

ВОЛЛАСТОНИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, КАК МОДИФИКАТОР СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, А.А. Охлопкова, П.С. Гордиенко, Н.Н. Лазарева**

Сахаяна Николаевна Данилова*, Айтилина Алексеевна Охлопкова, Надежда Николаевна Лазарева
Химическое отделение, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, ул. Кулаковского, 46, Якутск, Российская Федерация, 670000
E-mail: dsn.sakhayana@mail.ru*, okhlopkova@yandex.ru, lazareva-nadia92@mail.ru

Софья Борисовна Ярусова (ORCID 0000-0002-1500-1319), Павел Сергеевич Гордиенко
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022
E-mail: yarusova_10@mail.ru, pavel.gordienko@mail.ru

В данной работе рассматривается влияние волластонита, синтезированного при обжиге гидросиликата кальция, полученного в модельной многокомпонентной водной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 20 °С, на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Предложена возможность оптимизации процесса синтеза волластонита, заключающаяся во взаимодействии исходных компонентов в водном растворе при комнатной температуре. Исследование синтезированных порошков выявило формирование мелкодисперсных пористых частиц различной формы. Рентгенофазовый анализ осадка после обжига исходного продукта синтеза в интервале температур 850-1000 °С свидетельствует об образовании волластонита триклинной модификации. Показано, что введение волластонита в полимерную матрицу приводит к существенному повышению модуля упругости на 58% и прочности при сжатии при относительной деформации 25% на 27% по сравнению с ненаполненным сверхвысокомолекулярным полиэтиленом. С использованием сканирующей электронной микроскопии установлено, что частицы волластонита способствуют трансформации надмолекулярной структуры СВМПЭ с формированием сферолитных образований меньшего размера, чем у исходного полимера. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано наличие новых пиков, относящихся к сложноэфирной группе у композитов, содержащих волластонит. Наличие нового кислородсодержащего пика обусловлено протеканием окислительных процессов во время переработки композитов, которые активируются за счет наличия в порах волластонита адсорбированной воды и кислорода. Показано, что протекание окислительных процессов и испарение адсорбированной воды приводит к слабому межфазному взаимодействию (слабой адгезии) в граничной области между наполнителем и полимерной матрицей. Однако протекание окислительных процессов в пределах аморфной фазы обуславливает повышение жесткости материала. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено уменьшение значений энтальпии плавления и степени кристалличности при введении волластонита.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, волластонит, кальцит, силикат кальция, полимерный композиционный материал

WOLLASTONITE SYNTHESIZED IN THE $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEM AS A MODIFIER OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE**S.N. Danilova, S.B. Yarusova, A.A. Okhlopkova, P.S. Gordienko, N.N. Lazareva**

Sakhayana N. Danilova*, Aitalina A. Okhlopkova, Nadezhda N. Lazareva
Department of Chemistry, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosova, Kulakovskiy st., 46, Yakutsk, 670000, Russia
E-mail: dsn.sakhayana@mail.ru *, okhlopkova@yandex.ru, lazareva-nadia92@mail.ru

This paper considers the effect of wollastonite synthesized in the $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ model system at a temperature of 20 °C on the physical and mechanical properties and structure of ultrahigh molecular weight polyethylene. The possibility of optimizing the process of wollastonite synthesis is proposed, which consists in the interaction of the initial components in an aqueous solution at room temperature. The study of the synthesized powders revealed the formation of finely dispersed oval, porous particles. X-ray phase analysis of the synthesis product revealed the presence of an amorphous phase of wollastonite and calcite, which is consistent with its elemental composition. It is shown that the introduction of wollastonite into the polymer matrix leads to a significant increase in the elastic modulus by 58% and compressive strength at a relative deformation of 25% by 27% compared to unfilled ultrahigh molecular weight polyethylene. It was shown that wollastonite structures of the polymer matrix, with the formation of spherulite formations smaller than those of the original polymer. IR spectroscopy revealed the presence of new peaks belonging to the ester group in composites containing wollastonite. The presence of a new oxygen-containing peak is due to the presence of adsorbed water and oxygen molecules in the pores of wollastonite, which leads to the activation of oxidative processes during the processing of composites. It is shown that the occurrence of oxidative processes and the evaporation of adsorbed water leads to weak interfacial interaction (weak adhesion) in the boundary region between the filler and the polymer matrix. However, the occurrence of oxidative processes within the amorphous phase causes an increase in the rigidity of the material. The method of differential scanning calorimetry established a decrease in the values of the enthalpy of melting and the degree of crystallinity with the introduction of wollastonite.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene, wollastonite, calcite, calcium silicate, polymer composite material

Для цитирования:

Данилова С.Н., Ярусова С.Б., Охлопкова А.А., Гордиенко П.С., Лазарева Н.Н. Волластонит, полученный в модельной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, как модификатор сверхвысокомолекулярного полиэтилена. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 105–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6681.

For citation:

Danilova S.N., Yarusova S.B., Okhlopkova A.A., Gordienko P.S., Lazareva N.N. Wollastonite synthesized in the $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system as a modifier of ultra-high molecular weight polyethylene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 105–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6681.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается активное внедрение полимерных композиционных материалов (ПКМ) во все сферы жизнедеятельности человека, что обусловлено ценными технологическими параметрами и доступностью сырья. При этом развитие производства современного технологического оборудования предполагает разработку новых материалов с улучшенным комплексом механических и трибологических свойств [1]. Одним из немаловажных факторов, определяющим конечные свойства материала, является выбор полимерной матрицы для композиционного материала. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективной полимерной матрицей для разработки конструкционных композиционных

материалов, что обусловлено его высокой прочностью и ударной вязкостью, трещиностойкостью, износостойкостью и низким значением коэффициента трения [2]. Многочисленные инновационные работы, связанные с разработкой новых композиционных материалов на основе СВМПЭ с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, обеспечивают расширяющийся спрос изделий из этого полимера в промышленности. Зачастую достижение заданных требований к ПКМ обеспечивается за счет введения в полимер армирующих наполнителей [3], что является самым распространенным и технологичным методом модификации полимеров. Понимание влияния наполнителей на свойства разрабатываемой продукции имеет решающее значение для экономичного производства ПКМ с заданными характеристиками [4]. Ранее

было изучено влияние наполнителей различной природы на свойства СВМПЭ, например, волокнистых наполнителей [5], слоистых силикатов [6, 7], древесной муки [8], пластификаторов (полипропилена [9], 2-меркаптобензтиазола [10] и др., наноразмерных частиц [11, 12]. Наноразмерные наполнители в основном вводят для повышения износостойкости и твердости полимера, а волокнистые наполнители для повышения физико-механических свойств.

В общей структуре используемых наполнителей природные и синтетические силикаты различного состава и структуры занимают существенную долю [13-15]. Авторы в работе [16] рассматривали влияние таких силикатных наполнителей, как аттапулгит, каолин, монтмориллонит, синтетическая слюда и тальк. Было установлено, что эти силикатные наполнители меняют кристаллическую структуру композита, при этом эффективно снижают коэффициент трения и повышают теплостойкость ПКМ. Также имеется работа по исследованию влияния наноразмерного пирогенного кремнезема, в которой показано, что силикатный наполнитель за счет высокой удельной поверхности вводимых частиц хорошо взаимодействует с СВМПЭ, при этом повышается износостойкость композитов [17]. Влияние метасиликата кальция (волластонита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$) на физико-механические характеристики рассматривались в работе Панина С.В. и др. [18]. Было установлено, что введение природного волластонита в СВМПЭ приводит к повышению модуля упругости в 1,8 раз и предела текучести в 1,3 раз, а при модификации силаном наблюдается существенное увеличение предела текучести до 25,4 МПа.

В настоящее время проработано и рассмотрено множество способов синтеза волластонита, таких как: гидротермальный метод, синтез в расплаве, синтез путем твердофазных реакций, зольгель метод синтеза и др. [19-21]. Подбор технологии синтеза позволяет широко варьировать функциональные свойства волластонита, что значительно расширяет области применения силикатных наполнителей [22]. Несмотря на многообразие исходного сырья и известных способов синтеза волластонита, российскими и зарубежными учеными продолжают активные исследования по поиску низкотемпературных методов получения волластонита с целью энергосбережения и минимизации экономических затрат на производственной линии. При этом конечные функциональные свойства волластонита должны быть сохранены или улучшены.

В предыдущей работе авторы рассматривали влияние синтетического волластонита, полученного 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 с последующим обжигом осадка, на свойства ПКМ. Было зафиксировано, что волластонитсодержащая добавка приводит к повышению прочности ПКМ при растяжении на 27% и модуля упругости на 29% [23]. Для оценки возможности снижения температуры синтеза волластонита в данном исследовании в качестве исходной реакционной смеси использовали многокомпонентную водную 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 °С). Синтезированный без предварительной автоклавной обработки исходной смеси волластонит еще не изучен в качестве модифицирующего наполнителя для ПКМ.

Целью настоящей работы является исследование влияния волластонита, полученного в вышеуказанной многокомпонентной системе, на физико-механические свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез волластонита

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 использовали 20% раствор хлорида кальция в 1,1-1,5-кратном избытке от стехиометрически необходимого. Также использовали 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 . Полученный объемный осадок белого цвета тщательно отмывали от растворимых солей, отфильтровывали и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. В процессе промывки полное удаление ионов хлора контролировали реакцией промывных вод с раствором AgNO_3 , полученный осадок обжигали в муфельной печи «SNOL 6,7/1300» («SNOL», Литва) при температуре 900 °С в течение 1 ч.

Изготовление ПКМ

В данной 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 со средним размером частиц 145 мкм.

СВМПЭ и волластонит перед изготовлением композитов сушили в сушильном шкафу «ПЭ-0041» («Экоприбор», Россия) при температуре 85 °С в течение 1,5 ч и 4 ч, соответственно. Образцы получали стандартным способом переработки СВМПЭ, а именно, методом горячего прессования в гидравлическом вулканизационном прессе «ПКМВ-100» («Импульс», Россия) при температуре 175 °С и давлении 10 МПа, при продолжительности выдержки 20 мин. Лопатки для проведения испытаний вырубали с помощью штанцевого ножа с размерами согласно ГОСТ 11262-80.

Методы исследования

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении с применением программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction File TM (Soorya N Kabekkodu, 2007). Удельную поверхность волластонита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтомер-М» («Катакон», Россия).

Физико-механические параметры композитов исследовали на разрывной машине «AGS-J» («Shimadzu», Япония) согласно ГОСТ 11262-80 при 25°С при скорости движения захватов 50 мм/мин. Число параллельных испытаний на одну серию композита составило – 6. Прочность при сжатии при установленной относительной деформации 2,5, 10 и 20% определяли согласно ГОСТ 4651-2014 при 25 °С.

Надмолекулярную структуру композитов и микрофотографии порошков получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «JSM-7800F» («Jeol», Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0-1,5 кВ. Энергодисперсионный анализ образцов проводили с помощью анализатора X-MAX 20 (Oxford Instruments, Англия).

Инфракрасные спектры (ИК спектры) ПКМ получали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием 7000 FT-IR (Varian, США) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 400-3500 см^{-1} .

Термодинамические характеристики композитов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «DSC 204 F1 Phoenix» («NETZSCH», Германия) при массе навески 18±1 мг и скорости нагревания 20 °С/мин с погрешностью не более ±0,1%. Степень кристалличности ПКМ рассчитывали с учетом содержания наполнителя по следующей формуле [24]:

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

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 [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика волластонита

Согласно данным РФА, продукт синтеза после сушки при температуре 85 °С состоит из аморфной фазы и кальцита CaCO_3 , а удельная поверхность составляет 109,8 $\text{м}^2/\text{г}$. Образование кальцита в продуктах синтеза в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($t = 20$ °С) объясняется карбонизацией реакционной системы, при этом содержание карбоната кальция может достигать 30%. После обжига при температуре 900 °С фазовый состав продукта синтеза характеризуется наличием волластонита триклинной модификации (PDF-2, 01-084-0654) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 7,92580$; $b = 7,32020$; $c = 7,06530$; $\alpha = 90,055$; $\beta = 95,217$; $\gamma = 103,426$. Удельная поверхность волластонита 1,4 $\text{м}^2/\text{г}$.

Микрофотографии синтезированного волластонита свидетельствуют о формировании агломерированных пористых частиц овальной формы с размерами от 10 до 50 $\mu\text{м}$ (рис. 1), энергодисперсионный анализ которых выявил наличие основных элементов волластонита: кремний, кальций и кислород. При этом следует отметить, что без автоклавной обработки исходной реакционной смеси формирования игольчатых частиц, как в многокомпонентных системах в работах [19, 21], не происходит.

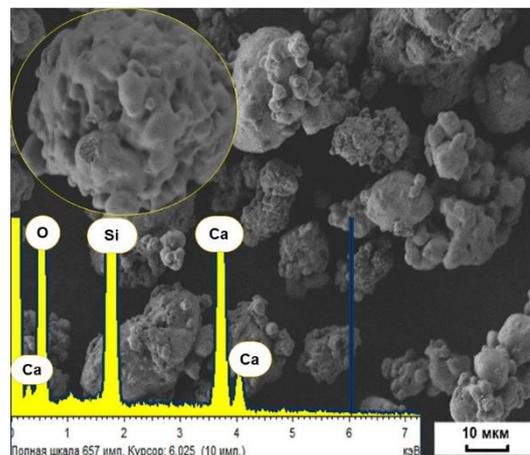


Рис. 1. Микрофотография частиц волластонита, синтезированного низкотемпературным методом, при увеличении $\times 1000$
Fig. 1. SEM image of wollastonite particles synthesized by the low-temperature method at $\times 1000$ magnification

Характеристика полимерных композиционных материалов

Оценка влияния волластонита на физико-механические параметры СВМПЭ представлена на табл. 1.

Таблица 1

Результаты физико-механических исследований ПКМ в зависимости от содержания волластонита
Table 1. Results of physical and mechanical studies of PCM depending on the content of wollastonite

| Содержание волластонита, мас. % | ϵ_{pp} , % | σ_{pm} , МПа | E, МПа |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|--------|
| 0 | 310±20 | 35±2 | 590±30 |
| 0,5 | 300±30 | 35±2 | 800±30 |
| 1 | 290±20 | 35±1 | 860±30 |
| 2 | 280±10 | 35±1 | 800±30 |
| 5 | 250±10 | 30±1 | 800±30 |
| 10 | 250±20 | 30±1 | 820±30 |
| 20 | 210±20 | 20±2 | 930±20 |

Примечание: ϵ_{pp} , % – относительное удлинение при разрыве; σ_{pm} , МПа – предел прочности при растяжении; E, МПа – модуль упругости
Note: ϵ_{pp} , % – relative elongation at break; σ_{pm} , MPa – tensile strength; E, MPa – modulus of elasticity

Как видно из представленной таблицы, композиты на основе СВМПЭ, модифицированного волластонитом, характеризуются 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, затем фиксируется снижение этого параметра. Наблюдается существенное повышение модуля упругости, который достигает наибольшего значения при содержании волластонита 20 мас. %, и повышается по сравнению ненаполненным СВМПЭ на 58%. Следовательно, повышается жесткость ПКМ, препятствующая развитию деформации при растяжении материала, при этом ухудшается эластичность и повышается его хрупкость. Эффекта армирования полимерной системы при этом не зарегистрировано, возможно, это связано с морфологическими особенностями формирующихся в выбранных условиях частиц (отсутствием частиц волластонита игольчатой формы). Из рис. 1 видно, что при низкотемпературном синтезе получают агломерированные и пористые частицы с гладкими краями. Таким образом, такие частицы наполнителя, взаимодействуя с матрицей в пределах аморфной фазы, снижают способность полимерных цепей к переориентации под действием растягивающих сил.

По напряженно-деформированному состоянию можно определить многие характеристики материала. В табл. 2 приведены значения предела прочности при сжатии ПКМ в зависимости содержания волластонита.

Таблица 2

Прочность при сжатии ПКМ в зависимости от содержания волластонита
Table 2. Compressive strength of PCM depending on wollastonite content

| Содержание волластонита, мас. % | $\sigma_{сд}$ 2,5%, МПа | $\sigma_{сд}$ 10%, МПа | $\sigma_{сд}$ 20%, МПа |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 12±1 | 17±1 | 30±1 |
| 0,5 | 15±1 | 23±1 | 36±1 |
| 1 | 16±1 | 23±1 | 36±1 |
| 2 | 17±1 | 23±1 | 36±1 |
| 5 | 17±1 | 23±1 | 36±1 |
| 10 | 16±1 | 23±1 | 36±1 |
| 20 | 17±1 | 26±1 | 38±1 |

Примечание: $\sigma_{сд}$ – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (2,5 %, 10 % и 20 %)
Note: $\sigma_{сд}$ is the compressive stress at the set relative strain (2.5%, 10% and 20%)

Из табл. 2 видно, что введение до 20 мас. % волластонита приводит к существенному повышению прочности при сжатии. Так, прочность при сжатии при относительной деформации 5% увеличивается в среднем на 36%, при относительной деформации 10% на 48%, и при относительной деформации 25% повышается на 27% по сравнению с исходным полимером. Таким образом, волластонит, синтезированный указанным низкотемпературным способом (минуя предварительную обработку реакционной смеси в автоклаве), обеспечивает повышение прочности при сжатии ПКМ.

Исследование надмолекулярной структуры ПКМ выявило формирование сферолитных образований при 1 и 2 мас. % содержания волластонита (рис. 2). Видно, что частицы волластонита распределены в объеме матрицы хаотично, и размеры агломерированных частиц достигают 50 мкм. ПКМ, наполненный 0,5 мас. % волластонита, отличается наличием структурированных областей. Выявлено, что в направлении роста кристаллитов СВМПЭ большие частицы волластонита блокируют ориентацию. В случае наполнения 1 мас. % волластонита, структура композита отличается плотной упаковкой структурных элементов, наблюдается сцепление сферолитов, центрами кристаллизации которых являются частицы волластонита.

Видно, что структурные элементы ПКМ имеют слабую межфазную адгезию на границе раз-

дела фаз (рис. 2 а), вследствие этого в объеме композита могут быть микроскопические дефекты. Поэтому при приложении напряжения на слабые межфазные границы возникают дополнительные центры микронапряжений. При этом возможно отслаивание материала полимера, что приводит к разрушению материала [26]. В работе [27] показано, что слабое межфазное взаимодействие отвечает за высокую ударную прочность материала, т.е. увеличивается сопротивление к динамическим нагрузкам, что объясняет высокие значения прочности при сжатии.

В ИК спектре композита (рис. 3) обнаружено наличие основных пиков полиэтилена – это пики при 2914, 2848, 1462 и 720 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ связи и маятниковым колебаниям углеродного скелета СВМПЭ.

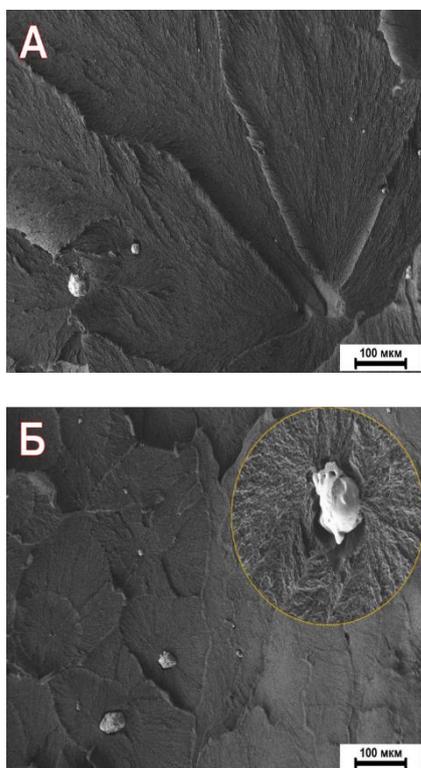


Рис. 2. Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ в зависимости от содержания волластонита: (а) 0,5 мас.% и (б) 1 мас.%

Fig. 2. SEM images of the supramolecular structure of PCM depending on the content of wollastonite: (a) 0.5 wt.% and (b) 1 wt.%

ИК спектр композита отличается появлением полосы поглощения в области 850-1100 см^{-1} , относящегося к асимметричным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si. Кроме того, обнаружен пик при 1745 см^{-1} , который соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ сложноэфирных

групп. Подобный пик наблюдали в работах [28, 29], в которых исследовали ускоренное старение СВМПЭ в растворах пероксида. Можно предположить, что в порах частиц волластонита адсорбированный кислород участвует в окислительных процессах, протекающих в ПКМ во время горячего прессования. Окисление СВМПЭ во время переработки методом горячего прессования может протекать по радикально-цепному механизму. Такой механизм окисления углеводов описан в работе [30], где исследовано влияние каталитической активности меди в окислительных процессах. Первичным продуктом окисления углеводов является гидропероксид (ROOH), который образуется при отрыве атома водорода от молекулы углеводорода пероксильным радикалом ($\text{RO}\cdot_2$). В свою очередь, пероксильный радикал образуется в присутствии кислорода (из пор волластонита) в условиях горячего прессования. В ходе дальнейших окислительных реакций гидропероксидные соединения формируют гидроксильные и карбонильные соединения, что объясняет наличие пика поглощения сложноэфирной группы. Помимо этого, внутри пор волластонита может присутствовать окклюдированная вода, которая при горячем прессовании ПКМ вследствие испарения может приводить к ухудшению межфазного взаимодействия наполнителя с матрицей, как было показано на микрофотографиях надмолекулярной структуры на рис. 2. В результате протекания этих процессов во время кристаллизации СВМПЭ возникают дефектные области и повышается вязкость расплава ПКМ, что подтверждается данными ДСК, приведенными в табл. 3.

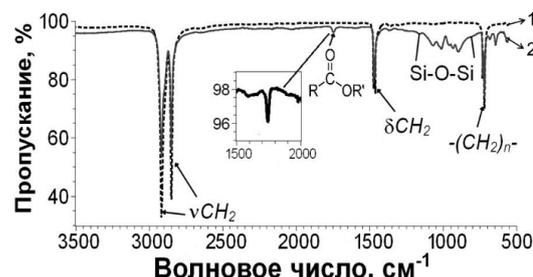


Рис. 3. ИК спектры: 1 – исходного СВМПЭ; 2 – ПКМ, содержащего 20 мас.% волластонита

Fig. 3. IR spectra: 1 – initial UHMWPE; 2 - PCM containing 20 wt.% of wollastonite

Из табл. 3 видно, что температура начала плавления ПКМ незначительно смещается в сторону меньших температур, что обусловлено действием частиц волластонита как центров дефекта

структуры СВМПЭ [31]. С увеличением содержания наполнителя в полимерной матрице наблюдается уменьшение энтальпии плавления до 30% относительно исходного СВМПЭ. Показано, что введение волластонита способствует снижению степени кристалличности на 13%, и во всем концентрационном интервале она имеет значение от 50,4 до 52,7%.

Таким образом, волластонит не только приводит к окислению матрицы в процессе переработки, но еще влияет на рост и кристаллизацию СВМПЭ [32].

Таблица 3

Результаты исследований СВМПЭ и ПКМ методом дифференциальной сканирующей калориметрии
Table 3. Results of studies of UHMWPE and PCM by differential scanning calorimetry

| мас. % | $T_{\text{нач. пл.}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$ | $\alpha, \%$ |
|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| 0 | 127,7 | 171,1 | 58,4 |
| 0,5 | 126,1 | 152,6 | 52,7 |
| 1 | 126,4 | 150,7 | 52,2 |
| 2 | 126,4 | 148,1 | 51,9 |
| 5 | 126,6 | 145,1 | 52,4 |
| 10 | 126,4 | 132,0 | 50,4 |
| 20 | 126,3 | 120,2 | 51,6 |

Примечание: $T_{\text{нач. пл.}}, ^\circ\text{C}$ – температура плавления; $\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$ – энтальпия плавления; $\alpha, \%$ – степень кристалличности
Note: $T_{\text{нач. пл.}}, ^\circ\text{C}$ – melting point; $\Delta H_{\text{пл.}}, \text{J/g}$ – melting enthalpy; $\alpha, \%$ – degree of crystallinity

ВЫВОДЫ

Установлено, что введение в СВМПЭ модельного волластонита, синтезированного в модельной многокомпонентной водной системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ низкотемпературным методом, при содержании 20 мас. % приводит к повышению модуля упругости на 58% и прочности при сжатии при относительной деформации 10% на 48% относительно исходного полимера. Однако, из-за повышения жесткости материала показатели относительного удлинения при разрыве и прочности при

ЛИТЕРАТУРА

1. Абакунова Е.В., Данилова С.Н., Слепцова С.А., Охлопкова А.А. Полимерные композиционные материалы на основе ПТФЭ, наполненные модифицированным монтмориллонитом. *ЮСНВ*. 2021. № 6(40). С. 113-118. DOI: 10.25699/SSSB.2021.40.6.005.
2. Валуева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2020. № 3 (87). С. 49-57. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57.
3. Tcherdyntsev V.V. Reinforced Polymer Composites. *Polymers*. 2021. V. 13. N 4. P. 564. DOI: 10.3390/polym13040564.

растяжении несколько снижаются. Показано формирование сферолитной структуры композита со слабым межфазным взаимодействием компонентов ПКМ. В ИК спектрах композита обнаружены пики, соответствующие волластониту и сложноэфирной группе, что указывает на протекание окислительных процессов при переработке композитов. Методом ДСК установлено, что степень кристалличности композитов, рассчитанная с учетом содержания наполнителя, уменьшается на 13% по сравнению с исходным СВМПЭ. Это связано с формированием дефектных областей в структуре ПКМ, вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что введение наполнителей в СВМПЭ приводит к снижению энтальпии плавления ПКМ, показатели которой коррелируют с изменением соотношения содержания наполнителя и матрицы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез и характеристика наполнителя выполнены в рамках гос.задания ИХ ДВО РАН, проект FWFN(0205)-2022-0002. Исследование функциональных свойств ПКМ выполнены при финансовой поддержке МНУВО РФ НИР № FSRG–2023–0010.

The synthesis and characterization of the filler were carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Technology of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, project FWFN (0205) -2022-0002. The study of the functional properties of PCM was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation Research No. FSRG-2023-0010.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Abakunova E.V., Danilova S.N., Sleptsova S.A., Okhlopkova A.A. Polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene filled with modified montmorillonite. *IUSNV*. 2021. N 6(40). P. 113-118 (in Russian). DOI: 10.25699/SSSB.2021.40.6.005.
2. Valueva M.I., Kolobkov A.S., Malakhovskiy S.S. Ultra-high molecular weight polyethylene: market, properties, directions of application (review). *Tr. VIAM*. 2020. N 3 (87). P. 49-57 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57.
3. Tcherdyntsev V.V. Reinforced Polymer Composites. *Polymers*. 2021. V. 13. N 4. P. 564. DOI: 10.3390/polym13040564.

4. **Zhu J., Abeykoon C., Karim N.** Investigation into the effects of fillers in polymer processing. *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2021. V. 4. N 3. P. 370-382. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2021.04.003.
5. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A.** Increasing wear resistance of UHMWPE by loading enforcing carbon fibers: Effect of irreversible and elastic deformation, friction heating, and filler size. *Materials.* 2020. V. 13. N 2. P. 338. DOI: 10.3390/ma13020338.
6. **Kirillina I.V., Nikiforov L.A., Okhlopkova A.A., Sleptsova S.A., Yoon C., Cho J.H.** Nanocomposites based on polytetrafluoroethylene and ultrahigh molecular weight polyethylene: A brief review. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. V. 35. N 12. P. 3411-3420. DOI: 10.5012/bkcs.2014.35.12.3411.
7. **Ray S.S., Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. N 11. P. 1539-1641. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
8. **Mahfoudh A., Cloutier A., Rodrigue D.** Characterization of UHMWPE/wood composites produced via dry-blending and compression molding. *Polym. Compos.* 2013. V. 34. N 4. P. 510-516. DOI: 10.1002/pc.22455.
9. **Lee E.M., Jeong H.M., Kim B.K.** Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends. *J. Macromol. Sci. Phys.* 2010. V. 49. N 5. P. 854-863. DOI: 10.1080/00222341003600723.
10. **Данилова С.Н., Васильев А.П., Дьяконов А.А., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Ярусова С.Б., Герасимова Ю.С.** Разработка высокопрочных материалов на основе СВМПЭ, модифицированного 2-меркаптобензотиазолом. *Авиаци. матер. и технол.* 2020. № 3. С. 10-18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-10-18.
11. **Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.B.M.** Comparative study of micro- and nano-ZnO reinforced UHMWPE composites under dry sliding wear. *Wear.* 2013. V. 297. N 1-2. P. 1120-1127. DOI: 10.1016/j.wear.2012.11.083.
12. **Dayyoub T., Maksimkin A.V., Kaloshkin S., Kolesnikov E., Chukov D., Dyachkova T.Y.P., Gutnik I.** The structure and mechanical properties of the UHMWPE films modified by the mixture of graphene nanoplates with polyaniline. *Polymers.* 2018. V. 11. N 1. P. 23. DOI: 10.3390/polym11010023.
13. **Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.M.** Mechanical and tribological properties of zeolite-reinforced UHMWPE composite for implant application. *Procedia Eng.* 2013. V. 68. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.152.
14. **Dias R.R., Lavoratti A., Piazza D., da Silva C.R., Zattera A.J., Lago R.M., de Oliveira Patricio D.S., Pereira I.M.** Effect of molecular structures on static and dynamic compression properties of clay and amphiphilic clay/carbon nanofibers used as fillers in UHMWPE/composites for high-energy-impact loading. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. N 8. P. 47094. DOI: 10.1002/app.47094.
15. **Данилова С.Н., Охлопкова А.А., Песецкий С.С., Миронова С.Н., Саввинова О.Р., Спиридонов А.М.** Исследование физико-механических и триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного органоглиной. *Полимер. матер. и технол.* 2018. Т. 4. № 3. С. 57-65. DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-3-57-65.
16. **Meng Z., Wang Y., Xin X., Liu H., Yan Y., Yan F.** The influence of several silicates on the fretting behavior of UHMWPE composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. N 43. P. 49335. DOI: 10.1002/app.49335.
17. **Gürgen S.** Wear performance of UHMWPE based composites including nano-sized fumed silica. *Compos B Eng.* 2019. V. 173. P. 106967. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.106967.
18. **Panin S.V., Huang Q., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Kornienko L.A., Berto F., Bochkareva S.A., Panov I.L., Ryabova N.V.** Design of wear-resistant UHMWPE-based composites loaded with wollastonite microfibers treated with various
4. **Zhu J., Abeykoon C., Karim N.** Investigation into the effects of fillers in polymer processing. *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2021. V. 4. N 3. P. 370-382. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2021.04.003.
5. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A.** Increasing wear resistance of UHMWPE by loading enforcing carbon fibers: Effect of irreversible and elastic deformation, friction heating, and filler size. *Materials.* 2020. V. 13. N 2. P. 338. DOI: 10.3390/ma13020338.
6. **Kirillina I.V., Nikiforov L.A., Okhlopkova A.A., Sleptsova S.A., Yoon C., Cho J.H.** Nanocomposites based on polytetrafluoroethylene and ultrahigh molecular weight polyethylene: A brief review. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014. V. 35. N 12. P. 3411-3420. DOI: 10.5012/bkcs.2014.35.12.3411.
7. **Ray S.S., Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. N 11. P. 1539-1641. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
8. **Mahfoudh A., Cloutier A., Rodrigue D.** Characterization of UHMWPE/wood composites produced via dry-blending and compression molding. *Polym. Compos.* 2013. V. 34. N 4. P. 510-516. DOI: 10.1002/pc.22455.
9. **Lee E.M., Jeong H.M., Kim B.K.** Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends. *J. Macromol. Sci. Phys.* 2010. V. 49. N 5. P. 854-863. DOI: 10.1080/00222341003600723.
10. **Danilova S.N., Vasilev A.P., Dyakonov A.A., Okhlopkova A.A., Sleptsova S.A., Yarusova S.B., Gerasimova Yu.S.** Development of high-strength materials based on UHMWPE modified with 2-mercaptobenzothiazole. *Aviats. Mater. Tehnol.* 2020. N 3. P. 10-18 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-10-18.
11. **Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.B.M.** Comparative study of micro- and nano-ZnO reinforced UHMWPE composites under dry sliding wear. *Wear.* 2013. V. 297. N 1-2. P. 1120-1127. DOI: 10.1016/j.wear.2012.11.083.
12. **Dayyoub T., Maksimkin A.V., Kaloshkin S., Kolesnikov E., Chukov D., Dyachkova T.Y.P., Gutnik I.** The structure and mechanical properties of the UHMWPE films modified by the mixture of graphene nanoplates with polyaniline. *Polymers.* 2018. V. 11. N 1. P. 23. DOI: 10.3390/polym11010023.
13. **Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.M.** Mechanical and tribological properties of zeolite-reinforced UHMWPE composite for implant application. *Procedia Eng.* 2013. V. 68. P. 88-94. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.152.
14. **Dias R.R., Lavoratti A., Piazza D., da Silva C.R., Zattera A.J., Lago R.M., de Oliveira Patricio D.S., Pereira I.M.** Effect of molecular structures on static and dynamic compression properties of clay and amphiphilic clay/carbon nanofibers used as fillers in UHMWPE/composites for high-energy-impact loading. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. N 8. P. 47094. DOI: 10.1002/app.47094.
15. **Danilova S.N., Okhlopkova A.A., Pesetsky S.S., Mironova S.N., Savvinova O.R., Spiridonov A.M.** Investigation of physico-mechanical and tribotechnical properties of ultra-high molecular weight polyethylene modified by organoclay. *Polimer. Mater. Tekhnol.* 2018. V. 4. N 3. P. 57-65 (in Russian). DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-3-57-65.
16. **Meng Z., Wang Y., Xin X., Liu H., Yan Y., Yan F.** The influence of several silicates on the fretting behavior of UHMWPE composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. N 43. P. 49335. DOI: 10.1002/app.49335.
17. **Gürgen S.** Wear performance of UHMWPE based composites including nano-sized fumed silica. *Compos B Eng.* 2019. V. 173. P. 106967. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.106967.
18. **Panin S.V., Huang Q., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Kornienko L.A., Berto F., Bochkareva S.A., Panov I.L., Ryabova N.V.** Design of wear-resistant UHMWPE-based composites loaded with wollastonite microfibers treated with various

- composites loaded with wollastonite microfibers treated with various silane coupling agents. *Appl. Sci.* 2020. V. 10. N 13. P. 4511. DOI: 0.3390/app10134511.
19. Ribas R.G., Campos T.M.B., Schatkoski V.M., de Menezes B.R.C., Montanheiro T.L.d.A., Thim G.P. α -wollastonite crystallization at low temperature. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 5. P. 6575-6580. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.143.
 20. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Данилова С.Н., Силантьев В.Е., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Достовалов Д.В., Пашнина Е.В. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах. *Хим. технология.* 2019. № 14. С. 661-666. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-661-666.
 21. Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Banerjee S., Sharma Y.C., Yarusova S.B., Zhevtun I.G., Vlasove V.A., Shabalina I.A., Sushkova Yu.V. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders. *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 197. P. 266-271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033.
 22. Холькин А.И., Акатьева Л.В. Современные процессы переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов. *Тр. КИЦ РАН.* 2015. № 5 (31). С. 37-39.
 23. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Y.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Y., Okhlopkova A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: Mechanical and tribological properties. *Polymers.* 2021. V. 13. N 4. P. 570. DOI: 10.3390/polym13040570.
 24. Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.M. The Effect of Zeolite on the Crystallization Behaviour and Tribological Properties of UHMWPE Composite. *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 812. P. 100-106. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.812.100.
 25. Kurtz S.M. Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement: UHMWPE handbook. Elsevier Acad. Press. 2004. 379 p.
 26. Васильев С.В., Гоголева О.В. Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и отходов производства базальтового волокна. *Наука и образование.* 2016. № 3 (83). С. 63-67.
 27. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты. *Природа.* 2000. Т. 7. С. 22-30.
 28. Rocha M.F., Mansur A.A., Martins C.P., Barbosa-Stancioli E.F., Mansur H.S. Macrophage response to UHMWPE submitted to accelerated ageing in hydrogen peroxide. *Open Biomed. Eng. J.* 2010. V. 4. P. 107. DOI: 10.2174/1874120701004010107.
 29. Rocha M., Mansur A., Mansur H. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide. *Materials.* 2009. V. 2. N 2. P. 562-576. DOI: 10.3390/ma2020562.
 30. Воробьева Е.В., Борисов И.М. Особенности окисления предельных углеводородов (C10-C15) в контакте с дисперсной медью, взаимосвязь процесса с физико-химическими показателями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 79-87. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6577.
 31. Zhang R., Tian J., Wu Y., Chou W., Yang J., Xue P. An investigation on shape memory behaviors of UHMWPE-based nanocomposites reinforced by graphene nanoplatelets. *Polym. Test.* 2021. V. 99. P. 107217. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107217.
 32. Sobieraj M.C., Rinnac C.M. Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2009. V. 2. N 5. P. 433-43. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2008.12.006.
 - silane coupling agents. *Appl. Sci.* 2020. V. 10. N 13. P. 4511. DOI: 0.3390/app10134511.
 19. Ribas R.G., Campos T.M.B., Schatkoski V.M., de Menezes B.R.C., Montanheiro T.L.d.A., Thim G.P. α -wollastonite crystallization at low temperature. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 5. P. 6575-6580. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.143.
 20. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Okhlopkova A.A., Danilova S.N., Silantev V.E., Buravlev I.Yu., Zhevtun I.G., Dostovalov D.V., Pashnina E.V. Influence of synthesis conditions on formation features of calcium silicates in various multicomponent systems. *Khim. Tekhnol.* 2019. N 14. P. 661-666 (in Russian). DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-661-666.
 21. Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Banerjee S., Sharma Y.C., Yarusova S.B., Zhevtun I.G., Vlasove V.A., Shabalina I.A., Sushkova Yu.V. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders. *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 197. P. 266-271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033.
 22. Kholkin A.I., Akatieva L.V. Modern raw material recycling processes for calcium silicate and composite materials production. *Tr. KNC RAN.* 2015. N 5 (31). P. 37-39 (in Russian).
 23. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Y.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Y., Okhlopkova A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: Mechanical and tribological properties. *Polymers.* 2021. V. 13. N 4. P. 570. DOI: 10.3390/polym13040570.
 24. Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.M. The Effect of Zeolite on the Crystallization Behaviour and Tribological Properties of UHMWPE Composite. *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 812. P. 100-106. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.812.100.
 25. Kurtz S.M. Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement: UHMWPE handbook. Elsevier Acad. Press. 2004. 379 p.
 26. Vasilev S.V., Gogoleva O.V. Investigation of properties of the polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and basalt fiber production waste. *Nauka Obrazovanie.* 2016. N 3 (83). P. 63-67 (in Russian).
 27. Chvalun S.N. Polymer nanocomposites. *Priroda.* 2000. V. 7. P. 22-30 (in Russian).
 28. Rocha M.F., Mansur A.A., Martins C.P., Barbosa-Stancioli E.F., Mansur H.S. Macrophage response to UHMWPE submitted to accelerated ageing in hydrogen peroxide. *Open Biomed. Eng. J.* 2010. V. 4. P. 107. DOI: 10.2174/1874120701004010107.
 29. Rocha M., Mansur A., Mansur H. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide. *Materials.* 2009. V. 2. N 2. P. 562-576. DOI: 10.3390/ma2020562.
 30. Vorobyova E.V., Borisov I.M. Features of oxidation of saturated hydrocarbons (C10-C15) in contact with dispersed copper, the relationship of the process with physical-chemical indicators. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Klim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 7. P. 79-87 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6577.
 31. Zhang R., Tian J., Wu Y., Chou W., Yang J., Xue P. An investigation on shape memory behaviors of UHMWPE-based nanocomposites reinforced by graphene nanoplatelets. *Polym. Test.* 2021. V. 99. P. 107217. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107217.
 32. Sobieraj M.C., Rinnac C.M. Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2009. V. 2. N 5. P. 433-43. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2008.12.006.

Поступила в редакцию (Received) 30.05.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 29.09.2022