

Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2024. №11 (161). С.14-23.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2024. №11 (161). P.14-23.

Научная статья
УДК 678.073
doi: 10.30987/2223-4608-2024-14-23

Влияние нано-CuO и 2-меркаптобензтиазола на механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Андрей Петрович Васильев¹, к.т.н.
Афанасий Алексеевич Дьяконов², к.т.н.
Сахаяна Николаевна Данилова³, к.т.н.

Игорь Сергеевич Макаров⁴, студент
Анастасия Васильевна Оконешникова⁵, студент

^{1, 2, 3, 4, 5} Северо-Восточный федеральный университет, Якутск, Россия

¹gtvap@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>

²afonya71185@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6959-368X>

³dsn.sakhayana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>

⁴misergeevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

⁵anasema2003@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Аннотация. В настоящее время разработка полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является одним из актуальных задач полимерного материаловедения. Это прежде всего связано с его особенными механическими и трибологическими свойствами, благодаря которым СВМПЭ активно внедряется в различных отраслях, таких как машиностроение, создание покрытий и медицина. Однако, для расширения области применения необходимо устранить недостатки в виде низкой поверхностной твердости и прочности. Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом снижения недостатков является модификация полимера путем введения различных видов наполнителей. В данной работе исследовано влияние комплексных наполнителей, включающих нано-CuO и 2-меркаптобензтиазол на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показано, что введение комплексных наполнителей в СВМПЭ повышает деформационно-прочностные свойства, напряжение при сжатии повысилась на 23... 35 % и твердость по Шору Д на 5...6 % по сравнению с исходным полимером. Разработанные композиционные материалы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено снижение степени кристалличности композитов на основе СВМПЭ с увеличением содержания комплексных наполнителей. Методом электронной микроскопии показано образование сферолитов в надмолекулярной структуре композитов. На основании проведенных исследований сделан вывод, что улучшение физико-механических свойств композитов обусловлено за счет комплексного влияния наполнителей благодаря улучшению их совместимости с полимерной матрицей. Разработанные полимерные композиционные материалы могут применяться в качестве защитных покрытий и футеровок в технике и технологическом оборудовании.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, нано-CuO, 2-меркаптобензтиазол, физико-механические свойства

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00076, <https://rscf.ru/project/22-73-00076/>.

Для цитирования: Васильев А.П., Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Макаров И.С., Оконешникова А.В. Влияние нано-CuO и 2-меркаптобензтиазола на механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2024. № 11 (161). С. 14–23. doi: 10.30987/2223-4608-2024-14-23

The effect of nano-CuO and 2-mercaptobenzthiazole on the mechanical properties and structure of ultrahigh weight molecular polyethylene

Andrey P. Vasiliev¹, PhD. Eng.
Afanasy A. Dyakonov², PhD. Eng.
Sakhayana N. Danilova³, PhD. Eng.

Igor S. Makarov⁴, student
Anastasia V. Okoneshnikova⁵, student

^{1, 2, 3, 4, 5} Northeastern Federal University, Yakutsk, Russia

¹gtvap@mail.ru

²afonya71185@mail.ru

³dsn.sakhayana@mail.ru

⁴misergeevich@mail.ru

⁵anasema2003@mail.ru

Abstract. Currently, the development of polymer composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) is one of the urgent tasks of polymer materials science. This is primarily due to its special mechanical and tribological properties, owing to which UHMWPE is actively being implemented in various industries such as machine building, coating and medicine. However, in order to expand the scope of application, it is necessary to eliminate the disadvantages in the form of low surface hardness and strength. The most effective and economically feasible way to reduce disadvantages is to modify the polymer by introducing various types of fillers. In this paper, the effect of complex fillers including nano-CuO and 2-mercaptobenzthiazole on the physico-mechanical properties and structure of ultrahigh molecular weight polyethylene is analyzed. It is shown that the introduction of complex fillers into UHMWPE increases the deformation and strength properties, the compressive stress increased by 23...35% and the Shore D hardness by 5...6 % compared to the initial polymer. The developed composite materials were characterized using X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. A connection between the decrease in the degree of crystallinity of UHMWPE-based composites with an increase in the content of complex fillers was found. The formation of spherulites in the supramolecular structure of composites has been shown by electron microscopy. Based on the conducted research, it is concluded that the improvement of the physical and mechanical properties of composites is triggered by complex effect of fillers due to the improvement of their co. The developed polymer composite materials can be used as protective coatings and linings in engineering and technological equipment.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, nano-CuO, 2-mercaptobenzthiazole, physical and mechanical properties compatibility with the polymer matrix

For citation: Vasiliev A.P., Dyakonov A.A., Danilova S.N., Makarov I.S., Okoneshnikova A.V. The effect of nano-CuO and 2-mercaptobenzthiazole on the mechanical properties and structure of ultrahigh weight molecular polyethylene / Science intensive technology in mechanical engineering. 2024. № 11 (161). P. 14–23. doi: 10.30987/2223-4608-2024-14-23

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективным материалом, который находит практическое применение в виде покрытий, высокопрочных волокон, в биомедицине, в деталях узлов трения машин и техники [1 – 3]. Однако СВМПЭ имеет недостатки, такие как низкая поверхностная твердость, плохая стойкость к абразивному износу, низкий модуль упругости и прочность на изгиб, а также плохое сопротивление ползучести [4, 5]. Поэтому для более широкого внедрения и применения СВМПЭ в жестких условиях современной промышленности, необходимо внести изменения в его механические характеристики. Наиболее распространенным способом улучшения эксплуатационных свойств СВМПЭ является введение дисперсных и волокнистых наполнителей [6, 7].

Состав и вид наполнителя играет важную роль в улучшении физико-механических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ). В композициях наполнители ответственны за формирование эксплуатационных свойств и для придания материалу различных желаемых характеристик (например, механической прочности, теплопроводности или износостойкости). Характеристики ПКМ также зависят от свойств компонентов, степени наполнения полимера и, что более важно, от степени адгезионного взаимодействия на границе раздела между наполнителем и полимерной матрицей [8, 9]. Наиболее перспективным и экономически целесообразным способом комплексного улучшения эксплуатационных свойств ПКМ является

использование наполнителей, состоящих из разных видов наполнителей. Это прежде всего связано с тем, что при использовании комплексных наполнителей, можно реализовать индивидуальные свойства каждого из наполнителей, обеспечивая синергетический эффект [10]. В связи с этим для изготовления ПКМ с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств стоит задача в подборе компонентов, которые будут оказывать комплексное воздействие на полимерную матрицу [11].

В последнее время большое распространение получил новый класс композиционных материалов на основе полимерной матрицы и наноразмерных частиц благодаря превосходным механическим и физическим свойствам по сравнению с исходными полимерами при небольшом массовом содержании [12]. Среди многофункциональных наноразмерных частиц особенно примечателен оксид меди.

Оксид меди CuO обладает рядом существенных преимуществ, таких как доступность, прочность, превосходные антифрикционные свойства [13, 14]. Однако, анализ литературы показал, что существует мало работ, где наноразмерный оксид меди применяется в качестве модификатора СВМПЭ [13, 15 – 17]. В работе Ушакова А.В. с соавторами выявили, что свойства ПКМ на основе СВМПЭ с оксидом меди зависят от концентрации наноразмерных наполнителей и находится в пределах 1...2 % масс. [17]. В работе Cao Z. с соавторами выявили, что наночастицы оксида меди введены в СВМПЭ *in situ*, чтобы ингибировать возможную агломерацию, возникающую при приготовлении путем механического смешивания [13]. Показано, что СВМПЭ, наполненный

наночастицами CuO характеризуется повышением модуля упругости на 54 %, но предел прочности и относительное удлинение при разрыве обладают тенденцией к снижению, тем не менее полученные композиционные материалы по-прежнему сохраняют высокую прочность и ударную вязкость.

Ускоритель вулканизации 2-меркаптобензотиазол (МБТ) представляет собой бициклическую гетероатомную молекулу, широко используемую в производстве шин, резиновой обуви и других резиновых изделий [18]. Благодаря высокой химической активности потенциально может повысить совместимость СВМПЭ с неорганическими наполнителями. Нами ранее было изучено влияние волластонита и 2-меркаптобензотиазола на свойства СВМПЭ [19]. Выявили повышение значений прочности на разрыв ПКМ на 35 % и удлинения при разрыве на 22 % относительно исходного СВМПЭ. Таким образом, интерес представляет изучение комплексного влияния наноразмерных частиц вместе с органическим наполнителем на свойства и структуру СВМПЭ.

Цель работы – изучение влияния наноразмерного оксида меди с 2-меркаптобензотиазолом на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Материалы и методы

Полимерной матрицей служил СВМПЭ марки Ticona GUR-4130 (Celanese, Китай) с молекулярной массой $6,8 \times 10^6$ г/моль и плотностью $0,93$ г/см³. В качестве наполнителей СВМПЭ использовали 2-меркаптобензотиазол (МБТ) (ГОСТ 739-74) и наноразмерный оксид меди CuO (ТУ 1791-003-36280340-2008) с чистотой не менее 99,8 %, со средними размерами частиц 50 нм и удельной поверхностью 15...20 м²/г. СЭМ-изображение нанопорошка оксида меди, представлена на рис. 1.

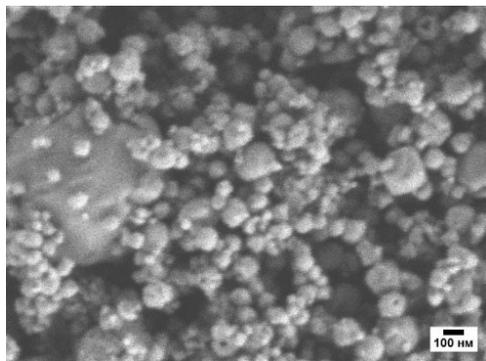


Рис. 1. СЭМ-изображение nano-CuO

Fig. 1. SEM image of nano-CuO

Для получения комплексного наполнителя применяли планетарную мельницу Активатор-2S (Россия). Смешение смеси наполнителей проводили в планетарной мельнице при 600 об/мин в течение 10 мин в массовом соотношении CuO/МБТ – 1:1, далее 1CuO/1МБТ и CuO/МБТ – 2:1, далее 2CuO/1МБТ. В данной работе содержание комплексных наполнителей составляло от 0,5 до 2 % масс. Далее порошки СВМПЭ и наполнители смешивали в лопастном смесителе в сухом виде в течение 2 мин. Изготовление образцов для исследования СВМПЭ проводилось методом горячего прессования при температуре $175 \pm 5^\circ\text{C}$, давлении $10 \pm 0,5$ МПа и выдержке 20 мин с последующим охлаждением до 80°C .

Физико-механические свойства исследовали на универсальной разрывной машине AGS-J (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 11262-2017 при скорости движения подвижных захватов 50 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550-81. Испытания на определение напряжения при сжатии при установленной относительной деформации (x , %) проводили в соответствии с ГОСТ 4651-2014. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139-69. Твердость измеряли твердомером ТВР-D (Восток-7, Россия) с аналоговым индикатором для измерения твёрдости по шкале Шора тип D согласно ГОСТ 24621-2015.

На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-7800F (JEOL, Япония) исследовали сколы ПКМ. Исследование образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'TRA «Thermo Scientific», Швейцария. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$ нм). Средний размер частиц рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{(0,94 \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos\theta)},$$

где L – средний размер кристаллитов; β – интегральная ширина на дифрактограмме в радианах; θ – дифракционный угол; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств исходного СВМПЭ и ПКМ на его основе представлены на рис. 2.

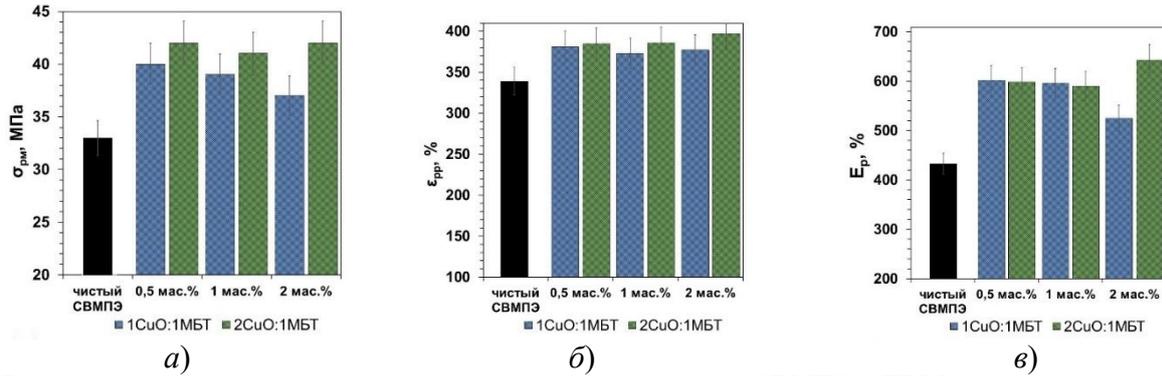


Рис. 2. Результаты деформационно-прочностных свойств исходного СВМПЭ и ПКМ:

a – прочность при растяжении; *b* – относительное удлинение при разрыве; *c* – модуль упругости при растяжении

Fig. 2. Results of deformation and strength properties of the initial UHMWPE and PCM:

a – tensile strength; *b* – relative elongation at break; *c* – tensile modulus of elasticity

Модификация СВМПЭ комплексными наполнителями CuO/МБТ приводит к повышению деформационно-прочностных свойств во всех ПКМ, как видно из рис. 2. Видно, что в ПКМ с содержанием наполнителей в массовом соотношении 1:1 прочность при растяжении повысилась на 15...25 %, а относительное удлинение при разрыве на 10...12 % относительно ненаполненного СВМПЭ.

Наилучшие результаты деформационно-прочностных свойств ПКМ получены при соотношении CuO/МБТ 2:1, где прочность при растяжении повысилась на 28...31 % и относительное удлинение при разрыве на 13...17 % по сравнению с полимерной матрицей. Из рис. 2 *b* видно, что значение модуля упругости при растяжении ПКМ при содержании 0,5...1 % масс. повышается на 36...39 % масс. относительно исходного СВМПЭ. При содержании 2 % масс. 1CuO/1МБТ в СВМПЭ модуль упругости повысилась на 21 % и в СВМПЭ + 2 % масс. 2CuO/1МБТ на 48 % по сравнению с чистым

полимером. Улучшение прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости ПКМ можно объяснить эффективной передачей напряжений благодаря хорошей дисперсии наполнителей и сильным взаимодействием на границе раздела наполнитель-матрица [2]. В целом видно, что деформационно-прочностные свойства ПКМ, при прочих равных условиях, в массовом соотношении 2:1 обладают более высокими значениями по сравнению с композитами, когда соотношение 1:1. Возможно, это связано с тем, что соотношение компонентов 2:1 имеет большее содержание нано-CuO по сравнению с 1:1, как правило, наночастицы могут усилить полимерную матрицу [20, 21].

В дальнейшем исследованы напряжение при сжатии при относительной деформации 10 %, твердость *D* по Шору и плотность чистого СВМПЭ и ПКМ на его основе, результаты представлены на рис. 3.

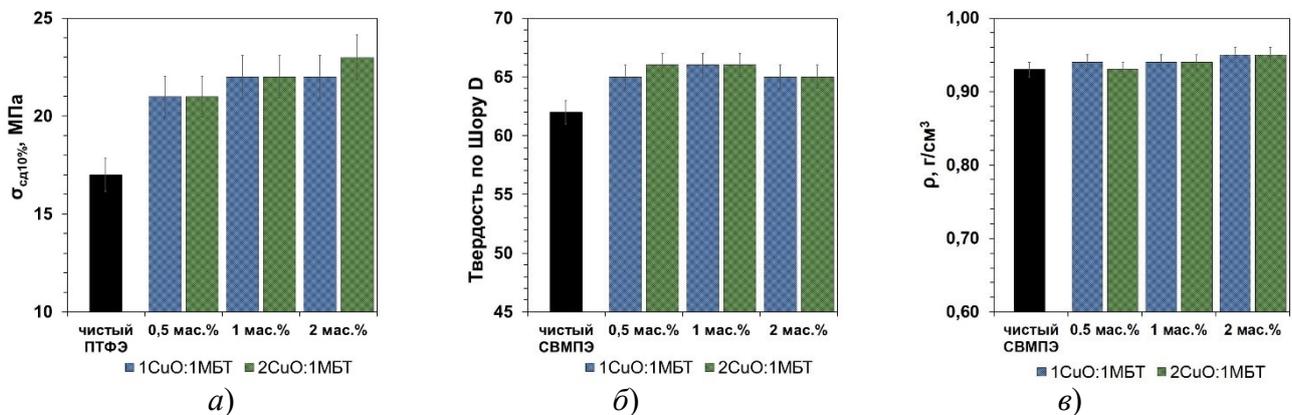


Рис. 3. Напряжение при сжатии при относительной деформации 10 % (*a*), твердость *D* по Шору (*b*) и плотность (*c*) СВМПЭ и ПКМ на его основе

Fig. 3. Compressive stress at a relative deformation of 10 % (*a*), Shore *D* hardness (*b*) and density (*c*) of UHMWPE and PCM based on it

Напряжение при сжатии при установленной относительной деформации 10 % композитов повышается во всех композитах на 23...35 %, достигая максимума при 2 % масс. содержания наполнителей, что видно Из рис. 3, а. Используемый наноразмерный наполнитель CuO имеет округлую форму (см. рис. 1), а второй компонент комплексного наполнителя МБТ является органическим соединением. В связи с этим, повышение значений напряжения при сжатии можно объяснить усилением полимерной матрицы комплексным наполнителем CuO/МБТ.

Данное обстоятельство подтверждает об эффективной передачи нагрузки от матрицы к наполнителю при сжатии [2]. Показатель твердости по Шору D композитов повысилась на 5...6 % по сравнению с полимерной матрицей. В случае увеличения твердости по Шору D, помимо вышеперечисленных эффектов, можно объяснить тем, что твердый оксид металла CuO может препятствовать проникновению индентора в полимерную матрицу. Таким образом, введение CuO/МБТ к СВМПЭ подтвердило их усиливающий эффект, благодаря которым

улучшились некоторые эксплуатационные свойства. Плотность нанокompозитов СВМПЭ незначительно увеличивается относительно чистого полимера, достигая максимума при соотношении 2 % масс. CuO/МБТ в обоих соотношениях. Возможно, такое изменение плотности образцов связано с более высокой плотностью оксида меди, а также повышением совместимости CuO/МБТ с полимерной матрицей. Похожие результаты изменения плотности СВМПЭ при добавлении наноразмерных наполнителей были показаны в работах других авторов [3, 13].

Механические свойства кристаллизующихся полимеров в основном зависят от изменений параметров надмолекулярной структуры. Поэтому с целью охарактеризовать структурные изменения полученных материалов и для объяснения физико-механических свойств ПКМ были проведены исследования методами РСА, ДСК и СЭМ. Результаты степени кристалличности и среднего размера кристаллитов исходного СВМПЭ и ПКМ, полученные методом РСА приведены в табл. 1.

1. Степень кристалличности, средний размер кристаллитов СВМПЭ и ПКМ

1. The degree of crystallinity, the average size of UHMWPE and PCM crystallites

Образец	$\alpha_{\text{РСА}}$, %	L, нм
Исходный СВМПЭ	51,0	30,15
СВМПЭ + 0,5 % масс. 1CuO/1МБТ	52,2	30,80
СВМПЭ + 1 % масс. 1CuO/1МБТ	51,5	31,83
СВМПЭ + 2 % масс. 1CuO/1МБТ	49,8	31,55
СВМПЭ + 0,5 % масс. 2CuO/1МБТ	52,0	31,13
СВМПЭ + 1 % масс. 2CuO/1МБТ	50,5	31,44
СВМПЭ + 2 % масс. 2CuO/1МБТ	48,1	32,46
<i>Примечание.</i> $\alpha_{\text{РСА}}$ – степень кристалличности; L – средний размер кристаллитов.		

Степень кристалличности ПКМ при содержании 0,5 % масс. комплексных наполнителей выше на 1,0...1,2 % относительно исходного СВМПЭ что видно из табл. 1. При увеличении содержания наполнителей в композитах наблюдается снижение степени кристалличности $\alpha_{\text{РСА}}$ независимо от массового соотношения компонентов 1:1 или 2:1. В то же время средний размер кристаллитов ПКМ повышается с увеличением содержания наполнителей независимо от их соотношения. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что сравнительно большое количество комплексных наполнителей приводит к торможению процесса кристаллизации полимера за счет

стерических ограничений. Это обусловлено взаимодействиям макромолекул полимера с поверхностью наполнителей, т. е. сворачивание полимерной цепи ограничивается, а рост кристаллов прерывается [19].

Результаты исследований термодинамических параметров ПКМ на основе СВМПЭ приведены на рис. 4 и в табл. 2. Кривые нагревания ДСК на рис. 2 показывают, что не зафиксировано дополнительных эндотермических пиков для СВМПЭ и CuO/МБТ. Наблюдается некоторое смещение пиков композитов относительно полимерной матрицы в сторону более низкой температуры плавления из-за присутствия комплексных наполнителей.

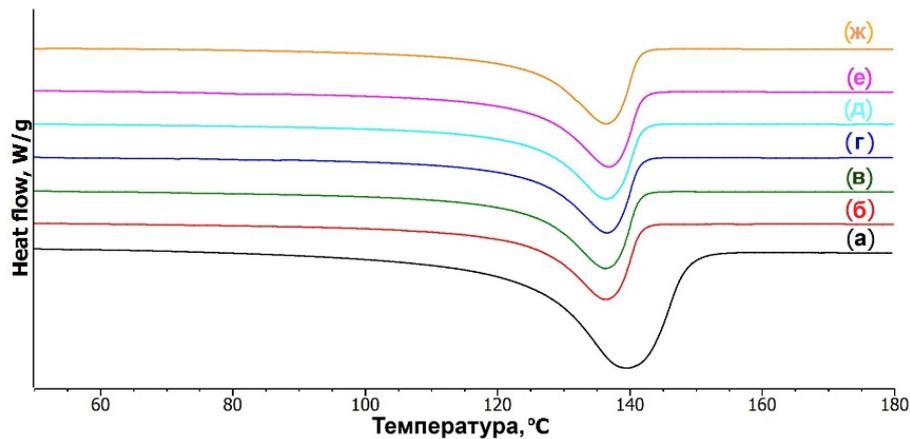


Рис. 4. ДСК-кривые образцов:

a – исходный СВМПЭ; *б* – СВМПЭ + 0,5 % масс. 1CuO/1МБТ; *в* – СВМПЭ + 1 % масс. 1CuO/1МБТ; *г* – СВМПЭ + 2 % масс. 1CuO/1МБТ; *д* – СВМПЭ + 0,5 % масс. 2CuO/1МБТ; *е* – СВМПЭ + 1 % масс. 2CuO/1МБТ; *ж* – СВМПЭ + 2 % масс. 2CuO/1МБТ

Fig. 4. DSC curves of samples:

a – initial UHMWPE; *b* – UHMWPE + 0,5 % wt. 1CuO/1MBT; *c* – UHMWPE + 1 % wt. 1CuO/1MBT; *d* – UHMWPE + 2% wt. 1CuO/1MBT; *e* – UHMWPE + 0.5% wt. 2CuO/1MBT; *f* – UHMWPE + 1 % wt. 2CuO/1MBT; *g* – UHMWPE + 2 % wt. 2CuO/1 MB

2. Термодинамические свойства СВМПЭ и ПКМ

2. Thermodynamic properties of UHMWPE and PCM

Образец	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\alpha_{ДСК}, \%$
Исходный СВМПЭ	137,8	132,4	45,2
СВМПЭ + 0,5 % масс. 1CuO/1МБТ	136,4	132,1	45,1
СВМПЭ + 1 % масс. 1CuO/1МБТ	136,3	130,2	44,8
СВМПЭ + 2 % масс. 1CuO/1МБТ	136,5	127,8	43,6
СВМПЭ + 0,5 % масс. 2CuO/1МБТ	136,5	132,0	45,0
СВМПЭ + 1 % масс. 2CuO/1МБТ	136,8	128,7	43,9
СВМПЭ + 2 % масс. 2CuO/1МБТ	136,5	126,3	43,1

Примечание. $T_{пл}$ – температура плавления; $H_{пл}$ – энтальпия плавления; $\alpha_{ДСК}$ – степень кристалличности

Из результатов термодинамических свойств ПКМ видно, что с добавлением комплексных наполнителей в СВМПЭ температура плавления снижается примерно на $\sim 1,0 \dots 1,5$ °C. Это может быть связано из-за содержания комплексных наполнителей, включающих наноразмерный CuO, а также снижением энтальпии плавления [22]. Температура плавления между ПКМ независимо от соотношения и содержания наполнителей остается примерно постоянной. Энтальпия плавления в полимерных композитах с 0,5 % масс. содержания наполнителей в обоих соотношениях остается на уровне исходного полимера. При

дальнейшем увеличении содержания наполнителей от 1 до 2 % масс. в полимерной матрице приводит к снижению теплоты плавления и степени кристалличности ПКМ. Подобное изменение приведенных показателей можно объяснить тем, что гетерогенное зародышеобразование с комплексными наполнителями может препятствовать гомогенному зародышеобразованию, как у исходного СВМПЭ [23]. Известно, что большое количество наночастиц препятствует движению молекулярной цепи и, т. о. замедляет рост кристалла, тем самым происходит уменьшение кристалличности полимера [22 – 25].

Исходя из этих соображений, можно сказать, что добавление комплексных наполнителей может препятствовать складыванию молекулярных цепочек СВМПЭ в кристаллические образования, на это также указывает снижение степени кристалличности, полученных методом РСА (см. табл. 1). Таким образом, сочетание вышеуказанных факторов вполне может снизить энтальпию плавления полимерных композитов, соответственно наблюдается уменьшение степени кристалличности с увеличением содержания наполнителя. Стоит отметить, что уменьшение значений теплоты плавления сильнее наблюдается в композитах с 2CuO/1МБТ по сравнению с ПКМ, содержащим 1CuO/1МБТ. Подобное отличие значений

теплот плавления ПКМ можно объяснить тем, что содержание наноразмерного CuO выше в соотношении 2:1 по сравнению с соотношением 1:1 при одинаковом массовом содержании наполнителя.

Надмолекулярная структура исходного СВМПЭ представляет собой пластинчатую кристаллическую структуру, которая хорошо изучена [26]. Модификация СВМПЭ введением наполнителей CuO/МБТ приводит к изменению надмолекулярной структуры. Результаты исследования методом СЭМ надмолекулярной структуры ПКМ в зависимости от содержания наполнителей и соотношения компонентов приведены на рис. 5.

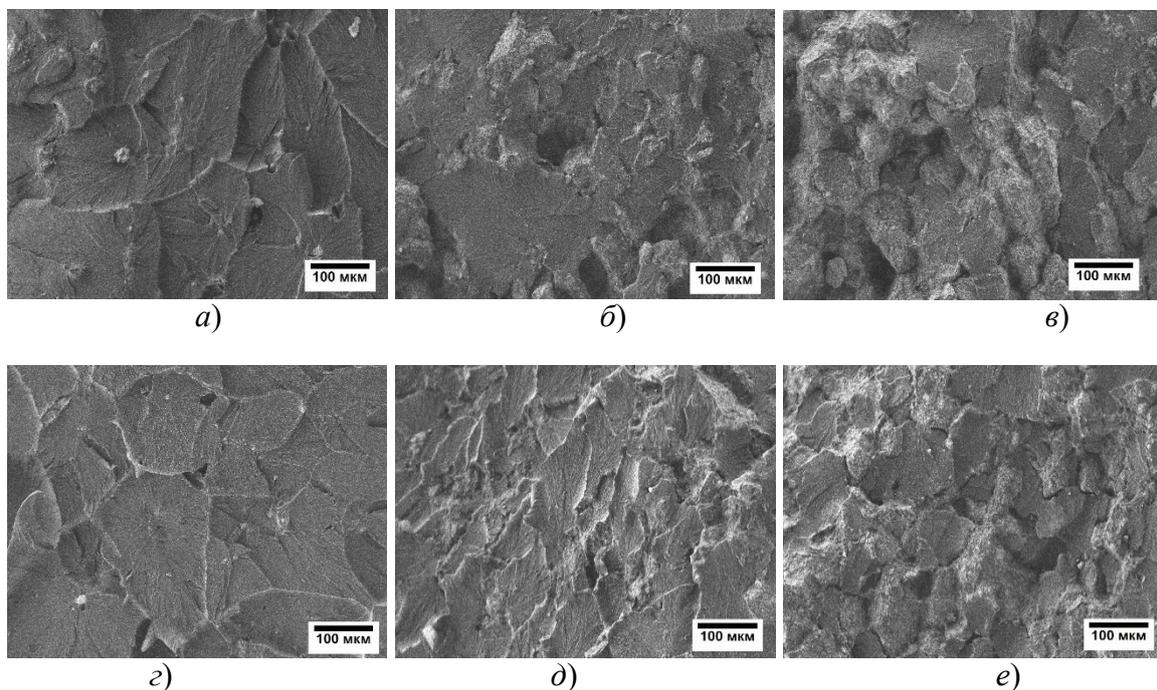


Рис. 5. СЭМ-изображения надмолекулярной структуры ПКМ:

a – СВМПЭ + 0,5 % масс. 1CuO/1МБТ; *б* – СВМПЭ + 1 % масс. 1CuO/1МБТ; *в* – СВМПЭ + 2 % масс. 1CuO/1МБТ; *г* – СВМПЭ + 0,5 % масс. 2CuO/1МБТ; *д* – СВМПЭ + 1 % масс. 2CuO/1МБТ; *е* – СВМПЭ + 2 % масс. 2CuO/1МБТ

Fig. 5. SEM images of the supramolecular structure of the PCM:

a – UHMWPE + 0,5 % wt. 1CuO/1MBT; *b* – UHMWPE + 1 % wt. 1CuO/1MBT; *c* – UHMWPE + 2 % wt. 1CuO/1MBT; *d* – UHMWPE + 0,5% wt. 2CuO/1MBT; *f* – UHMWPE + 1 % by weight. 2CuO/1MBT; *g* – UHMWPE + 2 % wt. 2CuO/1 MB

Надмолекулярная структура ПКМ при наполнении 0,5 % масс. показывает, что в образцах формируются сферолиты с размерами несколько сот микрометров, как видно из рис. 5, *a*, *г*. Такая надмолекулярная структура характеризуется увеличением степени кристалличности по сравнению с другими образцами ПКМ.

В композитах с содержанием 1 % масс. комплексного наполнителя наблюдается изменение надмолекулярной структуры

ПКМ с формированием большого количества более мелких сферолитов.

При увеличении содержания наполнителя до 2 % масс. в СВМПЭ формируется неоднородная и дефектная сферолитоподобная структура, в которых выявлено снижение степени кристалличности методом РСА и ДСК. Возможно, происходит формирование более разрыхленной структуры из-за большого содержания наполнителей, что препятствует формированию более упорядоченных сферолитов. Стоит отметить, что заметное отличие

надмолекулярной структуры можно видеть при сравнении между ПКМ, содержащим 1 % масс. наполнителей, в зависимости от соотношения 1:1 и 2:1. Несмотря на подобное изменение надмолекулярной структуры композитов, все они обладают улучшенными физико-механическими свойствами. Данное обстоятельство косвенно может свидетельствовать об усиливающем влиянии наполнителей за счет сильного взаимодействия между ними и полимерной матрицей.

Выводы

Проведенные исследования показали, что введение комплексных наполнителей CuO/МБТ, отличающихся массовым соотношением компонентов 1:1 и 2:1, в СВМПЭ приводит к повышению прочности при растяжении на 15...31 % и относительного удлинения при разрыве на 10...17 % по сравнению с исходным полимером. Напряжение при сжатии ПКМ повысилась на 23...35 % и твердость D по Шору на 5...6 %. Структурные исследования методом электронной микроскопии показали образование сферолитных структур.

Установлено снижение степени кристалличности α_{PSA} с увеличением содержания наполнителей от 0,5 до 2 % масс. в СВМПЭ, также, как и энтальпия плавления и $\alpha_{ДСК}$. Подобные изменения в структурных параметрах ПКМ могут свидетельствовать об усилении взаимодействия комплексных наполнителей с полимерной матрицей. Разработанные материалы благодаря улучшенным физико-механическим свойствам могут найти применение в качестве защитных покрытий и футеровок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Patil N.A., Njuguna J., Kandasubramanian B. UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization // *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 125. P. 109529.
2. Padhan M., Marathe U., Bijwe J. A comparative assessment of nano and microparticles of carbides for performance augmentation of UHMWPE in abrasive and erosive wear modes // *Wear*. 2023. Vol. 514. P. 204568.
3. Amurin L.G., Felisberto M.D., Ferreira F.L., et al. Multifunctionality in ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites with reduced graphene oxide: Hardness, impact and tribological properties // *Polymer*. 2022. Vol. 240. P. 124475.
4. Tian Y., Guo L. Adhesion performance of UHMWPE fiber treated with polyethylene wax grafted methyl methacrylate alone or in conjunction with silane coupling agent // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2021. Vol. 35. №. 11. P. 1219–1235.

5. Zec J., Tomić N. Z., Zrilić M., Lević S., Marinković A., Heinemann R.J. Optimization of Al₂O₃ particle modification and UHMWPE fiber oxidation of EVA based hybrid composites: Compatibility, morphological and mechanical properties // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 153. P. 36–48.
6. Danilova S.N., Ivanov A.N., Spiridonov A.M., Abakunova E.V., Okhlopkova A.A. Polymer-silicate composites based on ultra-high molecular weight polyethylene and organo-modified montmorillonite // *Materials Today Communications*. 2023. Vol. 37. P. 107408.
7. Shelly D., Lee S.Y., Park S.J. Compatibilization of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers and their composites for superior mechanical performance: A concise review // *Composites Part B: Engineering*. 2024. P. 111294.
8. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 73. P. 1–43.
9. Feng J., Venna S.R., Hopkinson D.P. Interactions at the interface of polymer matrix-filler particle composites // *Polymer*. 2016. Vol. 103. P. 189–195.
10. Aparna A., Sethulekshmi A.S., Jayan J.S., Saritha A., Joseph K. Recent advances in boron nitride-based hybrid polymer nanocomposites // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2021. Vol. 306. №. 11. P. 2100429.
11. Praveenkumara J., Madhu P., Yashas Gowda T.G., Sanjay M.R., Siengchin S. A comprehensive review on the effect of synthetic filler materials on fiber-reinforced hybrid polymer composites // *The Journal of the Textile Institute*. 2022. Vol. 113. №. 7. P. 1231–1239.
12. Cazan C., Enesca A., Andronic L. Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites // *Polymers*. 2021. Vol. 13. №. 12. P. 2017.
13. Cao Z., Shi G., Yan X., Wang Q. In situ fabrication of CuO/UHMWPE nanocomposites and their tribological performance // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 136. №. 36. P. 47925.
14. Jatti V.S., Singh T.P. Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil // *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2015. Vol. 29. P. 793–798.
15. Wang Z., Ma Y., Guo L., Tong J. Influence of polyphenyl ester and nanosized copper filler on the tribological properties of carbon fibre-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018. Vol. 31. №. 11. P. 1483–1496.
16. Li W., Feng M., Liu X., Yang J. Improvement of Copper Oxides-coated Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibers Reinforced Rigid Polyurethane Composites in Strength and Toughness // *Fibers and Polymers*. 2021. Vol. 22. P. 1883–1888.
17. Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.U., Lepeshev A.A. Mechanical and tribological properties of complex-modified material based on ultra-high molecular weight polyethylene and CuO // *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35. P. 7–11.

18. **Skotnicka A., Kabac-Borcz J.** Design, Synthesis, and Spectral Properties of Novel 2-Mercaptobenzothiazole Derivatives // *Materials*. 2024. Vol. 17. №. 1. P. 246.

19. **Danilova S.N., Okhlopko A.A., Yarusova S.B. et al.** Study on the Impact of a Combination of Synthetic Wollastonite and 2-Mercaptobenzothiazole-Based Fillers on UHMWPE Polymeric Matrix // *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7. №. 10. P. 431.

20. **Lin E.Y., Frischknecht A.L., Riggelman R.A.** Origin of mechanical enhancement in polymer nanoparticle (NP) composites with ultrahigh NP loading // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53. №. 8. P. 2976–2982.

21. **Safaei M.M., Abedinzadeh R., Khandan A., Barbaz-Isfahani R., Toghraie D.** Synergistic effect of graphene nanosheets and copper oxide nanoparticles on mechanical and thermal properties of composites: Experimental and simulation investigations // *Materials Science and Engineering: B*. 2023. Vol. 289. P. 116248.

22. **Zhang R., Tian J., Wu Y., Chou W., Yang J., Xue P.** An investigation on shape memory behaviors of UHMWPE-based nanocomposites reinforced by graphene nanoplatelets // *Polymer Testing*. 2021. Vol. 99. P. 107217.

23. **Gu J., Li N., Tian L., Lv Z., Zhang Q.** High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites // *Rsc Advances*. 2015. Vol. 5. №. 46. P. 36334–36339.

24. **Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., et al.** Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002. Vol. 40. №. 14. P. 1454–1463.

25. **Alapati S., Meledath J.T., Karmarkar A.** Effect of morphology on electrical treeing in low density polyethylene nanocomposites // *IET Science, Measurement & Technology*. 2014. Vol. 8. №. 2. P. 60–68.

26. **Bucknall C., Altstädt V., Auhl D., et al.** Structure, processing and performance of ultra-high molecular weight polyethylene (IUPAC Technical Report). Part 2: crystallinity and supra molecular structure // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92. №. 9. P. 1485–1501.

REFERENCES

1. **Patil N.A., Njuguna J., Kandasubramanian B.** UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization // *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 125. P. 109529.

2. **Padhan M., Marathe U., Bijwe J.** A comparative assessment of nano and microparticles of carbides for performance augmentation of UHMWPE in abrasive and erosive wear modes // *Wear*. 2023. Vol. 514. P. 204568.

3. **Amurin L.G., Felisberto M.D., Ferreira F.L., et al.** Multifunctionality in ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites with reduced graphene oxide: Hardness, impact and tribological properties // *Polymer*. 2022. Vol. 240. P. 124475.

4. **Tian Y., Guo L.** Adhesion performance of UHMWPE fiber treated with polyethylene wax grafted methyl methacrylate alone or in conjunction with silane

coupling agent // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2021. Vol. 35. №. 11. P. 1219–1235.

5. **Zec J., Tomić N. Z., Zrilić M., Lević S., Marinković A., Heinemann R.J.** Optimization of Al₂O₃ particle modification and UHMWPE fiber oxidation of EVA based hybrid composites: Compatibility, morphological and mechanical properties // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 153. P. 36–48.

6. **Danilova S.N., Ivanov A.N., Spiridonov A.M., Abakunova E.V., Okhlopko A.A.** Polymer-silicate composites based on ultra-high molecular weight polyethylene and organo-modified montmorillonite // *Materials Today Communications*. 2023. Vol. 37. P. 107408.

7. **Shelly D., Lee S.Y., Park S.J.** Compatibilization of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers and their composites for superior mechanical performance: A concise review // *Composites Part B: Engineering*. 2024. P. 111294.

8. **Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A.** Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 73. P. 1–43.

9. **Feng J., Venna S.R., Hopkinson D.P.** Interactions at the interface of polymer matrix-filler particle composites // *Polymer*. 2016. Vol. 103. P. 189–195.

10. **Aparna A., Sethulekshmi A.S., Jayan J.S., Saritha A., Joseph K.** Recent advances in boron nitride based hybrid polymer nanocomposites // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2021. Vol. 306. №. 11. P. 2100429.

11. **Praveenkumara J., Madhu P., Yashas Gowda T.G., Sanjay M.R., Siengchin S.** A comprehensive review on the effect of synthetic filler materials on fiber-reinforced hybrid polymer composites // *The Journal of the Textile Institute*. 2022. Vol. 113. №. 7. P. 1231–1239.

12. **Cazan C., Enesca A., Andronic L.** Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites // *Polymers*. 2021. Vol. 13. №. 12. P. 2017.

13. **Cao Z., Shi G., Yan X., Wang Q.** In situ fabrication of CuO/UHMWPE nanocomposites and their tribological performance // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 136. №. 36. P. 47925.

14. **Jatti V.S., Singh T.P.** Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil // *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2015. Vol. 29. P. 793–798.

15. **Wang Z., Ma Y., Guo L., Tong J.** Influence of polyphenyl ester and nanosized copper filler on the tribological properties of carbon fibre-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018. Vol. 31. №. 11. P. 1483–1496.

16. **Li W., Feng M., Liu X., Yang J.** Improvement of Copper Oxides-coated Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibers Reinforced Rigid Polyurethane Composites in Strength and Toughness // *Fibers and Polymers*. 2021. Vol. 22. P. 1883–1888.

17. **Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.U., Lepeshev A.A.** Mechanical and tribological properties of complex-modified material based on ultra high molecular weight polyethylene and CuO // *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35. P. 7–11.

18. Skotnicka A., Kabac-Borc J. Design, Synthesis, and Spectral Properties of Novel 2-Mercaptobenzothiazole Derivatives // *Materials*. 2024. Vol. 17. № 1. P. 246.

19. Danilova S.N., Okhlopkova A.A., Yarusova S.B. et al. Study on the Impact of a Combination of Synthetic Wollastonite and 2-Mercaptobenzothiazole-Based Fillers on UHMWPE Polymeric Matrix // *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7. № 10. P. 431.

20. Lin E.Y., Frischknecht A.L., Riggleman R.A. Origin of mechanical enhancement in polymer nanoparticle (NP) composites with ultrahigh NP loading // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53. № 8. P. 2976–2982.

21. Safaei M.M., Abedinzadeh R., Khandan A., Barbaz-Isfahani R., Toghraie D. Synergistic effect of graphene nanosheets and copper oxide nanoparticles on mechanical and thermal properties of composites: Experimental and simulation investigations // *Materials Science and Engineering: B*. 2023. Vol. 289. P. 116248.

22. Zhang R., Tian J., Wu Y., Chou W., Yang J., Xue P. An investigation on shape memory behaviors of

UHMWPE-based nanocomposites reinforced by graphene nanoplatelets // *Polymer Testing*. 2021. Vol. 99. P. 107217.

23. Gu J., Li N., Tian L., Lv Z., Zhang Q. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites // *Rsc Advances*. 2015. Vol. 5. № 46. P. 36334–36339.

24. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., et al. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002. Vol. 40. № 14. P. 1454–1463.

25. Alapati S., Meledath J.T., Karmarkar A. Effect of morphology on electrical treeing in low density polyethylene nanocomposites // *IET Science, Measurement & Technology*. 2014. Vol. 8. № 2. P. 60–68.

26. Bucknall C., Altstädt V., Auhl D., et al. Structure, processing and performance of ultra-high molecular weight polyethylene (IUPAC Technical Report). Part 2: crystallinity and supra molecular structure // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92. № 9. P. 1485–1501.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 27.04.2024; одобрена после рецензирования 18.08.2024; принята к публикации 03.09.2024.

The article was submitted 17.04.2024; approved after reviewing 18.08.2024; accepted for publication 03.09.2024.