

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Материаловедение

УДК 691.175.2

DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-3-X

Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ

С.Н. Данилова^{1*}, С.Б. Ярусова^{2,3**}, А.А. Охлопкова¹, П.С. Гордиенко², С.А. Слепцова¹,
И.Ю. Буравлев^{2,4}, Ванг Лянсай⁵, Цзяо Ян⁵

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

³Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

⁴Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

⁵Пекинский исследовательский центр радиационной модификации материалов, Пекин, КНР

*dsn.sakhayana@mail.ru, **yarusova_10@mail.ru

Аннотация. В работе представлены исследования свойств и структуры полимер-полимерных композитов (ППК) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (н-СВМПЭ), наполненного радиационно-модифицированным сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (х-СВМПЭ). Для обеспечения радиационной сшивки макромолекул полиэтилена использовали γ -излучение (источник ^{60}Co). Смеси получали по стандартной технологии переработки СВМПЭ. Были исследованы физико-механические и трибологические характеристики полученных полимер-полимерных композитов, установлено снижение скорости изнашивания в 12 раз относительно ненаполненного н-СВМПЭ. При этом деформационно-прочностные показатели полимер-полимерного композита, при содержании до 20 масс.% х-СВМПЭ, существенно не изменяются и остаются на уровне исходной полимерной матрицы. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что х-СВМПЭ распределен в объеме исходного полимера неравномерно. Поскольку порошок х-СВМПЭ не плавится при температуре переработки н-СВМПЭ, он находится в объеме матрицы в виде несвязанных отдельных частиц, что приводит к «структурной фрагментации» композиционного материала. Методом ИК-спектроскопии зарегистрировано наличие полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям кислородных групп (C-O и C=O), что свидетельствует о протекании окислительных процессов в х-СВМПЭ при переработке. Для повышения физико-механических свойств ППК использовали армирующий волокнистый наполнитель (воластонит), что обеспечивает повышение прочности при растяжении на 15 % и модуля упругости на 50 % ППК.

Ключевые слова: Полимер-полимерный композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, радиационно-модифицированный сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерный композиционный материал (ПКМ), воластонит.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке МНУВО РФ НИР № FSRG-2020-0017 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-50017 (синтез и исследования по влиянию воластонита на физико-механические и триботехнические свойства ППК). В исследовании было использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (Институт химии ДВО РАН, Владивосток) и комплекс испытательного оборудования Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

Введение

В связи с интенсивным развитием Арктики необходимость создания новых материалов, обеспечивающих надежную эксплуатацию технических средств в экстремальных климатических усло-

виях, становится актуальной задачей [1]. Замена традиционных деталей узлов трения и уплотнительных элементов горно-добывающей техники и транспортных средств на полимерные композиционные материалы (ПКМ) обусловлено их

высокой износо-, агрессивно-, морозостойкостью в сочетании с эластичностью и прочностью, не уступающим по эксплуатационным характеристикам даже некоторым сплавам и металлам. Одной из морозо- и износостойких полимерных матриц для изготовления высокопрочных композиционных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Уникальное сочетание свойств СВМПЭ, таких как низкий коэффициент трения, низкая температура хрупкости, ударостойкость, химическая инертность, стойкость к растрескиванию и истиранию способствует его эффективному применению для изготовления конструкционных материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях [2, 3].

В последние годы в материаловедении возрастает интерес к разработке полимер-полимерных композиционных (ППК) материалов, в которых в качестве матрицы и наполнителя выступают термопластичные полимеры [4]. В качестве такой системы в данной работе исследован ППК на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (н-СВМПЭ), наполненного радиационно-сшитым сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (х-СВМПЭ). Известно [5], что радиационную сшивку СВМПЭ проводят в целях повышения твердости и улучшения износостойкости изделий на его основе. В работе [6] установлено, что введение в исходный СВМПЭ 25 масс.% х-СВМПЭ, сшитого с применением γ -излучения (доза 150 кГр в атмосфере азота), приводит к повышению износостойкости на 130 %. Таким образом, при создании триботехнических материалов перспектива использования х-СВМПЭ в качестве наполнителя для улучшения трибологических параметров исходного СВМПЭ представляет научный и практический интерес. Однако основным недостатком использования в целом радиационно-сшитого СВМПЭ в качестве матрицы является снижение значений относительного удлинения, прочности при растяжении и сопротивления к образованию трещин [7, 8]. В целях улучшения деформационно-прочностных характеристик в полимерную матрицу вводят минеральные волокна, например, волластонит [9]. Благодаря физико-химическим свойствам и игольчатой форме частиц с высоким фактором анизотропии, волластонит обеспечивает лучшую передачу напряжения от полимера к наполнителю при воздействии внешней нагрузки, что приводит к повышению механических свойств ПКМ.

Преимущество использования комбинированных наполнителей для улучшения свойств ПКМ

состоит в том, что каждый из вводимых наполнителей оказывает различное влияние на полимерную матрицу. Так в работе [10] было показано, что комбинированный наполнитель в виде углеродного волокна и вермикулита значительно повышает механические свойства и улучшает износостойкость ПКМ на основе политетрафторэтилена. Таким образом, совместное использование наполнителей различной природы позволяет добиться необходимого уровня эксплуатационных свойств ПКМ.

Целью данной работы является исследование влияния х-СВМПЭ и волластонита на физико-механические и триботехнические свойства ПКМ на основе СВМПЭ.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран н-СВМПЭ марки Celanese GUR-4022 (Китай) с молекулярной массой $5,3 \times 10^6$ г/моль. Радиационно-модифицированный х-СВМПЭ (M = от $5,5 \times 10^6$ до $6,0 \times 10^6$ г/моль) был предоставлен Пекинским исследовательским центром радиационной модификации материалов и модифицирован γ -излучением от источника ^{60}Co ($3,7 \cdot 10^{16}$ Бк) в атмосфере азота при комнатной температуре.

В качестве армирующего наполнителя использовали волластонит триклинной модификации с удельной поверхностью $26,4 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный методом автоклавного синтеза при температуре 220°C в многокомпонентной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ [11, 12].

Полимер и наполнители смешивали в лопастном смесителе в сухом виде при скорости вращения ротора 1200 об./мин. Далее композиционную смесь перерабатывали в готовые образцы методом горячего прессования при температуре 175°C , удельном давлении 10 МПа, выдержкой в течение 20 мин с последующим охлаждением под прессом до комнатной температуры. Состав ПКМ и массовая доля содержания в них наполнителей приведены в табл. 1.

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве композитов исследовали на разрывной машине Shimadzu AGS-J (Япония) по ГОСТ 11262 при скорости движения подвижных захватов 50 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550 при скорости движения подвижных захватов 0,5 мм/мин. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Триботехнические параметры определяли на трибометре UMT-3 фирмы CETR (США) по схе-

Таблица 1

Состав ПКМ
и содержание в них наполнителей, масс. %

Table 1

The composition of the PCM
and the content of fillers in them, mass. %

Композит	СВМПЭ	х-СВМПЭ	Волластонит
1	100	—	—
2	90	10	—
3	80	20	—
4	70	30	—
5	60	40	—
6	50	50	—
7	89,5	10	0,5
8	89	10	1
9	88	10	2
10	85	10	5
11	79,5	20	0,5
12	79	20	1
13	78	20	2
14	75	20	5

ме трения «палец–диск» согласно ГОСТ 11629. Испытания проводили при удельной нагрузке 1,9 МПа и линейной скорости скольжения 0,5 м/с по схеме трения «палец–диск» в течение 3 ч.

Структурные исследования образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7800F фирмы JEOL (Япония). ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре Varian 7000 FT-IR (США) с помощью приставки НПВО в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Обсуждение результатов

Структурные исследования ППК. На ИК-спектрах полимеров (рис. 1) зарегистрированы пики в области 2915 см⁻¹, 2848 см⁻¹ и 1465 см⁻¹, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям –CH₂ группы, и пик при 718 см⁻¹, соответствующий маятниковым колебаниям ПЭ [13].

В ИК-спектре ПКМ с добавкой х-СВМПЭ наблюдается наличие пика при 1730 см⁻¹, относящегося к валентным колебаниям С=О карбонильных соединений (кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты). Кроме того, обнаружена полоса поглощения в области 1200–1000 см⁻¹, связанная с участием полярной С–О-связи в скелетных колебаниях [14]. Как известно из работы [15], при радиационной модификации СВМПЭ образуются свободные радикалы, и при дальнейшей сшивке макромолекул не все радикалы реагируют друг с другом, остаются так называемые остаточные свободные радикалы. Эти свободные радикалы при переработке ППК инициируют окислительные процессы, что объясняет появление пиков, относящихся к кислородсодержащим группам.

При радиационной модификации СВМПЭ протекают реакции сшивки макромолекул [16, 17], что предполагает образование транс-виниловых групп (пик при 967 см⁻¹). Поэтому в ИК-спектре х-СВМПЭ наблюдается наличие небольших по интенсивности пиков в области 800–1000 см⁻¹, соответствующих колебаниям ненасыщенных групп С=C.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические исследования надмолекулярной струк-

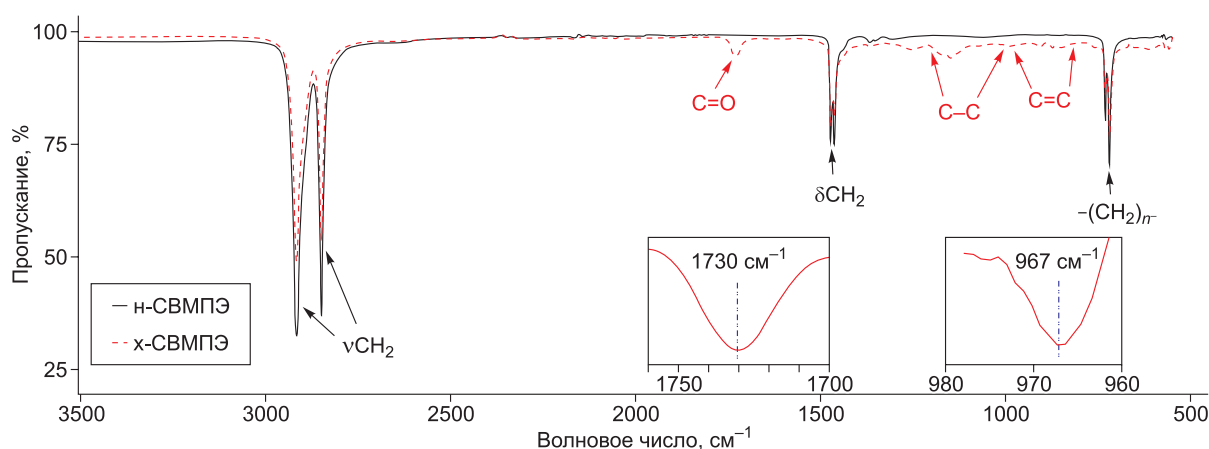


Рис. 1. ИК-спектры композитов на основе исходных полимеров.

Fig. 1. IR spectra of composites based on initial polymers.

туры ППК. Зарегистрировано (рис. 2, а), что структура исходного н-СВМПЭ характеризуется ламеллярным строением. Установлено, что частицы х-СВМПЭ распределены в матрице неравномерно со слабым межмолекулярным взаимодействием между компонентами ППК. Данный факт объясняется различием в температурах плавления х-СВМПЭ и н-СВМПЭ, в работе [6] автор утверждает, что после радиационной сшивки снижается обрабатываемость порошков х-СВМПЭ. Этот факт подтверждается образованием трехмерной сшитой сетки, которая ограничивает подвижность молекулярной цепи, но способствует упрочнению конечных изделий [6]. Поэтому доза радиационной модификации порошка исходного СВМПЭ не должна превышать 100 кГр, так как при дальнейшем увеличении дозы облучения х-СВМПЭ не перерабатывается стандартными методами.

В полимер-полимерных композитах образуется переходный слой (δ_c) между двумя компонентами вследствие взаимной диффузии на границе раздела фаз [18], при этом такой слой отличается по свойствам от исходных полимеров. На микрофотографии ППК, содержащего 20 масс.% х-СВМПЭ, обнаружено наличие такого переходного слоя (рис. 3, а).

Согласно работе Ю.В. Липатова [18], взаимная диффузия полимеров протекает на небольшую глубину и на границе раздела двух фаз снижается поверхностное натяжение. При формировании ППК адсорбционное взаимодействие отдельных компонентов приводит к подавлению структурообразования, что можно объяснить разрыхлением надмолекулярной структуры композита с увеличением содержания х-СВМПЭ (см. рис. 2). В исследуемой системе н-СВМПЭ/х-СВМПЭ наблюдается образование переходного слоя (δ_c), ограниченного с двух сторон, без внедрения структурных элементов друг в друга (т. е. без образования квазипереходного слоя (δ_k), рис. 3, б).

Физико-механические и триботехнические свойства ППК. В таблице 2 приведены результаты исследований физико-механических и триботехнических свойств н-СВМПЭ и ППК, наполненных х-СВМПЭ.

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальная концентрация х-СВМПЭ в полимерной матрице составляет 20 масс.%. В этом случае отмечено снижение скорости изнашивания в 12 раз и линейного износа в 2 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Также выявлено повышение модуля упругости на 57 %, при этом значения прочности

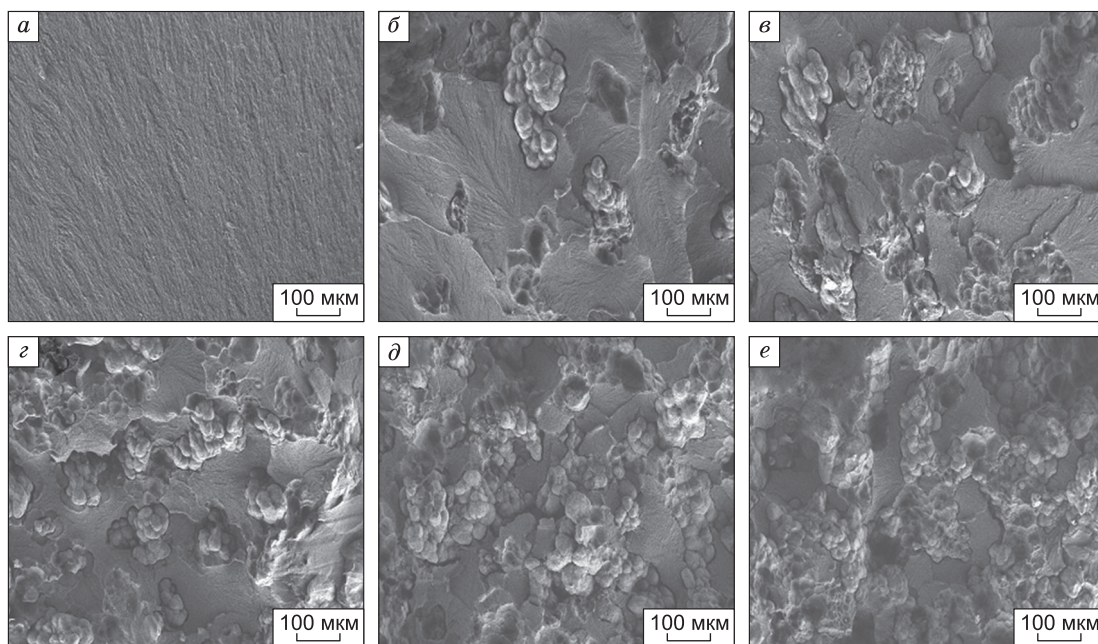


Рис. 2. Надмолекулярная структура ППК в зависимости от содержания х-СВМПЭ: а – исходный н-СВМПЭ; б – 10 масс. %; в – 20 масс. %; г – 30 масс. %; д – 40 масс. %; е – 50 масс. %.

Fig. 2. The supramolecular structure of the PPC based on UHMWPE filled by x-UHMWPE: а – the initial n-UHMWPE; б – 10 mass. %; в – 20 mass. %; г – 30 mass. %; д – 40 mass. %; е – 50 mass. %.

Физико-механические и трибологические свойства н-СВМПЭ и ППК, наполненных х-СВМПЭ

Table 2

Mechanical and tribological properties of n-UHMWPE and PPC filled by x-UHMWPE

Композит	ε_p , %	σ_p , МПа	E_p , МПа	f	L , мм	I , мг/ч
1	311±18	34±2	420±25	0,38±0,01	0,31±0,02	0,12±0,01
2	316±18	36±1	658±39	0,45±0,01	0,12±0,01	0,09±0,01
3	289±13	34±1	542±22	0,43±0,02	0,15±0,02	0,01±0,01
4	249±5	31±1	552±33	0,40±0,02	0,12±0,01	0,08±0,01
5	225±23	29±1	610±27	0,39±0,01	0,14±0,02	0,09±0,02
6	199±17	28±2	619±26	0,37±0,01	0,11±0,01	0,15±0,02

Примечание. ε_p – относительное удлинение при разрыве; σ_p – прочность при растяжении; E_p – модуль упругости при растяжении; f – коэффициент трения; L – линейный износ; I – скорость массового изнашивания.

Note. ε_p – elongation at break; σ_p – tensile strength; E_p – elastic modulus; f – coefficient of friction; I – mass wear rate; L – linear wear.

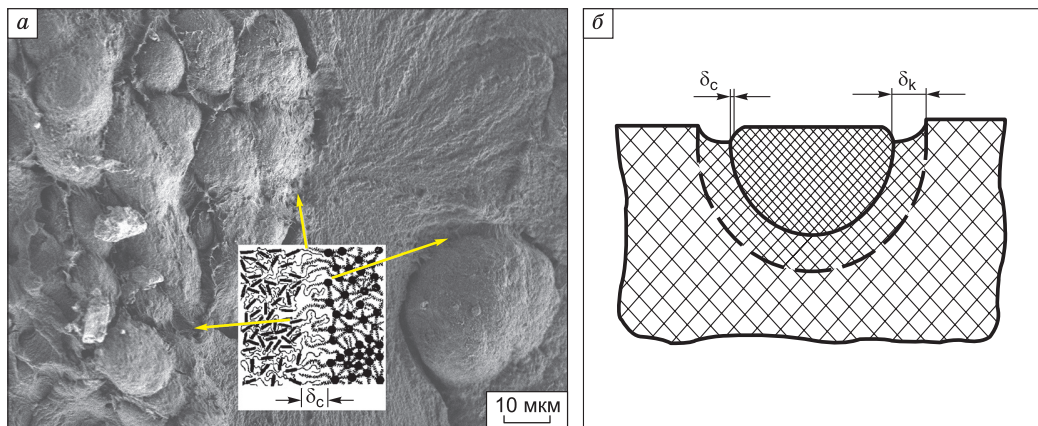


Рис. 3. Образование переходного слоя в системе:

a – микрофотография ППК, наполненного 20 масс.% х-СВМПЭ (х-1000); b – схема формирования переходного слоя ППК.

Fig. 3. The formation of the transition layer in the system:

a – micrograph of the PPC filled by 20 mass.% x-UHMWPE (x-1000); b – scheme for the formation of the transition layer of the PPC.

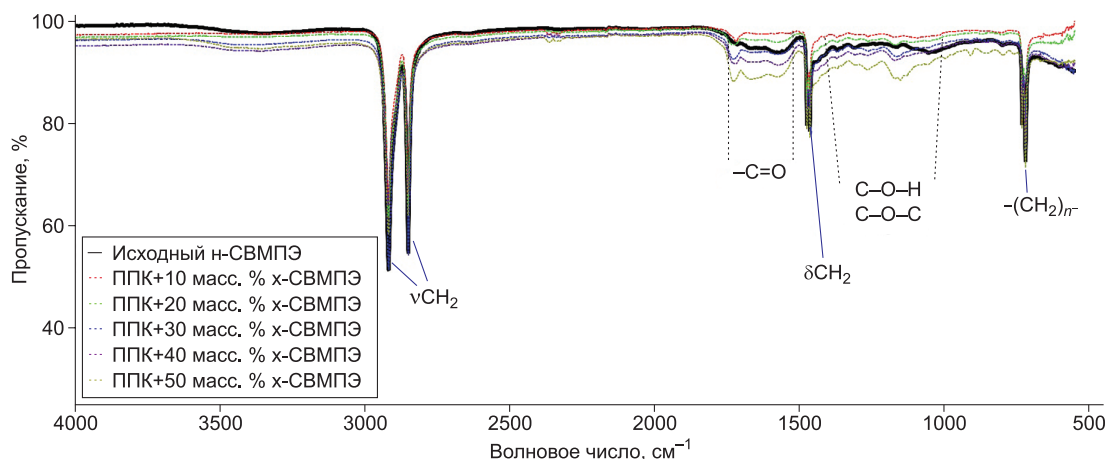


Рис. 4. ИК-спектры поверхности трения н-СВМПЭ и ППК.

Fig. 4. IR spectra of the friction surface of n-UHMWPE and PPC.

и эластичности остаются в пределах ошибки измерения. Улучшение свойств ППК можно объяснить образованием переходного слоя (рис. 3, *a*), который облегчает протекание релаксационных процессов в композитах. Дальнейшее увеличение содержания х-СВМПЭ в ППК приводит к некоторому снижению физико-механических и трибо-технических характеристик. Возможно, это связано с повышением жесткости ППК при превышении критической концентрации сшитого х-СВМПЭ. В этом случае зона пластичности в композите ограничена размерами и характером распределения порошка х-СВМПЭ в непрерывной фазе полимера. Более того, полимер-полимерные системы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, так что смачивание поверхности наполнителя полимерным связующим может быть недостаточным [19]. В этом случае увеличивается доля микроскопических дефектов в межфазной зоне, являющихся концентраторами напряжения.

Повышение износостойкости ППК обусловлено изменением механизма изнашивания. Согласно адгезионному механизму, при трении подповерхностная часть композита переносится на стальную поверхность контртела с образованием тонкой пленки, что снижает износ материала [20].

Были проведены исследования структуры поверхности трения СВМПЭ и ППК методом ИК-спектроскопии (рис. 4). На ИК-спектрах поверхности трения исходного СВМПЭ наблюдается появление новых пиков по сравнению с его ИК-спектром до трения, что свидетельствует о протекании трибоокислительных процессов в процессе изнашивания. Зарегистрированные пики относятся к колебаниям карбонильных групп ($1740\text{--}1520\text{ см}^{-1}$) и полярных связей С-О ($1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), соответствующих карбоксильным и эпоксидным группам [13, 14].

Показано, что введение 10 масс.% и 20 масс.% х-СВМПЭ приводит к некоторому снижению интенсивности пиков колебания кислородсодержащих групп, что может свидетельствовать об ингибировании окислительных реакций, протекающих в процессе трения. Возможно, сформированный переходный слой (δ_c , рис. 3, *a*) в системе н-СВМПЭ/х-СВМПЭ способствует образованию сильных молекулярных связей с дополнительным упрочнением системы. С увеличением содержания х-СВМПЭ в ИК-спектрах зафиксированы смещение и рост интенсивности полосы поглощения карбонильных и эпоксидных групп, что пред-

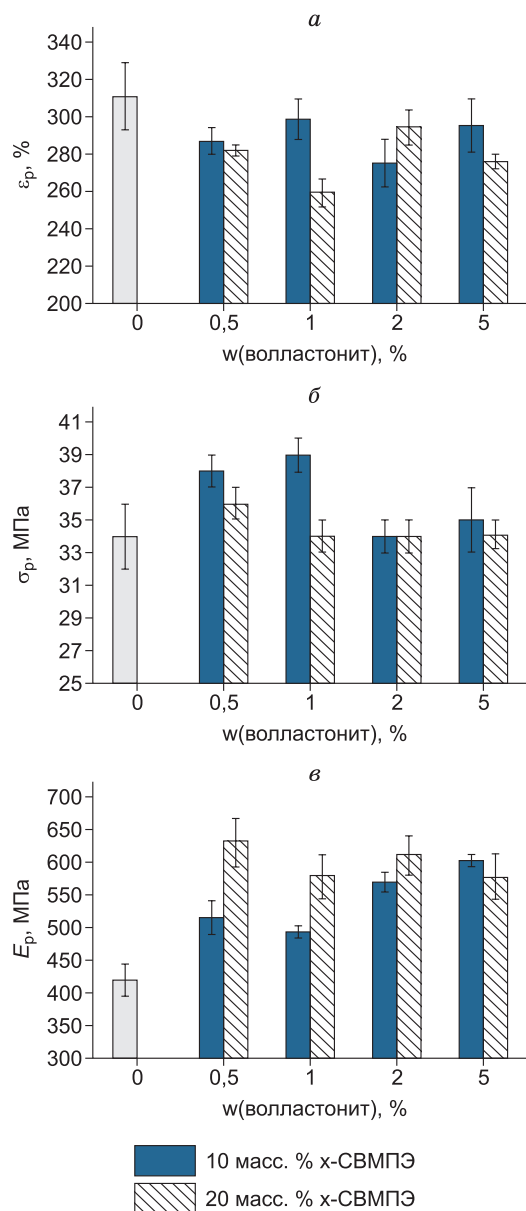


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения при разрыве (*a*), прочности при растяжении (*б*) и модуля упругости при растяжении (*в*) ППК от содержания волластонита.

Fig. 5. Dependence elongation at break (*a*), tensile strength (*б*); elastic modulus (*в*) of PPC on the content of wollastonite.

полагает активное участие свободных радикалов в процессе трибоокисления.

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальная концентрация х-СВМПЭ в ППК составляет 10 и 20 масс.%. Новая рецептура полимер-полимерного композита отличается повышенной износостойкостью, но не достигается повышение физико-механических характеристик.

Исследование влияния волластонита на физико-механические и триботехнические свойства ППК. В обзоре [21] по влиянию волластонита на механические свойства термопластов авторы отмечают перспективный путь использования синтетического волластонита в производстве ППК, так как при его синтезе можно варьировать размерами, формой частиц и соотношением длины и диаметра микроволокон, чтобы получить полимерные композиты с желаемыми свойствами. Кроме того, авторами обнаружено, что при введении немодифицированного волластонита в СВМПЭ значительно повышаются предел текучести, модуль упругости и предел прочности при растяжении исходного СВМПЭ. Таким образом, волластонит является универсальным армирующим наполнителем для термопластичных полимеров [22–25].

На рис. 5 представлены результаты исследований физико-механических характеристик ППК в зависимости от содержания наполнителя. Установлено, что ППК на основе н-СВМПЭ и 10 масс.% х-СВМПЭ, содержащий 1 масс.% волластонита, характеризуется повышением прочности при растяжении на 15 % по сравнению с исходным н-СВМПЭ. Также обнаружено, что введение наполнителей в соотношении 20 масс.% х-СВМПЭ и 0,5 масс.% волластонита в полимерное связующее приводит к значительному увеличению значения модуля упругости на 50 % относительно н-СВМПЭ, а по сравнению с аналогичным ППК без волластонита – на 16 %.

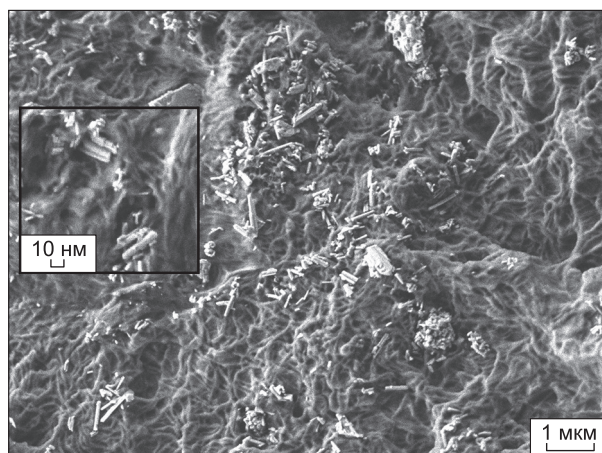


Рис. 6. Микрофотография ППК на основе СВМПЭ, наполненного 0,5 масс.% волластонита ($\times 10000$).

Fig. 6. Microphotographs of PCM based on UHMWPE filled by 0.5 mass.% wollastonite ($\times 10000$).

На рис. 6 представлена микрофотография ППК, содержащего 0,5 масс.% волластонита. Исследования распределения частиц волластонита в н-СВМПЭ с помощью СЭМ показали, что волластонит характеризуется игольчатой формой с наноразмерным диаметром меньше 100 нм

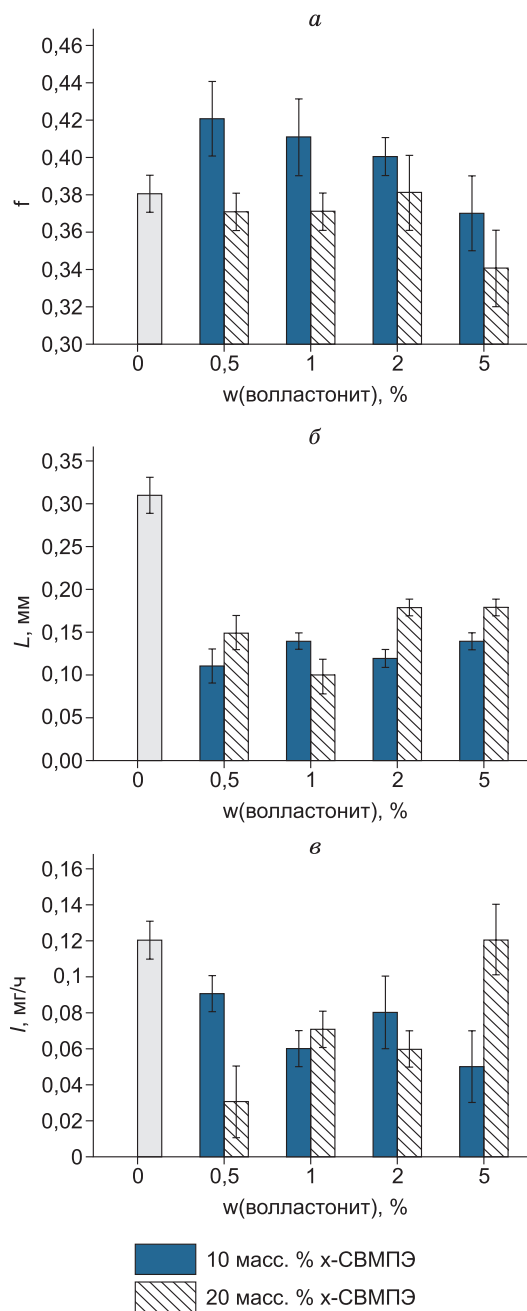


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения (а), скорости массового изнашивания (б) и линейного износа (в) от содержания волластонита.

Fig. 7. Dependence of the coefficient of friction (а), mass wear rate (б) and linear wear (с) on the content of wollastonite.

и длиной ~1 мкм, т. е. соотношение длины к диаметру составляет около 10. Учитывая данный параметр, можно говорить о том, что при растяжении матрица перераспределяет напряжение между армирующими элементами, а это придает ПКМ прочность и жесткость по направлению ориентации волокон [26]. Следует отметить, что в данной системе ПКМ межфазное взаимодействие между матрицей и волокном обеспечивается за счет механической адгезии. Это возможно лишь благодаря уникальной игольчатой структуре синтезированного волокна [27].

Результаты трибологических испытаний показали, что композиция, содержащая 20 масс.% х-СВМПЭ и 0,5 масс.% волластонита, характеризуется снижением скорости массового изнашивания в 4 раза и линейного износа в 3 раза по сравнению с исходным полимером. Видно, что в серии композиции (н-СВМПЭ)/(20 масс.% х-СВМПЭ) с увеличением содержания волластонита наблюдается постепенное снижение коэффициента трения.

Таким образом, наполнение СВМПЭ радиационно-сшитым СВМПЭ в сочетании с волластонитом обеспечивает ППК необходимым комплексом триботехнических и деформационно-прочностных свойств, необходимых для герметизирующих и уплотнительных материалов.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана новая рецептура полимер-полимерного композита, отличающегося повышенной износостойкостью (в 12 раз по сравнению с ненаполненным полимером), при этом физико-механические параметры остаются на уровне исходного н-СВМПЭ. Методом СЭМ показано, что подобное изменение свойств материала связано с образованием переходного слоя, образующегося между матрицей и поверхностью полимерного наполнителя. Исследование поверхности трения ППК методом ИК-спектроскопии свидетельствует, что изнашивание композитов сопровождается протеканием трибоокислительной деструкции в процессе фрикционного воздействия. Установлено, что введение 10 и 20 масс.% х-СВМПЭ приводит к снижению интенсивности пиков кислородсодержащих групп, соответствующих продуктам трибодеструкции. Предполагается, что полимерный наполнитель за счет невысокой твердости снижает абразивное воздействие на поверхность стального контртела, обеспечивая легкое скольжение при трении.

Установлено, что состав бинарно-наполненного ПКМ «н-СВМПЭ+10 масс.% х-СВМПЭ+1 масс.% волластонит» характеризуется повышением прочности на 15 % и модуля упругости на 50 %, что обусловлено армирующим действием волокон на полимерную матрицу.

Литература

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2018. Вып. 3. 44 с.
2. 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 «Полимер-волокно» // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, 2016. № 5 (55). С. 80–92.
3. Baena J. C., Wu J., Peng Z. Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty applications: a review // Lubricants. 2015. Vol. 3, No. 2. P. 413–436. DOI:10.3390/lubricants3020413.
4. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 4 (52). С. 104–118.
5. Hussain M., Naqvi R.A., Abbas N., Khan S.M., Nawaz S., Hussain A., Zahra N., Khalid M.W. Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: A concise review // Polymers. 2020. Vol. 12, No. 2. P. 323. DOI: 10.3390/polym12020323.
6. Wang H., Xu L., Zhang M., Li R., Xing Z., Hu J., Wang M., Wu G. More wear-resistant and ductile UHMWPE composite prepared by the addition of radiation crosslinked UHMWPE powder // Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134, No. 13. P. 44643–44643. DOI:10.1002/app.44643.
7. Bellare A., D'angelo F., Ngo H.D., Thornhill T.S. Oxidation resistance and abrasive wear resistance of vitamin E stabilized radiation crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 133, No. 43. P. 44125. DOI: 10.1002/app.44125.
8. Lewis G. Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene // Biomaterials. 2001. Vol. 22, No. 4. P. 371–401. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00195-2.
9. 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, No. 1–6. P. 734–741. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00221-7.
10. Vasilev A.P., Struchkova T.S., Nikiforov L.A., Okhlopova A.A., Grakovich P.N., Shim E.L., Cho J.H. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers // Molecules. 2019. Vol. 24, No. 2. P. 224. DOI: 10.3390/molecules24020224.

11. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Данилова С.Н., Силантьев В.Е., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Достовалов Д.В., Пашина Е.В. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 14. С. 661–666.
12. Охлопкова А.А., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Данилова С.Н., Жевтун И.Г., Буравлев И.Ю., Игнатова Е.Г., Силантьев В.Е. Влияние синтетического wollastonite на функциональные свойства полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Сборник материалов VI Международной конференции по химии и химической технологии*, Республика Армения, г. Ереван, 23–27 сентября 2019 г. Ереван: ИОНХ НАН РА, 2019. С. 25–27.
13. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Справочные материалы, 2012. 55 с.
14. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии: Учебное пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
15. Doshi B., Ward J.S., Oral E., Muratoglu O.K. Fatigue toughness of irradiated vitamin E/UHMWPE blends // *Journal of Orthopaedic Research*. 2016. Vol. 34, No. 9. P. 1514–1520. DOI: 10.1002/jor.23168.
16. Affatato S., Ruggiero A., Jaber S.A., Merola M., Bracco P. Wear behaviours and oxidation effects on different UHMWPE acetabular cups using a hip joint simulator // *Materials*. 2018. Vol. 11, No. 3. P. 433. DOI: 10.3390/ma11030433.
17. Rocha M., Mansur A., Mansur H. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide // *Materials*. 2009. Vol. 2, No. 2. P. 562–576. DOI: 10.3390/ma2020562.
18. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
19. Лунатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
20. Проников А.С. Надежность машин. М.: Машиностроение, 1978. 592 с.
21. 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. P. 395–429. DOI: 10.1002/pc.25403.
22. Salas-Papayanopolos H., Morales A.B., Lozano T., Barbosa A., Diaz N., Lafleur P.G., Laria J., Sanchez S., Rodriguez F., Martinez G., Cerino F. Improved toughness of polypropylene/wollastonite composites // *Soc. Plast. Eng. Eng.* 2014. P. 2–4. DOI: 10.2417/spepro.005309.
23. Panin S.V., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Anh N.D., Qitao H. Solid-lubricant, polymer-polymeric and functionalized fiber-and powder reinforced composites of ultra-high molecular weight polyethylene // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2018. Vol. 115. No. 1. P. 012010. DOI: 10.1088/1755-1315/115/1/012010.
24. Hadal R., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite-and talc-containing polypropylene micrometric composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 380, No. 1-2. P. 326–339. DOI: 10.1016/j.msea.2004.03.058.
25. Švab I., Musil V., Pustak A., Šmit I. Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion // *Polymer composites*. 2009. Vol. 30, No. 8. P. 1091–1097. DOI: 10.1002/pc.20660.
26. Тялина Л.Н., Минаев А.М., Пручкин В.А. Новые композиционные материалы: учебное пособие. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. 80 с.
27. Алексенко В.О. Износостойкие композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с армирующими волокнами для полимер-металлических трибосопряжений в машиностроении: Автореф. дис. канд. тех. наук.: 05.16.09 Томск, 2019. 18 с.

Поступила в редакцию 05.06.2020

Принята к публикации 28.07.2020

Об авторах

ДАНИЛОВА Сахаяна Николаевна, аспирант, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387> dsn.sakhayana@mail.ru;

ЯРУСОВА Софья Борисовна, кандидат химических наук, с.н.с., Институт химии ДВО РАН; зав. кафедрой, Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159Д, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319> yarusova_10@mail.ru;

ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, Якутск, ул. Белинского 58, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066> okhlopkova@yandex.ru;

ГОРДИЕНКО Павел Сергеевич, доктор технических наук, профессор, Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159Д, Россия, pavel.gordienko@mail.ru;

СЛЕПЦОВА Сардана Афанасьевна, кандидат технических наук, доцент, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, Якутск., ул. Кулаковского 46, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-2396-3267>, ssard@yandex.ru;

БУРАВЛЕВ Игорь Юрьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник, Инженерно-технологический центр Института химии ДВО РАН; доцент, Инженерная школа ДВФУ, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-3944-3629>, buravlev.i@gmail.com;

ВАНГ Лянсай, PhD, профессор, Пекинский исследовательский центр радиационной модификации материалов, 100015, Пекин, КНР, No.10, Jiuxianqiao North Road, Chaoyang District, Beijing, China, 13910127876@139.com;

ЦЯО Янг, PhD, научный сотрудник, Пекинский исследовательский центр радиационной модификации материалов, 100015, г. Пекин, КНР, No.10, Jiuxianqiao North Road, Chaoyang District, Beijing, China, jiaoyang7171@sina.com.

Информация для цитирования

Данилова С.Н., Ярусова С.Б., Охлопкова А.А., Гордиенко П.С., Слепцова С.А., Буравлев И.Ю., Ванг Лянсай, Цяо Ян. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2020, Т. 25, № 3. С. 130–142. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-3-13>

DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-3-13

The development of wear-resistant polymer-polymer composite materials based on UHMWPE

S.N. Danilova^{1*}, S.B. Yarusova^{2,3**}, A.A. Okhlopko¹, P.S. Gordienko², S.A. Sleptsova¹, I.Yu. Buravlev^{2,4}, Wang Liansai⁵, Jiao Yang⁵

¹M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

²Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

³Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, Russia

⁴Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

⁵Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing China

*dsn.sakhayana@mail.ru, **yarusova_10@mail.ru

Abstract. The paper presents studies of properties and structure of polymer-polymer composites (PPC) based on ultra-high-molecular polyethylene (n-UHMWPE) filled with radiation-modified ultra-high-molecular polyethylene (x-UHMWPE). To ensure radiation cross-linking of polyethylene macromolecules, γ -radiation (^{60}Co source) was used. Mixtures were obtained using standard technology of UHMWPE processing. Mechanical and tribological characteristics of the obtained PPC were studied. It was found that the wear rate decreases of by 12 times in relation to the unfilled n-UHMWPE. Therefore, adding 20 wt % x-UHMWPE does not change elongation at break and tensile strength of the PPC and remain at the level of the original polymer matrix significantly. The supramolecular structures of PPC were investigated using

scanning electron microscopy (SEM). It was shown that x-UHMWPE powder is not homogeneously distributed in the polymer matrix. The filler particles are in the volume of the polymer matrix as unbound separate particles because the x-UHMWPE powders do not melt at the processing temperature of the initial UHMWPE. This leads to "structural fragmentation" of the composite material. The method of IR spectroscopy revealed occurring oxidative processes take place in x-UHMWPE during processing, with the formation of oxygen containing groups (C-O and C=O). The reinforcing fibrous filler (wollastonite) are used to enhance the mechanical properties of PPC and to impart entirely new effects. Using wollastonite improved tensile strength by 15 % and elastic modulus by 50 %.

Key words: polymer-polymer composite, ultra-high-molecular-weight polyethylene, radiation-modified ultra-high-molecular-weight polyethylene, polymer composite material, wollastonite.

Acknowledgements. The work was carried out with support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Scientific Research Work № FSRG-2020-0017 and the RFBR in the framework of the research project No. 19-33-50017 (synthesis and research of the influence of wollastonite on mechanical and tribotechnical properties of PCM).

References

1. Buznik V.M., Kablov E.N. *Arkticheskoe materialovedenie*. Tomsk: Tomskij gos. un-t Publ., 2018. Vyp. 3. 44 p.
2. Danilova S.N., Okhlopkova A.A., Gavrilieva A.A., Okhlopkova T.A., Borisova R.V., Dyakonov A.A. Iznosostojkie polimernye kompozicionnye materialy s uluchshennym mezh-fazovym vzaimodejstviem v sisteme "Polimer-volokno" // *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. M.K. Ammosova*. 2016. Vol. 55, No. 5, P. 80–92.
3. Baena J.C., Wu J., Peng Z. Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty applications: a review // *Lubricants*. 2015. Vol. 3, No. 2. P. 413–436. DOI:10.3390/lubricants3020413.
4. Sevast'yanov D.V., Doriomedov M.S., Daskovskij M.I., Skripachev S.Yu. Samoarmirovannye polimernye kompozity – klassifikaciya, poluchenie, mekhanicheskie svoystva i primeneniye (obzor) // *Trudy VIAM*. 2017. Vol. 4 (52). P. 104–118.
5. Hussain M., Naqvi R.A., Abbas N., Khan S.M., Nawaz S., Hussain A., Zahra N., Khalid M.W. Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: A concise review // *Polymers*. 2020. Vol. 12, No. 2. P. 323. DOI: 10.3390/polym12020323.
6. Wang H., Xu L., Zhang M., Li R., Xing Z., Hu J., Wang M., Wu G. More wear-resistant and ductile UHMWPE composite prepared by the addition of radiation crosslinked UHMWPE powder // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol. 134, No. 13. P. 44643–44643. DOI:10.1002/app.44643.
7. Bellare A., D'angelo F., Ngo H.D., Thornhill T.S. Oxidation resistance and abrasive wear resistance of vitamin E stabilized radiation crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133, No. 43. P. 44125. DOI: 10.1002/app.44125.
8. Lewis G. Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene // *Biomaterials*. 2001. Vol. 22. No. 4. P. 371–401. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00195-2.
9. 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, No. 1–6. P. 734–741. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00221-7.
10. Vasilev A.P., Struchkova T.S., Nikiforov L.A., Okhlopkova A.A., Grakovich P.N., Shim E.L., Cho J.H. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 2. P. 224. DOI: 10.3390/molecules24020224.
11. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Ohlopkova A.A., Danilova S.N., Silant'ev V.E., Buravlev I.Yu., Zhevtun I.G., Dostovalov D.V., Pashnina E.V. Vliyanie uslovij sinteza na osobennosti formirovaniya silikatov kal'ciya v razlichnykh mnogokomponentnykh sistemah // *Himicheskaya tekhnologiya*. 2019. Vol. 20. No. 14. P. 661–666.
12. Ohlopkova A.A., Gordienko P.S., Yarusova S.B., Danilova S.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Yu., Ignat'eva E.G., Silant'ev V.E. Vliyanie sinteticheskogo wollastonita na funktsional'nye svoystva polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove sverhvisokomolekulyarnogo polietilena // *Sbornik materialov VI Mezhdunarodnoj konferencii po himii i himicheskoy tekhnologii, Respublika Armeniya, Erevan, 23–27 sent. 2019*. Erevan: IONH NAN RA, 2019. P. 25–27.
13. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii*. Moscow: Izd-vo MGU, 2012. 54 p.
14. Kazicyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii*. M.: Vysshaya shkola, 1971. 264 p.
15. Doshi B., Ward J.S., Oral E., Muratoglu O.K. Fatigue toughness of irradiated vitamin E/UHMWPE blends // *Journal of Orthopaedic Research*. 2016. Vol. 34, No. 9. P. 1514–1520. DOI: 10.1002/jor.23168.
16. Affatato S., Ruggiero A., Jaber S.A., Merola M., Bracco P. Wear behaviours and oxidation effects on different UHMWPE acetabular cups using a hip joint simu-

lator // *Materials*. 2018. Vol. 11, No. 3. P. 433. DOI: 10.3390/ma11030433.

17. Rocha M., Mansur A., Mansur H. Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide // *Materials*. 2009. Vol. 2, No. 2. P. 562–576. DOI: 10.3390/ma2020562.

18. Lipatov YU.S. Fizicheskaya himiya napolnennykh polimerov. Moscow: Himiya, 1977. 304 p.

19. Lipatov YU.S. Fiziko-himicheskie osnovy napolneniya polimerov. Moscow: Himiya, 1991. 260 p.

20. Pronikov A.S. Machinery Reliability. M.: Mechanical Engineering Publ., 1978. 592 p.

21. 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. P. 395–429. DOI: 10.1002/pc.25403.

22. Salas-Papayanopolos H., Morales A.B., Lozano T., Barbosa A., Diaz N., Lafleur P.G., Laria J., Sanchez S., Rodriquez F., Martinez G., Cerino F. Improved toughness of polypropylene/wollastonite composites // *Soc. Plast. Eng. Eng.* 2014. P. 2–4. DOI: 10.2417/spepro.005309.

23. Panin S.V., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Anh N.D., Qitao H. Solid-lubricant, polymer-polymeric and func-

tionalized fiber-and powder reinforced composites of ultra-high molecular weight polyethylene // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2018. Vol. 115. No. 1. P. 012010. DOI: 10.1088/1755-1315/115/1/012010.

24. Hadal R., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite-and talc-containing polypropylene micrometric composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 380, No. 1-2. P. 326–339. DOI: 10.1016/j.msea.2004.03.058.

25. Švab I., Musil V., Pustak A., Šmit I. Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion // *Polymer composites*. 2009. Vol. 30, No. 8. P. 1091–1097. DOI: 10.1002/pc.20660.

26. Tyalina L.N., Minayev A.M., Pruchkin V.A. Novyye kompozitsionnyye materialy: uchebnoye posobiye. Tambov: TGTU, 2011. 80 p.

27. Aleksenko V.O. Iznosostojkie kompozity na osnove sverhvyssokomolekulyarnogo polietilena s armiruyushchimi voloknami dlya polimer-metallicheskih tribosopryazhenij v mashinostroenii: Extended Abstract of cand. tech. sci. diss. Tomsk, 2019. 18 p.

About the authors

DANILOVA Sakhayana Nikolaevna, graduate student, Chemical Department, Institute of Natural Science, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, 58 Belinskogo str., Yakutsk 677000, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>, dsn.sakhayana@mail.ru;

YARUSOVA Sofya Borisovna, candidate of chemical sciences, Institute of Chemistry FEB RAS; head of the department, Vladivostok State University of Economics and Service, 159D Prospect 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>, yarusova_10@mail.ru

GORDIENKO Pavel Sergeevich, doctor of technical sciences, professor, Institute of Chemistry FEB RAS, 159D Prospect 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia, pavel.gordienko@mail.ru;

OKHLOPKOVA Aitalina Alexeevna, doctor of technical sciences, professor, chief researcher, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, 58 Belinskogo str., Yakutsk 677000, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>, okhlopkova@yandex.ru

SLEPTSOVA Sardana Afanasyevna, candidate of technical sciences, associate Professor, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, 46 Kulakovskogo str., Yakutsk 677000, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-2396-3267>, ssard@yandex.ru;

BURAVLEV Igor Yurievich, candidate of chemical sciences, researcher, of the Engineering and Technological Center of the Institute of Chemistry FEB RAS, associate professor, School of Engineering Far Eastern Federal University, 159D Prospect 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-3944-3629>, buravlev.i@gmail.com,

Wang Liansai, PhD, professor, Head of the Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, 100015, No.10, Jiuxianqiao North Road, Chaoyang District, Beijing, China, 13910127876@139.com;

Jiao Yang, PhD, Researcher of the Beijing Key Laboratory of Radiation Advanced Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, 100015, No.10, Jiuxianqiao North Road, Chaoyang District, Beijing, China,
jiaoyang7171@sina.com.

Citation

Danilova S.N., Yarusova S.B., Okhlopkova A.A., Gordienko P.S., Sleptsova S.A., Buravlev I.Yu., Wang Liansai, Jiao Yang. The development of wear-resistant polymer-polymer composite materials based on UHMWPE // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2020, Vol. 25, No. 3. P. 130–142. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-3-13>