

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова"

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Охлопкова Айталиа Алексеевна

Официальные оппоненты: **Панин Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов;
Хузаханов Рафаиль Мухаметсултанович, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", г. Москва

Защита состоится ____ декабря 2023 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=472477>.

Отзывы на автореферат и диссертацию в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (*полностью*), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. научно-практич. конф. «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. участием «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 натурных 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. Работа выполнена на Химическом отделении Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова». 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_а «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 нанокомпозитов 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 «Фундаментальные основы создания новых полимерных материалов с управляемыми и самоорганизующимися свойствами» 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. Работа состоит 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

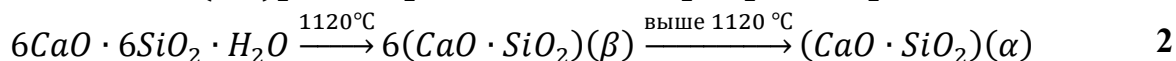
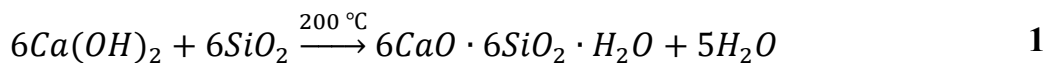
Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, определена научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ отечественной и зарубежной литературы, в которых отражены исследования триботехнических материалов на основе СВМПЭ. Проанализированы механизмы изнашивания СВМПЭ и методы повышения износостойкости. Рассмотрены концепции усиления эксплуатационных характеристик СВМПЭ в зависимости от формы и природы используемых наполнителей. Представлен обзор по синтезу и структуре волластонита, и областей его применения в качестве армирующего наполнителя ПКМ. Обоснован выбор типа используемых наполнителей для эффективной структурной модификации СВМПЭ.

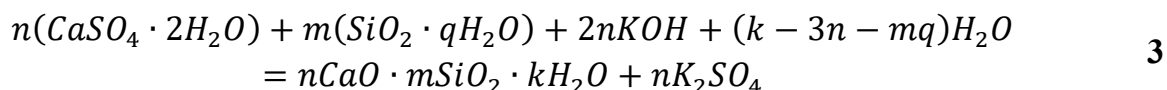
Во второй главе изложены характеристики объектов и методики экспериментальных исследований. В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай). В качестве армирующего наполнителя использовали волластонит. Описаны технологии синтеза волластонита гидротермальным и гидрохимическим методами. В качестве органического модификатора использовали МБТ (ГОСТ 739-74). Образцы для испытаний получали методом горячего прессования. Приведены методы исследования синтезированных продуктов и композитов.

В третьей главе представлены результаты синтеза волластонита гидротермальным (при температуре 220 °С) и гидрохимическим методом (при температуре 20 °С).

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

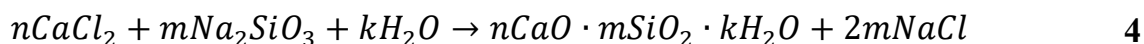


В случае синтеза из борогипса система $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является основным компонентом и в присутствии гидроксида калия в качестве щелочного агента (при $\text{pH}=13$) синтез описывается суммарным уравнением:



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

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



где m – Na_2SiO_3 силикатный модуль, равный 1 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$); при $m=n$.

На термограммах продуктов синтеза (рис. 1) наблюдается экзо-эффект при 780 – 820°C , который связан с переходом аморфной фазы в кристаллическую фазу волластонита. Кроме того, на ДТГ кривой образца мВР регистрируется эндо-эффект при температуре 747°C , связанный с разложением карбоната кальция, присутствующего в продукте синтеза.

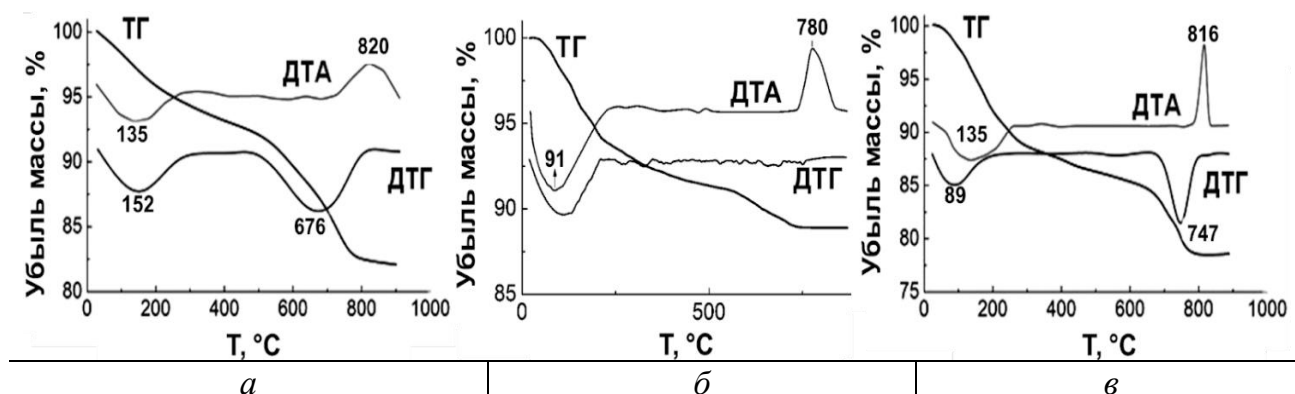


Рисунок 1 – ТГ/ДТА/ДТГ продуктов синтеза: а – МВ; б – ВВ; в – мВР

Методом РФА (табл. 1) установлено, что все синтезированные образцы после сушки характеризуются формированием аморфной фазы. В многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ зарегистрировано формирование волластонита моноклинной модификации, гидросиликата кальция и тоберморита. Тогда как продукт из борогипса отличается наличием ксонотлита, сульфата 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 %.

После обжига (табл. 1) установлено, что образцы, синтезированные в модельных системах, характеризуются наличием фазы волластонита CaSiO_3 триклинной модификации, а образец из борогипса – наличием фаз волластонита CaSiO_3 моноклинной модификации и непрореагировавшего сульфата кальция CaSO_4 . Методом ИК-спектроскопии было установлено, что ИК-спектры волластонитов характеризуются наличием пиков поглощения в области $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, соответствующих асимметричным колебаниям Si--O--Si связей, асимметричным и симметричным колебаниям O--Si--O связей. В случае ИК-спектров ВБ обнаружено, что волластонита из отходов характеризуется снижением и расширением интенсивности полосы поглощения колебаний кремний-кислородных связей, что обусловлено наличием примесей в борогипсе.

Таблица 1 – Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза и волластонита после обжига

№	Система	Фазовый состав		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	
		до обжига	после обжига	до обжига	после обжига
1	Модельная система $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$	аморфная фаза, волластонит моноклинной модификации, гидросиликат кальция $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тоберморит $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	волластонит триклинной модификации	146,4	26,4
2	Борогипс	аморфная фаза, ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, ангидрит CaSO_4 , кальцит CaCO_3	волластонит моноклинной модификации, сульфат кальция	91,9	0,8
3	Модельная система $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	аморфная фаза, кальцита CaCO_3	волластонит триклинной модификации	105,9	1,4

Далее исследовали морфологию частиц волластонита, микрофотографии которых представлены на рис. 2.

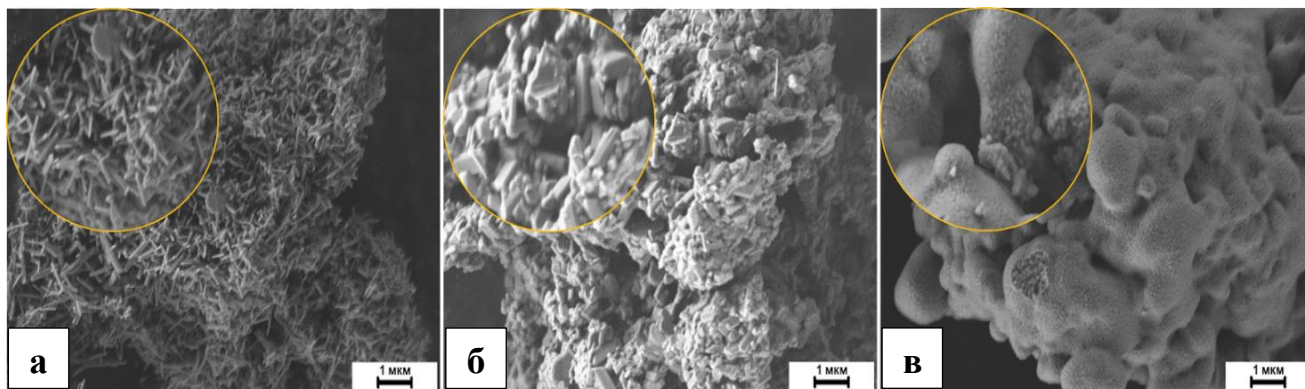


Рисунок 2 – СЭМ-изображения частиц волластонита, полученных после обжига:
а – МВ; б – ВБ; в – МВР

Анализ морфологии частиц МВ (рис. 2 а) свидетельствует о том, что полученный образец состоит из наноразмерных волокон, диаметр которых достигает от 47,7 нм до 62,5 нм. Волластонит из борогипса (рис. 2 б) характеризуется более крупными агломератами, состоящими из игольчатых частиц и блоков с выраженными гранями. При этом диаметр иголок равен 270~280 нм, а размер больших частиц достигает 940 нм. Микрофотографии мВР (рис. 2 в) свидетельствуют о формировании агломерированных пористых частиц овальной формы с размерами от 10 до 50 мкм.

Таким образом, анализ используемых методов синтеза выявил преимущество автоклавного синтеза, при котором формируются игольчатые и волокнистые формы частиц, отличающиеся большей структуризацией.

В четвертой главе рассмотрено влияние синтетического волластонита на физическо-механические, трибологические, термодинамические характеристики и структуру ПКМ. Результаты исследований физико-механических свойств ПКМ, наполненных волластонитом, приведены на рис. 3.

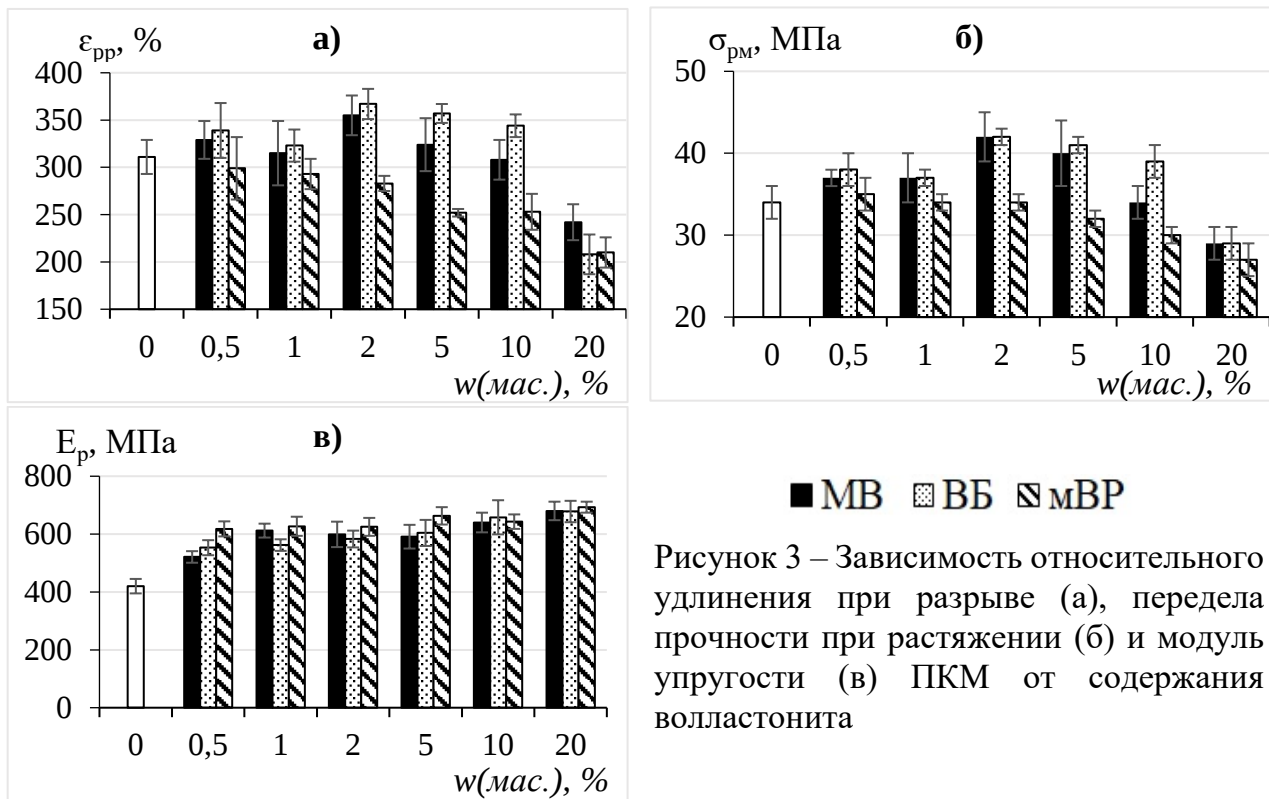


Рисунок 3 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (а), предела прочности при растяжении (б) и модуль упругости (в) ПКМ от содержания волластонита

При введении в матрицу волластонита, синтезированного гидротермальным методом, наблюдается увеличение значения прочности при растяжении на 27 % и относительного удлинения на 14–18 % по сравнению с исходным СВМПЭ. В случае наполнения СВМПЭ, синтезированным низкотемпературным методом в растворе, наблюдается повышение модуля упругости на 65 %. Однако, из-за повышения жесткости материала показатели эластичности и прочности при растяжении несколько снижаются.

Показано, что подобное изменение свойств ПКМ связано с трансформацией надмолекулярной структуры СВМПЭ в мелкосферолитную (рис. 4). Зарегистрировано, что частицы волластонита, несмотря на их агломерацию, являются центрами

кристаллизации СВМПЭ. Из работ Соломко В.П., Липатова Ю.С., Охлопковой А.А. известно, что ПКМ с большим количеством структурных элементов, будут обладать повышенной прочностью.

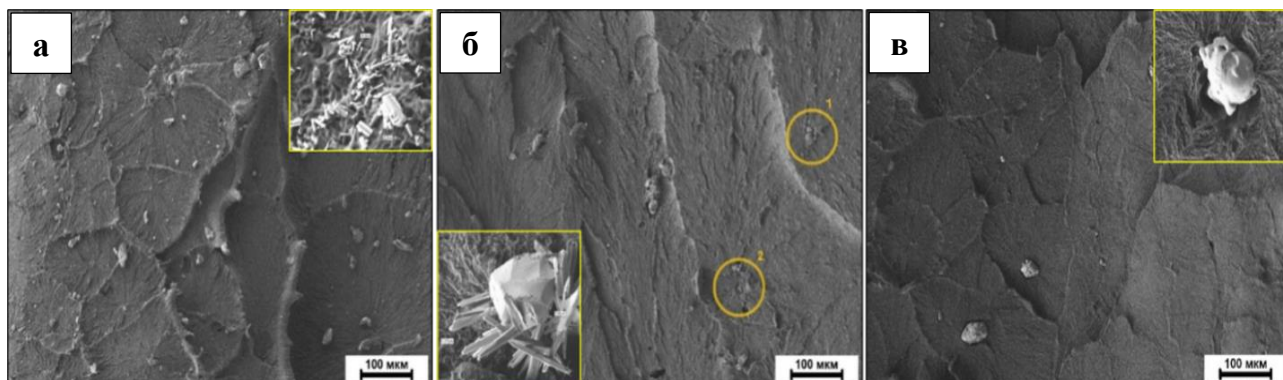


Рисунок 4 – Микрофотографии структуры ПКМ, наполненного 1 мас.% волластонитом: (а) – МВ; (б) – ВБ; (в) – МВР

Обнаружено, что мВР имеет слабую межфазную адгезию с полимерной матрицей (рис. 4 в), вследствие этого в объеме композита могут быть микроскопические дефекты, что объясняет снижение значений прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

На рис. 5 приведены зависимости скорости массового изнашивания и коэффициента трения ПКМ от содержания наполнителя.

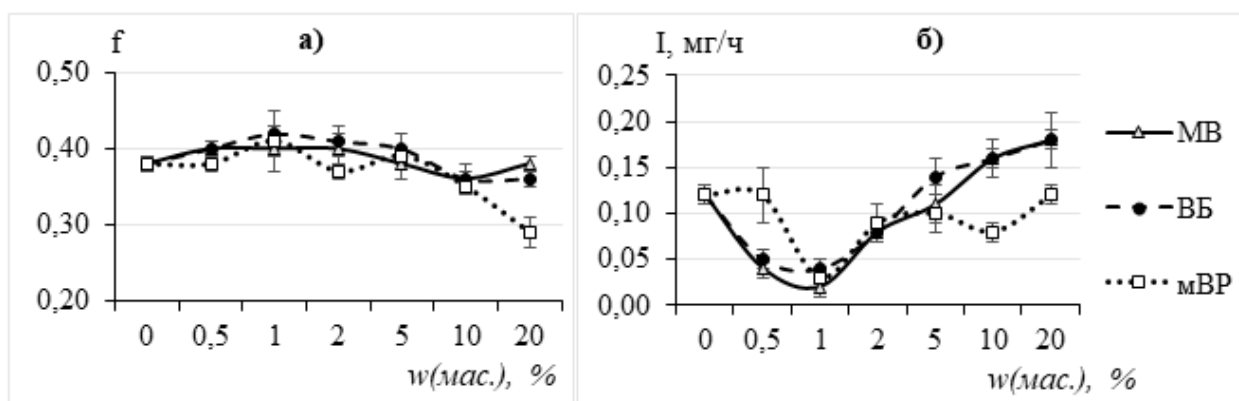


Рисунок 5 – Зависимости коэффициента трения (а) и скорости массового изнашивания (б) ПКМ от содержания волластонита

Проведенные триботехнические исследования свидетельствуют о том, что при наполнении полимера МВ наблюдается уменьшение скорости массового изнашивания в 6 раз, а при введении ВБ отмечается снижение в 3 раза по сравнению с исходным полимером, при этом коэффициент трения не меняется. Композиты, наполненные мВР, характеризуются повышением относительной износостойкости в 4 раза. Установлено, что при постепенном увеличении содержания мВР происходит ступенчатое снижение коэффициента трения, так при введении 20 мас.% концентрации отмечено снижение на 23 % по сравнению с исходным полимером.

Исследованиями структуры поверхностей трения композитов зарегистрировано активное участие волластонита в трибохимических реакциях (рис. 6).

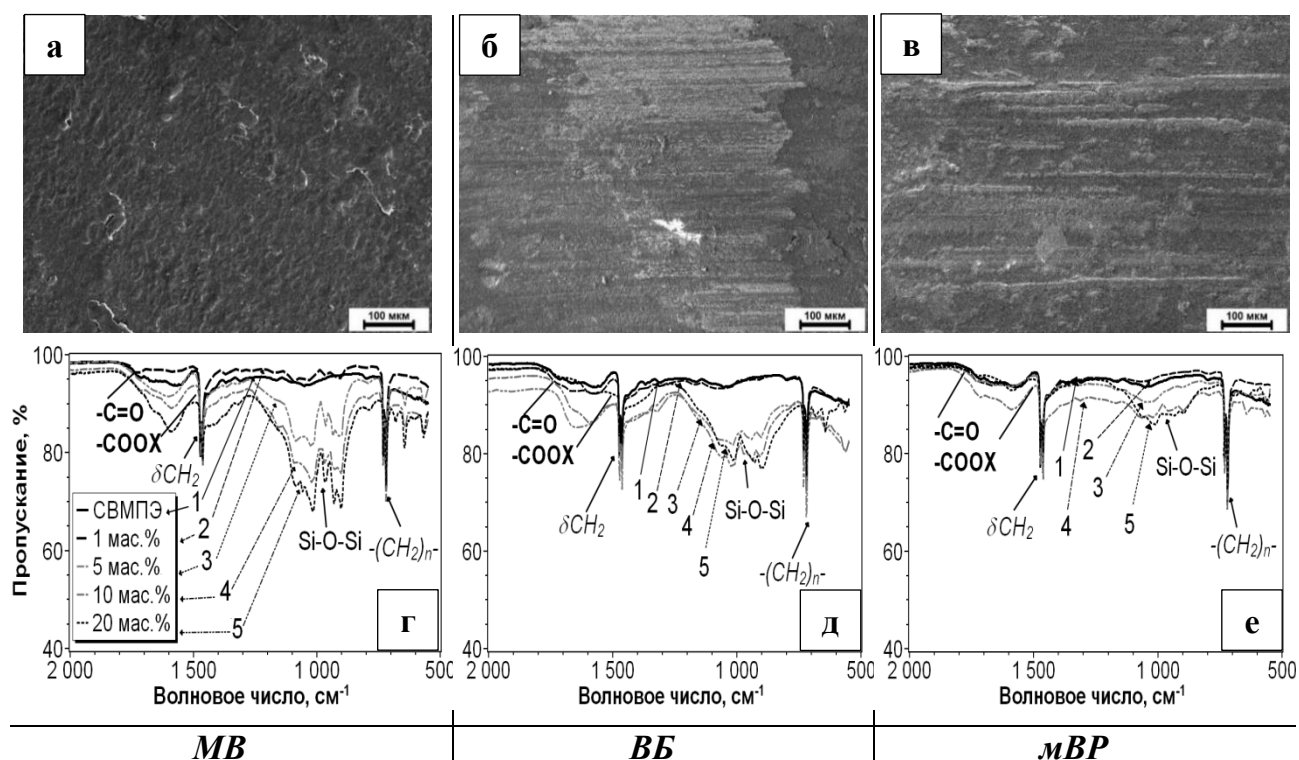


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности трения ПКМ, наполненного 1 мас. %: а – MB; б – BB; в – MBP. ИК-спектры ПКМ, содержащего MB (г), BB (д) и MBP (е)

Методом ИК-спектроскопии (рис. 6 г-е): зафиксированы новые пики, относящиеся к кислородсодержащим функциональным группам (карбоксо-, оксо- и гидроксо-). В результате интенсификации трибохимических реакций в процессе трения формируется новая вторичная структура на поверхности трения (рис. 6 а-в), в которой частицы волластонита локализуют сдвиговые деформации и предохраняют материал от изнашивания. Таким образом, синтезированный волластонит является эффективным модификатором СВМПЭ, позволяющим повысить механические и триботехнические параметры композита. Определены оптимальные концентрации волластонита в СВМПЭ, соответствующие 1–2 мас. %.

В пятой главе приведены результаты исследования по модификации СВМПЭ МБТ как в сочетании с волластонитом, так и без него. Установлено, что при увеличении содержания МБТ наблюдалось снижение коэффициента трения на 42 %, что объясняется формированием сложных упорядоченных структур (рис. 7 а) – кластеры из частиц модификатора, защищающие материал от изнашивания. Рентгеноспектральным методом было зафиксировано, что содержание МБТ на поверхностях трения выше в 1,5 раза, чем в объеме. Видно (рис. 7 б), что при модифицировании полимера МБТ в ИК-спектрах композитов происходит снижение интенсивности пика кислородсодержащих групп. Возможно, это обусловлено взаимодействием карбонил- и карбоксилсодержащих продуктов окисления СВМПЭ с МБТ. Пики в области 1005–1500 см⁻¹ относятся к характерным пикам поглощения ароматического кольца МБТ. При этом, МБТ способен самопроизвольно образовывать пленку на поверхности контртела за счет спонтанной адсорбции и взаимодействовать с металлом контртела. Таким образом, на поверхности контртела может

образовываться стабильная пленка переноса, которая будет состоять из полимерного слоя и реакционного слоя.

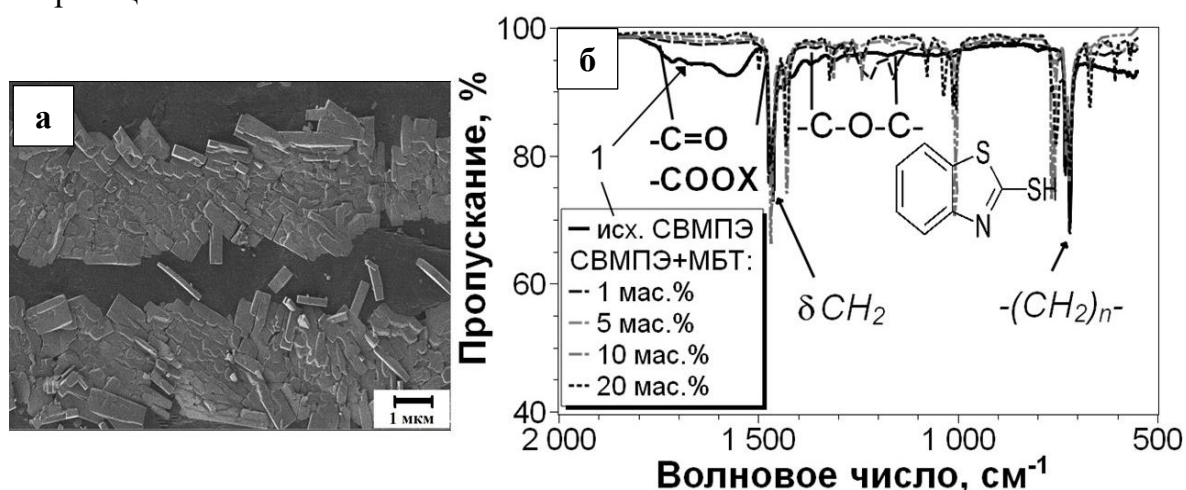


Рисунок 7 – Исследования поверхности трения ПКМ: а – микрофотография (2 мас.% МБТ); б – ИК-спектры

Для комплексного модифицирования были выбраны образцы волластонита, способствующие существенному улучшению деформационно-прочностных и трибологических свойств композитов – это МВ и ВБ, синтезированные гидротермальным методом. На рис. 8 приведены результаты исследований физико-механических и триботехнических свойств ПКМ в зависимости от содержания и соотношения модификаторов.

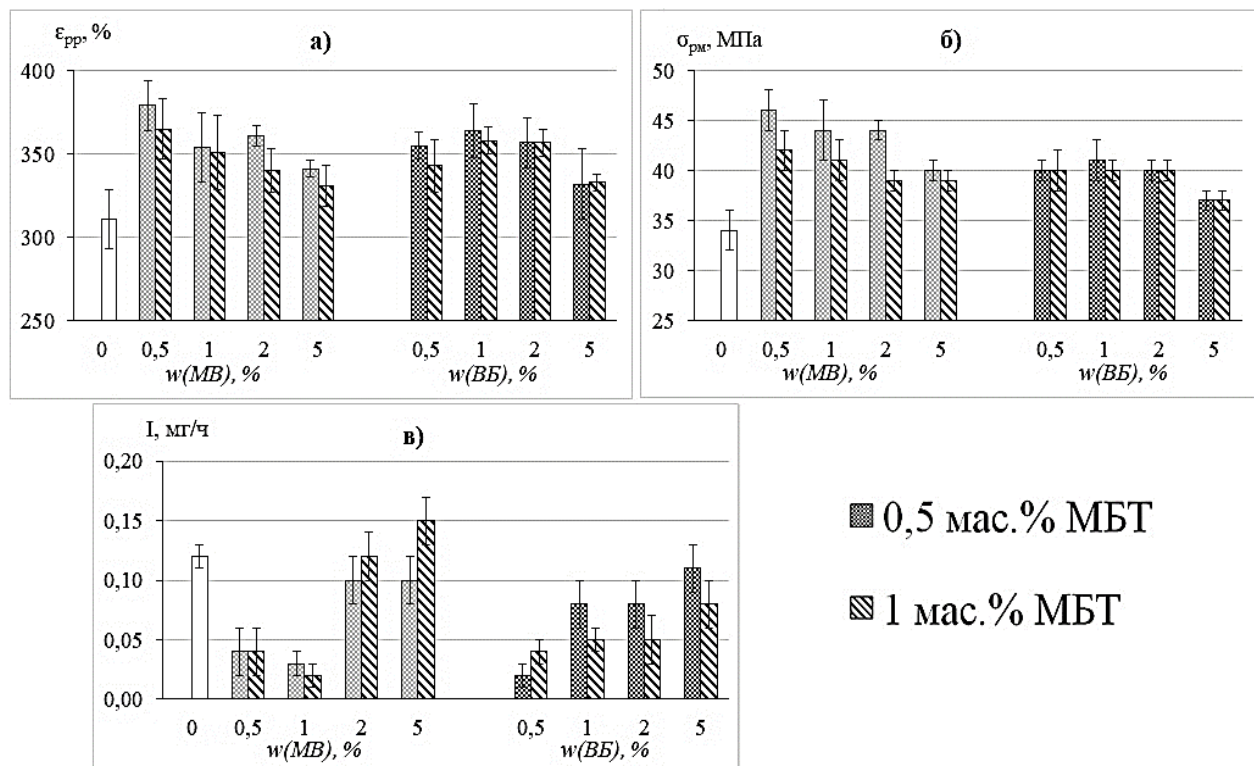


Рисунок 8 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (а), прочности при растяжении (б) и скорости массового изнашивания (в) ПКМ от соотношения волластонита и МБТ

Из рис. 8 видно, что при введении волластонита в ПКМ, модифицированного МБТ, отмечается снижение скорости массового изнашивания в 6 раз в обоих случаях

(волластонита). Выявлено, что комбинированная модификация «МБТ-МВ» приводит к максимальному увеличению прочности ПКМ: зафиксировано увеличение прочности при растяжении на 35 %, относительного удлинения на 22 % и модуля упругости на 51 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. В случае использования системы «МБТ-ВБ» наблюдается повышение прочности при растяжении на 21 % и модуля упругости на 59 %. Из микрофотографий ПКМ видно (рис. 9), что органический модификатор ориентирует частицы волластонита в объёме полимера, так зафиксировано отсутствие агломератов по сравнению с рис. 4 а. При увеличении содержания МБТ наблюдается усиление процессов кристаллизации СВМПЭ с формированием четко оформленных сферолитов, центрами нуклеации которых являются частицы волластонита.

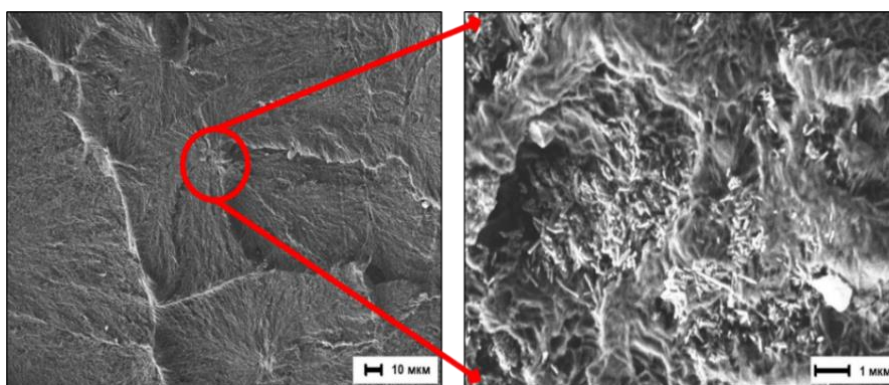


Рисунок 9 – Надмолекулярная структура композита, содержащего МБТ и МВ

В случае введения ВБ совместно с МБТ в СВМПЭ наблюдалось формирование нетипичной надмолекулярной структуры (рис. 10 а). Видно, что размеры сферолитов относительно меньше по сравнению с композитами, наполненными только ВБ (рис. 4 б). Обнаружено, что фибриллы полимера частично обволакивают поверхность частиц ВБ и проникают во внутрь в свободные пространства (рис. 10 б). С увеличением концентрации ВБ обнаружено, что игольчатые частицы наполнителя подвержены агломерации. В этом случае, МБТ заполняет межфазный слой между наполнителем и полимером за счет эффекта Пиккеринга, при котором снижается межфазное поверхностное натяжение (рис. 10 в). При этом молекулы МБТ в межфазном слое могут действовать как дополнительные «молекулярные зажимы».

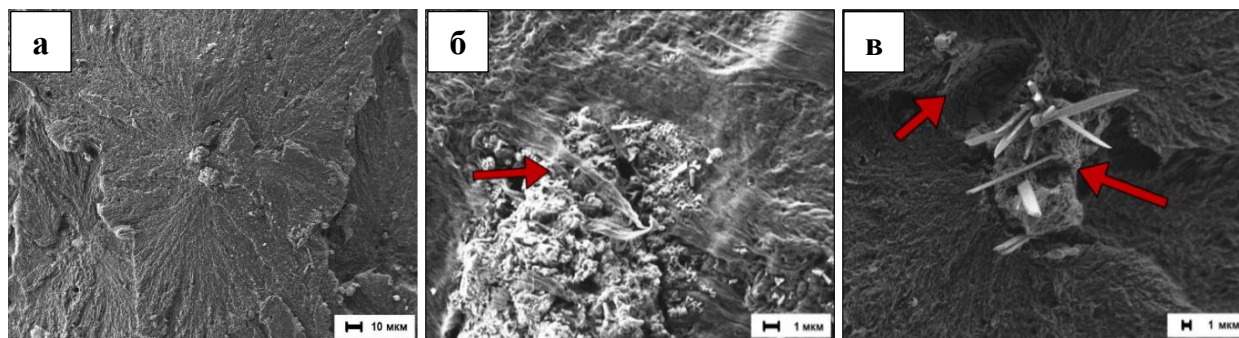


Рисунок 10 – Надмолекулярная структура композита, содержащего МБТ и ВБ при увеличении: (а) – $\times 150$, (б) – $\times 5000$ и (в) – $\times 3000$

Таким образом, увеличение физико-механических характеристик ПКМ объясняется диспергированием частиц волластонита за счет химической особенности МБТ, что приводит к улучшению межфазного взаимодействия.

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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах из рекомендованного списка ВАК РФ

1. Данилова, С.Н. Модифицирование СВМПЭ волластонитом, синтезированным из отходов борного производства / **С.Н. Данилова**, С.Б. Ярусова, И.Ю. Буравлев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 1. – С. 71-82.

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

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

4. Данилова, С.Н. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, С.Б. Ярусова, А.А. Охлопкова [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2020. – Т. 25. – № 3. – С. 130-142.

5. Данилова, С.Н. Исследование триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного серой, дифенилгуанидином и

2-меркаптобензтиазолом / **С.Н. Данилова**, А.А. Дьяконов, А.П. Васильев [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2019. – № 3 (99). – С. 91–98.

6. Данилова, С.Н. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненные модифицированным монтмориллонитом / **С.Н. Данилова**, Е.В. Абакунова, С.А. Слепцова [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 126-132.

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

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

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в WoS/SCOPUS

9. Danilova, S.N. UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: Mechanical and tribological properties / **S.N. Danilova**, S.B. Yarusova, Y.N. Kulchin [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13, N. 4. – P. 570.

10. 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, N. 1. – P. 012059.

11. 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 / A.A. Dyakonov, **S.N. Danilova**, A.P. Vasilev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2315, Issue 1. – P. 050004.

12. Okhlopko, A.A. Polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene / A.A. Okhlopko, **S.N. Danilova**, A.A. Dyakonov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1060. – P. 012012.

13. Danilova, S.N. A Study of the Wear Mechanism of Composites Modified with Silicate Filler / **S.N. Danilova**, S.B. Yarusova, N.N. Lazareva [et al.] // Ceramics. – 2022. – Vol. 5, N. 4. – P. 731-747.

Патенты, базы данных

14. Пат. 2688134 РФ, МПК C08L 23/06 C08J 5/16 C08K 5/47. Полимерная композиция триботехнического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и 2-меркаптобензотиазола / Дьяконов А.А., **Данилова С.Н.**, Васильев А.П. [и др.]; заявитель и патентообладатель Северо-Восточный федеральный ун-т им. М. К. Аммосова. – № 2018147286; заявл. 28.12.2018; опубл. 20.05.201, Бюл. № 14. – 6 с.

15. Пат. 2706658 РФ, МПК C08J 5/16 C08L 23/06 C08K 5/47. Композиционный конструкционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида цинка, 2-меркаптобензотиазола и серы / **Данилова С.Н.**, Дьяконов А.А., Васильев А.П. [и др.]; заявитель и патентообладатель Северо-Восточный федеральный ун-т им. М. К. Аммосова. – № 2019109136; заявл. 29.03.2019; опубл. 19.11.2019, Бюл. № 32. – 6 с.

16. Пат. 2736057 РФ, МПК C08J 5/16 C08L 23/06 C08K 5/47. Полимерная композиция триботехнического и конструкционного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида магния, 2-меркаптобензотиазола и серы / Васильев А.П., Дьяконов А.А., **Данилова С.Н.** [и др.]; заявитель и

патентообладатель Северо-Восточный федеральный ун-т им. М. К. Аммосова. – № 20201159173; заявл. 15.05.2020; опублик. 11.11.2020, Бюл. № 32. – 6 с.

17. **Евразийский патент № 038086, C08L 23/06 C08J 5/00.** Полимерная композиция конструкционного назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, оксида цинка, 2-меркаптобензотиазола и серы / Васильев А.П., **Данилова С.Н.**, Дьяконов А.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Северо-Восточный федеральный ун-т им. М. К. Аммосова. – № 201992535; заявл. 22.11.2019; опублик. 02.07.2021, Бюл. № 7. – 9 с.

18. **База данных 2021622663.** База данных результатов исследований физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / **Данилова С.Н.**, Охлопкова А.А., Слепцова С.А.; заявитель и патентообладатель Северо-Восточный федеральный ун-т им. М. К. Аммосова. – № 2021622570; заявл. 19.11.2021; опублик. 26.11.2021, Бюл. № 12. – 112 КБ.

Тезисы докладов и материалы конференций

19. Данилова, С.Н. Разработка способов повышения адгезионной прочности между компонентами полимерных композиционных материалов / **С.Н. Данилова**, А.А. Гаврильева // Сб. тезисов докладов участников II Всеросс. молодежного науч. форума «Наука будущего-наука молодых». – Казань, 2016. – С. 220-222.

20. Данилова, С.Н. Исследование влияния наполнителя на свойства и структуру СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, О.Р. Саввинова, Е.Г. Игнатьева // Сб. материалов Международ. молодежного науч. форума «Ломоносов-2018». – Москва, 2018. – Электронное издание комплексного распространения.

21. Данилова, С.Н. Исследование влияния модификации поверхности базальтового волокна при получении композитов на основе СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, С.А. Слепцова // Сб. тезисов межд. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций». – Томск, 2018. – С. 262.

22. Данилова, С.Н. Износостойкие материалы на основе СВМПЭ и волластонита / **С.Н. Данилова**, Е.Г. Игнатьева, А.А. Охлопкова // Сб. материалов Всеросс. научно-практ. конф. с межд. участием «Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для устойчивого развития». – Якутск, 2019. – С. 141-145.

23. Данилова С.Н. Физико-механические и триботехнические свойства ПКМ на основе СВМПЭ с химически-модифицированным БВ / **С.Н. Данилова**, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова // Сб. трудов II Всеросс. конф. «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата». – Якутск, 2019. – С. 229-237.

24. Ярусова, С.Б. Термохимический синтез волластонита из гипсового техногенного сырья / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, **С.Н. Данилова** [и др.] // Сб. материалов Межрегион. конф. «Научная молодёжь – Северо-Востоку России». – Магадан, 2020. – С. 37.

25. Данилова, С.Н. Исследование влияния механоактивированного волластонита на механические свойства СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, А.А. Охлопкова, С.Б. Ярусова [и др.] // Сб. материалов Международ. конф. «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций». – Екатеринбург, 2020. – С. 105.

26. Ярусова, С.Б. Волластонит как наполнитель полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ / С.Б. Ярусова, **С.Н. Данилова**, И.Ю. Буравлев [и др.] // Сб. материалов Междисциплинарного науч. форума «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва, 2020. – С. 301-304.

27. Yarusova, S.B. Production of Synthetic Wollastonite Using Gypsum Technogenic Raw Materials / S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, **S.N. Danilova** [et al.] // Сб. статей Научно-технич. конф. молодых ученых «Техноген-2020» // KnE Materials Science. – 2020. – Vol. 2020. – P. 511–524.

28. Данилова, С.Н. Исследование влияния модификации поверхности базальтового волокна при получении композитов на основе СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, А.А. Охлопкова, С.Б. Ярусова [и др.] // Сб. тезисов докладов межд. форума «XXII Зимняя школа по механике сплошных сред». – Пермь, 2021. – С. 109.

29. Ярусова, С.Б. Многотоннажные отходы на основе гипса сырье для получения волластонита / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, А.В. Козин, **С.Н. Данилова** // Сб. материалов III Всеросс. научно-практич. конф. с межд. участием «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии». – Киров, 2021. – С. 88-91.

30. Данилова, С.Н. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ и волластонита, полученного в различных условиях / **С.Н. Данилова**, А.А. Охлопкова, С.Б. Ярусова [и др.] // Сб. докладов Всеросс. конф. «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар, 2021. – С. 89-90.

31. Данилова, С.Н. Разработка способов диспергирования частиц волластонита в объеме полимерной матрицы / **С.Н. Данилова**, С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко [и др.] // Сб. материалов межд. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2021. – С. 330-331.

32. Данилова, С.Н. Исследование влияния 2-меркаптобензтиазола, серы и оксида ванадия на эксплуатационные свойства СВМПЭ / **С.Н. Данилова**, А.В. Оконешникова, А.А. Охлопкова [и др.] // Сб. материалов науч. конф. «XXIV Лаврентьевские чтения». – Якутск, 2022. – С. 21-25.

33. Ярусова, С.Б. Влияние условий синтеза силикатного наполнителя на свойства мелкозернистого бетона / С.Б. Ярусова, П.С. Гордиенко, **С.Н. Данилова** [др.] // Материалы Всеросс. научно-практич. конф. «Военно-инженерное дело на Дальнем Востоке России». – Владивосток, 2022. – С.153-156.

34. Балахнин, И.А. Переработка промышленных отходов с получением функциональных материалов / И.А. Балахнин, С.Б. Ярусова, **С.Н. Данилова** [др.] // Сб. материалов Молодежной тематической конф. «Окружающая среда и устойчивое развитие – общая ответственность и забота». – Владивосток, 2022. – С. 15-18.