливает формирование дефектных областей в композите.

6. Предложенная в данной работе простая методика автоклавного синтеза волластонита из доступного техногенного сырья является перспективной, полученный волластонит может быть рекомендован для дальнейшего использования в качестве наполнителя при производстве ПКМ, в перспективе эффективно замещающего коммерческие аналоги.

Глава 5. Разработка высокопрочных и износостойких композитов на основе СВМПЭ и бинарного наполнителя

В настоящее время использование оптимального сочетания комбинации различных по природе и геометрии наполнителей в полимерной матрице позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики ПКМ за счет их синергического действия. В работе в качестве бинарного модификатора СВМПЭ использовали волластонит в сочетании с органическим компонентом – МБТ. Были выбраны волластониты, способствующие существенному улучшению деформационно-прочностных и трибологических свойств композитов – МВ и ВВ (глава 4). Изначально рассмотрено влияние различных органических модификаторов как в виде отдельных наполнителей, так и в сочетании с серой [208]. Было выявлено, что МБТ как отдельно, так и в виде комплексного наполнителя проявляет себя как активный модификатор для повышения износостойкости и прочности СВМПЭ.

5.1. Исследование влияния 2-меркаптобензтиазола на свойства и структуру ПКМ на основе СВМПЭ

Результаты исследования зависимости физико-механических свойств СВМПЭ от содержания МБТ представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Физико-механические свойства композитов, наполненных МБТ

Композит		$\sigma_{рм}$, МПа	$\epsilon_{рр}$, %	E_p , МПа	$\sigma_{сд\ 2,5\%}$, МПа	$\sigma_{сд\ 10\%}$, МПа	$\sigma_{сд\ 20\%}$, МПа
Полимер	МБТ, мас. %						
СВМПЭ	0	34±2	311±18	420±25	4±1	17±1	30±1
	0,5	44±2	394±13	615±57	7±1	23±1	33±1
	1	43±1	377±20	634±48	10±1	23±2	33±1
	2	43±3	361±22	735±57	11±1	24±2	36±1
	5	37±2	300±14	652±42	12±2	24±2	36±1
	10	31±1	254±9	658±31	12±1	24±2	36±1
	15	29±1	266±11	675±49	13±1	26±1	36±2
	20	30±1	249±16	611±18	13±1	25±1	35±2

Примечание: $\epsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, %; $\sigma_{рм}$ – прочность при растяжении, МПа; E_p – модуль упругости, МПа; $\sigma_{сд}$ – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (2,5 %, 10 % и 20 %)

Из таблицы 11 видно, что введение МБТ в СВМПЭ от 0,5 до 2 мас.% приводит к повышению физико-механических характеристик ПКМ. При дальнейшем увеличении содержания МБТ от 5 до 20 мас.% зарегистрировано некоторое снижение деформационно-прочностных показателей. Установлено, что с увеличением содержания МБТ в ПКМ наблюдается повышение прочности при сжатии при относительной деформации 2,5 % в 3 раза, при относительной деформации 10 % на 53 %, и при относительной деформации 25 % повышается на 20 % по сравнению с исходным полимером. Видно, что относительное удлинение при разрыве ПКМ увеличивается на ~27 % при содержании 0,5–2,0 мас.% МБТ, а прочность при растяжении повышается на ~29 % относительно исходного СВМПЭ. Наибольшее увеличение модуля упругости композитов наблюдается при введении в полимер 2 мас.% МБТ, что на 75 % выше по сравнению с исходным полимером. При концентрации наполнителя 10–20 мас.% наблюдается снижение деформационно-прочностных характеристик композитов, что объясняется торможением процессов кристаллизации полимера, структура характеризуется как рыхлая и неоднородная (рисунок 61) [209]. Исследование параметров полимерной сетки в растворителе (орто-ксилол) согласно ГОСТ 57748-2017 показало, что добавление МБТ снижает коэффициент набухания в 1,7 раза и увеличивает степень плотности химической сетки по сравнению с исходным СВМПЭ. Следовательно, МБТ способствует сшивке СВМПЭ при переработке, что приводит к повышению механических характеристик.

На рисунке 61 приведены результаты исследования надмолекулярной структуры ПКМ в зависимости от содержания МБТ. Видно, что надмолекулярная структура ПКМ при введении 1-2 мас.% МБТ достаточно однородная, частицы наполнителя равномерно распределены в СВМПЭ, наличие агломерированных частиц наполнителя не зарегистрировано. С увеличением содержания наполнителя свыше 2 мас.% надмолекулярная структура композита становится разрыхленной и неупорядоченной, видно, что частицы МБТ агломерированы и распределены хаотично в объеме полимера (рисунок 61 в и г). Вследствие этого частицы наполнителя не могут в полной мере реализовать свои

структурообразующие функции и способствуют увеличению жесткости аморфной части полимера, что приводит к росту модуля упругости и снижению эластичности ПКМ при наполнении от 10 до 20 мас.%.

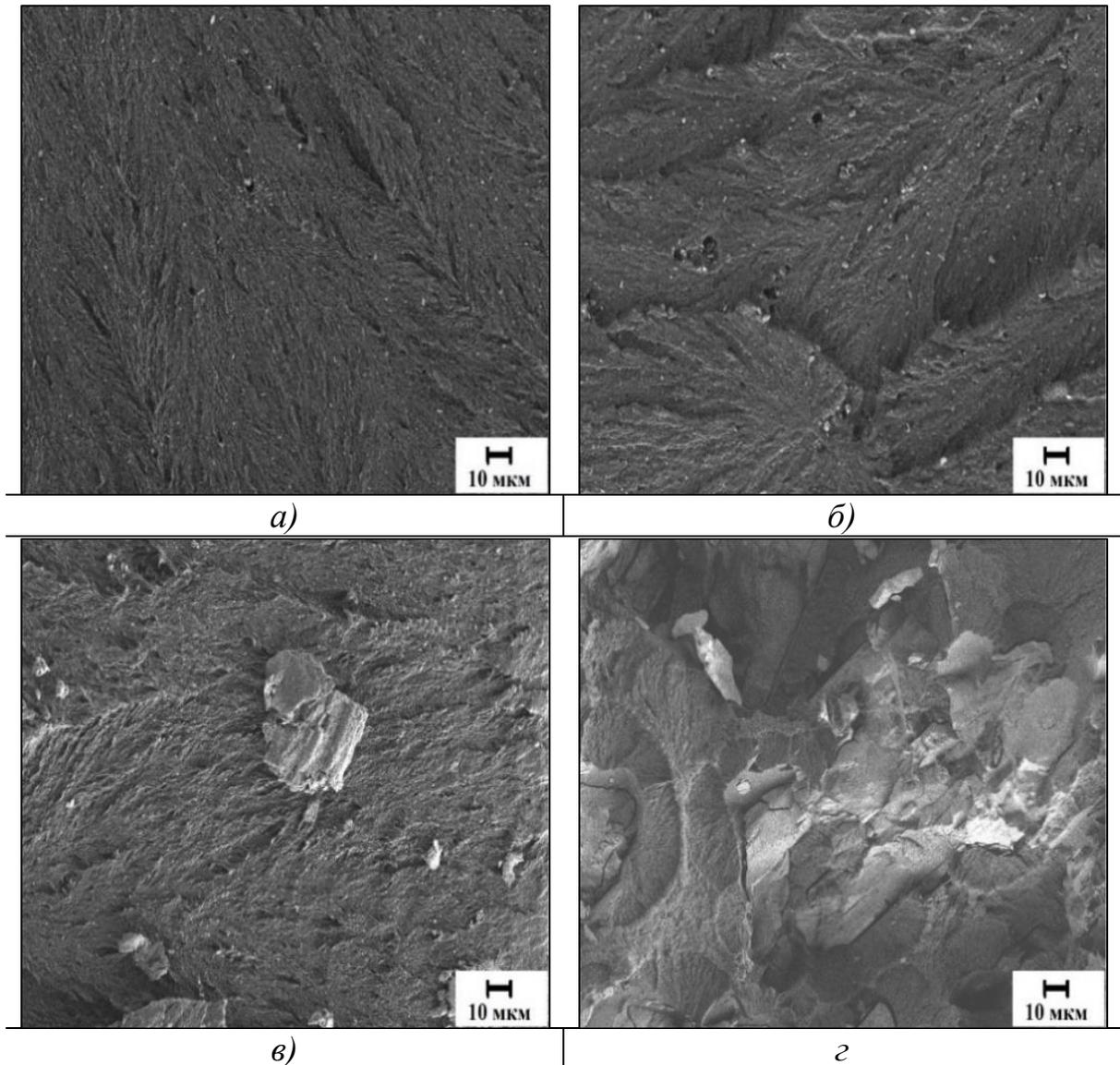


Рисунок 61 – Надмолекулярная структура ПКМ в зависимости от содержания МБТ (x500): а – 1 мас.%; б – 2 мас.%; в – 5 мас.%; г – 10 мас.%

Известно, что одним из факторов получения высокопрочных композиционных материалов является усиление адгезионного взаимодействия между компонентами композитов и формирование межфазных слоев, обладающих свойствами, отличными от свойств объема полимера [210].

На рисунке 62 приведена надмолекулярной структуры ПКМ, содержащего 10 мас.% МБТ, при увеличении x10000.

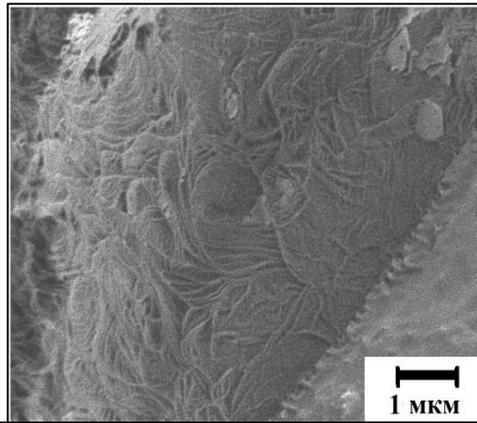


Рисунок 62 – Микрофотография надмолекулярной структуры образца СВМПЭ/10 мас.% при увеличении x10000

Как видно из рисунка 62, структура межфазной области “полимер-наполнитель” характеризуется наличием четко выраженных фибрилл СВМПЭ. Из работ [211, 212] известно, что такая структура характеризует усиление межфазного взаимодействия между компонентами ПКМ. В этом случае происходит связывание макромолекул полимера с поверхностью наполнителя, что уменьшает скорость кристаллизации СВМПЭ.

Для определения размеров кристаллитов и степени кристалличности ПКМ проведены исследования методом РСА (таблица 12).

Таблица 12 – Результаты исследования СВМПЭ и композитов методом рентгеноструктурного анализа

Композит		Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов по уравнению Шеррера, нм
Полимер	МБТ, мас. %		
СВМПЭ	0	58	34,14
	0,5	55	33,22
	1	55	34,58
	2	53	33,51
	5	57	33,82
	10	58	34,77
	15	56	34,74
	20	53	34,55

Введение МБТ в СВМПЭ приводит к незначительному изменению структурных параметров. Показано, что степень кристалличности снижается на 1–5 % по сравнению с исходным полимером. При этом размеры кристаллитов

СВМПЭ, наполненного МБТ, независимо от содержания наполнителя варьируются в интервале значений 33,22–34,77 нм. Полученные результаты РСА согласуются с исследованиями, проведенными методом СЭМ (рисунки 61 и 62). Надмолекулярная структура композитов становится разупорядоченной, что, возможно, связано со снижением скорости кристаллизации, вследствие этого уменьшается степень кристалличности ПКМ.

С целью определения механизмов взаимодействия СВМПЭ и МБТ были исследованы ИК-спектры пропускания (рисунок 63). Полосы поглощения при 2343, 2020, 1897, 1305 и 1368 см^{-1} относятся к аморфным и кристаллическим областям СВМПЭ, связанным с колебаниями ($-\text{CH}_2$) групп полимерной цепи [213].

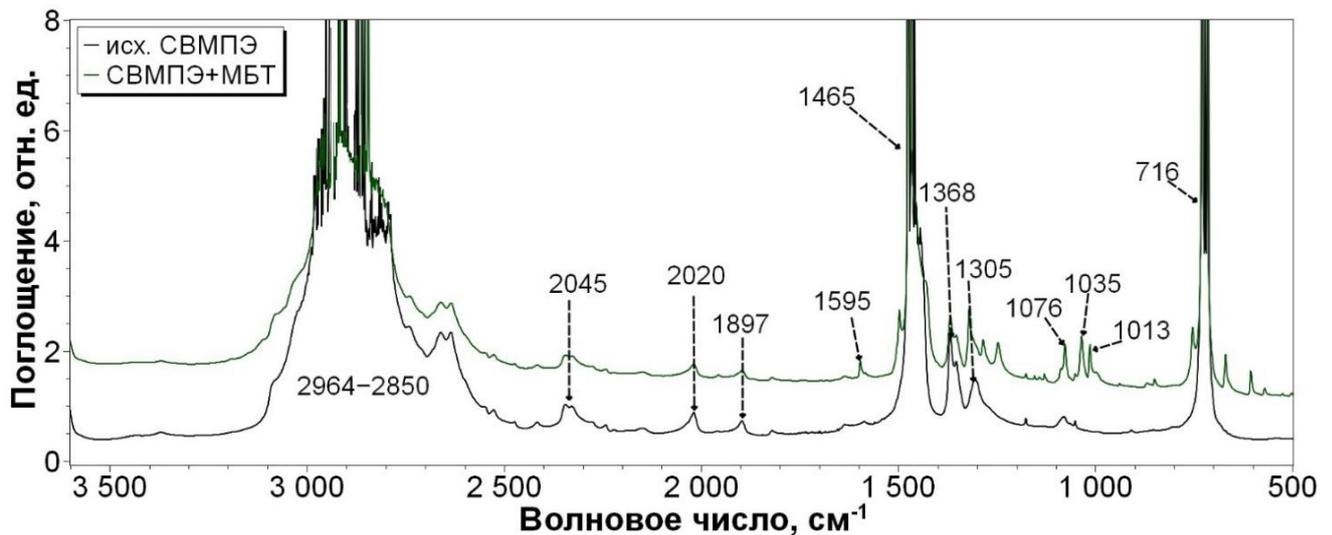


Рисунок 63 – ИК-спектры тонких пленок исходного СВМПЭ и композита СВМПЭ/МБТ

ИК-спектр тонкой пленки ПКМ, содержащего МБТ, отличается появлением новых пиков в области 1595 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $-\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы, и в области 1180–1400 см^{-1} проявляются колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ групп. Появление новых кислородсодержащих функциональных групп свидетельствует о протекании окислительных процессов при переработке СВМПЭ-композитов. Также зарегистрированы пики в области 800–1100 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ групп, входящих в состав МБТ [214]. Увеличение показателей модуля упругости СВМПЭ, содержащего МБТ, объясняется повышением жесткости ПКМ, вызванной взаимодействием

макромолекул СВМПЭ с наполнителем в пределах аморфной фазы, что подтверждается структурными исследованиями (рисунок 62 и 63).

В таблице 13 приведены зависимости скорости изнашивания, коэффициента трения, линейного износа и плотности СВМПЭ от содержания МБТ. При введении 1 мас.% МБТ в СВМПЭ наблюдается уменьшение значения скорости массового изнашивания в 3 раза относительно исходного СВМПЭ. Скорость массового изнашивания для остальных композитов снижается в 2,0–2,5 раза относительно исходного СВМПЭ. Установлено, что во всем интервале наполнения плотность композитов увеличивается на 1–8%.

Таблица 13 – Триботехнические свойства образцов, наполненных МБТ

Композит		f	L, мм	I, мг/ч	I _h , *10 ⁻⁶ мм ³ /(Н*м)	ρ, г/см ³
Полимер	МБТ, мас.%					
СВМПЭ	0	0,38±0,01	0,31±0,02	0,12±0,01	0,57	0,93
	0,5	0,35±0,01	0,21±0,03	0,06±0,01	0,28	0,95
	1	0,39±0,01	0,13±0,01	0,04±0,01	0,19	0,94
	2	0,39±0,01	0,09±0,02	0,05±0,01	0,23	0,95
	5	0,34±0,01	0,11±0,02	0,06±0,01	0,28	0,96
	10	0,31±0,01	0,06±0,03	0,06±0,02	0,27	0,97
	15	0,26±0,01	0,14±0,01	0,05±0,02	0,22	0,99
	20	0,22±0,01	0,12±0,01	0,07±0,02	0,31	1,01

Примечание: f – коэффициент трения; L, мм – линейный износ; I, мг/ч – скорость массового изнашивания; I_h, *10⁻⁶ мм³/(Н*м) – скорость изнашивания; ρ, г/см³ – плотность.

Видно, что коэффициент трения СВМПЭ с 2 мас.% МБТ имеет тенденцию к снижению, достигая наименьшего показателя при 20 мас.%, что на 42 % ниже исходного полимера. Методом ИК-спектроскопии исследовали поверхность ПКМ до и после трения, которая представлена на рисунке 64. Установлено, что введение МБТ способствует ингибированию окислительных процессов при трении.

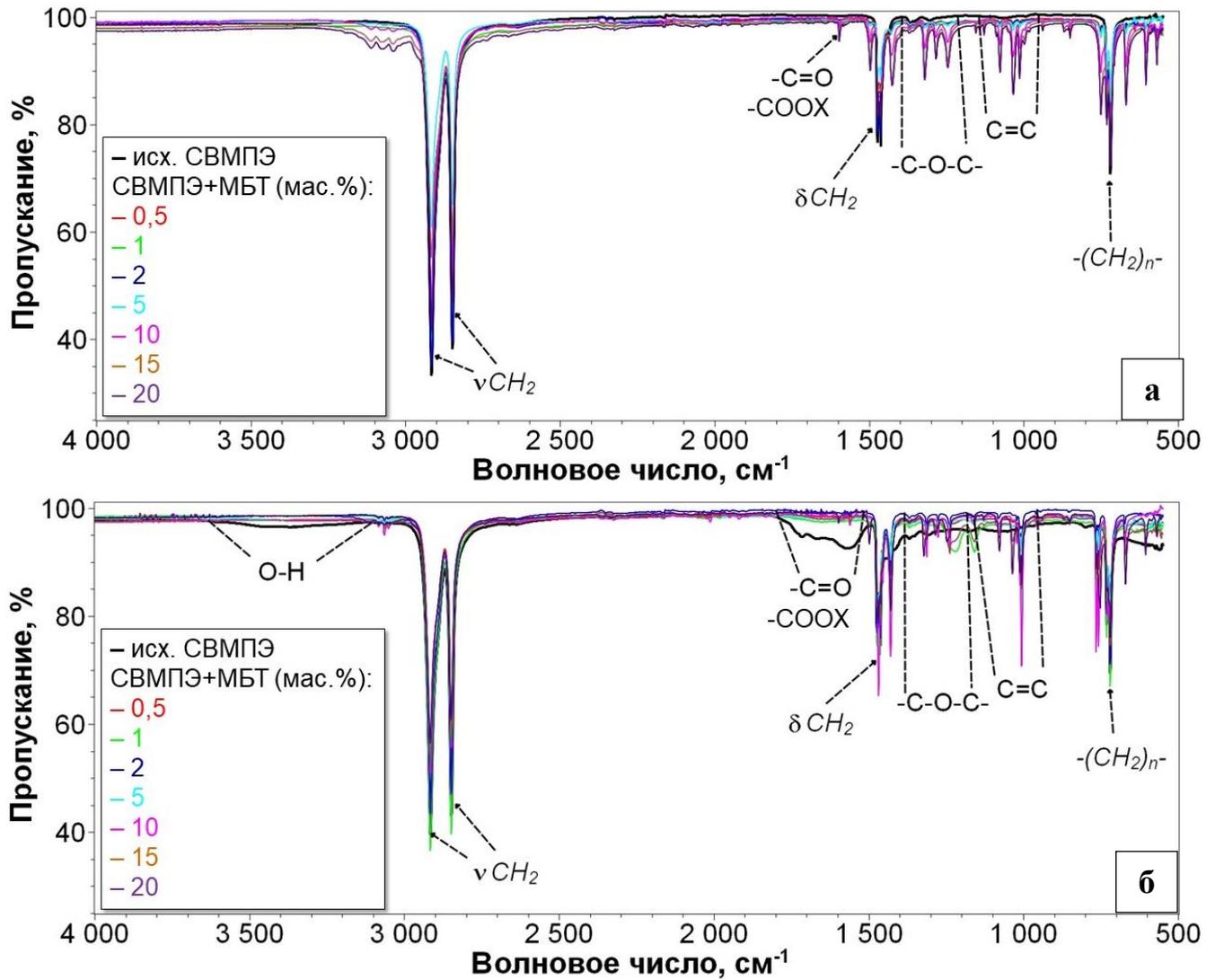
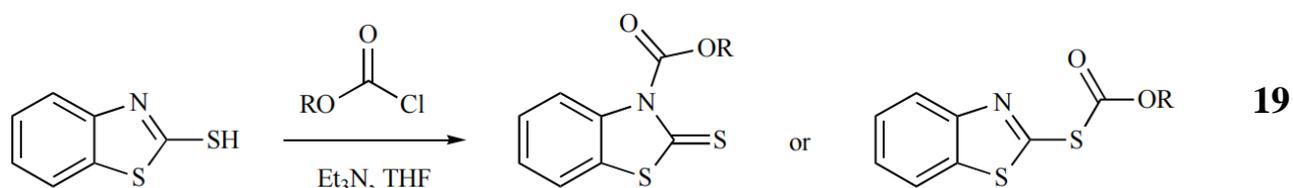
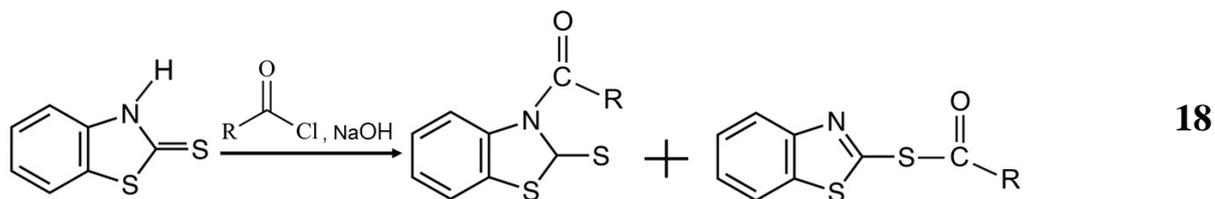


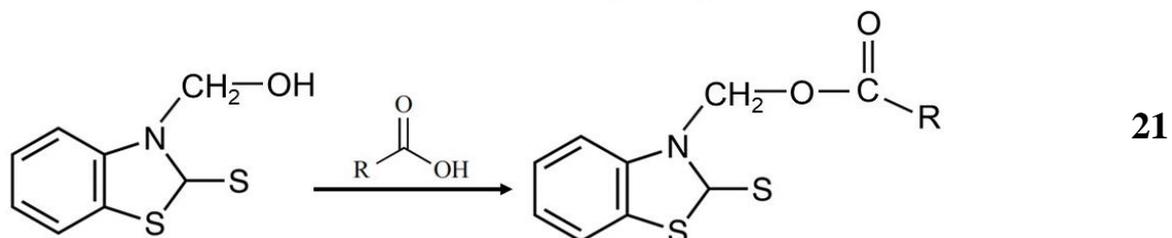
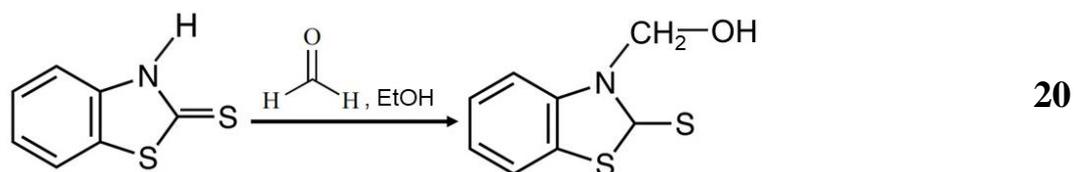
Рисунок 64 – ИК-спектры композитов до (а) и после (б) триботехнических испытаний

В ИК-спектрах ПКМ на поверхности до и после трения зарегистрированы новые пики в области $1005\text{--}1502\text{ см}^{-1}$, относящиеся к характерным пикам поглощения ароматического соединения МБТ [215]. Также интенсивный пик при 755 см^{-1} соответствует колебаниям С-Н связи вне плоскости бензольного кольца [216]. Видно, что при введении МБТ в СВМПЭ в ИК-спектрах композитов происходит снижение интенсивности пиков окисленных групп, что свидетельствует об образовании защитного слоя на поверхности трения ПКМ (рисунок 65). Предполагается, что МБТ может вступать в реакцию с продуктами окисления трибохимических реакций. Поскольку МБТ является амбидентным нуклеофилом, реакция ацилирования может протекать по сере S, либо по атому азота N(3). Причем, жесткие условия реакции (сильные основания, высокие

температуры или более длительное время реакции) увеличивает выход термодинамически более стабильных N-замещенных продуктов [217]. Так, было исследовано взаимодействие МБТ с хлорангидридами и ангидридами кислот (схемы 18 и 19), которые дают смесь N- и S-ацилированных продуктов (преобладает N-ацилирование).



Из-за возможного взаимодействия с карбонилсодержащими продуктами окисления СВМПЭ реакция будет протекать с атомом азота тиазольного кольца МБТ (схема 20). Последующее взаимодействие промежуточного продукта 2-сульфурон-3-гидроксиметилбензтиазола с карбоксилсодержащими продуктами окисления приводит к образованию сложноэфирных соединений по реакции 21. Получаемые сложноэфирные соединения являются противоизносной добавкой, способствующей лучшему скольжению контактирующих поверхностей [151].



Известно [218], что МБТ является хелатирующим агентом, т.е. способным связывать атомы металлов контртела и образовывать четырехчленные кольца (гидрофобные комплексы). При этом атомы N(3) и S в тионовой форме и атом

N(3) в тиоловой форме являются благоприятными реакционными центрами для атаки атомом металла. Кроме того, МБТ способен самопроизвольно образовывать пленку (самоорганизующийся монослой) на поверхности контртела за счет спонтанной адсорбции. Таким образом, на поверхности контртела может образоваться стабильная пленка переноса, которая будет состоять из полимерного слоя и реакционного слоя, содержащего хелатные соединения.

Показано, что поверхности трения композитов, содержащих МБТ, более сглаженные, чем у исходного СВМПЭ (рисунок 65 б-д).

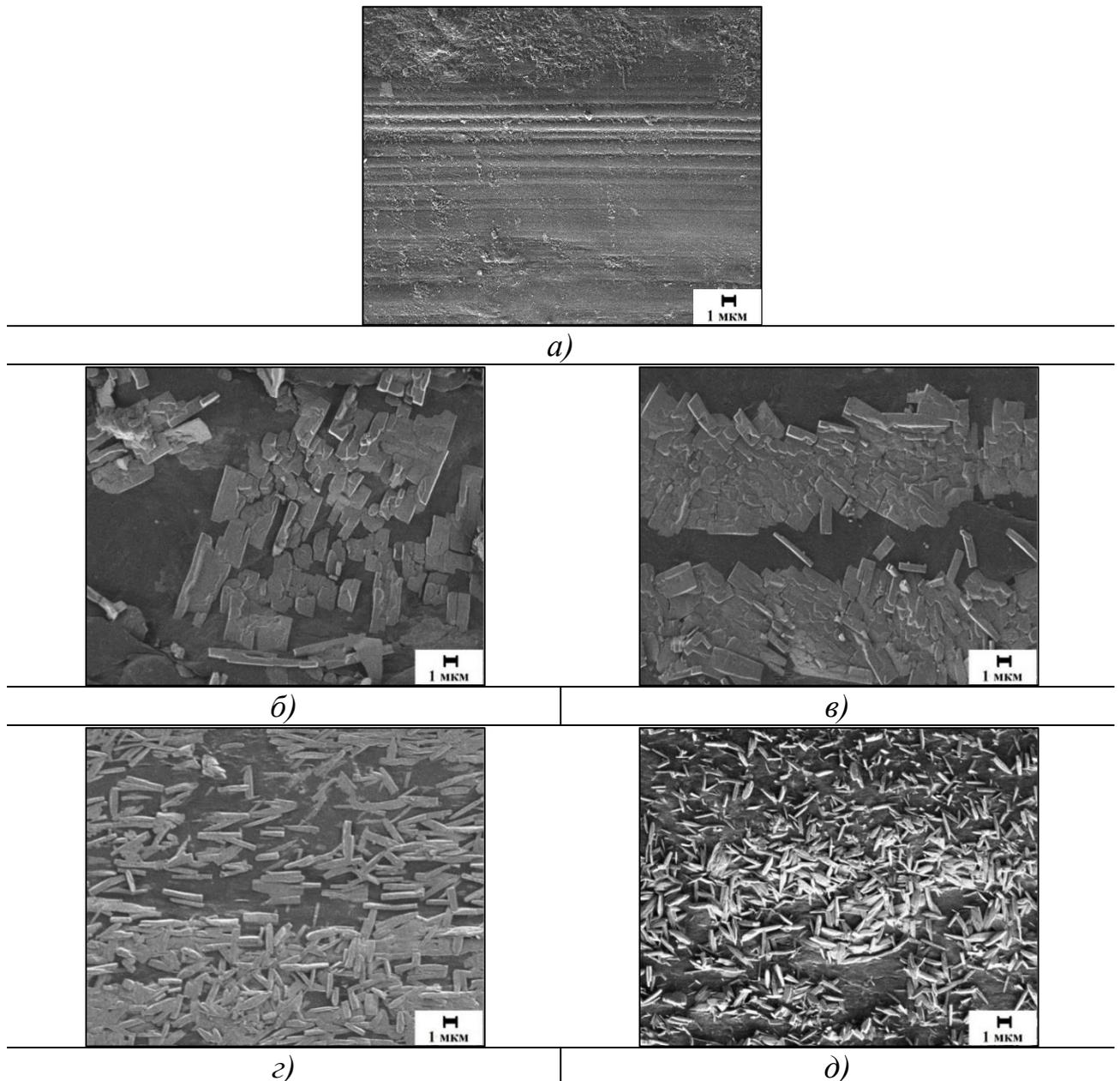


Рисунок 65 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ в зависимости от содержания МБТ (при увеличении $\times 3000$): а – исходный СВМПЭ; б – 0,5 мас.% МБТ; в – 2 мас.% МБТ; г – 10 мас.% МБТ; д – 20 мас.%

Как видно из рисунка 65 б-д, на поверхности трения композитов СВМПЭ/МБТ образуются сложные упорядоченные структуры, так называемые «кластеры», состоящие из частиц наполнителя. Примечательно, что рентгеноспектральный анализ выявил локализацию частиц наполнителя на поверхности трения, так содержание его было выше в 1,5–2 раза, чем в объеме. Образование подобных структур на поверхности трения является одним из адаптационных механизмов ПКМ при трении, что значительно снижает адгезионное взаимодействие материала с поверхностью контртела [219].

Таким образом, установлено, что введение МБТ в СВМПЭ приводит к повышению прочности на 37 % и износостойкости на 67 %, при этом зарегистрировано снижение коэффициента трения. Установлено, что модификатор МБТ влияет на протекание трибохимических процессов во время трения.

5.2. Разработка износостойких полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ

Далее с целью определения влияния реакционноспособного наполнителя МБТ на межфазное взаимодействие между СВМПЭ и волластонитом (МВ и ВБ) провели исследования физико-механических свойств ПКМ, которые представлены на рисунках бб.

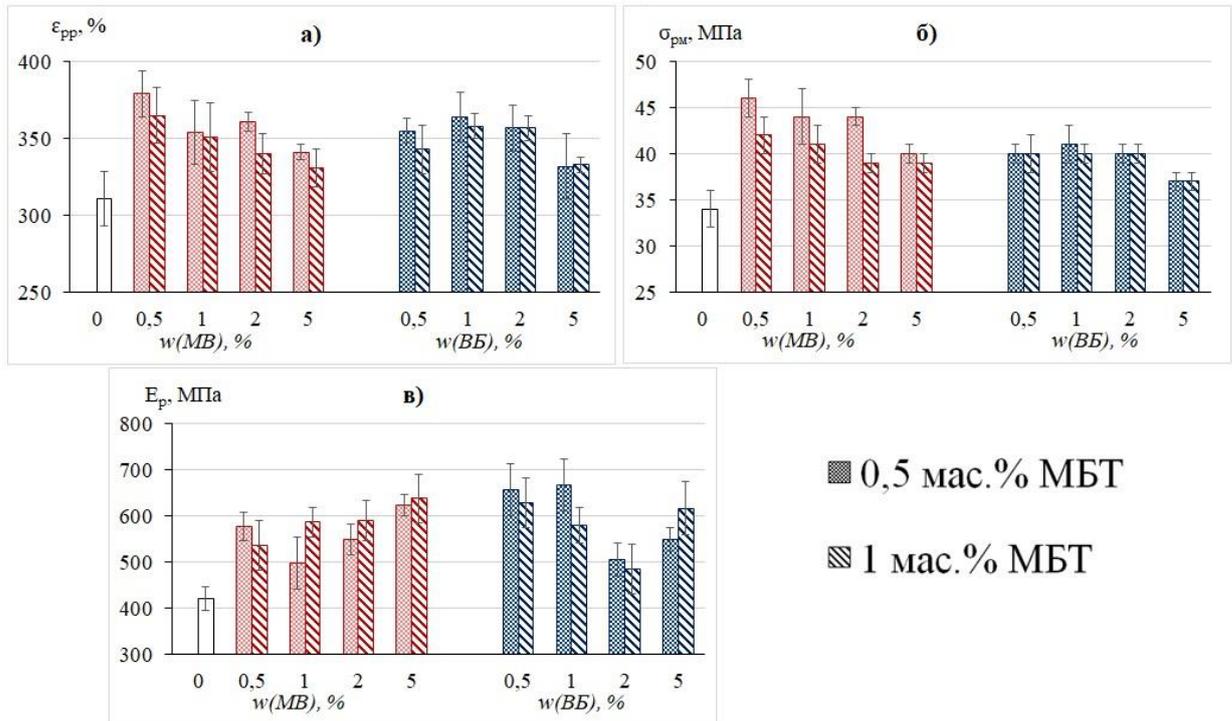


Рисунок бб – Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ: а) ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %; б) σ_{pm} – прочность при растяжении, МПа; в) E_p – модуль упругости, МПа

Выявлено, что введение в СВМПЭ комплекса системы «МБТ-модельный волластонит» способствует максимальному увеличению прочности по сравнению с остальными композитами (при соотношении 1 мас.% МВ и 0,5 мас.% МБТ). Так, наблюдается повышение относительного удлинения при разрыве на 22 %, прочности при растяжении на 35 % и модуля упругости на 51 % относительно исходного СВМПЭ.

Установлено, что использование системы «МБТ-волластонит из борогипса» приводит к увеличению прочности при растяжении на 21 % и модуля упругости на 59 %, и отмечено незначительное увеличение показателя относительного удлинения ПКМ на 17 %. Повышение физико-механических характеристик при

введении бинарного наполнителя может быть связано с усилением взаимодействия между компонентами композита за счет реакционной способности МБТ. Благодаря этому, волластонит полностью реализует армирующую функцию в матрице, при этом следует учитывать размер и форму частиц волластонита. Так как синтезированный МВ имеет более однородную и нановолокнистую структуру, система модификаторов «МБТ-модельный волластонит» является наиболее эффективной.

Исследование надмолекулярной структуры модифицированного ПКМ представлена на рисунке 67.

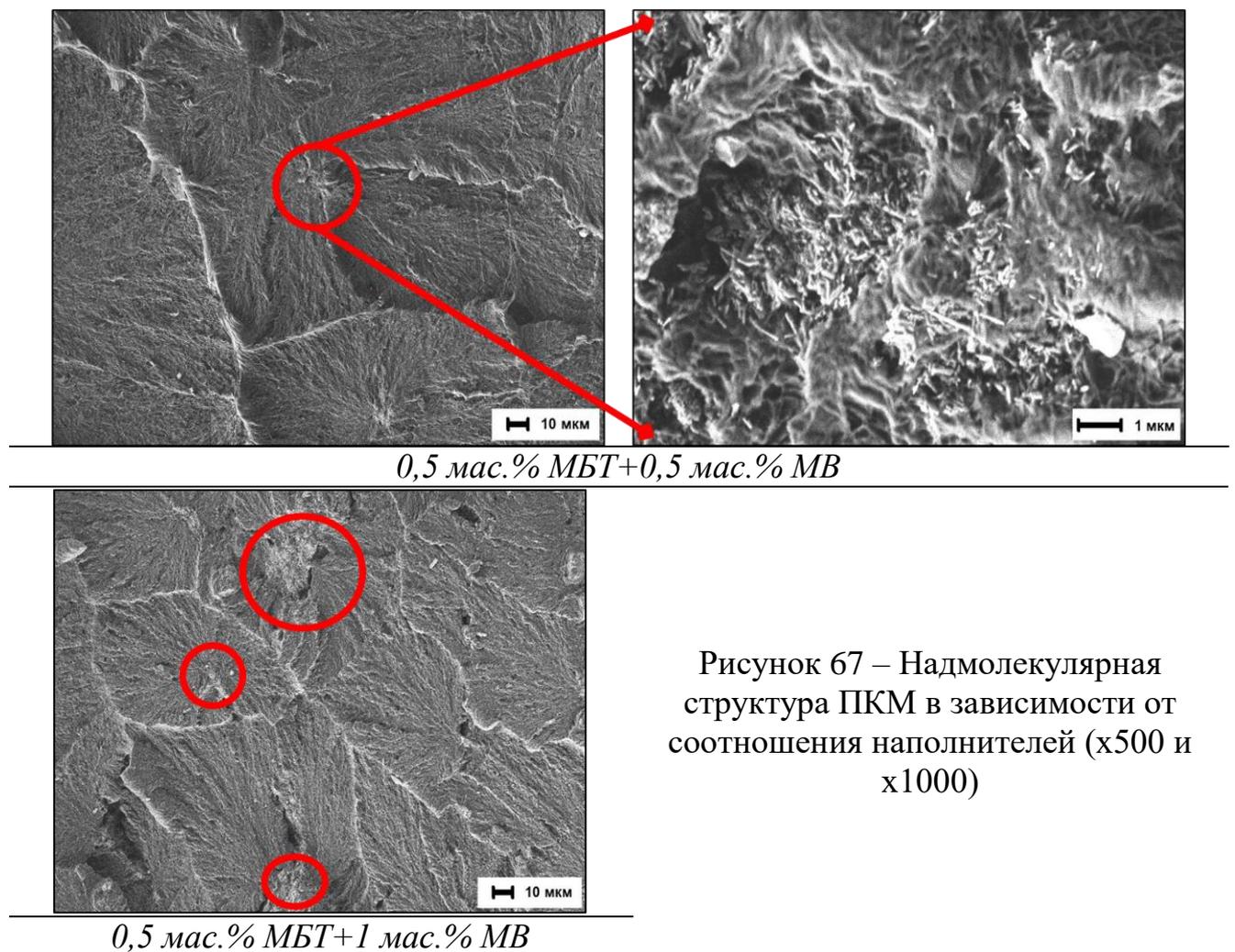


Рисунок 67 – Надмолекулярная структура ПКМ в зависимости от соотношения наполнителей (x500 и x1000)

Из микрофотографий ПКМ установлено (рисунок 67 и 68), что при совместном присутствии волластонита и МБТ формируется мелкосферолитные образования в структуре ПКМ, тогда как отдельно с МБТ этого не наблюдалось. Это связано с тем, что органический наполнитель диспергирует

агломерированные частицы МВ в объёме полимера, что подтверждается отсутствием агломератов (рисунок 41). Таким образом, показано, что введение органического наполнителя МБТ, приводит к активации наночастиц волластонита в процессах кристаллизации СВМПЭ. При этом видно, что с увеличением содержания наночастиц эта тенденция растёт, т.е. количество частиц МВ как центров кристаллизации становится больше (рисунок 67).

При увеличении содержания МБТ наблюдается усиление процессов кристаллизации СВМПЭ с формированием четко оформленных сферолитов. Как показано на рисунке 68, зарегистрирована также миграция наночастиц МВ к границам сферолитов. Можно предположить, что подвижность нановолокон с увеличением содержания МБТ повышается, и тем самым, происходит заполнение областей с меньшим значением поверхностной энергии (зоны перекрывания сферолитов).

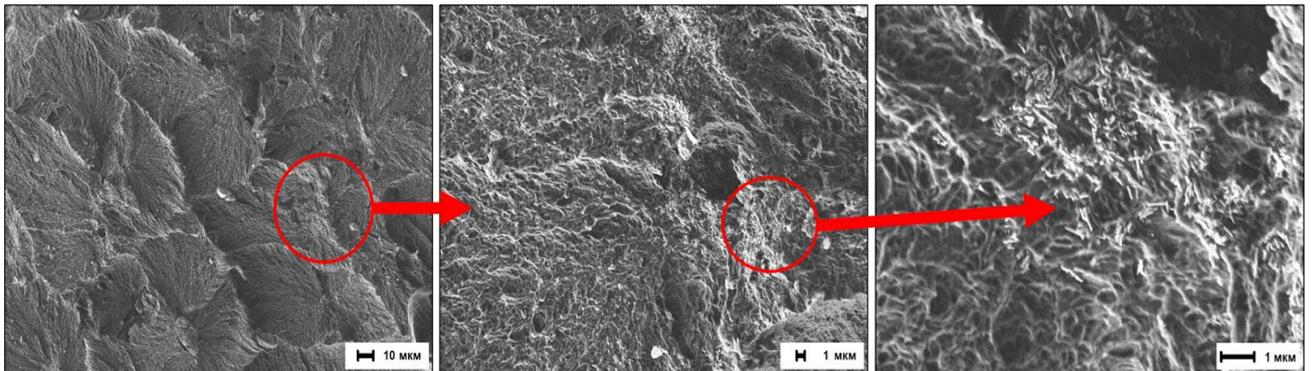
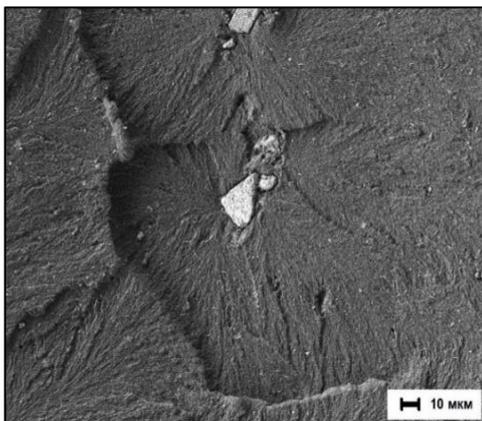


Рисунок 68 – Надмолекулярная структура ПКМ, содержащего 1 мас.% МБТ и 0,5 мас.% МВ при различных увеличениях: $\times 500 \rightarrow \times 3000 \rightarrow \times 10000$

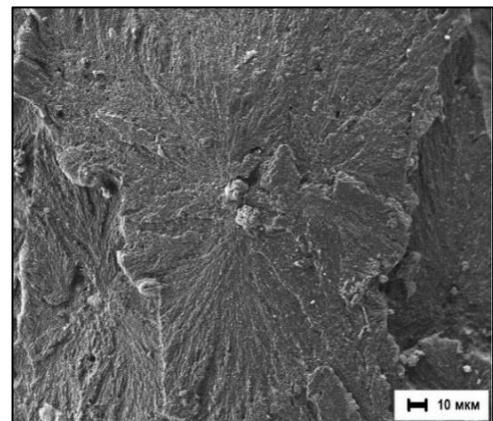
При хорошем диспергировании частиц наполнителя в полимере достигается структурная однородность материала, при этом снижаются локальные напряжения, что положительно сказывается на протекании релаксационных процессов. Проблема диспергирования агломератов наночастиц в СВМПЭ рассматривалась в работе Охлопковой Т.А. [42, 220], где приводится разработанная технология совмещения компонентов ПКМ под воздействием УЗ-колебаний в жидкой среде (в этаноле). Композиционные материалы, полученные предложенным методом, характеризуются значительным улучшением износостойкости и деформационно-прочностных свойств. Кроме этого, одним из

распространенных способов диспергирования наполнителей является использование метода механоактивации в планетарной мельнице, что обусловлено простотой и универсальностью данного метода [221]. Все эти методы предусматривают добавление дополнительной стадии в технологии получения композитов, что в свою очередь усложняет процесс. В серии работ [222-224] показано влияние бинарного наполнения с применением парафина и углеродных нанотрубок на свойства СВМПЭ. Авторы доказали, что парафиновое масло улучшает дисперсию наполнителя в полимере и взаимную диффузию глобул СВМПЭ между собой. На основании этой идеи МБТ адсорбируется на поверхности волластонита, тем самым повышает подвижность в объеме матрицы (играет роль пластификатора).

В случае введения волластонита из борогипса совместно с МБТ в СВМПЭ наблюдалось формирование нетипичной надмолекулярной структуры. В 3 и 4 главах было показано, что частицы волластонита из борогипса имеют различную форму. На микрофотографиях (рисунок 69) ПКМ с бинарным наполнителем частицы со слоистой и губчатой структурой (микронных размеров) становятся центрами роста сферолитов, а мелкие игольчатые частицы распределены по всему объёму композита. Видно, что размеры сферолитов относительно меньше по сравнению с композитами, наполненными только ВБ, однако больше по сравнению с бинарным наполнением с модельным волластонитом.



0,5 мас.% МБТ+0,5 мас.% ВБ



0,5 мас.% МБТ+1 мас.% ВБ

Рисунок 69 – Надмолекулярная структура ПКМ с бинарным модификатором

Выявлено, что МБТ покрывает поверхность слоистых частиц, тогда как с губчатыми частицами волластонита улучшается межфазное сцепление с полимером (рисунок 70). Видно, что фибриллы полимера частично обволакивают поверхность частиц ВБ и проникают в пространство между агломератами.

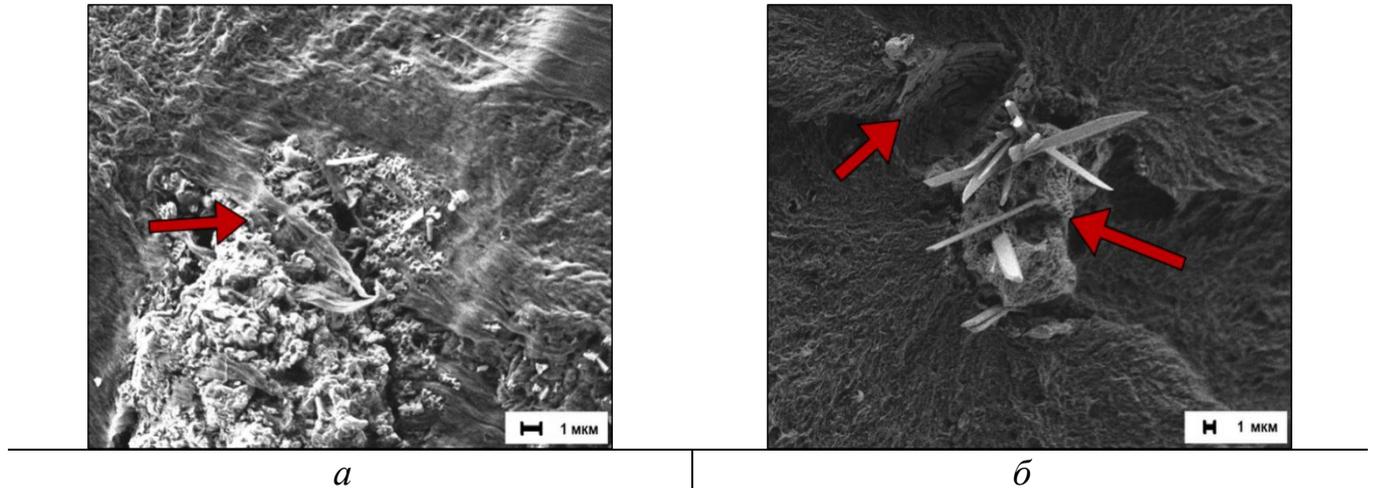


Рисунок 70 – Микрофотография ПКМ, содержащего 1 мас.% МБТ и 1 мас.% ВБ, при различных увеличениях: а – $\times 5000$ и б – $\times 3000$

С увеличением концентрации ВБ (от 1 мас.%) обнаружено, что игольчатые частицы наполнителя подвержены агломерации. В случае агломератов из игольчатых частиц, МБТ заполняет межфазный слой между наполнителем и полимером. Локализацию МБТ на межфазной границе называют эффектом Пиккеринга, при котором снижается межфазное поверхностное натяжение. Частицы МБТ в межфазном слое могут действовать по образному выражению [225, 226] как дополнительные «молекулярные зажимы», что объясняет изменения механического поведения материала. Таким образом, увеличение физико-механических характеристик ПКМ объясняется диспергированием частиц волластонита за счет химической особенностей МБТ, а также улучшением межфазного взаимодействия из-за реакционной способности МБТ.

Влияние частиц волластонита в зависимости от состава наполнителя на кристаллическое состояние СВМПЭ исследовали методом РСА. На рисунке 71 приведены дифрактограммы СВМПЭ и ПКМ.

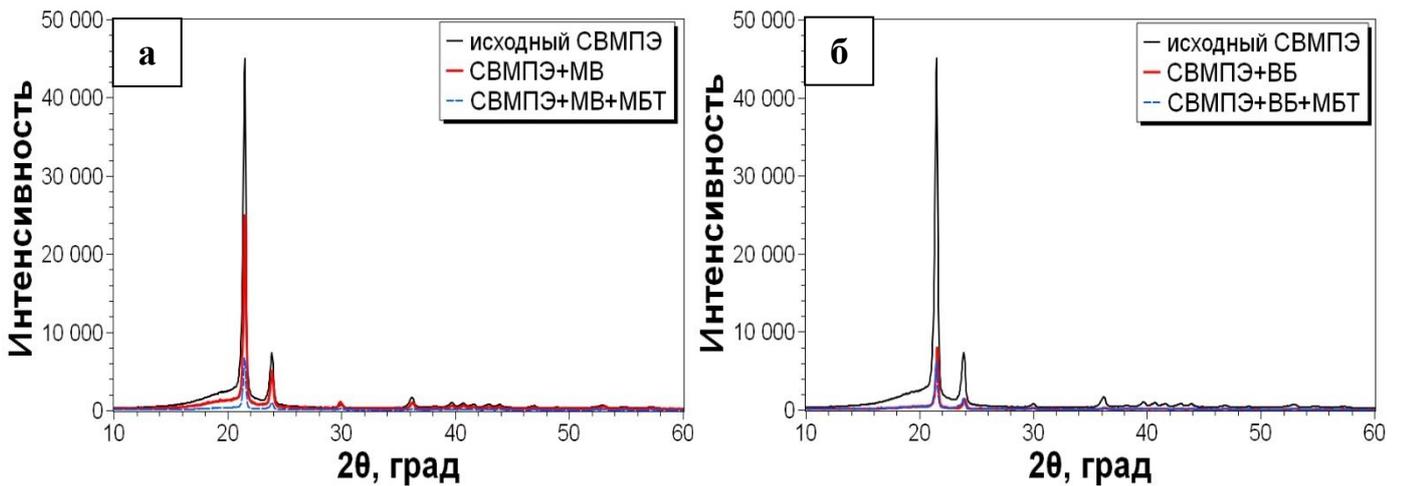


Рисунок 71 – Дифрактограммы SVMPE и ПКМ, содержащего 1 мас.% MBT и 5 мас.% волластонита: **а** – модельный и **б** – из борогипса

На рентгенограммах SVMPE и ПКМ обнаружены два основных пика при угле 2θ – $21,4^\circ$ и $23,9^\circ$, соответствующим двум 200 и 110 плоскостям кристаллической фазы SVMPE в орторомбической ячейке. Остальные пики при 2θ в области $30\text{--}60^\circ$ кристаллической фазы SVMPE относительно слабо выражены, при дальнейшем анализе структуры ПКМ не будут учитываться. Область пика в районе $2\theta \sim 19,3^\circ$ относится к аморфному гало (010) [227]. При введении MB наблюдается уменьшение аморфного гало и некоторое снижение кристаллического пика по сравнению с исходным SVMPE. Это свидетельствует об увеличении числа центров кристаллизации (зародышеобразования) SVMPE при формировании кристаллической структуры. Установлено, что MB влияет на аморфные области полимерной матрицы и снижает дефектность кристаллитов ПКМ. В случае ПКМ с волластонитом из борогипса наблюдается общее снижение интенсивности пиков и смещение в сторону больших углов. Структурные особенности частиц ВБ и наличие примесей влияет на формирование кристаллической структуры SVMPE. Из ДСК данных (таблица 8) известно, что макромолекулы испытывают стерические ограничения из-за наличия частиц ВБ, при этом формируются крупные дефектные кристаллиты.

При введении бинарного наполнителя наблюдается снижение интенсивности пиков аморфной и кристаллической фазы по сравнению с SVMPE и с композитами, наполненными только волластонитом. В работе [228] было

установлено, что введение органического наполнителя в СВМПЭ сопровождается аморфизацией матрицы и снижением степени кристалличности. Таким образом, бинарное наполнение влияет на рост и на форму кристаллитов в процессе структурирования ПКМ, заключающемся в некоторой деформации кристаллических областей.

На основании триботехнических исследований (рисунок 72) установлено, что введение 1 мас.% модельного волластонита совместно с 1 мас.% МБТ приводит к снижению скорости массового изнашивания в 6 раз по сравнению с исходным СВМПЭ. Выявлено, что линейный износ по мере увеличения содержания наполнителей «МБТ-МВ» постепенно уменьшается и имеет «ступенчатый» характер, при этом коэффициент трения остается на уровне исходного СВМПЭ.

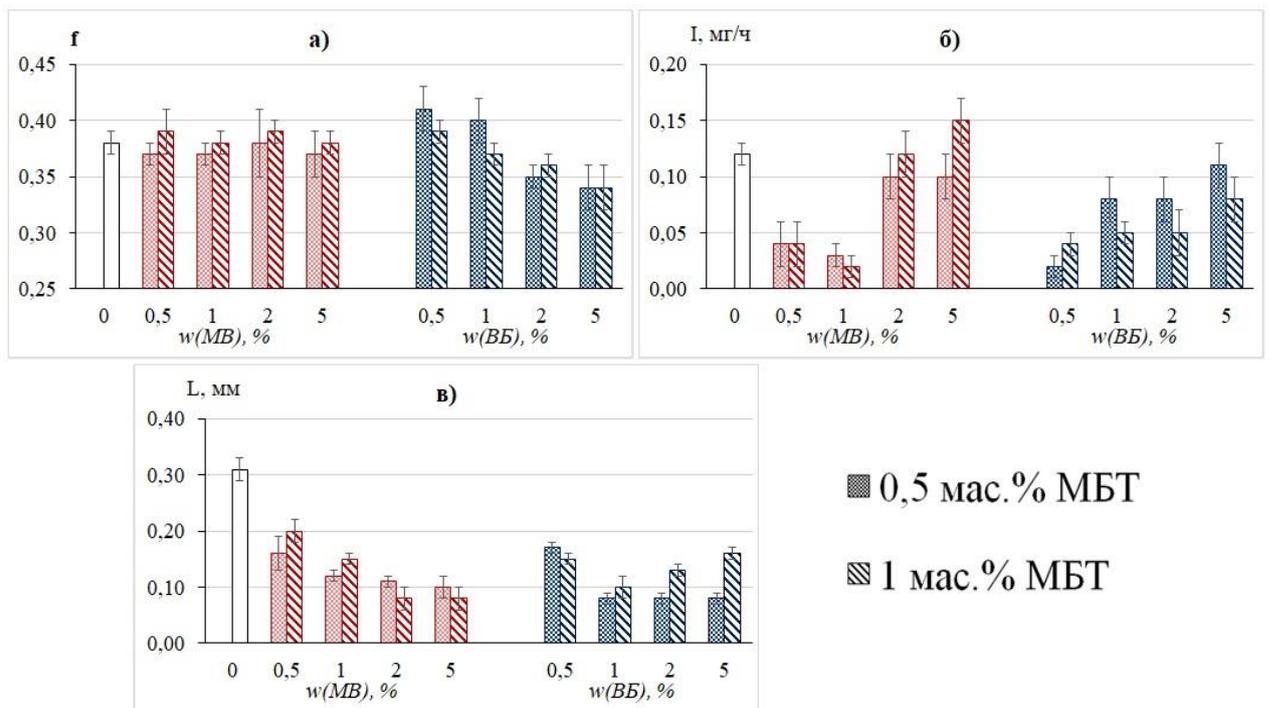


Рисунок 72 – Зависимость триботехнических свойств ПКМ в зависимости от содержания волластонита: а) f – коэффициент трения; б) I – скорость массового изнашивания, мг/ч; в) L – линейный износ, мм

В композите с содержанием 0,5 мас.% ВБ и 0,5 мас.% МБТ отмечается снижение скорости массового изнашивания в 6 раз. Также, при введении 0,5 и 1 мас.% волластонита наблюдается некоторое повышение коэффициента трения, затем с увеличением содержания ВБ зарегистрировано постепенное его снижение.

Видно, что значение линейного износа композита «СВМПЭ/МБТ/ВБ» зависит от содержания МБТ. Так, например, наименьшие значения линейного износа отмечаются при содержании 0,5 мас.% МБТ. Таким образом, можно сказать, что введение двух модификаторов проявляет синергический эффект, поскольку каждый из компонентов по-разному взаимодействует с матрицей.

На рисунке 73 приведены микрофотографии поверхностей трения ПКМ, наполненного 1 мас.% МБТ, в зависимости от содержания волластонита.

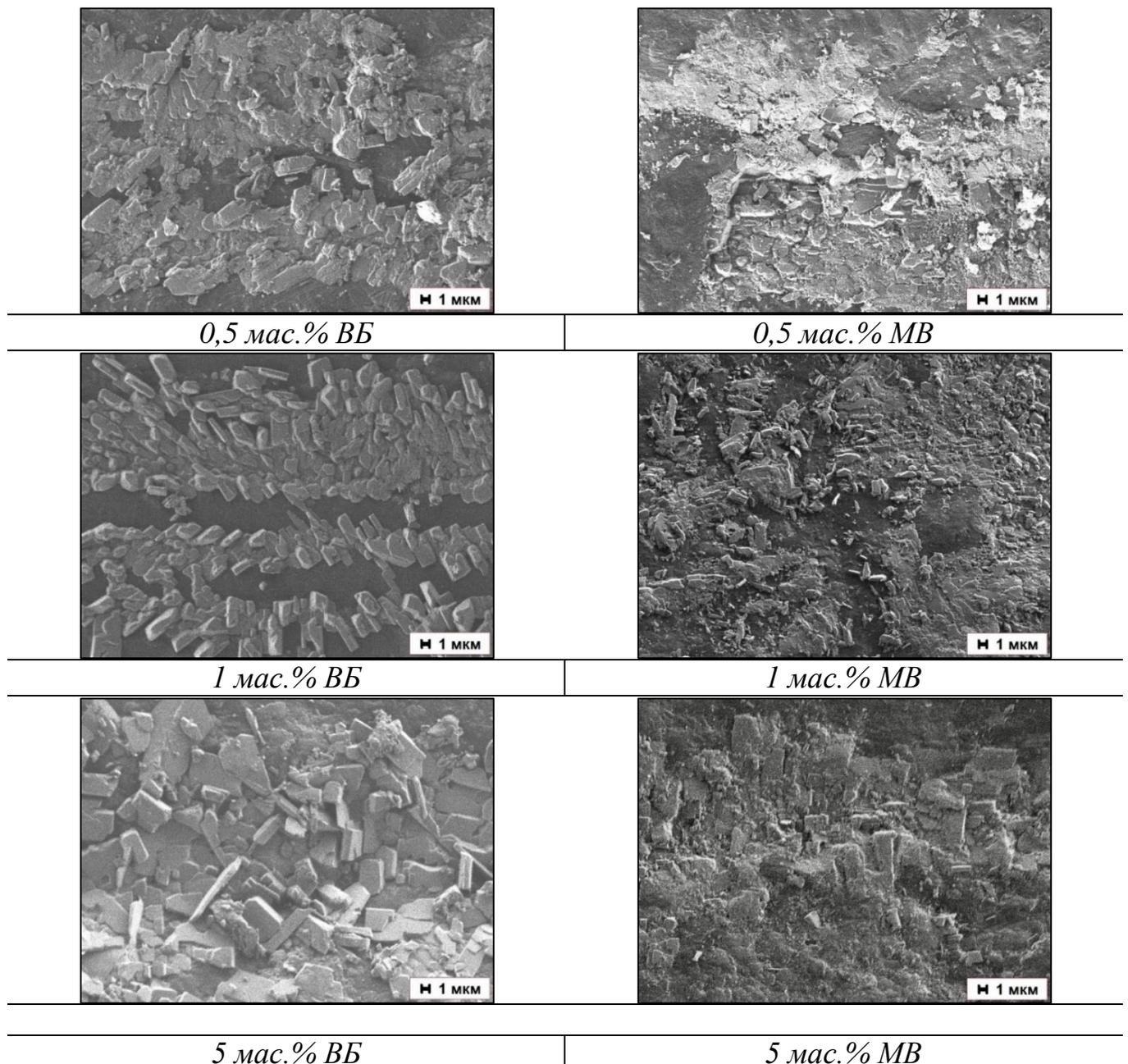


Рисунок 73 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ, содержащего 1 мас.% МБТ, в зависимости от концентрации волластонита

Сравнение структуры поверхностей трения ПКМ в зависимости от используемого волластонита выявило некоторые различия: поверхность трения композита с ВБ более гладкая и характеризуется большим содержанием вторичных структур. Вторичная структура у композита с бинарным содержанием «МБТ-МВ» неоднородная (прерывистая), отличается локальным формированием (не охватывает полностью площадь поверхности трения). Однако, во всех композитах с системой «МБТ+волластонит» формируются ориентированные вторичные структуры и отсутствуют агломераты из волластонита, что согласуется с результатами по значениям коэффициента трения. Отсутствие на поверхности трения зон отслаивания матрицы и глубоких борозд свидетельствует о снижении абразивного воздействия контртела на материал. Кроме того, отсутствие наплывов свидетельствует о минимизации адгезионного изнашивания и разрушения целостности материала, что объясняет снижение скорости массового изнашивания и линейного износа [229].

На рисунке 74 представлены ИК-спектры поверхностей трения ПКМ в зависимости от используемого волластонита и от содержания МБТ. Из результатов ИК-спектроскопии поверхностей трения видно, что введение МБТ приводит к снижению интенсивности пиков кислородсодержащих групп ($-C=O$, $C-O$). Сравнение ИК-спектров ПКМ, наполненных волластонитом, и ПКМ с бинарным комплексом модификаторов свидетельствует о снижении интенсивности полос поглощения в области $850-1100\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям кислород-кремниевых связей. Это объясняется диспергированием агломератов наполнителя при введении МБТ, как было показано на рисунках 67 и 68.

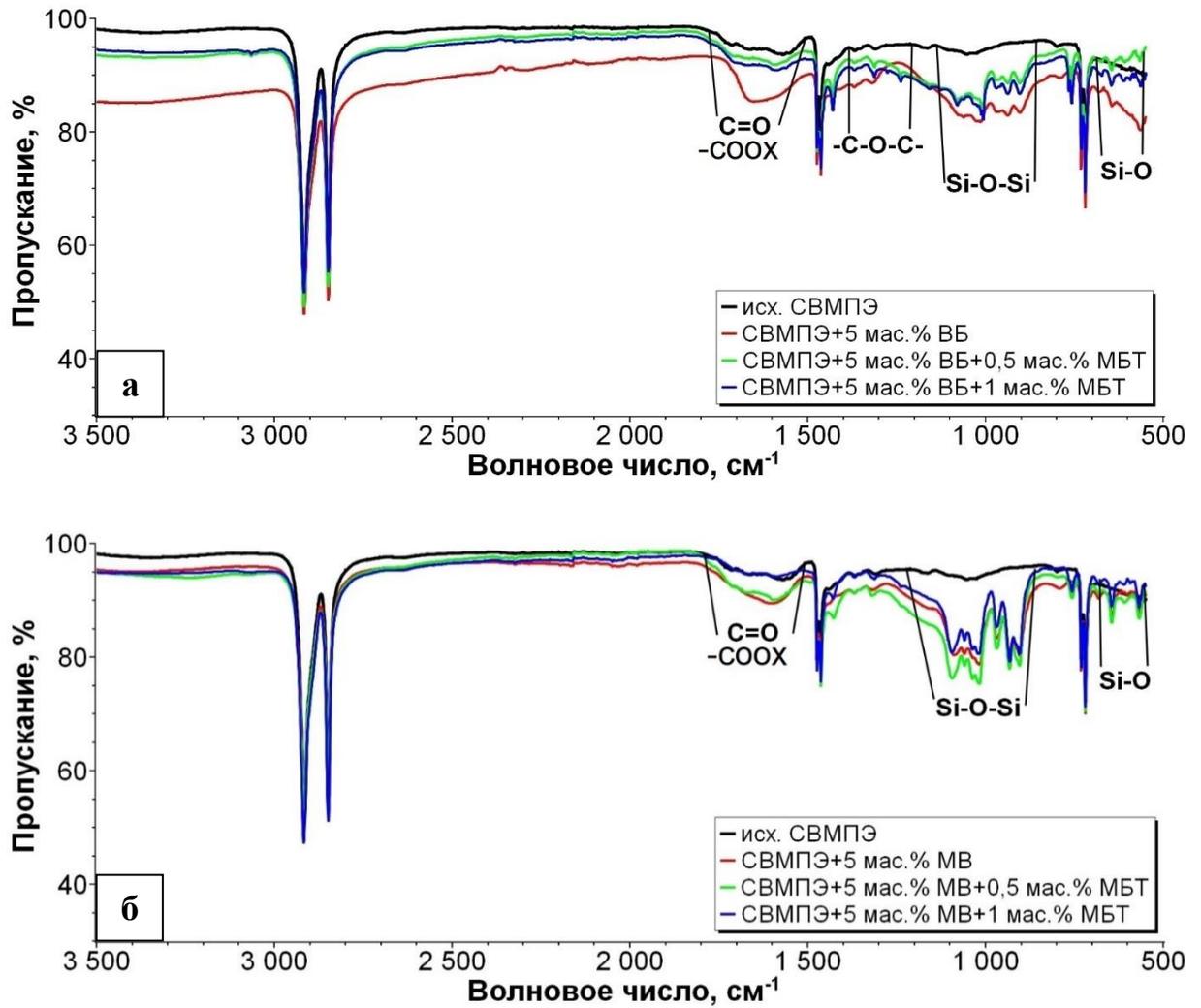


Рисунок 74 – ИК-спектры поверхностей трения ПКМ с бинарным наполнением: а – волластонитом из борогипса; б – модельным волластонитом (в зависимости от содержания МБТ)

Процессы структурообразования с формированием вторичных структур минимизируют абразивное воздействие более твердыми частицами наполнителя (в этом случае волластонита) в зоне металлополимерного контакта при трении.

5.3. Сравнительный анализ физико-механических и триботехнических характеристик разработанных ПКМ с аналогами и их внедрение

Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ из-за уникальных эксплуатационных параметров являются одним из универсальных конструкционных материалов, предназначенных для применения в условиях агрессивных сред (нефти, масел, смазок, топлива, кислот и щелочей и др.) и низкотемпературных условиях. Увеличение числа исследований, направленных на создание новых ПКМ, в том числе на основе СВМПЭ, и технологий их переработки, свидетельствует о возросшем теоретическом и прикладном интересе к такому классу материалов.

При поиске в базе данных Web of Science было найдено 14 научных статей по влиянию волластонита на СВМПЭ, из которых одна статья опубликована по результатам диссертационной работы. В то же время при поиске в базе eLibrary найдено 23 публикации, из которых 7 работ автора. В работах Yabutsuka Т.электрофоретически осаждали волластонит в поры СВМПЭ, из которого в дальнейшем формируются ядра гидроксиапатита. Так, исследовали степень осаждения и сцепления на поверхности СВМПЭ частиц волластонита, при этом механические и трибологические параметры композитов не рассматривали. Основные работы по исследованию влияния волластонита на свойства СВМПЭ были проведены Панином С.В. и Tong J., сравнение характеристик с этими материалами представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Сравнение механических и трибологических характеристик ПКМ на основе СВМПЭ, наполненных ВОЛЛАСТОНИТОМ

Материал	Мол. масса, млн. г/моль	ρ , г/см ³	ϵ_{pp} , %	σ_{pm} , МПа	E_p , МПа	Схема трения	Относительная износостойкость
Сравнение с композитами из работ [134, 137]							
СВМПЭ GUR 2122	4,5	0,928	485±28	42,9±3,1	711±40	нагрузка 60 Н, скорость 0,3 м/с, схема «вал- колодка»	—
СВМПЭ GUR +10 мас.% волластонит		0,979	464±33	43,5±2,5	761±33		3 раза
СВМПЭ GUR+7 мас.% волластонит, модифицированный «КН-550» (амино-функциональный связующий агент)		0,976	441±15	39,9±0,7	885±60		~* 4 раза
СВМПЭ GUR+7 мас.% волластонит, модифицированный «Пента-1006» (полиорганосилоксан)		0,973	410±32	38,0±2,2	901±27		~* 5 раз
СВМПЭ GUR+7 мас.% волластонит, модифицированный «OTS» (триметокси(октадецил)силан)		0,979	422±16	38,0±3,1	849±41		~* 6 раз
Сравнение с композитами из работы [135]							
СВМПЭ	2,5	—	—	~30	~510	нагрузка 120 Н, скорость 0,53 м/с, схема «вал- колодка»	—
СВМПЭ+10 мас.% волластонит		—	—	~19	~530		Некоторое увеличение
СВМПЭ+10 мас.% волластонит, модифицированный смесью на основе винил-триэтоксисилана и NT- 105 (титан содержащий модификатор)		—	—	~28	~640		3,4 раза
Разработанные материалы							
СВМПЭ GUR 4022	5,0	0,929	311±18	34±2	588±25	нагрузка 150 Н, скорость 0,5 м/с, схема «палец- диск»	—
СВМПЭ + 1 мас.% МВ		0,943	315±34	37±3	574±34		6 раз
СВМПЭ + 1 мас.% МВ + 1 мас.% МБТ		0,941	351±22	41±2	688±33		6 раз

*Примерное значение, так как для определения использовали графики и диаграммы

При сравнении характеристик с аналогами следует учитывать условия проведения исследований и молекулярную массу СВМПЭ. В работах Панина С.В. физико-механические характеристики определяли при малой скорости движения подвижных захватов 10 мм/мин, при этом молекулярная масса СВМПЭ составляла 4,5 млн г/моль, поэтому композиты имеют более высокие значения относительного удлинения при разрыве. Кроме того, триботехнические испытания проводились в мягких условиях при нагрузке 60 Н и скорости скольжения 0,3 м/с по схеме трения «вал-колодка». Более близким по условиям трения являлись работы Tong J. (нагрузка 120 Н и скорость 0,53 м/с, схема «вал-колодка»), однако молекулярная масса СВМПЭ в два раза меньше. Исходя из этого, сравнение характеристик композитов является достаточно условным, не показывает в полной мере точное сравнение с разработанными композитами. Для сравнения учитывали относительную износостойкость, выраженную отношением интенсивности изнашивания композита и исходного СВМПЭ. Сравнительный анализ показал, что относительная износостойкость разработанных композитов не уступает аналогам.

По разработанным составам ПКМ изготовлены детали для автотранспорта – уплотнительные шайбы упорного шарнира поворотного кулака (цапфы) и проставки для передних стоек. Испытания разработанных материалов проводили в реальных условиях эксплуатации в Республике Саха (Якутия).

Изготовленные шайбы упорного шарнира внедрены на автомашине УАЗ на предприятии ООО «Вариант плюс», специализирующемся на строительстве водозаборов (приложение 6). В настоящее время строятся объекты в Амгинском и в Олекминском улусах, что объясняет необходимость в транспортировке между муниципальными субъектами РС(Я). Мониторинг состояния уплотнительных шайб был произведен в октябре 2022 года, на момент осмотра было выявлено некоторое деформирование образца. За счет высокой износостойкости и широкого температурного интервала эксплуатации разработанный материал имеет большой ресурс, по сравнению со штатными уплотнителями. Кроме того,

разработанный материал обеспечивает необходимую герметизацию и не изнашивает прилегающие поверхности деталей автотранспорта.

Кроме уплотнительных шайб изготовлены проставки под стойки автомашины Ksp130 Toyota Vitz 1kr-fe 2016 года для увеличения клиренса (приложение 7). Из разработанного ПКМ были изготовлены проставки для передней стойки. Изготовление деталей на основе СВМПЭ повышает длительность эксплуатации проставок на стойки, что снижает вероятность повреждения элементов подвески, проводов, топливопроводов и других деталей, расположенных в нижней части автомобиля, а также предотвращение зацепов элементов кузова и бампера.

Следует отметить, что в настоящее время испытания экспериментальных образцов продолжаются, и на текущий момент нарекания к предоставленным изделиям отсутствуют. На основании актов внедрения и испытаний образцов из разработанных материалов установлено, что использование новых материалов позволило увеличить ресурс работы деталей автотранспорта в 1,5-2 раза, уменьшить затраты на ремонт и издержки на время простоя.

Разработанные морозостойкие материалы на основе СВМПЭ напрямую связаны с социально-экономическим развитием Арктических регионов РФ, в особенности РС(Я), созданием эффективной и надежной инфраструктуры, обеспечивающей устойчивое развитие Северных Регионов РФ.

5.3. Выводы по пятой главе

На основании полученных результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Выявлено, что при введении МБТ в СВМПЭ увеличиваются прочность при растяжении на 37 %, модуль упругости на 67 % и относительное удлинение при разрыве на 16 %. Улучшение деформационно-прочностных свойств ПКМ, возможно, связано с улучшением межфазного взаимодействия в системе «полимер-наполнитель» и релаксацией матрицы. Так введение бинарного комплекса «МБТ+модельный волластонит» приводит к максимальному повышению прочности при растяжении на 35 %, при этом наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве на 22 % и модуля упругости на 51 %.

2. Установлено, что ПКМ, модифицированный МБТ, характеризуется уменьшением скорости массового изнашивания в 3 раза, коэффициента трения на 42 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Структурными исследованиями поверхностей трения установлено формирование сложных упорядоченных структур из кристаллов наполнителя, защищающих материал от изнашивания и обеспечивающих адаптацию материала в процессе трения. Так, композиты с бинарным комплексом наполнения характеризуются повышением относительной износостойкости в 6 раз без повышения коэффициента трения, что указывает на минимизацию абразивного действия относительно твердых частиц волластонита на материал и на контртело.

3. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что с увеличением содержания МБТ в СВМПЭ наблюдается снижение степени кристалличности на 8 % без изменения размеров кристаллитов ПКМ. В случае введения бинарного комплекса модификаторов в СВМПЭ наблюдается уменьшение аморфного гало и кристаллического пика на рентгенодифрактограммах ПКМ, что обусловлено аморфизацией структуры при введении органического наполнителя и стерическими ограничениями за счет взаимодействия с поверхностью волластонита. При этом на ИК-спектрах ПКМ, содержащего МБТ, наблюдается

появление кислородсодержащих групп, свидетельствующих о взаимодействии макромолекул СВМПЭ с наполнителем в пределах аморфной фазы.

4. Исследование поверхностей трения методом ИК-спектроскопии свидетельствуют о появлении новых пиков при трении ПКМ с МБТ при 1579–1651 см^{-1} , относящихся к колебаниям карбоксильных групп, что обусловлено протеканием трибоокислительных процессов в поверхностных слоях ПКМ. Таким образом, установлено, что МБТ как отдельно, так и в бинарном комплексе активно участвует в трибохимических процессах с формированием пленки переноса в зоне трения.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Получены гидросиликаты кальция путем гидротермального и гидрохимического синтеза. Рентгенофазовый анализ выявил образование аморфных гидратированных форм силикатов кальция и наличие сопутствующих продуктов синтеза. Установлено, что во всех исследуемых системах переход аморфных гидратированных форм силиката кальция в кристаллическую фазу волластонита происходит в интервале температур 780–820 °С.

2. Исследованы процессы формирования волластонита и морфологии частиц в интервале температур 900–1000 °С в зависимости от условий и от исходных компонентов синтеза. Установлено, что в модельных системах МВ и мВР происходит формирование волластонита триклинной модификации, тогда как в случае использования борогипса формируется волластонит моноклинной модификации и сульфат кальция. Методом СЭМ показано, что волластонит, синтезированный в автоклаве, отличается образованием нановолокнистых и игольчатых структур, а волластонит, синтезированный в растворе, отличается формированием пористых частиц сложной геометрии.

3. Выявлено, что частицы волластонита игольчатой и волокнистой формы, образующиеся в условиях гидротермальной обработки, эффективно армируют полимерную матрицу. Установлено, что введение МВ и ВБ приводит к повышению прочности при растяжении на 27 % и относительного удлинения на 14–18 % относительно исходного СВМПЭ. Тогда как введение пористых частиц мВР способствует к существенному повышению жесткости материала, которая отмечается увеличением показателя модуля упругости на 65 %. Показано, что волластонит является искусственными зародышеобразователем кристаллизации полимерной матрицы, тем самым способствует формированию сферолитоподобной и упорядоченной структуры СВМПЭ.

4. Методом ДСК установлена зависимость значений энтальпии и степени кристалличности от содержания и размеров частиц волластонита. С увеличением

содержания волластонита наблюдается постепенное уменьшение энтальпии плавления композитов, показатели которой коррелируют с изменением соотношения содержания наполнителя и матрицы. Установлено, что значение степени кристалличности, рассчитанное с учетом содержания наполнителя, отличается от вводимого наполнителя, так: МВ способствует повышению на 10 %; ВБ не приводит к изменению; мВР снижает на 13 % относительно исходного СВМПЭ. Методом ТМА установлено, что композиты, наполненные свыше 2 мас.% волластонита, характеризуются стабильностью линейных размеров в интервале температур от -40 до +130 °С.

5. Установлено, что оптимальные результаты по свойствам получены при использовании гибридного модификатора МБТ и МВ. Использование МБТ в качестве структурного модификатора СВМПЭ способствует усилению межфазного взаимодействия между компонентами ПКМ и обеспечивает диспергирование агломератов из частиц МВ в объеме матрицы. Впервые показано, что МБТ проявляет пластифицирующее действие на полимер и тем самым облегчает реорганизацию макромолекул СВМПЭ при растяжении. Вследствие этого наблюдается увеличение предела прочности при растяжении ПКМ на 35 %, относительного удлинения при разрыве на 22 % и модуля упругости на 51 %.

6. Показано, что наполнение ПКМ приводит к повышению триботехнических показателей материала. При введении МВ и бинарного наполнителя «МБТ+МВ/ВБ» в СВМПЭ наблюдается повышение относительной износостойкости композита в 6 раз. Установлено, что МБТ и мВР действуют как твердые смазки при изнашивании, облегчая скольжение материала по стальному контртелу, что отмечается снижением коэффициента трения на 57 % и на 23 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ, соответственно.

7. Установлены закономерности структурных изменений поверхностных слоев трения ПКМ, определяющие механизмы формирования вторичной структуры на поверхности трения с использованием СЭМ и ИК-спектроскопии. Показано, что при трибонагружении поверхность ненаполненного СВМПЭ

подвергается структурированию по направлению скольжения с протеканием интенсивных трибоокислительных процессов. Выявлено, что у образцов с МБТ наблюдается формирование упорядоченных структур (кластеров), нехарактерных для исходного СВМПЭ. Ориентированные вторичные структуры, сформированные из продуктов трибораспада СВМПЭ и частиц наполнителя, локализуют сдвиговые деформации и защищают поверхностный слой материала от изнашивания.

8. Показана возможность и эффективность комплексной модификации СВМПЭ синтетическим волластонитом и органическим соединением. Разработанные материалы прошли испытания в качестве шайбы упорного шарнира поворотного кулака (цапфы) фургона УАЗ и проставок на передние стойки автомашины Toyota Vitz. Имеются акты внедрения в ООО «Вариант Плюс» и СТО «Avtobaza», свидетельствующие о повышении ресурса деталей автотранспорта в 1,5-2 раза по сравнению со штатными.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования/

Дальнейшее развитие работы может быть направлено на изучение влияния комплексных модификаторов, включающих синтетические силикаты и реакционноспособные соединения, на свойства полиолефинов и создание высокотехнологичных продуктов на их основе. Разработанные составы ПКМ могут расширить области применения, ассортимент деталей и запчастей технических систем, с переходом на импортозамещающие аналоги в реальном секторе экономики России.

Список сокращений и условных обозначений

ПКМ	Полимерный композиционный материал
СВМПЭ	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
ПЭНД	Полиэтилен низкого давления
ПЭВД	Полиэтилен высокого давления
МВ	Модельный волластонит, синтезированный в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
ВБ	Волластонит, синтезированный из борогипса
мВР	Модельный волластонит, синтезированный в системе $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2-МБТ, МБТ	2-меркаптобензтиазол
ДФГ	Дифенилгуанидин
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТГА	Термогравиметрический анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	Дифференциальный термический анализ
ТМА	Термомеханический анализ
ИК-спектроскопия, ИКС	Инфракрасная спектроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЭДС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ε_{pp} , %	Относительное удлинение при разрыве
σ_{pm} , МПа	Предел прочности при растяжении
E_p , МПа	Модуль упругости
f	Коэффициент трения
I_h , мг/ч	Скорость массового изнашивания
L, мм	Линейный износ
K, $\cdot 10^{-6}$ мм ³ /(Н*м)	Скорость изнашивания
ρ , г/см ³	Плотность
$T_{нач.пл}$, °С	Температура начала плавления
$T_{пл}$, °С	Температура плавления
$\Delta H_{пл}$, Дж/г	Энтальпия плавления
α , %	Степень кристалличности
δ , см ⁻¹	Волновое число деформационных колебаний

Список литературы

1. Kurtz, S.M. UHMWPE biomaterials handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices [Text] / S.M. Kurtz. – Academic Press, 2009. – 568 p.
2. Tomita, N. Polymers for artificial joints [Text] / N. Tomita, H. Fujita, K. Nagata // Polymeric biomaterials: second edition / ed. Severian D. – New York: Marcel Dekker Inc., 2002. – Part 2. – No. 21. – P. 563-588.
3. Barron, D. Ultra-high molecular weight polyethylene—evidence for a three-phase morphology [Text] / D. Barron, C. Birkinshaw // Polymer. – 2008. – Vol. 49, No. 13-14. – P. 3111-3115.
4. Damavandi, S. FI Catalyst for polymerization of olefin (edited by Ailton De Souza Gomes) [Text] / S. Damavandi, S. Ahmadjo, R. Sandaroots, G.H. Zohuri. – BoD: Books on Demand, 2012. – 438 p.
5. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности [Текст] / И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко [и др.]. – Л.: Химия, 1982. – 80 с.
6. Валуева, М.И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) [Текст] / М.И. Валуева, А.С. Колобков, С.С. Малаховский // Труды ВИАМ. – 2020. – № 3. – С. 49-57.
7. Global and China Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Industry Report, 2019-2025 [Electronic resource] / ReportLinker.com™. URL: https://www.reportlinker.com/p05153321/Global-and-China-Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene-UHMWPE-Industry-Report.html?utm_source=PRN (дата обращения: 25.05.2020).
8. Галибеев, С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы [Текст] / С.С. Галибеев, Р.З. Хайруллин, В.П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 2. – С. 50-55.
9. Peacock, A.J. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications [Text] / A.J. Peacock. – CRCpres, 2000. – 544 p.

10. Аржаков, М.С. Высокомолекулярные соединения. Словарь терминов, понятий и определений [Текст] / М.С. Аржаков. – Litres, 2017. – 166 с.
11. Жирнов, А.Е. Структура полимеров: методическая разработка для теоретического курса и лабораторных работ по высокомолекулярным соединениям [Текст] / А.Е. Жирнов, М.С. Аржаков. – М.: МГУ, 2013. – 41 с.
12. Gabriel, M.C. Structural modifications of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) processed in attritor type mill [Text] / M.C. Gabriel, B.M. Carvalho, L.A. Pinheiro [et al.] // The conference collection International latin-american conference on powder technology “PTECH 2009”, Brazil. – Vol. 47 – Brazil, 2009 – P. 334-341.
13. Yeh, J.T. Investigation of the drawing mechanism of UHMWPE fibers [Text] / J.T. Yeh, S.C. Lin, C.W. Tu [et al.] // Journal of materials science. – 2008. – Vol. 43, No. 14. – P. 4892-4900.
14. Bracco, P. Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review [Text] / P. Bracco, A. Bellare, A. Bistolfi [et al.] // Materials. – 2017. – Vol. 10, No. 7. – P. 791.
15. Wang, Q.J. Encyclopedia of tribology [Text] / Q.J. Wang, Y.W. Chung. – Springer, 2013.
16. Кудрявцева, З.А. Проектирование производств по переработке пластмасс методом экструзии [Текст]: учеб пособие / З.А. Кудрявцева, Е.В. Ермолаева. – Владимир: Владим. гос. ун-т., 2003. – 96 с.
17. Крыжановский, В.К. Производство изделий из полимерных материалов [Текст] / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
18. Pakhomov, P. On the high-strength gel-spun polyethylene fibers structure [Text] / P. Pakhomov, V. Galitsyn, S. Gribanov [et al.] // The conference collection “Molecular order and mobility in polymer systems”, Saint-Petersburg. – Saint-Petersburg, 2005. – P. 50.
19. Kochetov, V.I. Methods of calculating the moulding instrument profile for creating the set molecular orientation in the finished product made of ultra-high

molecular weight polyethylene [Text] / V.I. Kochetov, G.S. Baronin // *Advanced Materials & Technologies*. – 2016. – No. 4. – P. 53-60.

20. Крыжановский, В.К. Производство изделий из полимерных материалов [Текст] / В.К. Крыжановский. – СПб.: Профессия, 2008. – 460 с.

21. Hongtao, L. Tribological properties of self-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites [Text] / L. Hongtao, L. Yuhang, G. Jiping, Y. Honglin // *Material Express*. – 2015. – Vol. 5, No. 2. – P. 146-152.

22. Baena, J.C. Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty application: a review [Text] / J.C. Baena, W. Jungping, P. Zhongxiao // *Lubricants*. – 2015. – Vol. 3. – P. 413-436.

23. Ultra-high molecular weight polyethylene market (UHMWPE) by form (sheets, rods & tubes), end-use industry (aerospace, defense, & shipping, healthcare & medical, mechanical equipment), region – global forecast to 2021 [Electronic resource] / Markets and Markets Research Private, Ltd. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/ultra-high-molecular-weight-polyethylenemarket-257883188.html> (дата обращения: 19.05.2020).

24. Gautam, Y.R. Application of UHMWPE fiber based composite material [Text] / Y.R. Gautam, S. Singh, M.K. Verma, A.P. Singh // *International Journal of Research in Advent Technology*. – 2018. – Vol. 6, No. 7. – P. 1768-1771.

25. Chen, X. *Advanced fibrous composite materials for ballistic protection* [Text] / X. Chen. – Woodhead Publishing, 2016. – 548 p.

26. Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук [Электронный ресурс] / URL: <http://web.nioch.nsc.ru/institut-glavnaya-2/prensa-ob-institute/3102-sibirskie-uchenyekhotyat-ukrepit-asfalt-polietilenom> (дата обращения: 27.05.2020).

27. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Market Research Report-Global Forecast till 2024 [Electronic resource] / Market Research Future® (Part of WantStats Research and Media Pvt. Ltd. URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/ultra-high-molecular-weight-polyethylene-market-2081> (дата обращения: 25.05.2020).

28. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Medical Grade & Prosthetics, Fibers, Sheet, Rod), By Application, And Segment Forecasts, 2019-2025 [Electronic resource] / Grand View Research, Inc. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ultra-high-molecular-weight-polyethylene-market> (дата обращения: 27.05.2020).
29. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) [Текст]: учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
30. Максименко, В.Н. Методы расчета на прочность и жесткость элементов конструкций из композитов [Текст] / В.Н. Максименко, И.П. Олегин, Н.В. Пустовой – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – 424 с.
31. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. пособие/ М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
32. Šupová, M. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review [Text] / M. Šupová, G.S. Martynková, K. Barabaszová // Science of advanced materials. – 2011. – Vol. 3, N 1. – P. 1–25.
33. Rajak, D.K. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications [Text] / D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes, E. Linul // Polymers. – 2019. – Vol. 11, No. 10. – P. 1667.
34. Tsou, A.H. Fillers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology [Text] / A.H. Tsou, W.H. Waddell // Wiley, New York, 2004. – pp. 21.
35. Selyutin, G.E. Composite materials based on ultra-high molecular polyethylene: properties, application prospects [Text] / G.E. Selyutin, Y.U. Gavrillov, E.N. Voskresenskaya [et al.] // Chemistry for sustainable development. – 2010. – Vol. 18. – P. 301-314.
36. Guofang, G. Tribological properties of kaolin filled UHMWPE composites in unlubricated sliding [Text] / G. Guofang, Y. Huayong, F. Xin // Wear – 2004 – Vol. 256, No. 1-2. – P. 88-94.

37. Okhlopkova, T.A. Supramolecular Structure and Mechanical Characteristics of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene–Inorganic Nanoparticle Nanocomposites [Text] / T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova, L.A. Nikiforov [et al.] // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2016. – Vol. 37, No. 4. – P. 439-444.

38. Wang, Y. Preparation of AlN microspheres/UHMWPE composites for insulating thermal conductors [Text] / Y. Wang, X. Qiao, J. Wan [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 83. – P. 80262-80267.

39. Zec, J. Optimization of Al₂O₃ particle modification and UHMWPE fiber oxidation of EVA based hybrid composites: Compatibility, morphological and mechanical properties [Text] / J. Zec, N.Z. Tomić, M. Zrilić [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2018. – Vol. 153. – P. 36-48.

40. Grinev, V.G. The effect of filler type on the mechanical properties of composite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene [Text] / V.G. Grinev, V.G. Krashennnikov, A.S. Zabolotnov [et al.] // Polymer Science, Series D. – 2018. – Vol. 11, No. 2. – P. 202-208.

41. Okhlopkova, A.A. Main directions for research on the development of tribotechnical composites used in the arctic regions (Experience of North-Eastern Federal University in Yakutsk) [Text] / A.A. Okhlopkova, S.A. Sleptsova, P.G. Nikiforova [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10, No. 6. – P. 1441-1447.

42. Okhlopkova, T.A. Technology of liquid-phase compounding of ultra-high-molecular-weight polyethylene with nanoparticles of inorganic compounds under the action of ultrasonic vibrations [Text] / T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova, L.A. Nikiforov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, No. 9. – P. 1469-1476.

43. Селютин, Г.Ю. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования [Текст] / Г.Ю. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 375-388.

44. Пинчук, Л.С. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители [Текст] / Л.С. Пинчук, С.В. Зотов, В.А. Гольдаде [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 38-42.

45. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов [Текст]: учеб. пособие / Ю.Г. Богданова. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 68 с.

46. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы: механика и технология [Текст] / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.

47. Данилова С.Н. Износостойкие полимерные композиционные материалы с улучшенным межфазовым взаимодействием в системе «полимер-волокно» [Текст] / С.Н. Данилова, А.А. Охлопкова, А.А. Гаврильева [и др.] // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2016. – № 5 (55). – С. 80-92.

48. Spiridonov, A.M. Adsorption complexes ‘zeolite–cationic surfactant’: properties and surface activity in a polymer composite material based on ultra-high-molecular-weight polyethylene [Text] / A.M. Spiridonov, M.D. Sokolova, V.I. Fedoseeva [et al.] // Materials Today Chemistry. – 2021. – Vol. 20. – P. 100441.

49. Данилова, С.Н. Исследование физико-механических и триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного органоглиной [Текст] / С.Н. Данилова, А.А. Охлопкова, С.С. Песецкий [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 57-65.

50. Nikiforov, L.A. Surfactant effects on structure and mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/layered silicate composites [Text] / L.A. Nikiforov, T.A. Okhlopko, I.V. Kapitonova [et al.] // Molecules. – 2017. – Vol. 22, N 12. – P. 2149.

51. Данилова, С.Н. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненные модифицированным монтмориллонитом [Текст] / С.Н.

Данилова, Е.В. Абакунова, С.А. Слепцова [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 126-132.

52. Danilova, S.N. Polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene and modified montmorillonite / S.N. Danilova, A.A. Okhlopko, S.A. Sleptsova [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 320, No. 1. – P. 012059.

53. Pinnavaia, T.J. Polymer-clay nanocomposites [Text] / T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. – Wiley, 2000. – 376 p.

54. Никифоров, Л.А. Структура, механические и триботехнические свойства нанокompозитов на основе модифицированного природными силикатами сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. защищена 15.03.2017 / Никифоров Леонид Александрович. – Казань, 2017. – 153 с. – Библиогр.: с. 131-149.

55. Mahfoudh, A. Characterization of UHMWPE/wood composites produced via dry-blending and compression molding [Text] / A. Mahfoudh, A. Cloutier, D. Rodrigue // Polymer composites. – 2013. – Vol. 34, No. 4. – P. 510-516.

56. Duraccio, D. Rheological, mechanical, thermal and electrical properties of UHMWPE/CNC composites [Text] / D. Duraccio, R. Arrigo, V. Strongone [et al.] // Cellulose. – 2021. – Vol. 28, No. 17. – P. 10953-10967.

57. Panin, S.V. Wear resistance of composites based on hybrid UHMWPE–PTFE matrix: mechanical and tribotechnical properties of the matrix [Text] / S.V. Panin, L.A. Kornienko, T. Nguen Suan [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2015. – Vol. 36, No. 3. – P. 249-256.

58. Massaccesi, L. Effects of vitamin E-stabilized ultra-high molecular weight polyethylene on oxidative stress response and osteoimmunological response in human osteoblast [Text] / L. Massaccesi, V. Ragone, N. Papini [et al.] // Frontiers in endocrinology. – 2019. – Vol. 10. – P. 203.

59. Liu, S. Ultra-high molecular weight polyethylene with reduced fusion defects and improved mechanical properties by liquid paraffin [Text] / S. Liu, F. Wang,

J. Chen, Y. Cao // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2015. – Vol. 20, No. 2. – P. 138-149.

60. Dayyoub, T. The structural and mechanical properties of the UHMWPE films mixed with the pe-wax [Text] / T. Dayyoub, L.K. Olifirov, D.I. Chukov [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, No. 15. – P. 3422.

61. Sharip, N.S. Process Optimization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Cellulose Nanofiber Bionanocomposites in Triple Screw Kneading Extruder by Response Surface Methodology [Text] / N.S. Sharip, H. Ariffin, Y. Andou [et al.] // Molecules. – 2020. – Vol. 25, No. 19. – P. 4498.

62. Брык, М.Т. Деструкция наполненных полимеров [Текст] / М.Т. Брык. – М.: Химия, 1989. – 192 с.

63. Yin, X. Preparation and characterization of CNTs/UHMWPE nanocomposites via a novel mixer under synergy of ultrasonic wave and extensional deformation [Text] / X. Yin, S Li., G. He [et al.] // Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – Vol. 43. – P. 15-22.

64. Zhang, H. Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites [Text] / H. Zhang, L. Wang, Q. Chen [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 92. – P. 682-689.

65. Wang, Y. Preparation of AlN microspheres/UHMWPE composites for insulating thermal conductors [Text] / Y. Wang, X. Qiao, J. Wan [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 83. – P. 80262-80267.

66. Feng, C.P. Highly thermally conductive UHMWPE/graphite composites with segregated structures [Text] / C.P. Feng, L. Chen, F. Wei [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 70. – P. 65709-65713.

67. Silva, C.R. Use of Amphiphilic Composites based on Clay/Carbon Nanofibers as Fillers in UHMWPE [Text] / C.R. Silva, R.M. Lago, H.S. Veloso [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2018. – Vol. 29, No. 2. – P. 278-284.

68. Chen, R. The effects of octadecylamine functionalized multi-wall carbon nanotubes on the conductive and mechanical properties of ultra-high molecular weight

polyethylene [Text] / R. Chen, C. Ye, Z. Xin [et al.] // Journal of Polymer Research. – 2018. – Vol. 25, No. 6. – P. 135.

69. Yeh, J. Ultradrawing and ultimate tensile properties of novel ultra-high molecular weight polyethylene composite fibers filled with nanoalumina fillers [Text] / J. Yeh, C.K. Wang, C.C. Tsai [et al.] // Textile Research Journal. – 2016. – Vol. 86, No. 16. – P. 1768-1787.

70. Карасева, Ю.С. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов [Текст] / Ю.С. Карасева, Т.В. Башкатова, Е.Н. Черезова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 5. – С. 57-62.

71. Крутько, Э.Т. Исследование термоэластопластичных композиций на основе функционализованного полиэтилена [Текст] / Э.Т. Крутько, Р.М. Долинская [и др.] // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2008. – Т. 1, № 4. – С. 97-99.

72. Xanthos, M. Functional fillers for plastics [Text] / M. Xanthos. – John Wiley & Sons, 2010. – 531 p.

73. Охотина, Н.А. Сырье и материалы для резиновой промышленности [Текст] / Н.А. Охотина, А.Р. Курбангалеева, О.А. Панфилова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань.: Изд-во КНИТУ, 2015. – 112 с.

74. Догадкин, Б.А. Взаимодействие полиэтилена с серой в присутствии меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида [Текст] / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – № 1. – С. 1107-1117.

75. Догадкин, Б.А. Взаимодействие полиэтилена с серой [Текст] / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов // Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1961. – Т. 138, № 6. – С. 1349-1352.

76. Dyakonov, A.A. Investigation of the Diphenylguanidine Effect on the Adhesive Interaction of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with an Elastomer Based on Isoprene Rubber [Text] / A.A. Dyakonov, S.N. Danilova, A.P. Vasiliev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2315, Issue 1. – P. 050004.

77. Okhlopkova, A.A. Polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene [Text] / A.A. Okhlopkova, S.N. Danilova, A.A. Dyakonov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1060. – P. 012012.
78. Bukhgalter, V.I. Wear resistance of polyethylene [Text] / V.I. Bukhgalter, M.M. Tenenbaum, A.P. Chuzhikova, P.A. Il'chenko // Polymer Mechanics. – 1971. – Vol. 7, No. 3. – P. 479-481.
79. Wang, Y.Q. Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene [Text] / Y.Q. Wang, J. Li // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 266, No. 1-2. – P. 155-160.
80. Киянец, А.В. Исследование истираемости сталефибробетона [Текст] / А.В. Киянец // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 53-57.
81. Karupiah, K.S.K. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity [Text] / K.S.K. Karupiah, A.L. Bruck, S. Sundararajan [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2008. – Vol. 4, No. 5. – P. 1401-1410.
82. Wang, J. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electroless Ni–P alloy coating under the lubrication of seawater [Text] / J. Wang, F. Yan, Q. Xue // Tribology Letters. – 2009. – Vol. 35, No. 2. – P. 85-95.
83. Ратнер, С.Б. Связь износостойкости пластмасс с другими механическими свойствами [Текст] / С.Б. Ратнер, И.И. Фарберова, О.В. Радюкевич, Е.Г. Лурье // Пластические массы. – 1963. – № 7. – С. 38-42.
84. От редколлегии. И.В. Крагельский и его роль в развитии трибологии (к 100-летию со дня рождения) [Текст] // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 216-224.
85. Проников, А.С. Надежность машин [Текст] / А.С. Проников. – М.: Машиностроение, 1978. – 592 с.

86. Sobieraj, M.C. Ultra-high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior [Text] / M.C. Sobieraj, C.M. Rimnac // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2009. – Vol. 2, No. 5. – P. 433-443.

87. Qi, H. Comparative study of tribochemistry of ultrahigh molecular weight polyethylene, polyphenylene sulfide and polyetherimide in tribo-composites [Text] / H. Qi, L. Zhang, G. Zhang [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 2018. – Vol. 514. – P. 615-624.

88. Краснов, А.П. Природа первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стали [Текст] / А.П. Краснов, А.В. Наумкин, А.С. Юдин [и др.] // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 2. – С. 154-164.

89. Гольдаве, В.А. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем [Текст] / В.А. Гольдаве, В.А. Струк, С.С. Песецкий. – М. Химия, 1993. – 240 с.

90. Панин, С.В. Сравнительный анализ влияния нано- и микронаполнителей окисленного Al на фрикционно-механические свойства СВМПЭ [Текст] / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, С. Ваннастри [и др.] // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 5. – С. 492-499.

91. Okhlopko, A.A. Polymer Nanocomposites Exploited Under the Arctic Conditions [Text] / A.A. Okhlopko, L.A. Nikiforov, T.A. Okhlopko, R.V. Borisova // KnE Materials Science. – 2016. – Vol. 1, No. 1. – P. 122-128.

92. Chukov, D.I. Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites [Text] / D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, A.V. Maksimkin [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Vol. 76. – P. 79-88.

93. Borisova, R.V. Bromination of UHMWPE surface as a method of changing adhesion to nanoparticles [Text] / R.V. Borisova, A.M. Spiridonov, T.A. Okhlopko [et al.] // Materials Today Communications. – 2018. – Vol. 14. – P. 65-71.

94. Кахраманов, Н.Т. Износостойкие полимерные материалы. Структура и свойства [Текст] / Н.Т. Кахраманов, Г.Ш. Касумова, В.С. Осипчик, Р.Ш. Гаджиева // Пластические массы. – 2017. – № 11-12. – С. 8-15.

95. Panin, S. Role of micro-and nanofillers in abrasive wear of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene [Text] / S. Panin, L. Kornienko, N.X. Thuc [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040. – P. 148-154.
96. Abdul Samad, M. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review [Text] / M. Abdul Samad // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 608.
97. Охлопкова, А.А. Триботехнические свойства композитов на основе СВМПЭ модифицированного борполимером. [Текст] / А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова, А.А. Дьяконов [и др.] // *Трение и износ*. – 2022. – Т. 43, № 1. – С. 41-50.
98. Danilova, S.N. UHMWPE/CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties [Text] / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, Y.N. Kulchin [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 570.
99. McKellop, H. Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements [Text] / H. McKellop, F.W. Shen, B. Lu [et al.] // *Journal of Orthopaedic Research*. – 1999. – Vol. 17, No. 2. – P. 157-167.
100. Wang, H. More wear-resistant and ductile UHMWPE composite prepared by the addition of radiation crosslinked UHMWPE powder [Text] / H. Wang, L. Xu, M. Zhang [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134, No. 13. – P. 44643–44643.
101. Данилова, С.Н. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ [Текст] / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, А.А. Охлопкова [и др.] // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 130-142.
102. Максанова, Л.А. Полимерные соединения и их применение [Текст] / Л.А. Максанова, О.Ж. Аюрова. – Улан-Удэ: изд-во ВСГТУ. – 2005. – 344 с.
103. Ding, Q. Crystallization behavior and melting characteristics of wollastonite filled *v*-isotactic polypropylene composites [Text] / Q. Ding, Z. Zhang, C. Wang [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 536. – P. 47-54.

104. Тюльнин, В.А. Полимерные дисперсно-армированные композиции для газонепроницаемых износостойких антикоррозионных покрытий с повышенной температурой деструкции [Текст] / В.А. Тюльнин // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2015. – № 5-6. – С. 20-23.

105. Tiggemann, H.M. Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition [Text] / H.M. Tiggemann, D. Tomacheski, F. Celso [et al.] // Polymer Testing. – 2013. – Vol. 32. – P. 1373-1378.

106. Meng, M.R. Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites [Text] / M.R. Meng, Q. Dou // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 492, No. 1-2. – P. 177–184.

107. Hadal, R.S. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites [Text] / R.S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann, R.D.K. Misra // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 372, No. 1-2. – P. 296–315.

108. Liang, J.Z. Crystallization properties and thermal stability of polypropylene composites filled with wollastonite [Text] / J.Z. Liang, B. Li, J.Q. Ruan // Polymer Testing. – 2015. – Vol. 42. – P. 185-191.

109. Amin, A. Effect of untreated wollastonite on mechanical properties of nylon6 [Text] / A. Amin, B. Oza // International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication. – 2015. – Vol. 3, No. 7. – P. 4714-4718.

110. Tong, J. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers [Text] / J. Tong, Y. Ma, R.D. Arnell, L. Ren // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2006. – V. 37, No. 1. – P. 38-45.

111. Panin, S.V. Solid-Lubricant, Polymer–Polymeric and Functionalized Fiber–and Powder Reinforced Composites of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene [Text] / S.V. Panin, V.O. Alexenko, D.G. Buslovich [et al.] // IOP Conference Series. – 2018. – Vol. 115, No. 1. – P. 012010.

112. Hadal, R. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite-and talc-containing polypropylene micrometric composites [Text] / R. Hadal, A. Dasari, J.

Rohrman, R.D.K. Misra // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 380, No. 1-2. – P. 326-339.

113. Chan, J.X. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review [Text] / J.X. Chan, J.F. Wong [et al.] // *Polymer Composites*. – 2020. – Vol. 41, No. 2. – P. 395-429.

114. Yuan, X. Mechanical performance of rotomoulded wollastonite-reinforced polyethylene composites [Text] / X. Yuan, A. J. Easteal, D. Bhattacharyya // *International Journal of Modern Physics B*. – 2007. – Vol. 21, No. 07. – P. 1059-1066.

115. Deshmukh, G.S. Evaluation of mechanical and thermal properties of Poly (butylene terephthalate) (PBT) composites reinforced with wollastonite [Text] / G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, J.D. Ekhe // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2011. – Vol. 64, No. 1-2. – P. 127-132.

116. Amarababu, B. Synthesis and Characterization of Mineral Wollastonite Particulate Filled Vinyl-Ester Resin Composites [Text] / B. Amarababu, V.P. Rangadu // *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. – 2014. – Vol. 18. – P. 91-102.

117. Švab, I. Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion [Text] / I. Švab, V. Musil, A. Pustak, I. Šmit // *Polymer composites*. – 2009. – Vol. 30, No. 8. – P. 1091-1097.

118. Lin, K. A simple method to synthesize single-crystalline β -wollastonite nanowires [Text] / K. Lin, J. Chang, G. Chen [et al.] // *Journal of crystal growth*. – 2007. – Vol. 300, No. 2. – P. 267-271.

119. Shukur, M.M. Characteristic of wollastonite synthesized from local raw materials [Text] / M.M. Shukur, E.A. Al-Majeed, M.M. Obied // *Int. J. Eng. Technol.* – 2014. – Vol. 4, No. 7. – P. 426-429.

120. Edrees, S.J. First-principle analysis of the structural, mechanical, optical and electronic properties of wollastonite monoclinic polymorph [Text] / S.J. Edrees, M.M. Shukur, M.M. Obeid // *Computational Condensed Matter*. – 2018. – Vol. 14. – P. 20-26.

121. Lin, K. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods materials [Text] / K. Lin, J. Chang, J. Lu // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60, No. 24. – P. 3007-3010.

122. Zemni, S. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization [Text] / S. Zemni, M. Hajji, M. Triki [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 198. – P. 874–881.

123. Ribas, R.G. α -wollastonite crystallization at low temperature [Text] / R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 5. – P. 6575-6580.

124. Gordienko, P.S. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders [Text] / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 197. – P. 266-271.

125. Пат. 827386 Российской Федерации, МПКС01В 33/24. Способ получения синтетического волластонита [Текст] / Григорян Г.О., Хечумян Е.М.; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорг-й химии АН Армянской ССР. – № 2517256/23-26.; заявл. 01.08.77; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17 – 2 с.: ил.

126. Пат. 2091304 Российской Федерации, МПК С01В 33/24. Способ получения волластонита [Текст] / Башаева Л.А., Башаева И.А., Гладун В.Д. [и др.]; заявитель и патентообладатель Егорьевский техн-й ин-т им. Н.Б. Бардыгина МГТУ «Станкин». – № 96101391/25; заявл. 23.01.1996; опубл. 27.09.97. – 7 с.: ил.

127. Пат. 1446129А1 Российской Федерации, МПК С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы [Текст] / Ершов В.А., Юмашев Л.В., Кузнецова В.Л. [и др.]; заявитель и патентообладатель Ленинградский техн-й ин-т им. Ленсовета. – № 4249093/31-33; заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. № 47. – 4 с.: ил.

128. Пат. 2090501 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита [Текст] / Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Нилов А.П. [и др.]; заявитель и патентообладатель Егорьевский техн-й ин-т им.

Н.М. Бардыгина МГТУ "Станкин" – № 96100936/25; заявл. 17.01.96; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.

129. Гладун, В.Д. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья [Текст] / В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева [и др.] // Химическая технология. – 2004. – № 9. – С. 4 – 11.

130. Холькин, А.И. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов [Текст] / А.И. Холькин, В.Д. Гладун, Л.В. Акатьева // Химическая технология. – 2011. – Т.12, № 8. – С.449–464.

131. Пат. 2595682 Рос. Федерации МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82У 40/00. Способ получения волластонита [Текст] / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. [и др.]; Патентообладатели: ФГБУН Ин-т хим. Дальневосточного отделения Рос-кой акад. наук (ИХ ДВО РАН), ФГБОУ ВО "Владивостокский гос. ун-т экономики и сервиса" (ВГУЭС). – № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24. – с. 9.: ил.

132. Гордиенко, П.С. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья [Текст] / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.А. Колзунов [и др.] // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 142–147.

133. Пат. 2601608 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ комплексной переработки борогипса [Текст] / Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. [и др.]; заявители и патентообладатели: ФГБУН Ин-т хим. Дальневосточного отделения Рос-кой акад. наук (ИХ ДВО РАН), ФГБОУ ВО "Владивостокский гос. ун-т экономики и сервиса" (ВГУЭС). – № 2015141651/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.

134. Алексенко, В.О. Износостойкие композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с армирующими волокнами для полимер-металлических трибосопряжений в машиностроении [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09. защищена 14.02.2020 / Алексенко Владислав Олегович. – Томск, 2019. – 132 с. – Библиогр.: с. 115-130.

135. Tong, J. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites [Text] / J. Tong, Y. Ma, M. Jiang // *Wear*. – 2003. – Vol. 255, No. 1-6. – P. 734-741.

136. Tong, J. Fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites [Text] / J. Tong, Y. Ma, M. Jiang // *Wear*. – 2003. – Vol. 255, No. 1-6. – P. 734-741.

137. Panin, S.V. Design of wear-resistant UHMWPE-based composites loaded with wollastonite microfibers treated with various silane coupling agents [Text] / S.V. Panin, Q. Huang, V.O. Alexenko [et al.] // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, No. 13. – P. 4511.

138. Панин, С.В. Сравнение механических и триботехнических свойств композитов на основе СВМПЭ с различным исходным размером порошков [Текст] / С.В. Панин, Х. Цитао, Л.А. Корниенко [и др.] // *Международ. конф. "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций"*: тезисы докладов. – Томск, 2018. – С. 57-58.

139. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. защищена 25.02.2010 / Ярусова Софья Борисовна. – Владивосток, 2010. – 128 с. – Библиогр.: с. 110-128.

140. Celanese GUR® UHMW-PE ultra-high molecular weight polyethylene [Electronic resource] / Celanese Corporation. URL: <https://www.celanese.com/> (дата обращения: 26.08.2018).

141. Vadivel, H.S. Do the particle size, molecular weight, and processing of UHMWPE affect its thermomechanical and tribological performance? [Text] / H.S. Vadivel, M. Bek, U. Šebenik [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 12. – P. 1728-1737.

142. Холькин, А.И. Современные процессы переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов [Текст] / А.И. Холькин, Л.В. Акатьева // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – № 5 (31). – С. 37-39.

143. Ярусова, С.Б. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах [Текст] / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова [и др.] // Химическая технология. – 2019. – Т. 20, № 14. – С. 661-666.

144. Chesick, J.P. The molecular and crystal structure of 2-mercaptobenzothiazole [Text] / J.P. Chesick, J. Donohue // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1971. – Vol. 27, No. 7. – P. 1441-1444.

145. Rai, A.K. FTIR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole [Text] / A.K. Rai, R. Singh, K.N. Singh, V.B Singh // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – Vol. 63, No. 2. – P. 483-490.

146. Шабаров, Ю.С. Органическая химия [Текст] / Ю.С. Шабаров. – СПб.: Лань, 2011. – 848 с.

147. Bao, Q. Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation [Text] / Q. Bao, L. Chen, J. Tian, J. Wang // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 103. – P. 198-202.

148. Dordievski, S. Preventing decomposition of 2-mercaptobenzothiazole during gas chromatography analysis using programmable temperature vaporization injection [Text] / S. Đordievski, Z. Sovrlić, T. Urošević [et al.] // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2017. – Vol. 82, No. 10. – P. 1147-1153.

149. Brownlee, B.G. Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole and related benzothiazoles [Text] / B.G. Brownlee, J.H. Carey, G.A. Macinnis, I.T. Pellizzari // Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal. – 1992. – Vol. 11, No. 8. – P. 1153-1168.

150. Эфрос, Л.С. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях [Текст]: учеб. пособие / Л.С. Эфрос, И.Я. Квитко. – Л. Химия, 1971. – 416 с.

151. Huang, W. The performance and antiwear mechanism of (2-sulfurone-benzothiazole)-3-methyl esters as additives in synthetic lubricant [Text] / W. Huang, J. Dong, F. Li, B. Chen // Tribology international. – 2000. – Vol. 33, No. 8. – P. 553-557.

152. Feng, Y. Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers [Text] / Y. Feng, S. Chen, H. Zhang [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 253, No. 5. – P. 2812-2819.

153. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров [Текст]: учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

154. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ [Текст]: в 2-х книгах. книга 1. пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др.]. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

155. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений [Текст]: учеб. пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т. Г. Федупина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 29 с.

156. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-и масс-спектроскопии в органической химии [Текст]: учебное пособие / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

157. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст] / А.И. Китайгородский. – М.: Гостехиздат, 1950. – 650 с.

158. FRITSCH [Electronic resource] / Analysette 22. URL: <https://www.fritsch.com.ru/> (дата обращения: 23.04.2020).

159. Гаврилова, Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие [Текст] / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

160. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров [Текст] / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

161. Низина, Т.А. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования свойств модифицированных наночастицами

эпоксидных композиционных материалов [Текст] / Т.А. Низина, В.А. Юдин, П.А. Кисляков, А.А. Киреев // Вестник ТГАСУ – 2011. – № 1 – С. 145- 150.

162. Kurtz, S.M. The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement [Text] / S.M. Kurtz. – Amsterdam; Boston: Academic Press, 2004. – 379 p.

163. Chang, B.P. The Effect of Zeolite on the Crystallization Behaviour and Tribological Properties of UHMWPE Composite [Text] / B.P. Chang, H.M. Akil, R.M. Nasir // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 812. – P. 100–106.

164. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ [Текст]: уч. пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин [и др.]– 3-е изд. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 688 с.

165. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [Text] /M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark [et al.] // Pure and applied chemistry. – 2015. – Vol. 87, No. 9-10. – P. 1051-1069.

166. Щипалкина, Н.В. Волластонит и ферробустамит Тырныаузского рудного поля (Северный Кавказ): химический состав, взаимоотношения и минералого-технологический аспект [Текст] / Н.В. Щипалкина, О.В. Кононов, И.В. Пеков [и др.] // Новые данные о минералах. – 2018 – Т. 52. – С. 43-50.

167. Huang, R. High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: morphology, mechanical and thermal expansion performance [Text] / R. Huang, X. Xu, S. Lee [et al.] // Materials. – 2013. – Vol. 6, No. 9. – P. 4122-4138.

168. Panin, S.V. Role of micro-and nanofillers in abrasive wear of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene [Text] / S.V. Panin, L. Kornienko, N.X. Thuc [et al.] // Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Vol. 1040. – P. 148-154.

169. Borisova, R.V. The influence of brominated UHMWPE on the tribological characteristics and wear of polymeric nanocomposites based on UHMWPE and nanoparticles [Text] / R.V. Borisova, L.A. Nikiforov, A.M. Spiridonov [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2019. – Vol. 40, No. 1. – P. 27-32.

170. Rasheva, Z.A correlation between the tribological and mechanical properties of short carbon fibers reinforced PEEK materials with different fiber orientations [Text] / Z. Rasheva, G. Zhang, T. Burkhart // Tribology International. – 2010. – Vol. 43, No. 8. – P. 1430-1437.

171. Zhandarov, S. Investigation of load transfer between the fiber and the matrix in pull-out tests with fibers having different diameters [Text] / S. Zhandarov, E. Pisanova, E. Mäder, J.A. Nairn // Journal of adhesion science and technology. – 2001. – Vol. 15, No. 2. – P. 205-222.

172. Panin, S.V. Biomechanical properties of disperse article reinforced polymer composites on ultrahigh molecular weight polyethylene UHMWPE [Text] / S.V. Panin, S.V. Shilko, L.A. Kornienko [et al.] // MOJ Applied Bionics and Biomechanics. – 2017. – Vol. 1, No. 5. – P. 192-199.

173. Khalil, Y. Characterisation of UHMWPE polymer powder for laser sintering [Text] / Y. Khalil, N. Hopkinson, A. Kowalski, J.P.A. Fairclough // Materials. – 2019. – Vol. 12, N 21. – P. 3496.

174. Tanniru, M. On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites [Text] / M. Tanniru, Q. Yuan, R.D.K. Misra // Polymer. – 2006. – Vol. 47, No. 6. – P. 2133-2146.

175. Way, J.L. The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene [Text] / J.L. Way, J.R. Atkinson, J. Nutting // Journal of materials science. – 1974. – Vol. 9, N 2. – P. 293-299.

176. Dangsheng, X. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber [Text] / X. Dangsheng // Materials letters. – 2005. – Vol. 59, No. 2-3. – P. 175-179.

177. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений [Текст] / Б. Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.

178. Kurdi, A. Recent advances in high performance polymers—tribological aspects [Electronic resource] / A. Kurdi, L. Chang // Lubricants. – 2019. – Vol. 7, No. 1. – P. 2. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-4442/7/1/2> (дата обращения: 18.03.2022).

179. Zhang G. The roles of nano-SiO₂ particles on the tribological behavior of short carbon fiber reinforced PEEK [Text] / G. Zhang, L. Chang, A. K. Schlarb // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69, No. 7-8. – P. 1029-1035.

180. Yetgin, S.H. Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene [Text] / S.H. Yetgin // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, No. 5. – P. 4725-4735.

181. Badgayan, N.D. Tribological behaviour of 1D and 2D nanofiller based high density poly-ethylene hybrid nanocomposites: a run-in and steady state phase analysis [Text] / N.D. Badgayan, S. Samanta, S.K. Sahu [et al.] // Wear. – 2017. – Vol. 376. – P. 1379-1390.

182. Лазарева, Н.Н. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. защищена 18.12.2019 / Лазарева Надежда Николаевна. – Казань, 2019. – 173 с. – Библиогр.: с. 149-171.

183. Sreekanth, P.S.R. Influence of MWCNTs and gamma irradiation on thermal characteristics of medical grade UHMWPE [Text] / P.S.R. Sreekanth, S. Kanagaraj // Bulletin of Materials Science. – 2014. – Vol. 37, No. 2. – P. 347-356.

184. Yang, X. Morphology characterization and the phase separation behavior of UHMWPE/recycled-PA 6 blends using FTIR imaging and thermomechanical analysis [Text] / X. Yang, Z. Yuan, J. Cheng [et al.] // Advances in Polymer Technology. – 2018. – Vol. 37, No. 7. – P. 2609-2615.

185. Адаменко, Н.А. Исследование термических свойств и структуры композитов СВМПЭ с β-сиалоном после взрывного прессования [Текст] / Н.А. Адаменко, Г.В. Агафонова, Д.В. Савин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2020. – № 10. – С. 30-34.

186. Охлопкова, А.А. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей [Текст] / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев, А.П. Васильев // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 4 (48). – С. 51–63.

187. Данилова, С.Н. Модифицирование СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства [Текст] / С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 1. – С. 71-82.
188. Васильев, А.П. Взаимосвязь надмолекулярной структуры и триботехнических свойств политетрафторэтилена с углеродными волокнами [Текст] / А.П. Васильев, А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова [и др.] // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2017. – № 5 (61). – С. 37–46.
189. Costa, L. Mechanisms of cross-linking, oxidative degradation, and stabilization of UHMWPE [Text] / L. Costa, P. Bracco // UHMWPE biomaterials handbook. – William Andrew Publishing, 2016. – P. 467-487.
190. Антоновский, В.Л. Органические перекисные инициаторы [Текст] / В.Л. Антоновский. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
191. Кнорре, Д.Г. Современные представления о механизме окисления углеводов в жидкой фазе [Текст] / Д.Г. Кнорре, З.К. Майзус, Л.К. Обухова, Н.М. Эмануэль // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 4. – С. 416.
192. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе [Текст] / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1975. – 375 с.
193. Bolland, J. L. Kinetics of olefin oxidation [Text] / J.L. Bolland // Quarterly Reviews, Chemical Society. – 1949. – Vol. 3, No. 1. – P. 1-21.
194. Коварский, А.Л. Кинетика образования и гибели макрорадикалов в различных полимерах в условиях пластического течения под высоким давлением [Текст] / А.Л. Коварский, В.А. Жорин, Е.Я. Давыдов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 565-570.
195. Эмануэль, Н.М. Некоторые проблемы кинетики радикальных реакций в твердых полимерах [Текст] / Н.М. Эмануэль, В.А. Рогинский, А. Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 3. – С. 361-393.

196. Слепцова, С.А. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов [Текст] / С.А. Слепцова, Ю.В. Кириллина, Н.Н. Лазарева, М.М. Макаров // Вестник Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 6 (50). – С. 95-104.
197. Липатов, Ю.С. Ориентация высокополимеров и ее влияние на их физико-химические свойства [Текст] / Ю.С. Липатов // Успехи Химии. – 1957. – Т. 26, № 7. – С. 768–800.
198. Васильев, С.В. Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и отходов производства базальтового волокна [Текст] / С.В. Васильев, О.В. Гоголева // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2016. – № 3 (83). – С. 63-67.
199. Чвалун, С.Н. Полимерные нанокомпозиты [Текст] / С.Н. Чвалун // Природа. – 2000. – Т. 7. – С. 22-30.
200. Butler, M.F. Deformation of spherulitic polyethylene thin films [Text] / M.F. Butler, A.M. Donald // Journal of materials science. – 1997. – Vol. 32, No. 14. – P. 3675-3685.
201. Quaglini, V. Influence of counterface roughness on friction properties of engineering plastics for bearing applications [Text] / V. Quaglini, P. Dubini, D. Ferroni, C. Poggi // Materials & Design. – 2009. – Vol. 30, No. 5. – P. 1650-1658.
202. Wang, H. Self-Lubricating Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Thin Films with Excellent Wear Resistance at Light Friction Loads on Glass and Silicon [Text] / H. Wang, Y. Wang, Q. Su [et al.] // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2019. – Vol. 58, No. 2. – P. 317-329.
203. Danilova, S.N. A Study of the Wear Mechanism of Composites Modified with Silicate Filler [Text] / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, N.N. Lazareva [et al.] // Ceramics. – 2022. – Vol. 5, No. 4. – P. 731-747.
204. Rocha, M.F.G. Macrophage response to UHMWPE submitted to accelerated ageing in hydrogen peroxide [Text] / M.F.G. Rocha, A.A. Mansur, C.P. Martins [et al.] // The Open Biomedical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 4. – P. 107.

205. Rocha, M. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide [Text] / M. Rocha, A. Mansur, H. Mansur // *Materials*. – 2009. – Vol. 2, No. 2. – P. 562-576.

206. Zhang, R. An investigation on shape memory behaviors of UHMWPE-based nanocomposites reinforced by graphene nanoplatelets [Text] / R. Zhang, J. Tian, Y. Wu [et al.] // *Polymer Testing*. – 2021. – Vol. 99. – P. 107217.

207. Sobieraj, M.C. Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [Text] / M.C. Sobieraj, C.M. Rimnac // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2009. – Vol. 2, No. 5. – P. 433-443.

208. Дьяконов, А.А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензтиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст] / А.А. Дьяконов, С.Н. Данилова, А.П. Васильев [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2020. – № 1. – С. 43-53.

209. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М.: Химия. 1991. – 260 с.

210. Данилова, С.Н. Разработка высокопрочных материалов на основе СВМПЭ, модифицированного 2-меркаптобензтиазолом [Текст] // С.Н. Данилова, А.П. Васильев, А.А. Дьяконов [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2020. – № 3 (60). – С. 10-18.

211. Chen, B. Boston ivy-like clinging of dendritic polytetrafluoroethylene nanoribbons to the surface of carbon fiber [Text] / B. Chen, J. Wang, F. Yan // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2012. – Vol. 43, No. 7. – P. 1028-1031.

212. Vasilev, A.P. Mechanical and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene Composites with Carbon Fiber and Layered Silicate Fillers [Text] / A.P. Vasilev, T.S. Struchkova, L.A. Nikiforov [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, No. 2. – P. 224.

213. Kurtz, S.M. Interlaboratory validation of oxidation-index measurement methods for UHMWPE after long-term shelf aging [Text] / S.M. Kurtz, O.K.

Muratoglu, R. Gsell [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – Vol. 63, No. 1. – P. 15-23.

214. Yu, D. Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer [Text] / D. Yu, J. Wang, W. Hu, R. Guo // Materials & Design. – 2017. – Vol. 129. – P. 103-110.

215. Gu, Y. Synthesis, crystal structure and spectral properties of thiazole orange derivative [Text] / Y. Gu, X. Fei, Y. Lan [et al.] // Chalcogenide Letters. – 2010. – Vol. 7, No. 5. – P. 305-312.

216. Nandiyanto A.B.D. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material [Text] / A.B.D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita // Indonesian Journal of Science and Technology. – 2019. – Vol. 4, No. 1. – P. 97-118.

217. Romani, S. On the use of five-membered heterocycles in peptide chemistry [Text] / S. Romani, L. Moroder, G. Bovermann, E. Wunsch // Synthesis. – 1985. – Vol. 1985, No. 08. – P. 738-742.

218. Yekeler, H. Predicting the efficiencies of 2-mercaptobenzothiazole collectors used as chelating agents in flotation processes: a density-functional study [Text] / H. Yekeler, M. Yekeler // Journal of molecular modeling. – 2006. – Vol. 12, No. 6. – P. 763-768.

219. Данилова, С.Н. Исследование триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного серой, дифенилгуанидином и 2-меркаптобензтиазолом [Текст] / С.Н. Данилова, А.А. Дьяконов, А.П. Васильев [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2019. – № 3 (99). – С. 91–98.

220. Охлопкова, Т.А. Триботехнические материалы на основе СВМПЭ, модифицированного наноразмерными оксидными керамиками [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09. защищена 2018 г. / Охлопкова Татьяна Андреевна. – Томск, 2018. – 160 с. – Библиогр.: с. 135-154.

221. Лазарева, Н.Н. Исследование влияния механоактивации на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе

политетрафторэтилена и вермикулита [Текст] / Н.Н. Лазарева, С.А. Слепцова, А.А. Охлопкова, Ю.В. Капитонова // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 2. – С. 32-40.

222. Yousef, S. Wear behaviour of UHMWPE reinforced by carbon nanofiller and paraffin oil for joint replacement [Text] / S. Yousef, A. Visco, G. Galtieri [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Vol. 73. – P. 234-244.

223. Visco, A. Tribological behavior of nanocomposites based on UHMWPE aged in simulated synovial fluid [Text] / A. Visco, S. Yousef, C. Scolaro [et al.] // Polymers. – 2018. – Vol. 10, No. 11. – P. 1291.

224. Catauro, M. Wear Resistant Nanocomposites Based on Biomedical Grade UHMWPE Paraffin Oil and Carbon Nano-Filler: Preliminary Biocompatibility and Antibacterial Activity Investigation [Text] / M. Catauro, C. Scolaro, G. Dal Poggetto [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12, No. 4. – P. 978.

225. Озерин, А.Н. Структура и свойства полимер-наноалмазных композитов на основе блоксополимера полистирол-полибутадиен-полистирол [Текст] / А.Н. Озерин, Т.С. Куркин, Г.Г. Алханишвили [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 7-8. – С. 114-121.

226. Лебедев, О.В. Структура и свойства полимерных композитных материалов с различными вариантами пространственной сегрегации наноразмерного электропроводящего углеродного наполнителя [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06. защищена 2020 г. / Лебедев Олег Владимирович. – Москва, 2020. – 231 с. – Библиогр.: с. 208-231.

227. Hu, X.P. Crystallite sizes and lattice distortions of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers [Text] / X.P. Hu, Y.L. Hsieh // Polymer journal. – 1998. – Vol. 30, No. 10. – P. 771-774.

228. Danilova, S.N. Effect of Borpolymer on Mechanical and Structural Parameters of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene [Text] / S.N. Danilova, A.A. Dyakonov, A.P. Vasilev [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – P. 3398.

229. Корнеев, А.А. Исследование влияния шероховатости поверхности на прочность соединения, полученного с применением металлополимерных

композиционных материалов [Текст] / А.А. Корнеев, А.С. Любимова, Н.В. Шилов
// Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2012. – Т. 8,
№ 2. – С. 54-56.

Приложение 1



Приложение 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2706658

**Композиционный конструкционный материал на основе
сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида цинка, 2-
меркаптобензотиазола и серы**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования "Северо-
Восточный федеральный университет имени М.К.Аммосова"*
(RU)

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2019109136

Приоритет изобретения 29 марта 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 ноября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 29 марта 2039 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



Приложение 3

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2736057

**Полимерная композиция триботехнического и
конструкционного назначения на основе
сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида магния,
2-меркаптобензотиазола и серы**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования "Северо-
Восточный федеральный университет имени М.К.Аммосова"*
(RU)

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2020115973

Приоритет изобретения 15 мая 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 ноября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 15 мая 2040 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

Приложение 4



ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ



ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ

№ 038086

Название изобретения:

«ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ КОНСТРУКЦИОННОГО
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА,
ОКСИДА ЦИНКА, 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА И СЕРЫ»

Патентовладелец (льцы):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.К. АММОСОВА" (RU)

Изобретатель (и):

Васильев Андрей Петрович, Данилова Сахаяна Николаевна, Дьяконов
Афанасий Алексеевич, Герасимова Юлия Сергеевна, Охлопкова Айталина
Алексеевна, Слепцова Сардана Афанасьевна (RU)

Заявка №: 201992535
Дата подачи заявки: 22 ноября 2019 г.
Дата выдачи патента: 05 июля 2021 г.

Настоящим удостоверяется, что евразийский патент выдан на изобретение с формулой, опубликованной в Бюллетене Евразийского патентного ведомства «Изобретения (евразийские заявки и патенты)» № 7 / 2021 год.

При уплате установленных годовых пошлин патент действует на территории государств - участников Евразийской патентной конвенции - Азербайджанской Республики, Кыргызской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Республики Казахстан, Республики Таджикистан, Российской Федерации, Туркменистана.

ТЛЕВЛЕСОВА Сауле Январбековна
Президент Евразийского патентного ведомства



Приложение 5

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2021622663

«База данных результатов исследований физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена»

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Северо-Восточный федеральный университет имени М.К.Аммосова" (RU)*

Авторы: *Данилова Сахаяна Николаевна (RU), Охлопкова Айталина Алексеевна (RU), Слепцова Сардана Афанасьевна (RU)*

Заявка № 2021622570

Дата поступления 19 ноября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 26 ноября 2021 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Приложение 6

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ООО «Вариант плюс»
Федоров М.К.

« 22 » июля 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ

Ректор СВФУ им. М.К. Аммосова
Николаев А.Н.

« 22 » июля 2022 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер Николаев Валерий Васильевич, представитель ООО «Вариант плюс», с одной стороны, и представители лаборатории «Полимерные композиты для Севера» ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», в лице ведущего научного сотрудника-руководителя лаборатории Спиридонова Александра Михайловича, главного научного сотрудника Охлопковой Айталины Алексеевны, младшего научного сотрудника Даниловой Сахаяны Николаевны, с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении разработанного сотрудниками лаборатории полимерного композиционного материала на основе модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенной прочностью и твердостью.

Основные результаты работы: изготовлены шайбы упорного шарнира поворотного кулака (цапфы) из разработанного материала для автомашины УАЗ марки 452 для испытаний в реальных условиях эксплуатации. Ресурс работы опытного образца на данный момент составил 1456 часов, что превышает работу штатных деталей в 2 раза.

От ООО «Вариант плюс»:

Исполнительный директор
Федоров М.К.

Главный инженер
Николаев В.В.

От лаборатории «Полимерные композиты для Севера»:

Ведущий научный сотрудник-руководитель лаборатории
Спиридонов А.М.

Главный научный сотрудник
Охлопкова А.А.

Младший научный сотрудник
Данилова С.Н.

Приложение 7

УТВЕРЖДАЮ

Директор
СТО «Автобаза»
Новгородов И.И.



УТВЕРЖДАЮ

Ректор
Новгородский государственный университет им. М.К. Аммосова



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, Новгородов Игорь Петрович, представитель СТО «Автобаза», с одной стороны, и представители лаборатории «Полимерные композиты для Севера» ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», в лице ведущего научного сотрудника-руководителя лаборатории Спиридонова Александра Михайловича, главного научного сотрудника Охлопковой Айталыны Алексеевны, младшего научного сотрудника Даниловой Сахаяны Николаевны, студента Оконешникова Анастасии Васильевны, с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении изделий из разработанного сотрудниками лаборатории полимерного композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного 2-меркаптобензотриазолом и во влагонепроницаемом, характеризуемого высокими прочностными характеристиками и износостойкостью.

Основные результаты работы: изготовлены проставки для увеличения клиренса передних стойки автомобиля Toyota Vitz для испытаний в реальных условиях эксплуатации.

Результаты работы внедрены 15 октября 2021 года на автомашину Ksp130 Toyota Vitz 1кг-1с 2016 года, ресурс работы опытного образца на данный момент превышает работу штатных деталей в 1,5 раза.

От СТО «Автобаза»:

Директор
Новгородов И.И.

От лаборатории «Полимерные композиты для Севера»:

Ведущий научный сотрудник-руководитель лаборатории

Спиридонов А.М.

Главный научный сотрудник

Охлопкова А.А.

Младший научный сотрудник

Данилова С.Н.

Студент

Оконешникова А.В.