

Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: структура и свойства

С. Н. Данилова✉, А. В. Оконешникова, А. А. Охлопкова

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Российская Федерация

✉dsn.sakhayana@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты исследования свойств и структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в зависимости от марок и молекулярной массы. Проведено сравнение марок СВМПЭ 510 и 517, синтезированных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, и GUR марок 4022, 4130 и 4150 фирмы «Celanese» (Германия и Китай). Порошки перерабатывались по технологии горячего прессования в вулканизационном прессе в соответствии с ГОСТ 16337-77 с получением образцов для исследований. Изучение структуры полимеров проведено методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследования морфологии порошков свидетельствуют, что порошки СВМПЭ состоят из кластеров более мелких субчастиц, связанных между собой фибриллами полимера. В то же время надмолекулярная структура СВМПЭ характеризуется формированием сферолитов, размеры которых уменьшаются с увеличением молекулярной массы. Рентгенограммы СВМПЭ показывают, что с увеличением молекулярной массы формируется более дефектная структура. Данное явление подтверждается методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Выявлено уменьшение значений энтальпии плавления и степени кристалличности с увеличением молекулярной массы. Установлено, что значения степени кристалличности и плотности у СВМПЭ марки 517 российского производства сопоставимы с иностранными марками. При этом по физико-механическим и трибологическим параметрам данная марка не уступает иностранным аналогам: зарегистрированы повышение прочности при растяжении, которое достигает 45 МПа, и низкое значение скорости массового изнашивания, равное 0,07 мг/ч.

Ключевые слова: полимерный материал, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, износостойкость, прочность
Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, НИР № FSRG–2020–0017. В исследовании использовано оборудование ЦКП Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

Для цитирования: Данилова С.Н., Оконешникова А.В., Охлопкова А.А. Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: структура и свойства. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2022;27(4):631–642. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-4-631-642>

Polymer materials based on ultra-high molecular weight polyethylene: structure and properties

S. N. Danilova✉, A. V. Okoneshnikova, A. A. Okhlopko

Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation

✉dsn.sakhayana@mail.ru

Abstract

This paper presents the results of a study of the properties and structure of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) depending on grades and molecular weight. We compared the grades of UHMWPE 510 and 517 synthesized in the Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, and GUR grades 4022, 4130 and 4150 from Celanese (Germany and China). Powders were processed according to the technology of hot pressing in a vulcanizing press in accordance with GOST 16337-77 to obtain samples for research. The structure of the polymers was studied by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The study of powder morphology indicates that UHMWPE powders consist of clusters of smaller subparticles interconnected by polymer fibrils. At the same time, the

supramolecular structure of UHMWPE is characterized by the formation of spherulites, the size of which decreases with increasing molecular weight. X-ray patterns of UHMWPE show that with increasing molecular weight, a more defective structure is formed. This phenomenon is confirmed by the method of differential scanning calorimetry, a decrease in the values of the enthalpy of melting and the degree of crystallinity with increasing molecular weight was revealed. We established that the value of the degree of crystallinity and density of Russian-made brand 517 is comparable to foreign brands. In terms of physical, mechanical and tribological parameters, this brand is not inferior to foreign analogues, since it has a high tensile strength, which reaches up to 45 MPa, and a low mass wear rate of 0.07 mg/h.

Keywords: polymer material, ultra-high molecular weight polyethylene, wear resistance, strength

Funding. This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant number [FSRG-2020-0017]). We used the equipment of the Shared core facilities of the Ammosov North-Eastern Federal University.

For citation: Danilova S.N., Okonishnikova A.V., Okhlopko A.A. Polymer materials based on ultra-high molecular weight polyethylene: structure and properties. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2022;27(4):631–642. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-4-631-642>

Введение

Вопросы создания, изучения и использования полимерных материалов (ПМ) относятся к перспективной и интенсивно развивающейся области современного материаловедения. ПМ широко используются в качестве конструкционных материалов, в том числе антифрикционного назначения, для изготовления деталей наиболее ответственных узлов трения техники, эксплуатируемой в условиях ограниченной смазки, и деталей уплотнительных систем [1, 2]. Кроме того, из-за уникальных климатических условий Арктических регионов, Сибири, Дальнего Востока, в особенности Республики Саха (Якутия), существует необходимость разработки морозо- и износостойких материалов для эффективной работы техники и технологического оборудования, способных выдерживать экстремально низкие температуры. Экстремальные природно-климатические условия этих регионов затрудняют эксплуатацию технических систем, что сказывается на экономическом потенциале освоения больших запасов минерально-сырьевых ресурсов [3]. Как известно [4–6], сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает рядом уникальных характеристик, таких как высокая прочность, стойкость к истиранию, низкий коэффициент трения, высокая химическая инертность и стойкость. Известно [7], что изделия и детали из СВМПЭ могут эксплуатироваться при низких температурах, так как сохраняют высокую ударостойкость даже при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ударную вязкость до $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Однако из-за сложившейся политической ситуации возникли проблемы с импортом СВМПЭ из других стран, в связи с чем стоит вопрос о переходе на российские аналоги. Ранее порош-

ки СВМПЭ на территории России получали на опытных установках предприятий ООО «Томск-нефтехим» (ОАО «Сибур Холдинг») и ОАО «Казаньоргсинтез» (ООО «Полинит») с производительной мощностью 1000 т/год [8]. В настоящее время внутренний рынок занимается переработкой импортного СВМПЭ и промышленное производство не налажено, а потребность с каждым годом растет. Исходя из этого, в данной работе проведен сравнительный анализ свойств и структуры СВМПЭ марки GUR фирмы Celanese с российскими аналогами, синтезированными в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ООО «Тинол»).

Материалы и объекты исследования

Исследованы марки (СВМПЭ) производства:

– *Celanese Corporation*: GUR-4022 (Китай) с молекулярной массой $5,0 \cdot 10^6$ г/моль; GUR-4130 (Германия) с молекулярной массой $6,7 \cdot 10^6$ г/моль; GUR-4150 (Германия) с молекулярной массой $8,7 \cdot 10^6$ г/моль.

– ООО «Тинол» (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) (Россия): п.И510Н с молекулярной массой $4,8 \cdot 10^6$ г/моль; п.517 с молекулярной массой $5,0 \cdot 10^6$ г/моль.

Порошки СВМПЭ сушили в печи «ПЭ-0041» («Экоприбор», Россия) при температуре $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 ч для удаления адсорбированной воды. Образцы для исследований получали по технологии горячего прессования при температуре $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 10 МПа, время выдержки 20 мин с последующим охлаждением под прессом до температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы для исследований изготовлены из порошков СВМПЭ без добавления наполнителей и без дополнительной модификации.

Физико-механические параметры определяли на универсальной разрывной машине «Autograph AGS-J» («Shimadzu», Япония) согласно ГОСТ 11262. Скорость движения подвижных захватов составляла 50 мм/мин, а количество образцов на каждую серию – 6. Модуль упругости определяли согласно ГОСТ 9550.

Трибологические параметры образцов исследовали на универсальной машине UMT-3 (CETR, США) при удельной нагрузке 1,9 МПа и скорости скольжения 0,5 м/с по схеме трения «палец – диск» в течение 3 ч. Образцы имели диаметр $9,80 \pm 0,05$ мм и высоту $20,0 \pm 1,0$ мм. В качестве контртела использовали стальной диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRC. Коэффициент трения определяли согласно ГОСТ 11629. Число параллельных испытаний на каждую серию – 3. В работе рассчитывали скорость изнашивания композитов ($\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) по изменению объема образца при постоянной нагрузке и пути трения. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139-69.

Статистическую обработку результатов исследований проводили по стандартной методике математической статистики в программе MS Excel. В работе использовался критерий Стьюдента при уровне надежности 0,95, при этом рассчитывали среднеквадратичное отклонение результатов измерений и доверительный интервал в каждой серии измерений.

Микрофотографии порошков и надмолекулярной структуры образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7800F (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0–1,5 кВ.

Рентгенограммы СВМПЭ снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре марки ARL X'Tra (фирма Thermo Fisher Scientific, Zug, Швейцария). В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ($\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 0,154$ нм). Углы сканирования от 3 до 60° с шагом сканирования $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 3 с в режиме отражения.

ИК-спектры образцов получали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Термодинамические параметры исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), погрешность измерения не более $\pm 0,1 \%$, скорость нагревания – $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, навеска образца – 18 ± 1 мг. Измерения проводили в среде гелия в температурном интервале $40\text{--}180^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Кристаллическая структура. Определение параметров кристаллической структуры образцов СВМПЭ после горячего прессования проводили с помощью метода РСА (рис. 1). Известно [9],

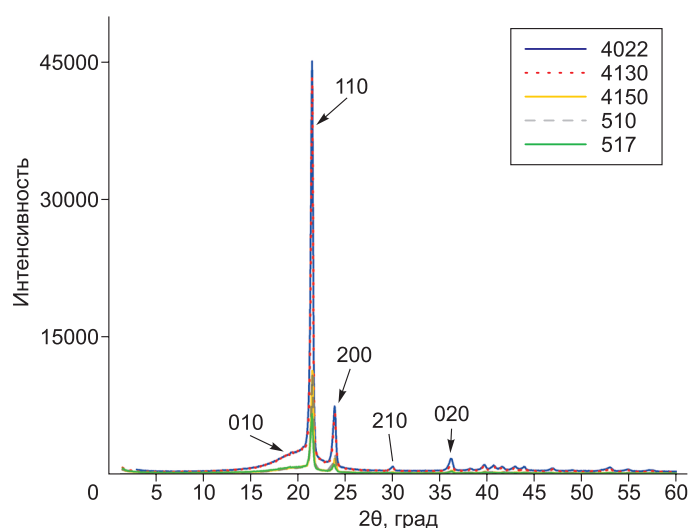


Рис. 1. Рентгенограммы СВМПЭ.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of UHMWPE.

Таблица 1
Степень кристалличности образцов СВМПЭTable 1
Degree of crystallinity of the UHMWPE samples

Показатель	Марки СВМПЭ				
	4022	4130	4150	510	517
Степень кристалличности	58	54	52	42	53
Плотность	0,93	0,93	0,93	0,91	0,93
Средняя молекулярная масса · 10 ⁶ , г/моль	5	6,7	8,7	4,8	5

что СВМПЭ кристаллизуется с образованием орторомбической, моноклинной и гексагональной форм решетки. При этом макромолекулы СВМПЭ в основном образуют орторомбическую элементарную ячейку с параметрами кристаллической решетки: $a = 7,42 \text{ \AA}$; $b = 4,95 \text{ \AA}$; $c = 2,44 \text{ \AA}$, углы ячеек составляют 90° [10].

Из рентгенограмм видно, что СВМПЭ характеризуется двумя интенсивными пиками при углах $2\theta - 21,52^\circ$ и $23,96^\circ$, которые относятся к двум плоскостям (200) и (110) кристаллической фазы орторомбической ячейки СВМПЭ. При этом малоинтенсивные рефлексы при больших углах 2θ представляют собой перекрытие плоскости (200) в кристаллической ячейке. Аморфное гало в области $2\theta \sim 19,12^\circ$ является отражением рефлекса (010) моноклинной формы СВМПЭ [11–13]. Гало аморфной фазы характерно для СВМПЭ, закристаллизовавшегося под нагрузкой во время горячего прессования [14].

Анализ рентгенограмм СВМПЭ показал, что марки 4022 и 4130 отличаются более интенсивными рефлексами кристаллических и аморфных составляющих по сравнению с марками 510 и 517. Положение и изменение интенсивности пиков зависит от условий полимеризации полимера, условий его переработки и т. д. В работе [15] показано, что при отверждении расплавленного порошка во время прессования наблюдается кристаллизация полимера с образованием преимущественно орторомбической ячейки. Различие интенсивностей рефлексов разных марок СВМПЭ связано с тем, что во время кристаллизации из-за высокой молекулярной массы затрудняется процесс релаксации проходных цепей в аморфных областях и вызывается дополнительное напряжение на образующихся кристаллитах [16].

В табл. 1 приведены результаты исследования степени кристалличности и плотности образцов СВМПЭ в зависимости от его средней молекулярной массы. Из таблицы видно, что с увеличением средней молекулярной массы СВМПЭ марки GUR наблюдается снижение степени кристалличности. Известно [17], что с увеличением молекулярной массы СВМПЭ увеличивается плотность запутывания макромолекул с образованием физически-сцепленных поперечных связей. Это объясняет снижение степени кристалличности по сравнению с низкомолекулярными аналогами полиэтилена, например, полиэтилен низкого давления имеет степень кристалличности, равную 75–90 % [18]. В случае СВМПЭ российского производства такой тенденции не наблюдается, что, возможно, обусловлено широким разбросом молекулярно-массового распределения и условием синтеза. Однако видно, что степень кристалличности у марки 517 «Тинол» аналогична значениям иностранных аналогов.

Таким образом, установлена зависимость кристаллической структуры образцов СВМПЭ от молекулярной массы и условий синтеза, которая выражается уменьшением степени кристалличности с увеличением молекулярной массы.

Морфология порошков и надмолекулярная структура СВМПЭ. Известно [19, 20], что выпускаемые промышленностью марки СВМПЭ различаются надмолекулярной структурой, размерами частиц и молекулярно-массовым распределением в зависимости от длины полимерных цепей и способа их самосборки. Размеры частиц играют немаловажную роль при формировании конечных свойств материала, особенно в случае наполненных полимерных композитов. Из рис. 2 и 3 видно, что порошки СВМПЭ состоят из агломерированных более мелких субчастиц, формирующихся из глобул в единое сетчатое образование. Длинные макромолекулы СВМПЭ свертываются, принимая энергетически выгодную форму в виде «сферы», что согласуется с работами других авторов [6, 21–24]. При этом видно, что эти субчастицы связаны между собой фибриллами, так называемыми узелками [24].

В случае СВМПЭ марки GUR (см. рис. 2) видно, что с увеличением молекулярной массы наблюдается уменьшение размеров порошка и изменение характера связывания субчастиц. Так, частицы СВМПЭ марки GUR 4022 и 4130 имеют практически одинаковый размер, в то время как

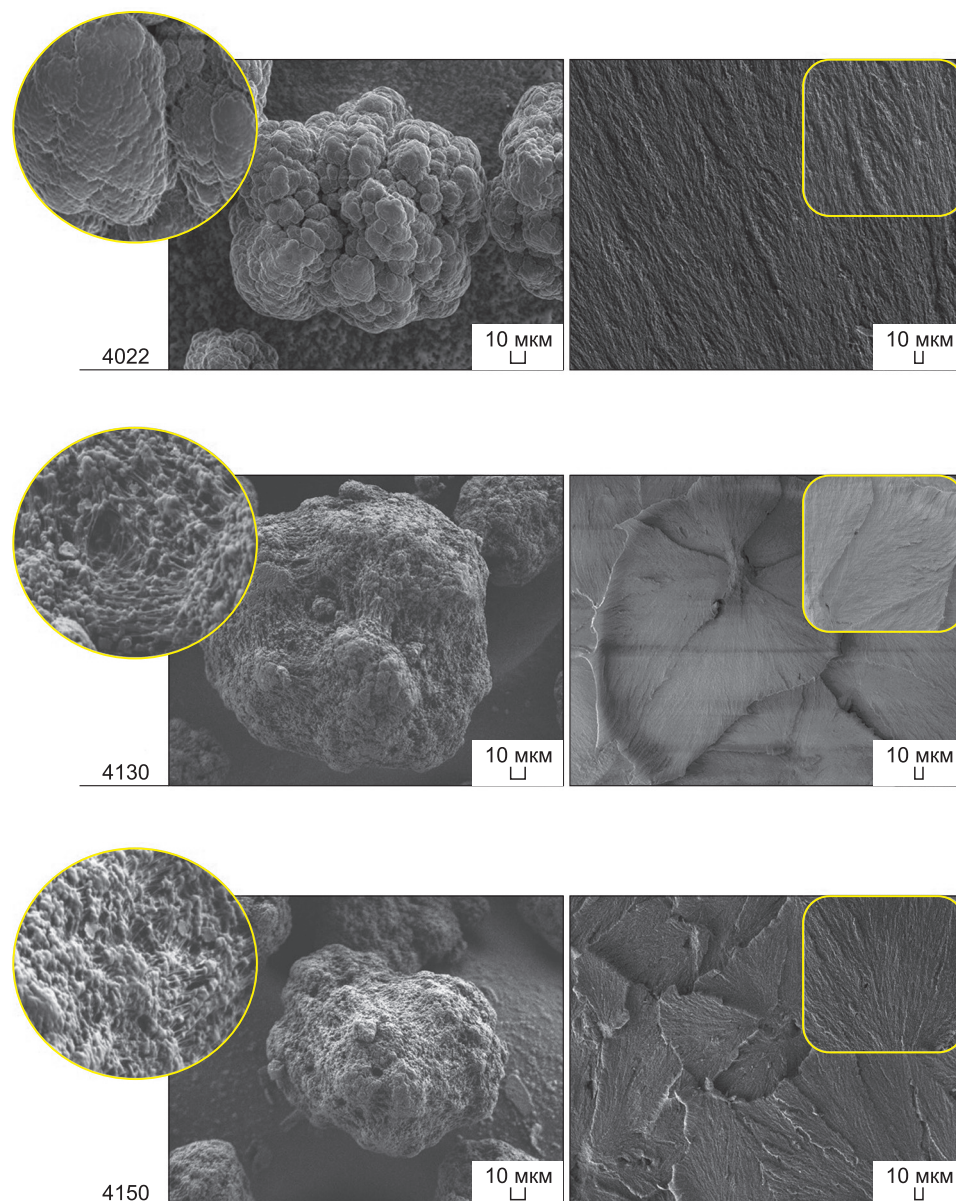


Рис. 2. Надмолекулярная структура образцов и морфология порошков СВМПЭ марок GUR.

Fig. 2. Supramolecular structure of samples and morphology of UHMWPE grades GUR powders.

частицы марки 4150 характеризуются меньшими размерами. В надмолекулярной структуре GUR 4022 видны выраженные большие элементы (субчастицы) с плотной упаковкой, которые связаны между собой короткими фибриллярными тяжами. Зафиксировано, что у порошков GUR 4130 и 4150 степень спутывания больше и в связывающих фибриллах наблюдается наличие островков ламелей в форме сфер и чешуек, а также наблюдается уменьшение размеров субчастиц. Из рисунка надмолекулярной структуры видно, что с увеличением молекулярной массы

наблюдается уменьшение структурных элементов «сферолитов». Радиальные сферолиты у GUR 4130 имеют вытянутые границы из-за выпрямления ламелей [25], тогда как у 4150 формируются мелкие сферолитные образования с формой «веера», которые перекрываются друг с другом.

Порошок СВМПЭ, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (см. рис. 3), отличается плотной упаковкой субчастиц, а фибриллярная сетка между глобулами слабо выражена по сравнению с порошками СВМПЭ марки GUR. При этом частицы имеют форму

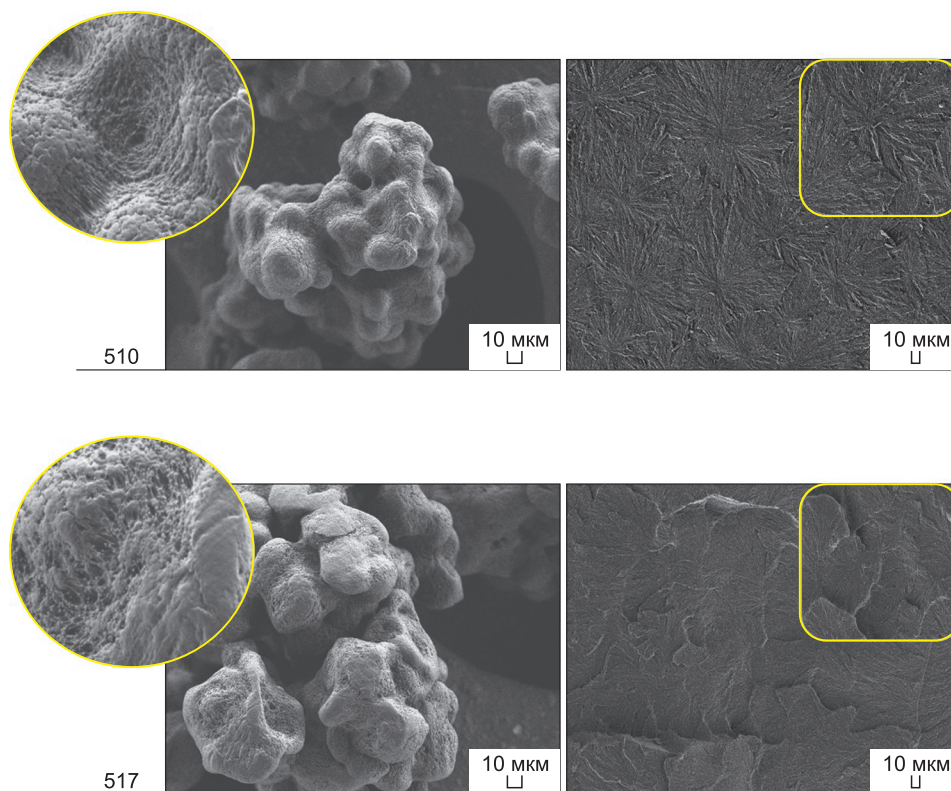


Рис. 3. Надмолекулярная структура образцов и морфология порошков СВМПЭ производства «Тинол».

Fig. 3. Supramolecular structure of samples and morphology of UHMWPE powders produced by «Tinol».

вытянутого сфероида. Показано, что с увеличением молекулярной массы СВМПЭ марок 4130, 4150 к 510, 517 наблюдается увеличение размеров субчастиц. Исследование надмолекулярной структуры свидетельствует о том, что в структуре СВМПЭ марки 510 видны большие радиальные ламели, образующие сферолиты. У СВМПЭ марки 517 наблюдается формирование более мелких сферолитоподобных структур с неправильной формой.

В целом морфология порошков СВМПЭ определяется условиями синтеза: размерами катализаторов, их активностью, температурой полимеризации и т. д. В [26] показано, что появление фибриллярных элементов вызвано растягивающим напряжением на поверхности катализаторов в процессе полимеризации полиэтилена. Увеличение активности и размеров частиц катализатора приводит к повышению склонности полимера к образованию фибрилл и увеличению выхода продукта синтеза. В таких условиях происходит рост дефектности ламеллярных кристаллов и увеличение запутывания полимерных цепей, что согласуется со значениями степени кристалличности в табл. 1.

В свою очередь, надмолекулярная структура зависит от молекулярной массы СВМПЭ. В [27, 28] показано, что полимеры с высокой молекулярной массой начинают раньше кристаллизоваться, что обусловлено увеличением количества и плотности связующих молекул, тем самым повышается степень неупорядоченности. Полимеры с меньшей молекулярной массой начинают кристаллизоваться медленно, что приводит к формированию сферолитов больших размеров и правильной формы. Это согласуется с исследованиями надмолекулярной структуры как показано на рис. 1 и 2: с увеличением молекулярной массы у GUR и «Тинол» наблюдаются дефектные сферолиты.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. С целью определения термодинамических параметров СВМПЭ в зависимости от молекулярной массы были проведены исследования методом ДСК. Результаты исследований образцов СВМПЭ после горячего прессования приведены на табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением молекулярной массы у СВМПЭ марки GUR отмечается снижение температуры плавления, энтальпии

плавления и степени кристалличности, а СВМПЭ российского производства отличается повышением этих характеристик, что согласуется с результатами РСА (см. табл. 1). Снижение этих параметров можно объяснить повышением вязкости расплава с увеличением молекулярной массы СВМПЭ.

Были проведены исследования степени кристалличности порошков СВМПЭ, результаты которых представлены на рис. 4.

Примечательно, что с увеличением молекулярной массы наблюдается повышение степени кристалличности, при этом СВМПЭ марок 4022 и 517 с молекулярной массой 5 млн г/моль имеют одинаковые значения степени кристалличности. Повышение степени кристалличности порошков СВМПЭ с увеличением его молекулярной массы может быть объяснено увеличением доли фибриллярной структуры в порошках, наблюдаемой на СЭМ-изображениях (см. рис. 1 и 2). Так, в работе [29] предполагается, что в фибриллах присутствуют кристаллы с вытянутой цепью, что приводит к более высоким значениям степени кристалличности.

Отклонение значений степени кристалличности у готового образца и порошка связано с изменением кристаллической структуры полимера после горячего прессования, а именно, происходит деформирование аморфных участков за счет гош- и трансконформационных переходов и изменение размеров кристаллитов [30]. В [29] показано, что подвижность аморфной фазы в порошке ограничена, также имеется меньше связей в гошконформации по сравнению с готовым

Таблица 2

Температура плавления, энтальпия плавления и степень кристалличности образцов СВМПЭ

Table 2

Melting point, melting enthalpy, and degree of crystallinity of UHMWPE samples

Марка СВМПЭ	$T_{\text{нач.пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$\alpha, \%$
4022	127,7	142,6	171,1	58,8
4130	125,8	139,5	153,3	52,3
4150	124,4	138,7	140,9	48,1
510	114,6	130,9	116,7	39,8
517	126,3	141,1	158,6	54,1

Примечание. $T_{\text{нач.пл}}, ^\circ\text{C}$ – температура начала плавления; $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ – температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$ – энтальпия плавления; $\alpha, \%$ – степень кристалличности.

Note. $T_{\text{нач.пл}}, ^\circ\text{C}$ – temperature of the beginning of melting; $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ – melting point; $\Delta H_{\text{пл}}, \text{J/g}$ – melting enthalpy; $\alpha, \%$ – degree of crystallinity.

образцом. В такой структуре, называемой напряженной морфологией [29], моноклинная форма находится под нагрузкой между кристаллитами и может быть удалена в процессе обработки, что приводит к снижению степени кристалличности после переработки порошка.

Результаты исследований РСА и ДСК образцов СВМПЭ согласуются между собой, при этом установлено, что российский аналог СВМПЭ 517 имеет схожие с зарубежными значениями структурных и термодинамических параметров.

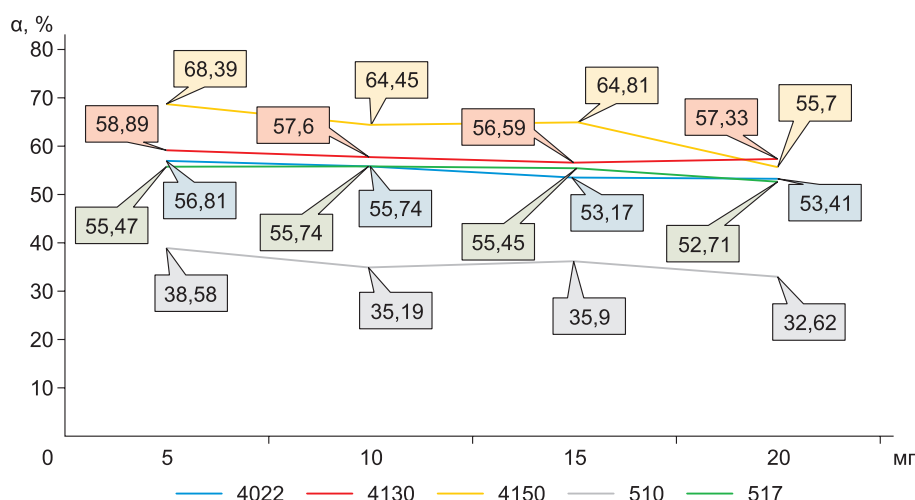


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности порошков СВМПЭ от его молекулярной массы методом ДСК.

Fig. 4. Dependence of the degree of crystallinity of UHMWPE powders on its molecular weight by DSC.

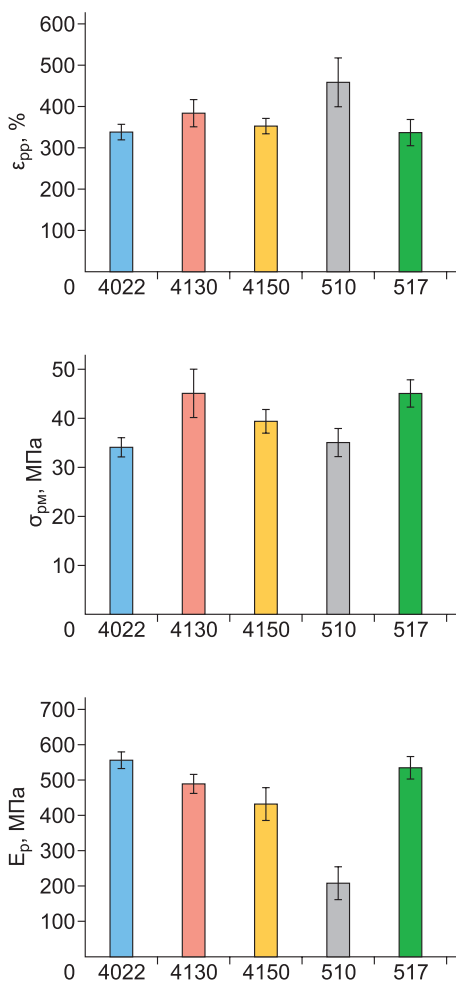


Рис. 5. Зависимость физико-механических свойств СВМПЭ от марки полимера.

Fig. 5. Dependence of the mechanical properties of UHMWPE on the grade of polymer.

Исследование физико-механических свойств. Результаты исследований относительного удлинения при разрыве, прочности при растяжении и модуля упругости приведены на рис. 5.

На основании результатов физико-механических исследований установлено, что с увеличением молекулярной массы СВМПЭ марки GUR наблюдается снижение модуля упругости. Наиболее высокими показателями модуля упругости обладает СВМПЭ с молекулярной массой 5,0 млн г/моль – это марки 4022 и 517, у которых значение модуля упругости достигает до 550 МПа. Самым высоким значением относительного удлинения при разрыве обладает СВМПЭ марки 510 – 459 %. Однако, этот полимер имеет самые низкие показатели модуля упругости по сравнению с остальными марками СВМПЭ.

Таблица 3

**Напряжение при сжатии
при установленной относительной деформации**

Table 3

Compressive stress at a specified relative strain

Марка СВМПЭ	$\sigma_{сд\ 5\%}, \text{МПа}$	$\sigma_{сд\ 10\%}, \text{МПа}$	$\sigma_{сд\ 25\%}, \text{МПа}$
4022	12±2	21±1	26±2
4130	16±3	23±3	35±5
4150	12±2	20±1	33±1
510	7±2	13±1	21±2
517	14±2	23±1	33±2

Примечание. $\sigma_{сд}$ – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (2,5, 10 и 25 %).

Note. $\sigma_{сд}$ – the compressive stress at the set relative strain (2.5, 10 and 25 %).

Установлено, что высокими прочностными параметрами характеризуется СВМПЭ марок 4130, 4150 и 517, при этом предел прочности при растяжении имеет значения 40–45 МПа.

В таблице 3 приведены результаты исследования прочности при сжатии образцов СВМПЭ. Из таблицы видно, что наиболее высокими показателями прочности при сжатии обладают образцы марок СВМПЭ 4130, 4150 и 517, причем эти образцы имеют наиболее высокие значения прочности при растяжении по сравнению с другими марками. Установлено, что наименьшим напряжением при сжатии обладает марка СВМПЭ 510, которая характеризуется высокой пластичностью (относительное удлинение при разрыве достигает 459 %).

Анализ кривых напряжения-деформации образцов (рис. 6), соответствующих средним значениям результатов физико-механических параметров, свидетельствует, что все кривые имеют одинаковую форму.

Известно, что деформационное сопротивление аморфной фазы СВМПЭ намного ниже, чем у кристаллической фазы [31]. Исходя из этого, начальная деформация будет локализована в аморфной части полимера. При постепенном увеличении деформации беспорядочно ориентированные ламели начинают перестраиваться в более ориентированную структуру с чередованием аморфных и кристаллических фаз. При этом изменение микроструктуры полимера при деформации сложно оценить количественно. Од-

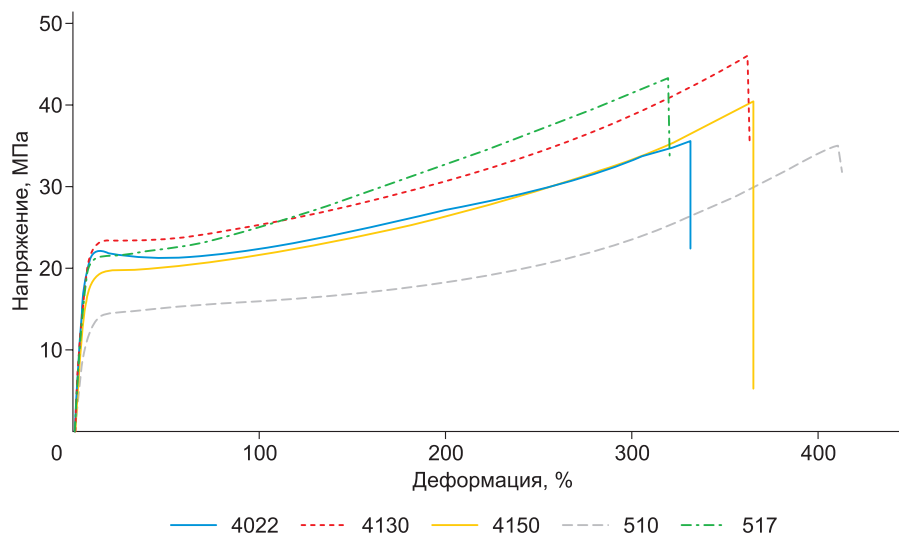


Рис. 6. Кривая напряжения-деформации образцов СВМПЭ.

Fig. 6. Stress-strain curve of UHMWPE specimens.

нако, предел текучести характеризует начало деформации и фрагментацию кристаллических областей полимера, а также выстраивание цепей в аморфных и кристаллических областях [32]. Согласно [33], предел текучести представляет собой активацию механизма кристаллографического скольжения, который зависит от толщины ламелей. В этой работе указано, что более толстые кристаллы требуют более высокого напряжения для активации скольжения. Однако, зависимость предела текучести от толщины ламелей требует дальнейшего изучения [32]. Поэтому в настоящей работе для объяснения механического поведения СВМПЭ рассматривали степень кристалличности СВМПЭ. Так, образцы с высокими значениями степени кристалличности (4022, 4130, 4150 и 517, см. табл. 1 и 2) характеризуются высокими значениями предела текучести, согласно кривой деформации-напряжения (см. рис. 6). В то же время формирование менее совершенных кристаллитов приводит к уменьшению модуля упругости, что объясняет низкие показатели у СВМПЭ марки 510 (см. рис. 5).

Высокие значения прочности при растяжении и при сжатии СВМПЭ марок 4130, 4150 и 517 обусловлены формированием сферолитной структуры с плотной упаковкой (рис. 2 и 3) [34, 35]. В случае СВМПЭ марки 510, характеризующейся формированием сферолитной структуры, зарегистрирована менее плотная упаковка ламелей. Как известно [25], между ориентированны-

ми ламелями находится аморфная фаза СВМПЭ, что объясняет высокую пластичность марки 510 (аморфная часть облегчает деформируемость и ориентацию кристаллитов).

Исследование трибологических свойств. На рис. 7 приведены результаты трибологических исследований: коэффициента трения и скорости массового изнашивания образцов СВМПЭ. Как видно из рисунка, значения коэффициента трения марок GUR и 517 находятся на одном уровне. Однако для СВМПЭ марки 510 отмечено повышение коэффициента трения, что свидетельствует о повышении термического напряжения в зоне трибоконтакта. У этого образца зафиксировано самое высокое значение скорости массового изнашивания, которое в 30 раз больше по сравнению с маркой 517. Возможно, образец 510, обладая большей пластичностью и низкими значениями температуры плавления, начинает интенсивно плавиться в зоне контакта и отслаиваться в процессе трения, т. е. изнашивание протекает более интенсивно за счет пластификации полимера в зоне контакта.

Сравнение значений скоростей массового изнашивания у остальных марок СВМПЭ показало, что наибольшей износостойкостью обладают марки 4130 (0,06 мг/ч) и 517 (0,07 мг/ч), которые имели высокие значения прочности при растяжении. СВМПЭ марок 4022 и 4150 имеют значения скоростей массового изнашивания равные 0,12 и 0,14 мг/ч соответственно. Таким образом, износостойкость СВМПЭ зависит от его пластической деформации, определяющей скорость

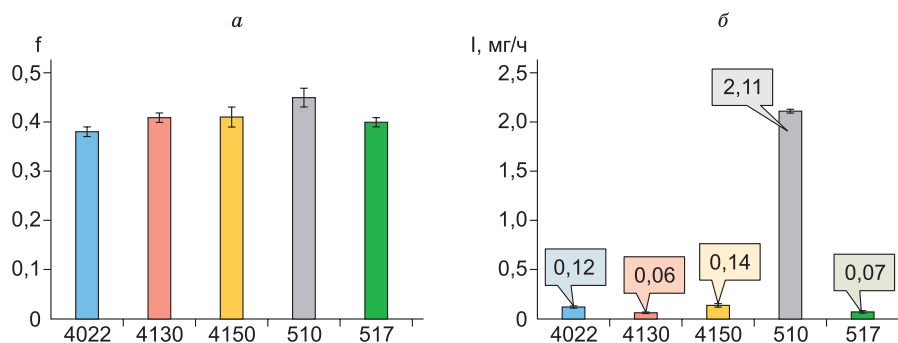


Рис. 7. Коэффициент трения (а) и скорость массового изнашивания (б) образцов СВМПЭ.

Fig. 7. Friction coefficient (a) and mass wear rate (b) of UHMWPE samples.

образования частиц износа, а также от его теплостойкости.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что СВМПЭ с низкой молекулярной массой марки 510 российского производства отличается высокими значениями пластичности (относительное удлинение достигает 459 %), низкими значениями энтальпии плавления и степени кристалличности по сравнению с остальными СВМПЭ, что приводит к интенсификации процессов изнашивания при трении и к высоким значениям скорости массового изнашивания. Высокими значениями прочности при растяжении и при сжатии обладают СВМПЭ марок 4130, 4150 и 517. Это связано со структурной особенностью морфологии порошков СВМПЭ и отличием самосборки макромолекул образца с формированием сферолитов, которые с увеличением молекулярной массы меняются на менее совершенные, что объясняется уменьшением степени кристалличности.

Таким образом, сравнение физико-механических и трибологических свойств образцов СВМПЭ производства Celanese (GUR 4022, 4130 и 5140), а также российского аналога, предоставленного Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Тинол) (марок 510 и 517), показало, что СВМПЭ марки 517 с молекулярной массой 5 млн г/моль не уступает по износостойкости и прочностным показателям иностранным маркам и может быть рекомендован в качестве импортозамещения.

Список литературы / References

1. Kurdi A., Chang L. Recent advances in high performance polymers-tribological aspects. *Lubricants*. 2018; 7(1): 2. DOI: 10.3390/lubricants7010002.
2. Склифос В.О., Рыжко А.А., Щеглов Д.П. Наночастицы для полимерных композиционных мате-

риалов в строительстве. *Перспективы науки*. 2021;5: 123–125.

[Sklyfos V.O., Ryzhko A.A., Shcheglov D.P. Nanoparticles for polymer composite materials in construction. *Science Prospects*. 2021;5:123–125. (In Russ.)]

3. Шерстюков Б.Г. Климатические условия Арктики и новые подходы к прогнозу изменения климата. *Арктика и Север*. 2016;24:39–67.

[Sherstyukov B.G. The climatic conditions of the Arctic and new approaches to the forecast of the climate change. *Arktika i Sever [Arctic and North]*. 2016;24:39–67. (In Russ.)]

4. Selyutin G.E., Gavrilov Y.U., Voskresenskaya E.N., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Poluboyarov V.A. Composite materials based on ultra-high molecular polyethylene: properties, application prospects. *Chemistry for sustainable development*. 2010;18(3):301–314.

5. Abdul Samad M. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE nanocomposite/UHMWPE hybrid nanocomposite polymer coatings for tribological applications: a comprehensive review. *Polymers*. 2021;13(4): 608. <https://doi.org/10.3390/polym13040608>.

6. Chen X., Wang X., Feng Y., Qu J., Yu D., Cao C., Chen X. Enhancing chain mobility of ultrahigh molecular weight polyethylene by regulating residence time under a consecutive elongational flow for improved processability. *Polymers*. 2021;13(13):2192. DOI: 10.3390/polym13132192.

7. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности*. Л.: Химия; 1982. 80 с.

[Andreeva I.N., Veselovskaya E.V., Nalivajko E.I., Pechenkin A.D., Buhgalter V.I., Polyakov A.V. *Ultra high molecular weight polyethylene of high density*. L.: Chemistry; 1982. 80 p. (In Russ.)]

8. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы. *Вестник Казанского технологического университета*. 2008;2:50–55.

[Galibeev S.S., Hajrullin R.Z., Arhireev V.P. *Ultra-high molecular weight polyethylene. Trends and prospects*. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2008;2:50–55. (In Russ.)]

9. Peacock A.J. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRCpress; 2000. 544 p.
10. Охлопкова А.А., Охлопкова Т.А., Борисова Р.В. Управление процессами структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе СВМПЭ. *Наука и образование*. 2015;2(78):85–90.
- [Okhlopko A.A., Okhlopko T.A., Borisova R.V. Controlling structure formation processes in polymer composite materials based on UHMWPE. *Nauka i Obrazovanie*. 2015;2(78):85–90. (In Russ.)]
11. Kossack W., Seidlitz A., Thurn-Albrecht T., Kramer F. Molecular order in cold drawn, strain-recrystallized poly(ϵ -caprolactone). *Macromolecules*. 2017;50(3):1056–1065. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02714>.
12. Hu X.P., Hsieh Y.L. Crystallite sizes and lattice distortions of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers. *Polymer journal*. 1998; 30(10): 771–774. DOI: 10.1295/polymj.30.771.
13. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.K., Song J.K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. *Polymer*. 2000;41(4):1355–1368. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00272-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00272-4).
14. Zamfirova G., Perena J.M., Benavente R., Pérez E., Cerrada M.L., Nedkov E. Mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene obtained with different cocatalyst systems. *Polymer journal*. 2002; 34(3):125–131. <https://doi.org/10.1295/polymj.34.125>.
15. Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Иваненко А.А. Структурное состояние сверхвысокомолекулярного полиэтилена при одностадийном осаждении наночастиц из плазмы дугового разряда. *Письма в ЖТФ*. 2017;43(21):24–32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.21.45158.16747>.
- [Fedorov L.Yu., Karpov I.V., Ushakov A.V., Lepeshov A.A., Ivanenko A.A. Structural state of ultrahigh molecular weight polyethylene during one-stage deposition of nanoparticles from arc discharge plasma. *Technical physics letters*. 2017;43(21):24–32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.21.45158.16747>. (In Russ.)]
16. Аулов В.А., Кучкина И.О. Проявление моноклинной фазы в ИК-спектрах сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения*. Серия А. 2009;51(8):1440–1443.
- [Aulov V.A., Kuchkina I.O. Manifestation of the monoclinic phase in IR-spectra of ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *Polymer Science, Series A*. 2009; 51(8):877–880. (In Russ.)]
17. Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review. *Materials*. 2017;10(7):791. <https://doi.org/10.3390/ma10070791>.
18. Ней З.Л. *Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена: дис.... канд. тех. наук.: 05.17.06 Москва: 2017. 163 с.*
- [Ney Z.L. *Technological and operational properties of nanomodified polyethylene: Dis.... Cand. Sci.: Moscow: 2017. 163 p.* (In Russ.)]
19. Galitsyn V., Gribov S., Kakiage M., Uehara H., Khizhnyak S., Pakhomov P., Moeller E., Nikitin V., Zakharov V., Tshmel A. Straight-chain segment length distributions in UHMWPE reactor powders of different morphological types. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2007; 12(3):221–230. <https://doi.org/10.1080/10236660701245264>.
20. Vadivel H.S., Bek M., Šebenik U., Perše L.S., Kádár R., Emami N., Kalin M. Do the particle size, molecular weight, and processing of UHMWPE affect its thermomechanical and tribological performance? *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;12:1728–1737. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.087>.
21. Лебедев Д.В., Иванькова Е.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Сейдевитц В. Строение поверхности наэцентных частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Физика твердого тела*. 2009;51(8):1645.
- [Lebedev D.V., Ivan'kova E.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Seydewitz V. Surface structure of nascent particles of ultrahigh molecular weight poly(ethylene) reactor powders. *Physics of the Solid State*. 2009;51(8): 1645. (In Russ.)]
22. Khalil Y., Hopkinson N., Kowalski A., Fairclough J.P.A. Characterisation of UHMWPE polymer powder for laser sintering. *Materials*. 2019;12(21):3496. <https://doi.org/10.3390/ma12213496>.
23. Michler G.H., Seydewitz V., Buschnakowski M., Myasnikova L.P., Ivan'kova E.M., Marikhin V.A., Boiko Y.M., Goerlitz S. Correlation among powder morphology, compactability, and mechanical properties of consolidated nascent UHMWPE. *Journal of applied polymer science*. 2010;118(2):866–875. <https://doi.org/10.1002/app.32346>.
24. Rimell J.T., Marquis P.M. Selective laser sintering of ultra-high molecular weight polyethylene for clinical applications. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2000;53(4):414–420. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4<414::AID-JBM16>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:4<414::AID-JBM16>3.0.CO;2-M).
25. 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 им. М.К. Аммосова*. 2015;3(47):75–87.
- [Okhlopko T.A., Borisova R.V., Okhlopko A.A., Dyakonov A.A., Vasiliev A.P., Mironova S.N. Microscopic investigations of spherulitic structures tensile strain in polymeric composite materials. *Vestnik NEFU*. 2015; 3(47):75–87. (In Russ.)]
26. Галицын В.П. *Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис.... д-ра хим. наук: 02.00.04 Тверь: 2012. 339 с.*
- [Galitsyn V.P. *Physical and chemical properties and structure of reactor powders, gels and oriented fibers*

made of ultrahigh molecular weight polyethylene: Dis. ... Dr Sci. Tver: 2012. 339 p. (In Russ.)]

27. Liu Y.X., Chen E.Q. Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010;254(9-10):1011–1037. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.017>.

28. Dingler C., Dirnberger K., Ludwigs S. Semiconducting polymer spherulites-From fundamentals to polymer electronics. *Macromolecular Rapid Communications*. 2019; 40(1): 1800601. <https://doi.org/10.1002/marc.201800601>.

29. Cook J.T.E., Klein P.G., Ward I.M., Brain A.A., Farrar D.F., Rose J. The morphology of nascent and moulded ultra-high molecular weight polyethylene. Insights from solid-state NMR, nitric acid etching, GPC and DSC. *Polymer*. 2000;41(24):8615–8623. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00254-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00254-8).

30. Жорник В.И., Ковалева С.А., Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Белоцерковский М.А., Таран И.И., Валькович И.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Формирование структуры высоконаполненных композитов на основе СВМПЭ в условиях интенсивной механической активации для получения радиационно-защитных материалов. *Механика машин, механизмов и материалов*. 2019;4:70–78.

[Zhornik V.I., Kovaliova S.A., Grigoryeva T.F., Kiseleva T.Yu., Belotserkovsky M.A., Taran I.I., Valkovich I.V., Vityaz P.A., Lyakhov N.Z. Formation of structure of

highly filled UHMWPE composites under conditions of intensive mechanical activation for radiation protective materials. *Mechanics of machines, mechanisms and materials*. 2019;4:70–78. (In Russ.)]

31. Bergström J.S., Kurtz S.M., Rimnac C.M., Edidin A.A. Constitutive modeling of ultra-high molecular weight polyethylene under large-deformation and cyclic loading conditions. *Biomaterials*. 2002;23(11):2329–2343. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00367-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00367-2).

32. Sobieraj M.C., Rimnac C.M. Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2009;2(5):433–443. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2008.12.006>.

33. Galeski A., Bartczak Z., Vozniak A., Pawlak A., Walkenhorst R. Morphology and plastic yielding of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Macromolecules*. 2020;53(14):6063–6077. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02154>.

34. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Y.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Y., Okhlopko A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: mechanical and tribological properties. *Polymers*. 2021;13(4):570. <https://doi.org/10.3390/polym13040570>.

35. Way J.L., Atkinson J.R., Nutting J. The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. *Journal of Materials Science*. 1974;9(2):293–299. <https://doi.org/10.1007/BF00550954>.

Об авторах

ДАНИЛОВА Сахаяна Николаевна, младший научный сотрудник, AuthorID: 933163, Researcher ID: AAZ-5494-2021, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>, e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

ОКОНЕШНИКОВА Анастасия Васильевна, студент 3 курса, <https://orcid.org/0000-0002-3647-2718>, e-mail: anasema2003@mail.ru

ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, AuthorID: 57856, Researcher ID: A-6594-2014, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>, e-mail: okhlopko@yandex.ru

Аффилиация

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, Российская Федерация

About the authors

DANILOVA, Sakhayana Nikolaevna, Junior Researcher, AuthorID: 933163, Researcher ID: AAZ-5494-2021, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>, e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

OKONESHNIKOVA, Anastasia Vasilievna, 3rd year student, <https://orcid.org/0000-0002-3647-2718>, e-mail: anasema2003@mail.ru

OKHLOPKOVA, Aitalina Alexeevna, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, AuthorID: 57856, Researcher ID: A-6594-2014, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>, e-mail: okhlopko@yandex.ru

Affiliation

Ammosov North-Eastern Federal University, 58 Belinsky st., Yakutsk 677000, Russian Federation

Поступила в редакцию / Submitted 14.08.2022

Поступила после рецензирования / Revised 28.09.2022

Принята к публикации / Accepted 19.10.2022