DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-71-82

УДК 678.742.2:549.642.41:66-96

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВМПЭ ВОЛЛАСТОНИТОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫМ ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. Н. ДАНИЛОВА¹⁺, С. Б. ЯРУСОВА^{2,3}, И. Ю. БУРАВЛЕВ^{2,4}, С. А. СЛЕПЦОВА¹, Е. Г. ИГНАТЬЕВА¹, В. Ю. ЯГОФАРОВ⁴, П. С. ГОРДИЕНКО², А. А. ОХЛОПКОВА¹

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, ул. Белинского, 58, 677000, г. Якутск, Россия ²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, 690022, г. Владивосток, Россия

³Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС), ул. Гоголя, 41, 690014, г. Владивосток, Россия ⁴Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), о. Русский, п. Аякс, 10, 690922, г. Владивосток, Россия

Впервые в качестве наполнителя сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) использовали волластонит, полученный из многотоннажных отходов производства борной кислоты (борогипса) путем гидротермального синтеза при температуре 220 °С. Исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) выявило, что синтезированный волластонит состоит из агломератов частии различной формы: овальной, игольчатой. Установлено, что введение волластонита в СВМПЭ способствует повышению относительного удлинения при разрыве на 18% и прочности при растяжении на 27% относительно исходного полимера, что связано с трансформацией надмолекулярной структуры СВМПЭ от ламеллярной до сферолитной. Установлено, что полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе СВМПЭ, наполненные волластонитом, характеризуются уменьшением значения скорости изнашивания в 3 раза относительно ненаполненного ПКМ. Структурными исследованиями поверхности трения ПКМ методами РЭМ и ИК-спектроскопии показано, что в процессе трения частицы волластонита локализуются на поверхности трения композита и формируют с продуктами износа вторичный износостойкий слой, локализующий сдвиговые деформации. Установлено, что волластонит интенсифицирует трибоокислительные процессы, протекающие в металлополимерном контакте. Показана перспективность применения волластонита, синтезируемого из борогипса, для модификации СВМПЭ и получения ПКМ с повышенными прочностью и износостойкостью.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, отходы борного производства, борогипс, волластонит.

UHMWPE MODIFICATION WITH WOLLASTONITE SYNTHESIZED FROM BORON WASTES

S. N. DANILOVA¹⁺, S. B. YARUSOVA^{2,3}, I. YU. BURAVLEV^{2,4}, S. A. SLEPTSOVA¹, E. G. IGNATIEVA¹, V. YU. YAGOFAROV⁴, P. S. GORDIENKO², A. A. OKHLOPKOVA¹

¹North-Eastern Federal University, Belinsky St., 58, 677000, Yakutsk, Russia

²The Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Ave 100-letiya Vladivostok, 159, 690022, Vladivostok, Russia Company, University etc.

³Vladivostok State University of Economics and service, Gogolya St., 41, 690014, Vladivistok, Russia ⁴Far-Eastern Federal University, 10 Ajax Bay, Russky Island, 690922, Vladivostok, Russia

Tar-Eastern Federal Oniversity, 10 Ajax Day, Russky Island, 090922, Viadivostok, Russia

For the first time as a filler of ultra-high-molecular weight polyethylene (UHMWPE) was used the wollastonite obtained by hydrothermal synthesis at 220 °C from multi-tonnage waste of boric acid production

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: dsn.sakhayna@mail.ru

(borogypsum). The scanning electron microscopy (SEM) study showed that the synthesized wollastonite consists of particle agglomerates of different shapes (oval, needle). It is established that the addition of wollastonite to UHMWPE increases the elongation at break by 18% and the tensile strength by 27% relative to the initial polymer, which is associated with the transformation of the supramolecular structure of UHMWPE from lamellar to spherolite. It was found that polymer composite materials (PCM) based on UHMWPE filled with wollastonite are characterized by a decrease in the of the wear rate 3 times relative to the unfilled PCM. Structural research of PCM friction surface by SEM and IR-spectroscopy methods show that during friction the particles of wollastonite are localized the friction surface and form a secondary wear-resistant layer with wear products localizing shear deformations. It was determined that wollastonite intensifies tribo-oxidative processes taking place in metal polymer contact. Application perspectivity for modification of UHMWPE using wollastonite synthesized from borogypsum with obtaining PCM with increased durability and wear resistance is shown.

Keywords: polymer composite material, ultra-high-molecular polyethylene, boron wastes, borogypsum, wollastonite.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают набором характеристик, таких как высокая коррозионная и теплоизоляционная стойкость, низкая плотность, хорошие прочностные и трибологические характеристики, жесткость, ударопрочность, что обусловливает их широкое применение в различных областях промышленности [1]. Фихарактеристики ПКМ зико-механические при приложении внешних сил являются основными показателями поведения материала при его деформации и разрушении. Свойства ПКМ зависят во многом от используемых наполнителей, которые часто выступают в качестве армирующих модификаторов полимерной матрицы. В настоящее время используют различные волокнистые (стеклянные, базальтовые, углеродные, арамидные и т. д.) и дисперсные (диоксид кремния, кварц, древесная мука, оксиды металлов, металлические порошки и т. д.) наполнители микро- и нанометровых размеров [2, 3]. Используя самые разнообразные вещества и материалы в качестве наполнителей, можно направленно менять эксплуатационные характеристики материала.

Увеличение числа экспериментальных работ, направленных на развитие технологий ПКМ, в том числе через испытания различных наполнителей, говорит о возрастающем интересе к разработке и практическому использованию этого класса материалов.

Одним из перспективных наполнителей, способных модифицировать матрицу и оказывать существенное влияние на комплекс свойств ПКМ, является волластонит — моносиликат кальция Са₆Si₆O₁₈, имеющий состав СаО — 48,3 мас.%, SiO₂ — 51,7 мас.%. Структурные и физикохимические особенности волластонита, его армирующее действие обусловливают успешное его применение в качестве наполнителя ПКМ, частично или полностью заменяя им асбест, мел, слюду, тальк, стекловолокно. Благодаря лучшим, по сравнению с традиционными наполнителями, механическим, электрическим и тепловым свойствам, хорошему сочетанию с полимерами и смолами, химической инертности и экологичности, волластонит можно вводить в эти материалы в больших количествах [4–6]. В работах [7, 8], показана эффективность использования волокон волластонита для улучшения свойств ПКМ на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Для получения ПКМ используют волластонит как природного, так и синтетического происхождения, содержащий различные кальций- и кремнийсодержащие компоненты. Преимуществом синтетического волластонита является его стабильный и регулируемый состав. Следует отметить, что разработано большое количество способов получения волластонита из разнообразного техногенного сырья, к числу которого относятся гипсовые отходы, такие как фосфогипс, борогипс [9–12].

Таким образом, исходя из всего вышеизложенного, представляет определенный научно-практический интерес разработка ПКМ на основе СВМПЭ, модифицированного синтетическим волластонитом.

Цель работы — изучение влияния синтетического волластонита, полученного автоклавным синтезом при температуре 220 °С из отходов производства борной кислоты (борогипса), на физикомеханические и триботехнические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки *GUR*-4022 («Celanese», КНР), с молекулярной массой 5,3 · 10⁶ г/моль, плотностью 0,93 г/см³ и средним размером частиц 145 мкм.

Синтез волластонита

Для получения волластонита использовали борогипс с содержанием основных компонентов, мас.%: SiO₂ — 32,2; CaO — 28,4; SO₃ — 31,3; Fe₂O₃ — 2,7. Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Удельная поверхность борогипса — 12,9 м²/г. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия марки «ч. д. а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 220 °C в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °C, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. Далее полученный осадок обжигали в муфельной печи «SNOL 6,7/1300» («SNOL», Литва) при температуре 900 °С в течение 3 ч [13, 14].

Изготовление ПКМ

Исходный порошок СВМПЭ для удаления адсорбированной влаги предварительно сушили в печи «ПЭ-0041» («Экоприбор», Россия) при температуре 85 °С в течение 1,5 ч. СВМПЭ и порошок волластонита смешивали при комнатной температуре в лопастном смесителе со скоростью вращения ротора 1200 об/мин. Изготовление образцов проводили по технологии горячего прессования в гидравлическом вулканизационном прессе «ПКМВ-100» («Импульс», Россия) при температуре 175 °С, давлении 10 МПа, с выдержкой в течение 20 мин и с последующим охлаждением до комнатной температуры. Содержание волластонита в полимерной матрице варьировали от 0,5 мас.% до 20 мас. %.

Методы исследований

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker AXS GmbH», Германия) с вращением образца в Cu Ка-излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction FileTM (Soorya NKabekkodu, 2007).

Удельную поверхность волластонита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтомер-М» («Катакон», Россия).

Распределение частиц волластонита по размеру определяли на лазерном анализаторе частиц «Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT» («Fritsch», Германия).

Морфологию микрочастиц волластонита изучали с помощью растрового электронного микроскопа с полевой эмиссией «SIGMA 300 VP» («Carl Zeiss», Германия).

ИК-спектры образцов волластонита снимали в области 400–4000 см⁻¹ с использованием Фурьеспектрометра «Shimadzu FTIR Prestige-21» («Shimadzu», Япония) при комнатной температуре. Для регистрации ИК-спектров образцы волластонита смешивали с вазелиновым маслом и полученную суспензию наносили на подложку из стекла *KRS*-5.

Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ исследовали на разрывной машине «Autograph AGS-J» («Shimadzu», Япония). Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве проводили согласно ГОСТ 11262 при 25 °С. Скорость движения подвижных захватов — 50 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550 при 25 °С. Напряжение на сжатие определяли согласно ГОСТ 4651 при 25 °С.

Триботехнические характеристики СВМПЭ и ПКМ определяли на универсальной испытательной машине «UMT-3» («СЕТR», США) при удельной нагрузке 1,9 МПа и скорости скольжения 0,5 м/с по схеме трения «палец–диск» в течение 3 ч. Диаметр образцов — 9,80 ± 0,05 мм, высота — 20,0 ± 1,0 мм. Контртело — стальной диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость $R_a = 0,06-0,08$ мкм. Коэффициент трения определяли согласно ГОСТ 11629.

Скорость изнашивания композитов (мм³/Н·м) рассчитывали по следующей формуле:

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

где ΔV , мм — объём изношенного материала, Δm , г — масса изношенного материала; F_N , Н — нормальная сила; d, м — путь трения; ρ , г/см³ — плотность образца.

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

Твердость (*H*) образцов измеряли методом вдавливания шарика ГОСТ 4670 на универсальном испытательном трибометре «UMT-3» («СЕТК», США). Диаметр стального шарикового индентора составлял $5,0 \pm 0,05$ мм, точность измерения глубины вдавливания $\pm 0,005$ мм, времени вдавливания $\pm 0,1$ с, испытательная нагрузка составляла 132 Н. Образец представляет собой плоскопараллельный образец с размерами 30×30 мм и толщиной $4,0 \pm 0,1$ мм.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по стандартной методике математической статистики. Среднеквадратичное отклонение результатов измерений и доверительный интервал рассчитывали по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95.

Надмолекулярную структуру в объеме и поверхности трения СВМПЭ и ПКМ исследовали на растровом электронном микроскопе «JSM-7800F» («Jeol», Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0–1,5 кВ.

Исследование поверхности образцов ПКМ до и после трения проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием «Varian 7000 FT-IR» («Varian», США). ИК-спектры получали с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Термодинамические характеристики СВМПЭ и ПКМ исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «DSC 204 F1 Phoenix» («NETZSCH», Германия), погрешность измерения не более $\pm 0,1\%$, скорость нагревания — 20 °С/мин, навеска образца — 18 \pm 1 мг. Измерения проводили в среде гелия в температурном интервале 40–180 °С. Образцы помещали в алюминиевые тигли с крышкой емкостью 40 мкл. Калибровку по температуре

проводили, используя стандартные образцы In, Sn, Bi, Pb, KNO₃. Степень кристалличности СВМПЭ и ПКМ рассчитывали по формуле:

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

где $\Delta H_{endotherm}$ — 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 [15, 16].

Результаты и их обсуждение

Характеристика синтезированного волластонита

Согласно данным РФА (рис. 1), состав продукта автоклавного синтеза после сушки при температуре 85 °C и последующего обжига при 900 °C в течение 3ч характеризуется наличием фаз волластонита CaSiO₃ моноклинной модификации (PDF-2, 01-072-2297) с параметрами кристаллической ячейки: *a* = 15,36000; *b* = 7,28500; *c* = 7,08400; $\alpha = 90,000; \beta = 95,400; \gamma = 90,000$ и непрореагировавшего сульфата кальция CaSO₄ (PDF-2, 01-072-2297) с параметрами кристаллической ячейки: a = 6,23000; b = 6,98000; c = 6,97000; a = 90,000; $\beta = 90,000; \gamma = 90,000.$ Удельная поверхность полученного образца составляет 0,82 м²/г.

Полученный образец волластонита характеризуется наличием агломератов частиц различной формы: овальной с четкими выраженными гранями, игольчатой с развитой пористой поверхностью и слоистые, включающие в том числе тонкодисперсные частицы наноразмерного диапазона (рис. 2, 3). Агломераты волластонита состоят из частиц со средним размером 100 нм. Данные РЭМ согласуются с данными анализа гранулометрического состава. Средний размер агломератов CaSiO₃ составляет 11-13 мкм и 38-40 мкм (рис. 2). Исходя из представленного строения агломератов, справедливо предположить, что наполнитель на основе волластонита, помимо эффекта микроармирования полимера, может участвовать в интеркалировании макромолекул полимера в пространство между слоями наполнителя с последующим расслоением. Исследования по получению волластонита при аналогичных условиях, но из модельных систем, проведенные ранее, свидетельствуют о наличии преимущественно частиц игольчатой формы. Возможно, на кинетику роста и морфологию частиц волластонита оказывает влияние наличие микропримесей в составе техногенных отходов.

В ИК-спектре (рис. 4) волластонита зарегистрирована интенсивная полоса поглощения в области 850–1100 см⁻¹, отвечающая асимметричным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si, а также асимметричным и симметричным колебаниям концевых связей Si–O. Группа полос в области 550–750 см⁻¹ отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si в [SiO₄] — тетраэдрах. Полосы поглощения в низкочастотной области 400–550 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями концевых связей O–Si–O и колебаниями связей кальция с кислородом в [CaO₆] — октаэдрах [17–19].

Результаты исследования структуры ПКМ

Исходная надмолекулярная структура СВМПЭ характеризуется ламеллярным строением рис. 5.

При введении в полимер 0,5 мас.% наполнителя наблюдается изменение исходной структуры ПКМ в сферолитоподобную с радиальным направлением роста ламелей. Отметим, что частицы волластонита служат дополнительными центрами кристаллизации СВМПЭ, способствуя уменьшению размера структурных



Рисунок 1 — Фазовый состав продукта автоклавного синтеза отходов производства борной кислоты после сушки при температуре 85 °C и последующего обжига при 900 °C в течение 3 ч Fig. 1 — Phase composition of the autoclave synthesis product from boric acid waste after drying at 85 °C and subsequent firing at 900 °C for

Fig. 1 — Phase composition of the autoclave synthesis product from boric acid waste after drying at 85 °C and subsequent firing at 900 °C for 3 hours





Рисунок 2 — Гранулометрический состав порошковой фракции волластонита, полученного из отходов борного производства Fig. 2— Particle size distribution of the wollastonite powder obtained from boron waste



Рисунок 3 — РЭМ изображения образца волластонита, полученного из отходов борного производства Fig. 3 — SEM image of wollastonite particles obtained from boron waste



Рисунок 4 — ИК-спектр образца волластонита, полученного из отходов борного производства (* – пики вазелинового масла) Fig. 4 — IR spectrum of wollastonite initial sample obtained from boron wastes (* – peaks of vaseline oil)

76 С. Н. Данилова, С. Б. Ярусова, И. Ю. Буравлев, С. А. Слепцова, Е. Г. Игнатьева, В. Ю. Ягофаров, П. С. Гордиенко



Рисунок 5 — Надмолекулярная структура ПКМ в зависимости от содержания волластонита (×150): a – исходный СВМПЭ; δ – 0,5 мас.%; e – 1 мас.% Fig. 5 — Supramolecular structure of PCM depending on the content of wollastonite (×150): a – initial UHMWPE; δ – 0.5 wt.%; e – 1 wt.%

элементов, что приводит к более упорядоченной и ориентированной структуре ПКМ [20]. Известно [21], что энергия разрушения такой плотноупакованной сферолитной структуры превышает энергию разрушения ламеллярной структуры, что объясняет повышение прочности при растяжении и увеличение относительного удлинения при разрыве образцов.

С увеличением содержания наполнителя зарегистрирована трансформация надмолекулярной структуры СВМПЭ в исходную ламеллярную (рис. 5, *в*). При этом видно (рис. 5, *в*, область 1 и 2), что некоторые мелкие частицы наполнителя, являясь центром роста кристаллов, ориентируют рост макромолекул и способствуют формированию крупных структурных элементов.

На рис. 6 показана микрофотография поверхности скола ПКМ, содержащего 1 мас.% волластонита, при различных увеличениях. Установлено наличие микрочастиц, характеризующихся слоистой структурой с размерами частиц около 50 мкм. Кроме того, наблюдается наличие тонкодисперсного порошка, состоящего из агломератов частиц, обладающих игольчатой структурой с диаметром около 0,28 мкм, и «губчатых образований» с развитой микропористой поверхностью.

Механические свойства ПКМ

Результаты механических испытаний разрабатываемого ПКМ представлены в табл. 1. При введении в полимер до 2 мас.% волластонита наблюдается общая тенденция улучшения деформационнопрочностных параметров ПКМ. Максимальный эффект наблюдается при содержании 2 мас.% волластонита в СВМПЭ, при котором зафиксировано увеличение относительного удлинения при разрыве на 18% и прочности при растяжении на 27%, по сравнению с исходной полимерной матрицей. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя в СВМПЭ сопровождается снижением этих параметров. При этом установлено, что композиты, содержащие 20 мас.% волластонита, характеризуются увеличением модуля упругости на 75%. Следовательно, повышается жесткость полимерной композиции, препятствующая развитию деформации при растяжении материала. Значение твердости ПКМ с ростом содержания волластонита до 10 мас.% увеличивается на 2-9% относительно ненаполненного СВМПЭ (табл. 2). При введении 20 мас.% волластонита наблюдается рост значения твердости на 33%. Увеличение твердости полимерной композиции при введении наполнителя, возможно, обусловлено упрочнением самого полимера за счет определенной ориентации макромолекул [22].

Трибологические свойства ПКМ

Наполнение СВМПЭ волластонитом приводит к повышению износостойкости композитов. Из табл. 2 видно, что значение скорости изнашивания ПКМ при содержании волластонита 0,5–2,0 мас.% уменьшается в 1,5–3,0 раза, по сравнению с исходным полимером. При этом значение коэффициента трения изменяется незначительно. С увеличением концентрации волластонита от 2 мас.% до 10 мас.% наблюдается агломерация частиц (рис. 7). В результате этого на поверхности трения обнаружены агломераты наполнителя и частицы



Рисунок 6 — Микрофотографии структуры ПКМ, наполненного 1 мас.% волластонита, при увеличении $\times 10000$ (*a*) и $\times 5000$ (*б* и *в*) Fig. 6 — Microphotographs of the PCM structure filled by 1 wt.% of wollastonite: $\times 10000$ (*a*) magnification; $\times 5000$ magnification (*б*, *в*)

Таблица 1 — Механические свойства СВМПЭ и ПКМ Table 1 — Mechanical properties of UHMWPE and PCM

Композит	ε_{p} , %	$\sigma_p, M\Pi a$	<i>Е</i> _{<i>p</i>} , МПа
Исходный СВМПЭ	311 ± 18	33 ± 3	420 ± 25
СВМПЭ + 0,5 мас.%	339 ± 29	38 ± 2	606 ± 26
СВМПЭ + 0,75 мас.%	357 ± 11	38 ± 1	578 ± 31
СВМПЭ + 1 мас.%	323 ± 17	37 ± 1	562 ± 20
СВМПЭ+2 мас.%	367 ± 16	42 ± 1	641 ± 29
СВМПЭ+5 мас.%	357 ± 10	41 ± 1	581 ± 45
СВМПЭ+10 мас.%	344 ± 12	39 ± 2	705 ± 59
СВМПЭ+20 мас.%	208 ± 21	29 ± 2	737 ± 67

Примечание: ε_p — относительное удлинение при разрыве; σ_p — прочность при растяжении; E_p — модуль упругости

Таблица 2— Коэффициент трения, скорость изнашивания, твердость и плотность образцов
Table 2 — The coefficient of friction, wear rate, hardness and density of the samples

Композит	f	I_h , ×10 ⁻⁶ , мм ³ /Н·м	<i>H</i> , Н/мм ²	<i>ρ</i> , г/см ³
Исходный СВМПЭ	0,38 + 0,01	0,57 + 0,01	29,5	0,93
СВМПЭ + 0,5 мас.%	0,40 + 0,01	0,26 + 0,01	31,4	0,94
СВМПЭ + 0,75 мас.%	0,40 + 0,02	0,23 + 0,01	30,5	0,94
СВМПЭ + 1 мас.%	0,42 + 0,03	0,18 + 0,01	30,1	0,94
СВМПЭ + 2 мас.%	0,40 + 0,02	0,37 + 0,01	32,2	0,95
СВМПЭ + 5 мас.%	0,42 + 0,02	0,72 + 0,02	31,9	0,97
СВМПЭ + 10 мас.%	0,36 + 0,01	0,70 + 0,01	33,3	0,99
СВМПЭ + 20 мас.%	0,36 + 0,01	0,79 + 0,03	39,3	0,99

Примечание: *f* — коэффициент трения; *I_h* — скорость изнашивания; *H* — твердость; *ρ* — плотность



Рисунок 7 — Микрофотографии поверхностей трения ПКМ в зависимости от содержания волластонита: a – ненаполненный СВМПЭ; δ – 1 мас.%; e – 2 мас.%; e – 2 мас.%; e – 20 мас.%; e – 20 мас.%

Fig. 7 — Microphotographs of friction surfaces of PCM depending on the content of wollastonite: a – initial UHMWPE; δ – 1 wt.%; e – 2 wt.%; c – 5 wt.%; ∂ – 10 wt.%; e – 20 wt.%

износа, что объясняет повышение скорости изнашивания ПКМ, содержащего 5–10 мас.% волластонита.

Для объяснения изменения триботехнических характеристик ПКМ при увеличении содержания наполнителя исследовали структуру поверхностей трения СВМПЭ и композитов методом РЭМ (рис. 7). Поверхность трения исходного СВМПЭ характеризуется бороздчатым рельефом, ориентированным по направлению скольжения, является типичной структурой поверхности трения для данного полимера при данных режимах трения [23]. Такая трансформация структуры поверхности трения, обусловленная ламеллярным надмолекулярным строением СВМПЭ, характерна для линейных полимеров. Установлено, что морфология поверхности трения ПКМ, наполненного волластонитом, отличается наличием агломератов из частиц наполнителя, распределенных на поверхности трения хаотично. Наличие агломератов из частиц наполнителя свидетельствует об их локализации в зоне контакта между композитом и поверхностью контртела в процессе трения. Извест-24], что перестройка но [20, структуры происходит под влиянием температуры; сдвиговых деформаций; избирательного износа менее устойчивых областей поверхности полимера и постепенного обогащения поверхности более устойчивыми термостабильными частицами наполнителя. В результате описанных выше процессов формируется не только ориентированная структура, но и неоднородная поверхность, где частицы наполнителя выступают на поверхности и воспринимают нагрузку, что способствует повышению нагрузочной способности материала и снижению износа ПКМ. Известно, что в процессе изнашивания ПКМ протекают трибохимические реакции с образованием карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, идентифицируемые методом ИК-спектроскопии [25, 26]. Дальнейшее окисление гидроксильных групп приводит к образованию перфторкарбоновых кислот, которые далее вступают в реакцию солеобразования с металлами наполнителя или контртела. В процессе солеобразования происходит структурирование поверхностного слоя, способствующего формированию вторичной структуры из фрагментов трибораспада полимера и частиц износа, адаптированной к внешнему воздействию.

Исследования поверхностей СВМПЭ и ПКМ проводили до и после трения методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах композитов (рис. 8) зарегистрированы пики в области 2920 см⁻¹ и 2850 см⁻¹, которые связаны с асимметричными и симметричными валентными колебаниями -СН2 группы соответственно. Также зарегистрирована полоса поглощения в области 1480 см-1, соответствующая деформационному колебанию – СН2 связи, и пик при 720 см⁻¹, отвечающий маятниковым колебаниям СН₂ групп полимера [27]. Увеличение содержания волластонита в ПКМ приводит к увеличению интенсивности пиков, относящихся к кислородсодержащим группам: в области 1730–1540 см⁻¹, связанной с валентными колебаниями -С=О карбонильных групп; в области 3200-3600 см⁻¹, соответствующей колебаниям - ОН гидроксильных групп. Изменение формы полосы поглощения, относящейся к колебаниям Si-O-Si связей, объясняется скоплением и агломерацией наполнителя на поверхности трения материала (рис. 8).

Таким образом показано, что волластонит, синтезированный из отходов производства борной кислоты и впервые использованный в качестве наполнителя СВМПЭ, является эффективным триботехничеким модификатором, инициирующим трибоокислительные реакции в зоне фрикционного контакта и обеспечивающим формирование износостойкого поверхностного слоя.

Термодинамические свойства ПКМ

В табл. 3 приведены результаты исследования термодинамических параметров и степени кристалличности СВМПЭ и ПКМ методом ДСК. Степень кристалличности, определенная методом ДСК, учитывает тепловые процессы, происходящие при переходе кристаллической фазы в аморфную. При этом энтальпия плавления характеризует количество энергии, затрачиваемое на этот переход [28]. Температура начала и пика плавления всех исследуемых композитов не меняется, по сравнению с исходным СВМПЭ (табл. 3), и остается в пределах ошибки измерения. Установлено, что введение инертного наполнителя, т. е. волластонита, в СВМПЭ до 20 мас.% не влияет на теплоту плавления основной массы композита. При этом снижается подвижность макромолекул полимера, что приводит к затруднению протекания релаксационных процессов [29]. Степень кристалличности СВМПЭ и ПКМ, рассчитанная с учетом содержания наполнителя, не меняется, так как сохраняется кристаллическая структура СВМПЭ при введении волластонита.

Выводы

Таким образом, применение волластонита, синтезированного из борогипса, в качестве наполнителя ПКМ на основе СВМПЭ в концентрационном диапазоне 0,5–20 мас.%, позволяет увеличить деформационно-прочностные и триботехнические характеристики исследуемых материалов даже при малых содержаниях наполнителя.

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

Установлены закономерности структурообразования в ПКМ, наполненных волластонитом. Выявлено, что волластонит, являясь дополнительным центром кристаллизации ПКМ, приводит к изменению надмолекулярной структуры СВМПЭ от ламеллярной до сферолитной при малом содержании наполнителя.

Показано, что введение волластонита в СВМПЭ приводит к увеличению износостойкости получаемого ПКМ в 3 раза, при этом значение коэффициента трения ПКМ остается на уровне ненаполненного СВМПЭ.

Исследования структуры полученных ПКМ показали, что в процессе трения частицы волластонита локализуются на поверхности трения ПКМ, формируя вторичный износостойкий поверхностный



Рисунок 8 — ИК-спектры ПКМ на основе СВМПЭ в зависимости от содержания волластонита: a - до трения; δ – после трения Fig. 8 — IR-spectra of PCM based on UHMWPE depending on the wollastonite content synthesized from borogypsum: a – before friction; δ – after friction

Композит	<i>Т</i> _{нач. пл} , °С	<i>Т</i> _{пика. пл} , ⁰С	ΔH_{nn} , Дж/г	α, %
Исходный СВМПЭ	127,7	142,6	171,1	58,8
СВМПЭ + 0,5 мас.%	128,0	142,6	167,4	57,8
СВМПЭ + 0,75 мас.%	127,7	142,4	168,7	58,4
СВМПЭ + 1 мас.%	127,7	141,7	169,0	58,7
СВМПЭ + 2 мас.%	128,6	142,3	165,8	58,1
СВМПЭ + 5 мас.%	128,0	142,5	163,2	59,0
СВМПЭ + 10 мас.%	127,9	142,3	152,0	58,1
СВМПЭ + 20 мас.%	127,9	142,0	137,6	59,1

Таблица 3 — Результаты исследований СВМПЭ и композитов методом ДСК Table 3 — The results of investigated UHMWPE composites using the differential scanning calorimetry

слой. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что наполнение СВМПЭ волластонитом приводит к увеличению интенсивности пиков, относящихся к карбоксильным группам, что свидетельствует об интенсификации трибоокислительных процессов. Исследования термодинамических характеристик ПКМ показало, что температура плавления в исследованном концентрационном интервале наполнения не изменяется. Зарегистрировано снижение энтальпии плавления ПКМ при введении волластонита.

Благодарности

Работа выполнено при финансовой поддержке СВФУ в рамках научного проекта № 252-02/21. Автоклавный синтез волластонита проведен в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема №0265-2019-0002. Исследования ПКМ выполнены при финансовой поддержке МНиВО РФ НИР № FSRG-2020-0017. В исследовании было использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (Институт химии ДВО РАН, Владивосток) и комплекс испытательного оборудования Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова.

Обозначения

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; ПКМ — полимерный композиционный материал; РЭМ — растровая электронная микроскопия; СВМПЭ — сверхвысокомолекулярный полиэтилен; E_p , МПа — модуль упругости при растяжении; f — коэффициент трения; H, Н/мм² твердость; I_h , ×10⁻⁶ мм³/Н·м — скорость изнашивания; L, мм — скорость линейного изнашивания; $T_{пл}$, °С — температура плавления; α , % — степень кристалличности; $\Delta H_{пл}$, Дж/г — энтальпия плавления; δ , см⁻¹ — волновое число деформационных колебаний; ε_p , % — относительное удлинение при разрыве; σ_p , МПа — предел прочности при растяжении.

Литература

- Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы : учеб. пособие : ч. 1. Томск : ТПУ, 2013. 118 с.
- Šupová M., Martynková G.S., Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review // Science of advanced materials, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 1–25. doi: 10.1166/sam.2011.1136
- Rajak D. K., Pagar D. D., Menezes P. L., Linul E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications // Polymers, 2019, vol. 11, is. 10, pp. 1667. doi: 10.3390/polym11101667
- Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология, 2004. № 9. С. 4–11.
- Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы, 2003. 152 с.
- Chan J. X., Wong J. F., Hassan A., Mohamad Z., Othman N. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review // Polymer Composites, 2020, vol. 41,

is. 2, pp. 395–429. doi: 10.1002/pc.25403

- Tong J., Ma Y., Jiang M. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites // Wear, 2003, vol. 255, is. 1-6, pp. 734–741. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00221-7
- Tong J., Ma Y., Arnell R. D., Ren L. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, vol. 37, is. 1, pp. 38–45. doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.023
- А. с. 1446129 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / Ершов В. А., Юмашева Л. В., Кузнецова В. Л., Егоров А. А., Степанова Е. В. (СССР). N 4249093/31-33; заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. N 47.4 с.
- Zemni S., Hajji M., Triki M., M'nif A., Hamzaoui A. H. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization // Journal of Cleaner Production, 2018, vol. 198, pp. 874–881. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.099
- Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Холькин А. И. Синтетические силикаты кальция. М. : ИРИСБУК, 2011. 232 с.
- Холькин А. И., Гладун В. Д., Акатьева Л. В. Физикохимический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 8. С. 449–464.
- 13. Патент 2595682 РФ, МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82Ұ 40/00. Способ получения волластонита / Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Козин А. В., Степанова В. А., Шабалин И. А., Жевтун И. Г.; заявитель и патентообладатель: ФГБУН Ин-т хим. Дальневосточного отделения Роской акад. наук (ИХ ДВО РАН), ФГБОУ ВО «Владивостокский гос. ун-т экономики и сервиса» (ВГУЭС). N 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. N 24. 9 с.
- 14. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Степанова В. А., Козин А. В. Синтез игольчатого волластонита из отходов борного производства // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации : материалы научно-практической конференции с международным участием (Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.). Владивосток : ДВФУ, 2016. С. 59–67 [Электронный ресурс]. URL: https://mitg.vvsu.ru/files/DF7C99C2-D554-476D-ADA7-DB384046572B (дата обращения: 06.03.2020).
- Kurtz S. M. The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Amsterdam ; Boston : Academic Press, 2004. 379 p.
- Chang B. P., Akil H. M., Nasir R. M. The Effect of Zeolite on the Crystallization Behaviour and Tribological Properties of UHMWPE Composite // Advanced Materials Research, 2013, vol. 812, pp. 100–106. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.812.100
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л. : Наука, 1968. 347 с.
- Sitarz M., Handke M., Mozgawa W. Calculations of silicooxygen ring vibration frequencies // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 1999, vol. 55, is. 14, pp. 2831–2837. doi: 10.1016/S1386-1425(99)00101-8
- Kalinkina E. V., Kalinkin A. M., Forsling W., Makarov V. N. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: II. Enstatite, akermanite and wollastonite // International journal of mineral processing, 2001, vol. 61, is. 4, pp. 289–299. doi:10.1016/S0301-7516(00)00038-7
- 20. Охлопкова А. А., Стручкова Т. С., Алексеев А. Г., Васильев А. П. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей // Вестник Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова. 2015. № 4 (48). С. 51–63.
- 21. Охлопкова Т. А., Борисова Р. В., Охлопкова А. А., Дьяконов А. А., Васильев А. П., Миронова С. Н. Микроскопические исследования деформации растяжения сферолитных структур в полимерных композиционных материалах // Вестник Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова. 2015. № 3 (47). С. 75–87.
- Наполненные полимеры [Электронный ресурс]. URL: https://studfile.net/preview/1825239/page:11/ (дата обра-

щения: 01.12.2019).

- 23. Данилова С. Н., Охлопкова А. А., Гаврильева А. А., Охлопкова Т. А., Борисова Р. В., Дьяконов А. А. Износостойкие полимерные композиционные материалы с улучшенным межфазовым взаимодействием в системе «Полимерволокно» // Вестник Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова. 2016. № 5 (55). С. 80–92.
- 24. Васильев А. П., Охлопкова А. А., Стручкова Т. С., Дьяконов А. А., Алексеев А. Г., Гракович П. Н. Взаимосвязь надмолекулярной структуры и триботехнических свойств политетрафторэтилена с углеродными волокнами // Вестник Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова. 2017. № 5 (61). С. 37–46.
- 25. Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Гоголева О. В., Парникова А. Г. Наномодифицированные композиты на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Перспективные материалы. 2012. № 6. С. 10–16.
- 26. Лазарева Н. Н. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов : автореф. дис. канд. тех. наук : 05.17.06. Якутск, 2019. 18 с.
- Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений : справочные материалы. М., 2012. 55 с.
- 28. Слепцова С. А., Кириллина Ю. В., Лазарева Н. Н., Макаров М. М. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов // Вестник Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова. 2015. № 6 (50). С. 95–104.
- 29. Липатов Ю. С. Ориентация высокополимеров и ее влияние на их физико-химические свойства // Успехи Химии. 1957. Т. 26, № 7. С. 768–800.

References

- Bondaletova L. I., Bondaletov V. G. Polimernye kompozitsionnye materialy [Polymer composite materials]. Tomsk : TPU Publ., 2013, part 1. 118 p.
- Šupová M., Martynková G.S., Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review. *Science of advanced materials*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 1–25. doi: 10.1166/sam.2011.1136
- Rajak D. K., Pagar D. D., Menezes P. L., Linul E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*, 2019, vol. 11, is. 10, pp. 1667. doi: 10.3390/polym11101667
- Gladun V. D., Akat'eva L. V., Andreeva N. N., Khol'kin A. I. Poluchenie i primenenie sinteticheskogo vollastonita iz prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya [Production and application of synthetic wollastonite from natural and technogenic raw materials]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2004, no. 9, pp. 4–11.
- Tyul'nin V. A., Tkach V. R., Eyrikh V. I., Starodubtsev N. P. Vollastonit: unikal'noe mineral'noe syr'e mnogotselevogo naznacheniya [Wollastonite: unique multipurpose mineral raw materials]. Moscow : Ruda i metally Publ., 2003. 152 p.
- Chan J. X., Wong J. F., Hassan A., Mohamad Z., Othman N. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review. *Polymer Composites*, 2020, vol. 41, is. 2, pp. 395–429. doi: 10.1002/pc.25403
- Tong J., Ma Y., Jiang M. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites. *Wear*, 2003, vol. 255, is. 1-6, pp. 734–741. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00221-7
- Tong J., Ma Y., Arnell R. D., Ren L. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, vol. 37, is. 1, pp. 38–45. doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.023
- Ershov V. A., Yumasheva L. V., Kuznetsova V. L., Egorov A. A., Stepanova E. V. Sposob polucheniya sinteticheskogo vollastonita i dioksida sery [The method of obtaining synthetic wollastonite and sulfur dioxide]. Patent USSR, no. 1446129, 1988.
- Zemni S., Hajji M., Triki M., M'nif A., Hamzaoui A. H. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 198, pp. 874–881.

doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.099

- Gladun V. D., Akat'eva L. V., Khol'kin A. I. Sinteticheskie silikaty kal'tsiya [Synthetic calcium silicates]. Moscow : IRISBUK Publ., 2011. 232 p.
- Khol'kin A. I., Gladun V. D., Akat'eva L. V. Fizikokhimicheskiy analiz kak metodologicheskaya osnova protsessov pererabotki mineral'nogo syr'ya i polucheniya neorganicheskikh materialov [Physicochemical analysis as the methodological basis of mineral processing and inorganic synthesis]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2011, vol. 12, no. 8, pp. 449–464.
- Gordienko P. S., Yarusova S. B., Kozin A. V., Stepanova V. A., Shabalin I. A., Zhevtun I. G. Sposob polucheniya vollastonita [The method of producing wollastonite]. Patent RF, no. 2595682, 2016.
- 14. Gordienko P. S., Yarusova S. B., Stepanova V. A., Kozin A. V. Sintez igol'chatogo vollastonita iz otkhodov bornogo proizvodstva [Synthesis of acicular wollastonite from boron waste]. Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Sotsial'no-ekonomicheskoe razvitie monogorodov: traditsii i innovatsii» [Proc. II All-Russian scientific and practical Conference "Socio-economic development in single-industry towns: tradition and innovation"]. Vladivostok : DVFU Publ., 2016, pp. 59–67. Available at: https://mitg.vvsu.ru/files/DF7C99C2-D554-476D-ADA7-DB384046572B (accessed 06.03.2020).
- Kurtz S. M. The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Amsterdam ; Boston : Academic Press, 2004. 379 p.
- Chang B. P., Akil H. M., Nasir R. M. The Effect of Zeolite on the Crystallization Behaviour and Tribological Properties of UHMWPE Composite. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 812, pp. 100–106. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.812.100 16.
- Lazarev A. N. Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov [Vibrational Spectra and Structure of Silicates]. Leningrad : Nauka Publ., 1968. 347 p.
- Sitarz M., Handke M., Mozgawa W. Calculations of silicooxygen ring vibration frequencies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 1999, vol. 55, is. 14, pp. 2831–2837. doi: 10.1016/S1386-1425(99)00101-8
- Kalinkina E. V., Kalinkin A. M., Forsling W., Makarov V. N. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: II. Enstatite, akermanite and wollastonite. *International journal of mineral processing*, 2001, vol. 61, is. 4, pp. 289–299. doi:10.1016/S0301-7516(00)00038-7
- 20. Okhlopkova A. A., Struchkova T. S., Alekseev A. G., Vasil'ev A. P. Razrabotka i issledovanie polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove aktivatsii politetraftoretilena i uglerodnykh napolniteley [Development and research of polymeric composite materials based on activated polytetrafluoroethylene and carbon filler]. Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta imeni M. K. Ammosova [Vestnik of North-Eastern Federal University], 2015, no. 4 (48), pp. 51–63.
- 21. Okhlopkova T. A., Borisova R. V., Okhlopkova A. A., D'yakonov A. A., Vasil'ev A. P., Mironova S. N. Mikroskopicheskie issledovaniya deformatsii rastyazheniya sferolitnykh struktur v polimernykh kompozitsionnykh materialakh [Microscopic Investigations of Spherulitic Structures Tensile Strain in Polymeric Composite Materials]. Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta imeni M. K. Ammosova [Vestnik of North-Eastern Federal University], 2015, no. 3 (47), pp. 75–87.
- Napolnennye polimery [Filled Polymers]. Available at: https://studfile.net/preview/1825239/page:11/ (accessed 01 December 2019).
- 23. Danilova S. N., Okhlopkova A. A., Gavril'eva A. A., Okhlopkova T. A., Borisova R. V., D'yakonov A. A. Iznosostoykie polimernye kompozitsionnye materialy s uluchshennym mezhfazovym vzaimodeystviem v sisteme «Polimer–volokno» [Wear resistant polymer composite materials with improved interfacial interaction in the system "Polymer-fiber"]. Vestnik Severo-Vostochnogo federal nogo universiteta imeni M. K. Ammosova [Vestnik of North-Eastern Federal University], 2016, no. 5 (55), pp. 80–92.
- 24. Vasil'ev A. P., Okhlopkova A. A., Struchkova T. S., D'yakonov A. A., Alekseev A. G., Grakovich P. N. Vzaimosvyaz' nadmole-

kulyarnoy struktury i tribotekhnicheskikh svoystv politetraftoretilena s uglerodnymi voloknami [Interrelation of the Supramolecular Structure and Tribotechnical Properties of Polytetrafluoroethylene with Carbon Fibers]. Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta imeni M. K. Ammosova [Vestnik of North-Eastern Federal University], 2017, no. 5 (61), pp. 37–46.

- 25. Okhlopkova A. A., Petrova P. N., Gogoleva O. V., Parnikova A. G. Nanomodifitsirovannye kompozity na osnove politet-raftoretilena i sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena [Nanomodificated polymeric composites based on polytetrafluoroethylene and ultra-high molecular weight polyethylene]. *Perspektivnye materialy* [Journal of Advanced Materials], 2012 no. 6, pp. 10–16.
- 26. Lazareva N. N. Razrabotka tribotekhnicheskikh materialov na osnove politetraftoretilena i mekhanoaktivirovannykh sloistykh silikatov. Avtoref. diss. kand. tekh. nauk [Development of tribo-

technical materials based on polytetrafluoroethylene and mechanically activated layered silicates: Extended. PhD eng. sci. diss. abstract]. Yakutsk, 2019. 18 p.

- Tarasevich B. N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy : spravochnye materialy [The IR spectra of the major classes of organic compounds]. Moscow : MGU Publ., 2012. 55 p.
- 28. Sleptsova S. A., Kirillina Yu. V., Lazareva N. N., Makarov M. M. Razrabotka i issledovanie polimernykh kompozitov na osnove politetraftoretilena i sloistykh silikatov [Development and Research of Polymer Composites Based on Polytetrafluoroethylene and Layered Silicates]. *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta imeni M. K. Ammosova* [Vestnik of North-Eastern Federal University], 2015, no. 6 (50), pp. 95–104.
- Lipatov Yu. S. Orientatsiya vysokopolimerov i ee vliyanie na ikh fiziko-khimicheskie svoystva [Orientation of High Polymer and Its Influence on Their Physico-Chemical Properties]. Uspekhi Khimii [Russian Chemical Reviews], 1957, vol. 26, no. 7, pp. 768–800.

Поступила в редакцию 06.05.2020

© С. Н. Данилова, С. Б. Ярусова, И. Ю. Буравлев, С. А. Слепцова, Е. Г. Игнатьева, В. Ю. Ягофаров, П. С. Гордиенко, А. А. Охлопкова, 2021