

Ползуновский вестник. 2025. № 2. С. 168–175. Polzunovskiy vestnik. 2025;2: 168–175.

Научная статья

2.6.11 –. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки) УДК 66.017

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.026



# НАПОЛНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ РАЗНЫХ ВИДОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Сахаяна Николаевна Данилова <sup>1</sup>, Екатерина Сергеевна Ямалеева <sup>2</sup>, Елена Михайловна Готлиб <sup>3</sup>, Софья Борисовна Ярусова <sup>4</sup>, Павел Сергеевич Гордиенко <sup>5</sup>, Айталина Алексеевна Охлопкова <sup>6</sup>, Любовь Николаевна Иванова <sup>7</sup>

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ влияния волластонита на механические и трибологические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Актуальность работы обусловлена получением принципиально новых данных по модификации СВМПЭ и разработкой нового состава полимерных композиционных материалов. Полимерная матрица СВМПЭ в данной работе отличается средней молекулярной массой и средним размером частиц, и характеризуется высокой прочностью и самосмазывающимся свойствами. Однако, для СВМПЭ характерны низкие показатели износостойкости, поэтому для его модификации и армирования используется синтетический волластонит. Синтез этого силиката кальция рационально проводить на основе золы рисовой шелухи и отходов производства борной кислоты (борогипса). Для модификации СВМПЭ с высокой молекулярной массой 9 млн г/моль использовали волластонит, полученный из рисовой шелухи, а для модификации СВМПЭ с молекулярной массой 5 млн г/моль – волластонит из борогипса. Установлено, что с точки зрения улучшения деформационно-прочностных характеристик СВМПЭ и повышения его модуля упругости более эффективным является волластонит, полученный на основе отходов производства борной кислоты. Так, прочность композитов увеличивается на 27 %, модуль упругости на 50 %, а относительное удлинение на 18 %, при этом износостойкость возрастает в три раза. Волластонит, полученный из отходов рисовой шелухи, показал себя как перспективный наполнитель для улучшения антифрикционных свойств СВМПЭ, таких, как более низкий коэффициент трения и минимальная скорости изнашивания. Показано, что данный тип волластонита снижает скорость массового изнашивания на 36 % и коэффициент трения на 29 %, по сравнению с исходным полимером.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, волластонит, борогипс, зола рисовой шелухи, деформационно-прочностные и антифрикционные свойства

**Благодарности:** Исследование ПКМ проводилось в рамках ГЗ № FSRG—2023—0026. Работы по синтезу волластонита из борогипса выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3).

**Для цитирования:** Наполнение сверхвысокомолекулярного полиэтилена синтетическим волластонитом, полученным на основе разных видов побочных продуктов / С.Н. Данилова [и др.]. // Ползуновский вестник. 2025. № 2, С. 168–175. doi: 10.25712/ASTU. 2072-8921.2025.02.026. EDN: https://elibrary.ru/WTMALC.

<sup>&</sup>lt;sup>1, 6, 7</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия

dsn.sakhayana@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5901-6387

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> okhlopkova@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0691-7066

<sup>&</sup>lt;sup>2, 3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> egotlib@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2318-7333

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> curls888@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5754-205X

<sup>&</sup>lt;sup>4,5</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> yarusova\_10@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1500-1319

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> pavel.gordienko@mail.ru

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> luivana05@gmail.com

<sup>©</sup> Данилова С. Н., Ямалеева Е. С., Готлиб Е. М., Ярусова С. Б., Гордиенко П. С., Охлопкова А. А., Иванова Л. Н., 2025

Original article

## FILLING OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHLENE WITH SYNTHETIC WOLLASTONITE OBTAINED FROM VARIOUS TYPES OF BY-PRODUCTS

Sakhayana N. Danilova <sup>1</sup>, Ekaterina S. Yamaleeva <sup>2</sup>, Elena M. Gotlib <sup>3</sup>, Sofia B. Yarusova <sup>4</sup>, Pavel S. Gordienko <sup>5</sup>, Aitalina A. Okhlopkova <sup>6</sup>, Lvubov N. Ivanova <sup>7</sup>

- <sup>1, 6, 7</sup> North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia
- <sup>1</sup> dsn.sakhayana@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5901-6387
- <sup>6</sup> okhlopkova@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-0691-7066
- <sup>2, 3</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
- <sup>2</sup> egotlib@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0003-2318-7333
- <sup>3</sup> curls888@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5754-205X
- 4.5 Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
- <sup>4</sup> yarusova 10@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1500-1319
- <sup>5</sup> pavel.gordienko@mail.ru
- <sup>7</sup> luivana05@gmail.com

Abstract. The work presents a comparative analysis of the influence of wollastonite on the mechanical and tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The relevance of the work is discussed by obtaining fundamentally new data on the modification of UHMWPE and the development of a new composition of polymer composite materials. The polymer matrix of UHMWPE in this work is characterized by an average molecular weight and an average particle size, which are characterized by high strength and self-lubricating properties. However, this polymer matrix is characterized by low wear resistance, so synthetic wollastonite is used for its modification and reinforcement. It is rational to synthesize this calcium silicate on the basis of rice husk ash and waste from boric acid production (borogypsum). Wollastonite obtained from rice husk was used to modify ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with a high molecular weight of 9 million g/mol. Wollastonite from borogypsum was used to modify another UHMWPE sample with a molecular weight of 5 million g/mol. It was found that wollastonite obtained from boric acid waste is more effective in terms of improving the deformation and strength characteristics of UHMWPE and increasing its elastic modulus. Thus, the strength of composites increases by 27%, the elastic modulus by 50%, and the relative elongation by 18%, while wear resistance increases threefold. Wollastonite obtained from rice husk waste has proven itself to be a promising material for imparting antifriction properties to UHMWPE, such as a lower friction coefficient and minimum mass wear rate. It has been shown that this type of wollastonite reduces the rate of mass wear rate by 36% and the friction coefficient by 29% compared to the initial polymer.

**Keywords:** ultra-high molecular weight polyethylene, wollastonite, borogypsum, rice husk ash, mechanical and antifriction properties

**Acknowledgements:** The study of the PCM was conducted within the framework of State Project No. FSRG–2023–0026. Synthesis of wollastonite from borogypsum were conducted within the framework of the State assignment of the Institute of Chemistry of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (FWFN (0205)-2022-0002, theme 2, section 3).

For citation: Danilova, S. N., Yamaleeva, E. S, Gotlib, E. M., Yarusova, S. B., Gordienko, P. S. Okhlopkova, A. A. & Ivanova, L. N. (2025). Filling of ultra-high molecular weight polyethlene with synthetic wollastonite obtained from various types of by-products. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 168-175. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.02.026. EDN: https://elibrary.ru/WTMALC.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) эффективно применяется для получения морозо- и износостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1]. Благодаря высокой молекулярной массе данный полимер обладает высокой химической инертностью, широким температурным интервалом эксплуатации, отличной ударопрочностью и низкой паро- и газопроницаемостью.

Однако, СВМПЭ не обладает высоким модулем упругости и износостойкостью, поэтому целесообразна его модификация. При этом процесс модифицирования матрицы СВМПЭ с применением различных технологических приёмов остается актуальным, поскольку нераскрыт в полном объеме, так как массовое производство это полимера начиналось лишь с 50-х гг. прошлого века.

Модифицирование полимерной матрицы введением наполнителей различной природы, формы и размера частиц является наиболее доступным и дешевым способом повышения функциональных свойств ПКМ.

Как перспективный наполнитель для модификации и армирования СВМПЭ известен природный волластонит [2]. Волластонит часто используется в материаловедении для придания полимерам высоких значений термостабильности и повышения прочностных и барьерных свойств, а также для улучшения биосовместимости [3].

Как известно [4], волластонит природного происхождения является метасиликатом кальция цепочечной структуры с химической формулой CaSiO<sub>3</sub> (или CaO·SiO<sub>2</sub>). Однако отечественный природный силикат кальция практически отсутствует на российском рынке, так как добывается лишь в небольших количествах, поэтому его синтез является актуальной проблемой [5].

Во многих исследованиях, хорошо изучена технология получения волластонита из порошков, содержащих кремнезем (SiO<sub>2</sub>) и оксид кальция (CaO) [8]. Поэтому стоит вопрос получения волластонита с использованием отходов промышленности (техногенного происхождения) и сельского хозяйства. Известно [11-13], что основными способами получения волластонита являются твердофазные реакции, гидрохимические и гидротермальные

## С. Н. ДАНИЛОВА, Е. С. ЯМАЛЕЕВА, Е. М. ГОТЛИБ, С. Б. ЯРУСОВА, П. С. ГОРДИЕНКО, А. А. ОХЛОПКОВА, Л. Н. ИВАНОВА

методы, синтез с помощью микроволн, метод соосаждения, золь-гель метод, расплавный метод и т.д.

В настоящее время накоплена большая база научных и практических знаний по изучению и промышленной апробации технологии синтеза волластонита.

Самыми распространёнными из вышеперечисленных являются гидротермальный и твердофазный способы получения волластонита, что объясняет их выбор и в данном исследовании.

В настоящее время имеется успешный опыт синтеза волластонита из золы рисовой шелухи [6] и отходов производства борной кислоты (борогипса) [7]. В свою очередь применение отходов для синтеза в качестве исходного сырья представляет научный интерес с точки зрения экологии и экономики.

Известно [9, 10], что борогипс содержит в своем составе аморфный кремнезем и дигидрат сульфата кальция, а рисовая шелуха является ценным источником аморфного диоксида кремния поэтому эти два отхода являются отличными прекурсорами для синтеза волластонита. В связи с этим представляется интересным сравнить модифицирующее действие этих силикатов кальция в композициях на основе СВМПЭ.

Цель работы – исследовать и сравнить влияние волластонита, синтезированного из разных отходов, на полимерную матрицу СВМПЭ.

#### **МЕТОДЫ**

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR-4022 (Celanese, Китай) с молекулярной массой 5,0 млн г/моль и со средним размером частиц 155 мкм модифицировали волластонитом из борогипса (волластонит Б). Для модификации СВМПЭ марки GUR-4150 (Celanese, Китай) с молекулярной массой 8,7 млн. г/моль и со средним размером частиц 120 мкм применяли волластонит из рисовой шелухи (волластонит 3). Образцы СВМПЭ характеризуются плотностью 0,93 г/см³.

Волластонит Б получали гидротермальным методом [14] с использованием борогипса и раствора гидроксида калия марки «ч.д.а», взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 220 °С в течение 3 ч. После фильтрации, промывки и сушки полученный осадок обжигали при температуре 900 °С в течение 3 ч.

Волластонит 3 получали [15] методом твердофазного синтеза из оксида кальция на основе известняка и диоксида кремния из золы обожженной при  $800~^{\circ}$ С рисовой шелухи, при молярном соотношении CaO :  $SiO_2 = 1,2:1$ , в муфельной камерной печи в течение 3 ч при температуре  $900~^{\circ}$ С.

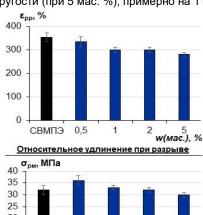
Композиты для исследований изготавливали методом горячего прессования при температуре 175 °C, давлении 10 МПа и времени выдержки 20 минут.

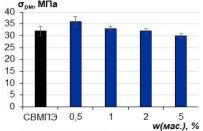
Механические характеристики наполненных композиций на основе СВМПЭ определяли на универсальной разрывной машине "AGS-J" (Shimadzu, Япония), согласно ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Трибологические параметры определяли на приборе UMT-3 (СЕТR, США) при удельной нагрузке 1,9 МПа и линейной скорости скольжения 0,5 м/с по схеме трения «палец—диск» в течение 3 ч. Коэффициент трения исследовали, согласно ГОСТ 11629. Для расчета скорости массового изнашивания измеряли массу образца до и после трения на аналитических весах «Discovery DV215CD» (ОНАUS, Швейцария). Структуру образцов в объеме и поверхности трения исследовали методом ИК спектроскопии на ИК-Фурье степ-скан спектрометре FT IR 7000 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (Varian, США).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Актуальность использования армирующих наполнителей для полимерных материалов обусловлена необходимостью улучшения их механических и трибологических свойств, в частности модуля упругости, что значительно расширяет область их применения. Армирующие наполнители позволяют создавать материалы с заданными характеристиками, такими как прочность, жёсткость, теплостойкость и т.д. В частности, введение армирующих наполнителей в полимерные композиционные материалы позволяет улучшить их адаптацию под конкретные требования и условия эксплуатации. Фактор анизотропии игольчатых частиц волластонита зависит от соотношения длины частиц к их ширине. Примечательно, что соотношение этих параметров при синтезе волластонита можно варьировать, что дает возможность контролировать степень армирования полимерной матрицы. Кроме того, адаптация полимерных композиционных материалов с помощью армирующих наполнителей позволяет создавать изделия с уникальными свойствами, которые находят применение в различных отраслях промышленности, строительстве, медицине и других областях [16, 17].

Результаты испытаний на растяжение ПКМ, наполненного волластонитом 3, приведены на рис. 1. Полученные экспериментальные результаты показали, что добавление волластонита 3 в полимер приводит к небольшому увеличению предела прочности при растяжении (при концентрации 0,5 мас. %) и модуля упругости (при 5 мас. %), примерно на 11–12 %.





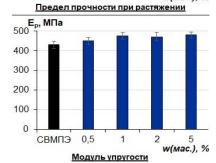


Рисунок 1 – Результаты испытаний на растяжение наполненного СВМПЭ в зависимости от содержания волластонита 3

Figure 1 – Results of elongation tests of filled UHMWPE from wollastonite content A

## НАПОЛНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ РАЗНЫХ ВИДОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Установлено, что относительное удлинение при разрыве ПКМ снижается до 20 % при введении 5 мас. % волластонита 3. Потеря эластичности образца при добавлении волластонита может быть связана с неравномерным распределением наполнителя в объёме полимера. Из-за высокой вязкости расплава полимерной матрицы СВМПЭ с большой молекулярной массой волластонит распределяется неоднородно, что приводит к образованию дефектной структуры ПКМ. Эти дефекты выступают как дополнительные очаги напряжения, способствуя преждевременному разрушению ПКМ и расслаиванию матрицы от поверхности волластонита при растяжении.

На рис. 2 представлены результаты по растяжению ПКМ, содержащего волластонит Б.

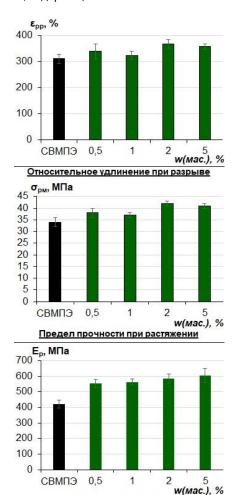


Рисунок 2 – Результаты испытаний на растяжение наполненного СВМПЭ в зависимости от содержания волластонита Б

Модуль упругости

Figure 2 – Results of elongation tests of filled UHMWPE from wollastonite content B

Волластонит, синтезированный из отходов борного производства при концентрации 2 мас.% обеспечивает повышение значений относительного удлинения при разрыве на 18 %, предела прочности при растяжении на 26 %, а модуля упругости примерно на 51 %, по сравнению с исходной полимерной матрицей (рис. 2). Первый показатель максимален при содержании этого силиката кальция 0,5-1 мас.%, а второго при 1-5 мас.%

(рис. 1 и рис. 2). Композиции, содержащие 5 мас.% волластонита Б, характеризуются увеличением модуля упругости на 43 %. Это свидетельствует о том, что волластонит Б может быть перспективным наполнителем для улучшения свойств полимерных композиционных материалов. Дальнейшее увеличение содержания этого наполнителя обуславливает снижение деформационно-прочностных свойств СВМПЭ.

Повышение эластичности и прочности образцов при введении волластонита Б объясняется армирующим эффектов игольчатых частиц волластонита. Кроме того, в этом случае СВМПЭ имеет меньшую молекулярную массу по сравнению с полимером, модифицированным волластонитом 3. Исходя из этого макромолекулы СВМПЭ способны механически сцепляться с поверхностью волластонита Б. Также за счет снижения вязкости расплава может наблюдаться равномерное смешение и распределение волластонита Б в объеме СВМПЭ.

В рамках работы были проведены исследования прочности при сжатии ПКМ, наполненных 5 мас.% волластонита, результаты которых приведены на рис. 3. Для построения кривой брали среднее значение прочности при сжатии ПКМ при 5 мас.%х содержаниях волластонита. Наполненные образцы имеют высокие значения модуля упругости, что свидетельствует об их высокой жесткости.

Как видно из кривой рис. 3, композиты, наполненные сравниваемыми наполнителями, характеризуются увеличением значений напряжения при сжатии. Введение волластонита 3 обеспечивает максимальное улучшение этого показателя. Так зафиксировано повышение его на 10 %, по сравнению с исходным СВМПЭ, и на 18 % относительно полимера, содержащего волластонит Б.

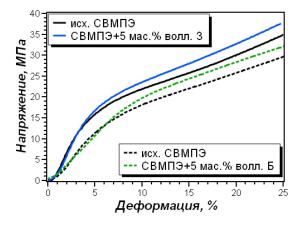


Рисунок 3 — Кривая зависимости напряжения от деформации образцов при сжатии

Figure 2 – Stress-strain curve of samples under compression

Исходя из полученных данных, ПКМ с волластонитом 3 проявляет сильное сопротивление по отношению к осевой нагрузке сжатия, поскольку наполнитель обладает анизотропными свойствами [18]. При этом частицы волластонита могут препятствовать преждевременной деформации матрицы, под сжимающей нагрузкой, как бы армируя и увеличивая ее прочность.

Таким образом, с точки зрения улучшения деформационно-прочностных характеристик СВМПЭ более эффективным является волластонит, полученный

## С. Н. ДАНИЛОВА, Е. С. ЯМАЛЕЕВА, Е. М. ГОТЛИБ, С. Б. ЯРУСОВА, П. С. ГОРДИЕНКО, А. А. ОХЛОПКОВА, Л. Н. ИВАНОВА

из отходов производства борной кислоты, так как его введение сопровождается комплексным улучшением механических свойств.

Значения коэффициента трения и скорости массового изнашивания ПКМ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные коэффициента трения и скорости массового изнашивания ПКМ

Table 1 – Data on the coefficient of friction and the rate of mass wear of PCM

mass wear or r ow				
Волластонит	3	Б	3	Б
Содер- жание, мас.%	f		I, мг/ч	
0	0,41	0,38	0,14	0,12
0,5	0,40	0,40	0,09	0,05
1,0	0,34	0,42	0,13	0,04
2,0	0,31	0,41	0,12	0,08
5,0	0,29	0,40	0,16	0,14

Примечания: f – коэффициент трения; I, мг/ч – скорость массового изнашивания.

Введение небольшого количества волластонита 3 (0,5 мас.%) в исходный полимер приводит к значительному снижению скорости его массового изнашивания — на 36 %. При увеличении концентрации волластонита до 1–2 мас.% скорость массового изнашивания композитов остаётся примерно такой же, как у ненаполненного СВМПЭ. Однако дальнейшее повышение содержания силиката кальция до 5 мас.% приводит к увеличению скорости массового изнашивания на 14 %, что свидетельствует о превышении оптимальной концентрации волластонита 3 в композиции на основе СВМПЭ. Одновременно с увеличением концентрации волластонита 3 имеет место закономерное снижение коэффициента трения, который максимально уменьшается на 29 % при содержании 5 мас.% наполнителя.

При добавлении волластонита Б в СВМПЭ в концентрации 1 мас. % наблюдается снижение скорости массового изнашивания в 3 раза. Коэффициент трения при этом остаётся практически неизменным. Повышение содержания волластонита до 2 мас. % приводит к увеличению коэффициента трения на 10 % по сравнению с ненаполненным полимером. Однако это может быть скомпенсировано улучшением других механических характеристик ПКМ.

Увеличение коэффициента трения может быть связано с абразивным действием частиц волластонита Б в зоне трения. Можно предположить, что эти частицы обладают более высокой твердостью по сравнению с волластонитом 3. В свою очередь, волластонит 3 будет проявлять смазывающий эффект, выходя в зону трения.

Так, различие величины модифицирующего действия волластонита, полученного из борогипса и золы рисовой шелухи, связано с их разным фазовым и гранулометрическим составом [9, 19].

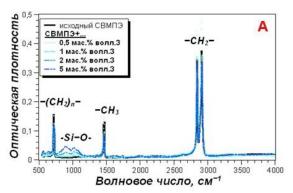
Стоит отметить, что при добавлении волластонита в состав СВМПЭ в количестве более 5 мас.%, износостойкость материала снижается. При этом увеличение значений скорости изнашивания наблюдается независимо от способа получения волластонита. Это может привести к тому, что материал будет быстрее изнашиваться и терять свои эксплуатационные свойства. Для того чтобы предотвратить снижение износостойкости, необходимо контролировать

содержание волластонита до его предельного значения (5 мас.%).

С точки зрения обеспечения лучших антифрикционных свойств СВМПЭ, более перспективно использование волластонита на основе золы рисовой шелухи.

Таким образом, можно предположить, что частицы синтетического волластонита активно участвуют в ориентационных эффектах в процессе изнашивания. В результате протекания ориентационных эффектов и трибохимических реакций формируется более износостойкий экранирующий слой — «вторичная структура» на поверхности трения ПКМ (в зоне между поверхностью стального контртела и полимера). В результате формирования этого слоя облегчаются релаксационные процессы скольжения и снижаются сдвиговые напряжения. Следовательно, исследованные материалы характеризуются повышенной износостойкостью [20].

Для оценки протекания трибохимических реакций поверхности трения ПКМ исследуют с помощью ИК спектроскопии с приставкой нарушенного-полного внутреннего отражения, что позволяет зафиксировать изменение спектральных параметров функциональных групп полимеров при введении наполнителей или под влиянием внешних параметров. Результаты исследования СВМПЭ и ПКМ представлены на рисунках 4 и 5.



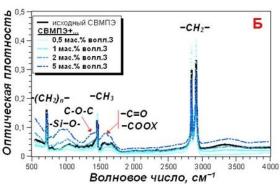


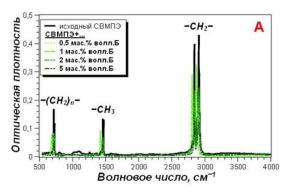
Рисунок 4 – ИК спектр СВМПЭ и ПКМ, наполненного волластонитом 3:

А – в объёме; Б – поверхности трения

Figure 4 – IR spectrum of UHMWPE and PCM filled with wollastonite A:

A – in the volume; B – friction surfaces

## НАПОЛНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ РАЗНЫХ ВИДОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ



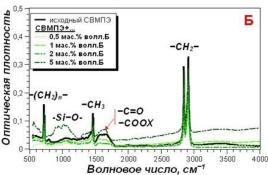


Рисунок 5 – ИК спектр СВМПЭ и ПКМ, наполненного волластонитом Б:

А – в объёме; Б – поверхности трения

Figure 5 – IR spectrum of UHMWPE and PCM filled with wollastonite B:

A - in the volume; B - friction surfaces

Известно [21], что СВМПЭ характеризуется интенсивными полосами поглощения при 2908, 2843, 1469 и 716 см<sup>-1</sup>, обусловленными валентными, деформационными и маятниковыми колебаниями алкильных групп и структурного звена самого полимера.

ИК спектры до трения (рис. 4 A) ПКМ, наполненных волластонитом из золы рисовой шелухи, отличаются появлением новой полосы поглощения, в основном, силиката кальция. Так, обнаруженная область поглощения в диапазоне 774–1144 см<sup>—1</sup> указывает на наличие асимметричных валентных колебаний мостиковых связей Si—O—Si, а также симметричных валентных колебаний концевых связей Si—O. При этом показано, что увеличение содержания волластонита 3 в полимере сопровождается увеличением площади и интенсивности поглощения этих пиков.

В ИК-спектре в объеме ПКМ с волластонитом из борогипса (рис. 5 A) зарегистрированы основные пики полимера, при этом полосы поглощения силиката кальция не наблюдаются, что возможно обусловлено равномерным распределением волластонита. Они появляются лишь при введении высоких концентраций волластонита Б в СВМПЭ.

На рисунке 5 А видно, что при введении 5 мас.% волластонита Б зафиксировано наличие пика при 811 см<sup>—1</sup>. Кроме того, наблюдается и некоторое смещение основных пиков СВМПЭ в область меньших волновых чисел

Установлено, что исходный СВМПЭ отличается наличием полосы поглощения в области 1000-1173 см $^{-1}$ , относящейся к функциональной группе эфиров связи C-O-C, что свидетельствует о частичном окислении полимера во время переработки СВМПЭ.

Введение волластонита Б сопровождается снижением интенсивности этой полосы, что свидетельствует об ингибировании окислительных процессов при изготовлении ПКМ. Кроме того, это может указывать на влияние частиц силиката кальция на равномерное перераспределение температуры нагрева между компонентами композиции.

ИК-спектры поверхностей трения (рис. 4 и 5 Б) СВМПЭ и ПКМ отличаются появлением полосы поглощения при 1545-1808 см<sup>-1</sup>, соответствующей окисленным карбонильным и карбоксильным группам. Кроме того, зафиксирована полоса поглощения в области 3050-3646 см<sup>-1</sup>, которая является характерным пиком колебания гидроксильных групп. Это свидетельствует о протекании трибоокислительных реакций в процессе трения, которые приводят к формированию более износостойкой вторичной структуры в зоне трения [22].

В трибоокислительных реакциях участвуют все элементы металлополимерного контакта — это продукты износа, полимер, стальное контртело и частицы волластонита. Исходя из этого, объясняется увеличение интенсивности полос поглощения окисленных групп с ростом содержания волластонита. Кроме того, частицы волластонита выходят в зону трения, что подтверждается интенсификацией полосы поглощения колебаний связи Si-O. Кроме того, помимо пиков карбоксильных и карбонильных соединений, отмечается наличие полосы, соответствующей колебаниям эфирных связей.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии доказано формирование вторичных структур на поверхностях трения ПКМ. Ориентированные вторичные структуры, образованные из продуктов трибораспада, СВМПЭ и частиц волластонита, способны локализовать деформации сдвига и защитить поверхностный слой материала от дальнейшего износа. Это объясняет повышение прочности и устойчивости к износу композитов с волластонитом.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основании проведённых исследований можно заключить, что, в зависимости от областей применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена, следует рекомендовать волластонит, синтезированный из золы рисовой шелухи или борогипса. Для обеспечения более высокого уровня деформационно-прочностных свойств СВМПЭ рекомендуется применение волластонита на основе борогипса в количестве 2-5 мас.%, а минимальной скорости изнашивания —0,5-1 мас.% Для получения антифрикционных материалов с более низким коэффициентом трения перспективно использовать волластонит из золы рисовой шелухи в количестве 1-2 мас.%.

Методом ИК -спектроскопии установлено, что волластонит Б обуславливает ингибирование окислительных процессов при изготовлении материалов на основе СВМПЭ. Волластонит 3 в большей степени участвует в трибохимических процессах по сравнению с волластонитом Б.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Валуева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) //Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). С. 49-57. doi 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57.
- 2. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы //Вестник Казанского технологического

## С. Н. ДАНИЛОВА, Е. С. ЯМАЛЕЕВА, Е. М. ГОТЛИБ, С. Б. ЯРУСОВА, П. С. ГОРДИЕНКО, А. А. ОХЛОПКОВА, Л. Н. ИВАНОВА

университета. 2008. № 2. С. 50-55.

- 3. Gineika A., Dambrauskas T., Baltakys K. Synthesis and characterisation of wollastonite with aluminium and fluoride ions //Ceramics International. 2021. Vol. 47. N 16. P. 22900-22910. doi 10.1016/j.ceramint.2021.05.003.
- 4. Regueiro González-Barros M.M., García Ten J., Alonso-Jimenez A. Synthesis of wollastonite from diatomite-rich marls and its potential ceramic uses //Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2022. Vol. 61, Issue 6. P. 585-594. doi 10.1016/j.bsecv.2021.05.002
- 5. Исламова Г.Г. Технология синтетического волластонита из природных кальций- и кремнийсодержащих соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2012. 20 с.
- 6. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона / П.С. Гордиенко [и др.] //Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 40.
- 7. Synthesis and characterization of nano-wollastonite from rice husk ash and limestone / Ismail H. [et al.] //Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2013. Vol. 756. P. 43-47.
- 8. Silica extraction from sodium silicate for wollastonite synthesis at low temperatures / Bekhiekh I. [et al.] //Journal of Engineering Research. 2024. doi 10.1016/j.jer.2024.06.019.
- 9. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением материалов для стройиндустрии / Гордиенко П. С. [и др.] //Горный информационно-аналитический бюллетень (научнотехнический журнал). 2014. №. S4-9. С. 60-66.
- 10. Получение оксида кремния из рисовой шелухи методом термической обработки / Аскарулы К. [и др.] //Горение и плазмохимия. 2019. Т. 17. № 3. С. 178-183. doi 10.18321/cpc324.
- 11. Novembre D., Pace C., Gimeno D. Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor //Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82. N 1. P. 95-110. doi 10.1180/minmag.2017.081.025.
- 12. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Karionova N.P. Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component //Ceramics International. 2016. Vol. 42. N 15. P. 16453-16462. doi 10.1016/j.ceramint.2016.06.060.
- 13. In-vitro evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications / Amin A.M.M. [et al.] //Ceramics International. 2021. Vol. 47. N 13. P. 18684-18692. doi 10.1016/j.ceramint.2021.03.201.
- 14. Способ получения волластонита / Гордиенко П.С. [и др.]. Пат. 2595682 Рос. Федерации № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.2016, Бюл. № 24.
- 15. Готлиб Е.М., Ха Т.Н.Ф. Получение синтетического волластонита на основе рисовой шелухи //Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 7. С. 42–46.
- 16. Markandan K., Lai C.Q. Fabrication, properties and applications of polymer composites additively manufactured with filler alignment control: A review //Composites Part B: Engineering. 2023. Vol. 256. P. 110661. doi 10.1016/j.compositesb.2023.110661.
- 17. Material Design Methodology for Optimized Wear-Resistant Thermoplastic–Matrix Composites Based on Polyetheretherketone and Polyphenylene Sulfide / Panin S.V. [et al.] //Materials. 2020. Vol. 13. N 3. P. 524. doi 10.3390/ma13030524.
- 18. Kadhim T.R., Oleiwi J.K., Hamad Q.A. Investigation of Compression and Hardness for UHMWPE Bio-composites as Internal Bone Plate Fixation //Engineering and Technology Journal. 2022. Vol. 40. N 12. P. 1783-1794. doi 10.30684/etj.2022.135083.1258.
- 19. Ха Тхи Нья Фыонг Эпоксидные композиции, наполненные природным волластонитом и синтетическим силикатом кальция на основе золы рисовой шелухи: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2021.

- 20. Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах: монография / Ю. К. Машков [и др.]. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013, 222 с.
- 21. Smith B. The infrared spectra of polymers II: polyethylene //Spectroscopy. 2021. Vol. 36. Issue 9. P. 24–29. doi 10.56530/spectroscopy.xp7081p7.
- 21. Природа первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стали / Краснов А.П. [и др.] // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 2. С. 154-164.

#### Информация об авторах

- С. Н. Данилова кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».
- Е. С. Ямалеева кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Медицинской инженерии», Институт технологии легкой промышленности, моды и дизайна, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».
- Е. М. Готлиб доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука», Институт полимеров, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».
- С. Б. Ярусова кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии, Институт химии ДВО РАН.
- П. С. Гордиенко доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией защитных покрытий и морской коррозии, Институт химии ДВО РАН.
- А. А. Охлопкова доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник-руководитель лаборатории УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов им. С.А, Слепцовой», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова».
- Л. Н. Иванова студент 2 курса Химического отделения Института естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».

### **REFERENCES**

- 1. Valueva, M.I., Kolobkov, A.S., & Malakhovskiy, S.S. (2020). Ultra-high molecular weight polyethylene: market, properties, directions of application (review). *Proceedings of VIAM*, 3 (87), 49-57. (In Russ.). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57.
- 2. Galibeev, S.S., Hajrullin, R.Z., & Arhireev, V.P. (2008). Ultra-high molecular weight polyethylene. Trends and prospects. *Bulletin of the Technological University*, (2), 50-55. (In Russ.)
- 3. Gineika, A., Dambrauskas, T., & Baltakys, K. (2021). Synthesis and characterisation of wollastonite with aluminium and fluoride ions. *Ceramics International*, 47 (16), 22900-22910. DOI 10.1016/j.ceramint.2021.05.003.
- 4. Regueiro González-Barros, M.M., García Ten, J., & ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2025

## НАПОЛНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СИНТЕТИЧЕСКИМ ВОЛЛАСТОНИТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ РАЗНЫХ ВИДОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Alonso-Jimenez, A. (2022). Synthesis of wollastonite from diatomite-rich marls and its potential ceramic uses. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61 (6), P. 585-594. DOI 10.1016/j.bsecv.2021.05.002

- 5. Islamova, G.G. (2012). Technology of synthetic wollastonite from natural calcium- and silicon-containing compounds: autoref. dis. ... kand. tehn. nauk, Kazan. (in Russ.).
- 6. Gordienko, P.S., Yarusova, S.B., Kozin, A.V., Ivin, V.V., Silantiev, V.E., Lizunova, P.Yu., & Shornikov, K.O. (2017). Synthetic wollastonite-based material and its effect on the functional properties of fine-grained concrete. *Perspektivnye materialy*, (9), 40. (in Russ.).
- 7. Ismail, H., Shamsudin, R., Hamid, M.A.A., & Jalar, A. (2013). Synthesis and characterization of nano-wollastonite from rice husk ash and limestone. *In Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd. 756, 43-47.
- 8. Bekhiekh, I., Bouzerara, F., Bouatrous, M., & Ghouil, B. (2024). Silica extraction from sodium silicate for wollastonite synthesis at low temperatures. *Journal of Engineering Research*. DOI 10.1016/j.jer.2024.06.019.
- 9. Gordienko, P.S., Kozin, A.V., Yarusova, S.B., Zgibly, I.G. (2014). Complex processing of the boric acid production waste with manufacture of materials for construction industry. *Mining informational and analytical bulletin (Scientific and Technical Journal)*, (S4-9), 60-66. (in Russ.).
- 10. Askaruli, K., Azat, S., Eleuov, M., Kerimkulova, A.R., Zhantikeyev, U.N., & Berdikhanov, A.E. (2019). Obtaining of silica from risk husk by thermal treatment. *Combustion and plasma chemistry*, 17 (3), 178-183. (in Russ.). DOI 10.18321/cpc324.
- 11. Novembre, D., Pace, C., & Gimeno, D. (2018). Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor. *Mineralogical Magazine*, 82 (1), 95-110. DOI 10.1180/minmag.2017.081.025.
- 12. Vakalova, T.V., Pogrebenkov, V.M., & Karionova, N.P. (2016). Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component. *Ceramics International*, 42 (15), 16453-16462. DOI 10.1016/j.ceramint.2016.06.060.
- 13. Amin, A.M., El-Ámir, A.A., Karunakaran, G., Kuznetsov, D., & Ewais, E.M. (2021). In-vitro evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications. *Ceramics International*, 47 (13), 18684-18692. DOI 10.1016/j.ceramint.2021.03.201.
- 14. Gordienko, P.S., Yarusova, S.B., Kozin, A.V., Stepanova, V.A., SHabalin, I.A., & ZHevtun, I.G. *Method of producing wollastonite:* Pat. 2595682 Russ. Federation, publ. 27.08.2016, Bull. № 24. (In Russ.).
- 15. Gotlib, E.M., & Ha, Ph. (2019). Obtaining synthetic wollastonite using rice husk. *Bulletin of the Technological University*, 22 (7), 42-46. (In Russ.).
- 16. Markandan, K., & Lai, C.Q. (2023) Fabrication, properties and applications of polymer composites additively manufactured with filler alignment control: A review. *Composites Part B: Engineering*, 256, 110661. DOI 10.1016/j.compositesb.2023.110661.
- 17. Panin, S.V., Lyukshin, B.A., Bochkareva, S.A., Kornienko, L.A., Nguyen, D.A., Hiep, L.T.M., Panov, I.L., & Grishaeva, N.Y. (2020). Material Design Methodology for Optimized Wear-Resistant Thermoplastic–Matrix Composites Based on Polyetheretherketone and Polyphenylene Sulfide. *Materials*, 13 (3), 524. DOI 10.3390/ma13030524.

- 18. Kadhim, T.R., Oleiwi, J.K., & Hamad, Q.A. (2022). Investigation of Compression and Hardness for UHMWPE Biocomposites as Internal Bone Plate Fixation. *Engineering and Technology Journal*, 40 (12), 1783-1794. DOI 10.30684/etj.2022.135083.1258.
- 19. Ha Thi N'ya Fyong (2021). Epoxy compositions filled with natural wollastonite and synthetic calcium silicate based on rice husk ash: dis. ... kand. tehn. nauk, Kazan. (in Russ.).
- 20. Mashkov, Yu.K., Kropotin, O.V., SHil'ko, S.V., & Pleskachevskij, Yu.M. (2013). *Self-organization and structural modification in metal-polymer tribosystems*. Omsk: Izd-vo OmGTU, 222 p. (in Russ.).
- 21. Smith, B. (2021) The infrared spectra of polymers II: polyethylene. *Spectroscopy*, 36 (9), 24–29. DOI 10.56530/spectroscopy.xp7081p7.
- 21. Krasnov, A.P., Naumkin, A.V., Yudin, A.S., Solov'eva, V.A., Afonicheva, O.V., Buyaev, D.I., & Tikhonov N.N. (2013). Nature of initial acts of friction of ultrahigh molecular weight polyethylene with steel surface. *Journal of Friction and Wear*, 34 (2), 154-164. (in Russ.).

#### Information about the authors

- S. N. Danilova, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory «Polymer Composites for the North», Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosova.
- E. S. Yamaleeva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of «Medical Engineering», Institute of Light Industry Technology, Fashion and Design, Kazan National Research Technological University.
- E. M. Gotlib, Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of «Synthetic Rubber Technologies», Institute of Polymers, Kazan National Research Technological University.
- S. B. Yarusova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher at the Laboratory of «Protective Coatings and Marine Corrosion», Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.
- P. S. Gordienko, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of «Protective Coatings and Marine Corrosion», Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.
- A. A. Okhlopkova, Doctor of Technical Sciences, professor, Professor, Chief Researcher-Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites named after S.A. Sleptsova", Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosova.
- L. N. Ivanova is a 2nd-year student at the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, Northeastern Federal University named after M.K. Ammosov.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 21 октября 2024; одобрена после рецензирования 20 мая 2025; принята к публикации 26 мая 2025.

The article was received by the editorial board on 21 Oct 2024; approved after editing on 20 May 2025; accepted for publication on 26 May 2025.