

## 6. ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Охлопкова А.А.<sup>1</sup>, Гордиенко П.С.<sup>2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>2,3,\*</sup>, Данилова С.Н.<sup>1</sup>, Жевтун И.Г.<sup>2</sup>,  
Буравлев И.Ю.<sup>2</sup>, Игнатьева Е.Г.<sup>1</sup>, Силантьев В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, 677000 Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Белинского, д. 58.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022 Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159Д

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Россия, 690014 Приморский край, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41  
\*e-mail: yarusova\_10@mail.ru

Изучено влияние синтетического волластонита, полученного при автоклавном синтезе в многокомпонентной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ , на физико-механические и триботехнические характеристики полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Установлено, что при добавлении волластонита улучшаются физико-механические и триботехнические характеристики полимерных композиционных материалов относительно ненаполненного сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, волластонит, физико-механические и триботехнические характеристики.

## INFLUENCE OF SYNTHETIC WOLLASTONITE ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Okhlopkova A.A.<sup>1</sup>, Gordienko P.S.<sup>2</sup>, Yarusova S.B.<sup>2,3,\*</sup>, Danilova S.N.<sup>1</sup>, Zhevtun I.G.<sup>2</sup>, Buravlev I.Yu.<sup>2</sup>,  
Ignatieva E.G.<sup>1</sup>, Silant'ev V.E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, 58 Belinsky str., Yakutsk, 677000 Russia

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,  
159 Prospekt 100-letya Vladivostoka, Vladivostok, 690022 Russia

<sup>3</sup> Vladivostok State University of Economics and Service, 41 Gogolya str., Vladivostok, 690014 Russia  
\*e-mail: yarusova\_10@mail.ru

The effect of synthetic wollastonite obtained by autoclave synthesis in multicomponent system  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  on physical-mechanical and tribotechnical characteristics of polymeric composite materials on the basis of ultra-high molecular weight polyethylene is studied. It is established that the addition of wollastonite improves the physico-mechanical and tribotechnical characteristics of polymeric composite materials with respect to unfilled ultra-high molecular weight polyethylene.

**Keywords:** polymer composite materials, ultra-high molecular weight polyethylene, wollastonite, physico-mechanical and tribological characteristics.

Вопросы создания, изучения и использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) относятся к перспективной и интенсивно развивающейся области современного материаловедения. С развитием современной авиации, ракетно-космической техники, судостроения, машиностроения исследования, направленные на повышение качества ПКМ, становятся наиболее актуальными [1]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), являясь линейным полиолефином с высокой молекулярной массой от 2 до 10 млн. г/моль обладает хорошими механическими и трибологическими



свойствами [2]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненные различными микро- и наноразмерными наполнителями, разрабатываются для применения в качестве конструкционных и функциональных материалов в промышленности, что значительно расширяет области их применения [3–5]. В настоящее время для получения ПКМ конструкционного назначения с улучшенным комплексом физико-механических и триботехнических свойств вводят различные наполнители (волокнистые армирующие наполнители, тонкодисперсные наполнители, рубленое стекловолокно, аэросил и др.).

В последние годы в мировой практике при производстве ПКМ возрастает объем использования волластонита – моносиликата кальция  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (состав (в масс. %):  $\text{CaO}$  – 48.3,  $\text{SiO}_2$  – 51.7), о чем свидетельствуют отечественные и зарубежные исследования [6–8].

Целью данной работы является изучение влияния синтетического волластонита, полученного при автоклавном синтезе (температура  $220^\circ\text{C}$ ) в многокомпонентной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ , на физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

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 реакционной смеси при температуре  $220^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Полученный в результате автоклавной обработки осадок отделяли от раствора, промывали и сушили при  $85^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, затем обжигали в интервале температур  $900 - 1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

При получении ПКМ в качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай), с молекулярной массой  $5.3 \cdot 10^6$  г/моль, со средним размером частиц 145 мкм и плотностью  $0.93$  г/см<sup>3</sup>. Волластонит вводили в СВМПЭ в количестве: 0.5; 0.75; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0; 20.0 масс. %.

Смешение компонентов ПКМ производили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 1200 об/мин в сухом виде при комнатной температуре. Образцы для исследований получали методом горячего прессования при температуре  $175^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа с выдержкой в течение 20 мин, с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Установлено, что состав продукта автоклавного синтеза после сушки при температуре  $85^\circ\text{C}$  характеризуется наличием следующих фаз: аморфная фаза; волластонит  $\text{CaSiO}_3$  моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки:  $a=15.42600$ ;  $b=7.32000$ ;  $c=7.06600$ ;  $\alpha=90.000$ ;  $\beta=95.400$ ;  $\gamma=90.000$ ; гидросиликат кальция  $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (PDF-2, 00-033-0306), тоберморит  $9 \text{ \AA}$   $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (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 составляет  $146.4$  м<sup>2</sup>/г.

После обжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч фазовый состав образца характеризуется наличием фазы волластонита  $\text{CaSiO}_3$  триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки:  $a=15.42600$ ;  $b=7.32000$ ;  $c=7.06600$ ;  $\alpha=90.000$ ;  $\beta=95.400$ ;  $\gamma=90.000$ . Удельная поверхность составляет  $26.4$  м<sup>2</sup>/г. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, морфология полученного образца характеризуется наличием частиц с развитой пористой поверхностью, включающих тонкодисперсные частицы игольчатой формы размером от 1 до 10 мкм.

Микрофотографии полученных образцов ПКМ, полученные на растровом электронном микроскопе (JSM-7800F (Jeol, Akishima, Япония), представлены на рис. 1.

На микрофотографиях видно, что волластонит распределен в полимерной матрице хаотично, зарегистрировано наличие агломератов, состоящих из тонкодисперсных частиц, которых с увеличением содержания наполнителя становится больше. Размеры агломератов варьируются от 1 нм до 100 мкм и имеют развитую поверхностную структуру сложной геометрической формы. Кроме того, на рис.1 (г, д) видно, что, помимо дисперсных агломератов, волластонит включает частицы, имеющие игольчатую форму, при этом размер диаметров волокон достигает 34 нм.

При исследовании физико-механических свойств СВМПЭ, наполненного волластонитом, установлено, что наблюдается улучшение значения предела прочности при растяжении ( $\sigma_p$ , МПа) и модуля упругости ( $E_p$ , МПа) ПКМ при добавлении волластонита до 2.0 масс. %. Введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к повышению прочности при растяжении на 27 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ, и к незначительному увеличению относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ , %) на 14 %. При наполнении СВМПЭ 10.0 масс. % волластонита наблюдается рост показателя модуля упругости на 29 % относительно исходного полимера.

Результаты триботехнических исследований ненаполненного СВМПЭ и ПКМ с различными добавками волластонита показали, что при наполнении ПКМ волластонитом уменьшается линейный износ ( $L$ , мм) в 2 раза и скорость массового изнашивания ( $I$ , мг/ч) в 6 раз относительно ненаполненного СВМПЭ, при этом коэффициент трения ( $f$ ) остается постоянным в пределах ошибки.



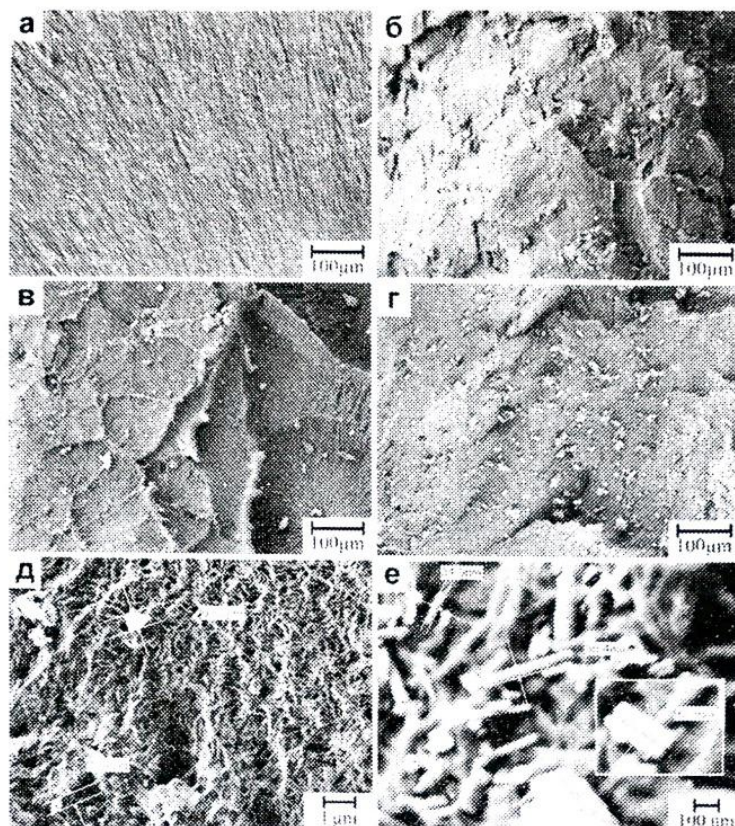


Рис. 1. Микрофотографии надмолекулярной структуры:  
 а) исходный СВМПЭ; ПКМ на основе СВМПЭ и волластонита (x150): а – 0.5 масс. %; б – 0.75 масс. %;  
 в – 1.0 масс. %; г – при увеличении x5000; д – при увеличении x 30000

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №18-3-026 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг. и проектов МНУВО РФ НИР № FSRG-2017-0021 и FSRG-2017-0017.

### Литература

1. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) //Соросовский Образовательный Журнал. 1995. №1. С.57–65.
2. Kurtz S. M. UHMWPE Biomaterials Handbook. 2nd Edition. Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices. – Academic Press, 2009. 568 p.
3. Li W., Feng M., Liu X., Huang M., Ma R. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers/Epoxy Composites: Effect of Fiber Treatment on Properties // Fibers and Polymers. 2019. Vol. 20. Is. 2. pp. 421–427.
4. Dayyoub T., Maksimkin A.V., Kaloshkin S., Kolesnikov E., Chukov D., Dyachkova T.P., Gutnik I. The Structure and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Modified by the Mixture of Graphene Nanoplates with Polyaniline // Polymers. 2019. Vol. 11. Is. 1. P.23.
5. Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review // Materials (Basel). 2017. Vol.10. Is. 7. P.791.
6. Тюльнин В.А. Полимерные дисперсно-армированные композиции для газонепроницаемых износостойких антикоррозионных покрытий с повышенной температурой деструкции // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2015. № 5–6. С.20–23.
7. Tiggemann H.M., Tomacheski D., Celso F., Ribeiro V.F., Nachtigall S.M.B. Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition // Polymer Testing. 2013. Vol. 32. pp.1373–1378.
8. Ding Q., Zhang Z., Wang C., Jiang J., Li G., Mai K. Crystallization behavior and melting characteristics of wollastonite filled *v*-isotactic polypropylene composites // Thermochemica Acta. 2012. Vol.536. pp.47– 54.