

EDN: LNAQTE

УДК 678.043.8:678.742.2

## Influence of Nano-Sized Metal Oxides and Mercaptobenzthiazole on the Properties and Structure of Ultra-High Molecular Polyethylene

Andrey P. Vasilev,  
Sakhayana N. Danilova, Afanasiy A. Dyakonov,  
Anastasiya V. Okoneshnikova and Igor S. Makarov\*  
*North-Easter Federal University  
Yakutsk, Russian Federation*

Received 03.11.2023, received in revised form 13.01.2024, accepted 16.02.2024

**Abstract.** In this paper presents the results of a study of the influence of combined fillers (2-mercaptobenzthiazole (MBT) and nano-sized oxides:  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$  and  $CuO$ ) on the structural, thermal, mechanical and tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Composites based on UHMWPE with binary fillers were obtained by hot pressing. A study of the mechanical properties of polymer composite materials showed an increase in tensile strength and elongation at break by 43–50 % and 26–27 % compared to the initial UHMWPE. The compressive stress and Shore D hardness of the composites increased by 41 % and 11–15 %. Microscopic studies of composites showed the formation of spherulite formations in the supramolecular structure, and the density increases in all samples with the introduction of fillers. Thermodynamic studies have shown that the enthalpy of melting and the degree of crystallinity for composites of the composition UHMWPE/MBT/ $ZrO_2$  and UHMWPE/MBT/ $WO_3$  are higher compared to UHMWPE/MBT/ $CuO$  and UHMWPE/MBT/ $ZnO$ . Tribological tests have shown an improvement in the wear resistance of UHMWPE/MBT/ $CuO$  by 4 times compared to the unfilled polymer matrix while maintaining a low coefficient of friction. A study of the worn surface of composites showed the formation of secondary structures that reduce fatigue and abrasive wear, which explains the increase in wear resistance. The developed composites based on UHMWPE filled with MBT and nanooxides can find application in technology and various equipment due to their improved properties.

**Keywords:** ultra-high molecular weight polyethylene, nanooxides, 2-mercaptobenzthiazole, polymer composite materials, wear resistance.

**Acknowledgements.** The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 22–73–00076, <https://rscf.ru/project/22–73–00076/>.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: [gtvap@mail.ru](mailto:gtvap@mail.ru)



## Влияние наноразмерных оксидов металлов и 2-меркаптобензтиазола на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена

А. П. Васильев, С. Н. Данилова, А. А. Дьяконов,  
А. В. Оконешникова, И. С. Макаров  
*Северо-Восточный федеральный университет  
имени М. К. Аммосова  
Российская Федерация, Якутск*

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования влияния комбинированных наполнителей (2-меркаптобензтиазол (МБТ) и наноразмерных оксидов:  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$  и  $CuO$ ) на служебные свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Композиты на основе СВМПЭ с бинарными наполнителями получены методом горячего прессования. Исследование физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов показало повышение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 43–50 % и 26–27 % соответственно по сравнению с исходным СВМПЭ. Напряжение при сжатии и твердость по Шору D композитов повысились на 41 % и 11–15 % соответственно. Микроскопические исследования композитов показали формирование сферолитных образований в надмолекулярной структуре, а плотность увеличивается во всех образцах при введении наполнителей. Термодинамические исследования показали, что энтальпия плавления и степень кристалличности композитов состава СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  выше по сравнению с СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$ . Трибологические исследования выявили улучшение износостойкости СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  в 4 раза по сравнению с ненаполненным полимером при сохранении низкого коэффициента трения. Исследование поверхности трения композитов показало формирование вторичных структур, снижающих усталостное и абразивное изнашивание, что объясняет повышение износостойкости. Разработанные композиты на основе СВМПЭ, наполненного МБТ и оксидами металлов, могут найти применение в технике и различных оборудованиях благодаря улучшенным свойствам.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наноксиды, 2-меркаптобензтиазол, полимерные композиционные материалы, износостойкость.

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

Цитирование: Васильев А. П. Влияние наноразмерных оксидов металлов и 2-меркаптобензтиазола на свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А. П. Васильев, С. Н. Данилова, А. А. Дьяконов, А. В. Оконешникова, И. С. Макаров // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(2). С. 162–174. EDN: LNAQTE

### Введение

В настоящее время трение и износ широко распространены в аэрокосмической промышленности, машиностроении, транспорте и в повседневной жизни. При развитии экономики

и технологий трение и износ вызывают дополнительные потери энергии и выбросы большого количества парниковых газов, вызывая серьезное загрязнение окружающей среды. Углубленные исследования в области трибологии позволили добиться низкого коэффициента трения и низкого уровня износа в механических системах [1]. Тем не менее поиск эффективных способов снижения трения и износа по-прежнему остается актуальной задачей. Одним из способов является использование самосмазывающихся полимерных композиционных материалов (ПКМ), благодаря чему устраняется необходимость в использовании смазочных масел и сложных конструкций в узлах трения.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является одним из перспективных самосмазывающихся полимеров, из-за его превосходных трибологических свойств, таких как низкий коэффициент трения, стойкость к износу и истиранию, к коррозии, ударопрочность, высокая ударная вязкость, водопоглощение и биосовместимость [2, 3]. Несмотря на расширение применения ПКМ на основе СВМПЭ, низкая поверхностная энергия, неполярность и инертность полимера оказывают неблагоприятный эффект при разработке высокоэффективных материалов нового поколения [4, 5]. В композиционных материалах наполнители ответственны за формирование физико-механических характеристик и придают материалу специфические свойства. При этом эксплуатационные характеристики ПКМ в основном зависят от свойств компонентов, степени наполнения полимера и, что более важно, от степени адгезионного взаимодействия на границе раздела между наполнителем и полимерной матрицей [6]. Адгезия между ними может быть усилена за счет физико-химических взаимодействий и механического сцепления либо того и другого. Физико-химический вклад в адгезию включает химическую связь, межмолекулярные взаимодействия и физическую адгезию. В то время как механическое сцепление осуществляется, когда полимерная матрица проникает в дефекты и неровности поверхности и механически фиксируется в нем [7]. Физико-химическое взаимодействие можно изменить путем включения соответствующих функциональных групп на поверхность наполнителя. Во многих случаях как физико-химическое, так и механическое сцепление работают одновременно, увеличивая степень межфазной адгезии между наполнителем и полимерной матрицей. Таким образом, наполнители должны прочно взаимодействовать с полимерной матрицей, тем самым усиливая деформационно-прочностные свойства. Исследования показали, что применение различных методов модификации поверхности наполнителя приводит к усилению как адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз за счет механического сцепления, так и физико-химических взаимодействий [8, 9]. Благодаря этому улучшаются физико-механические и трибологические свойства композитов. Одним из способов, с целью повышения межфазного взаимодействия, является применение комбинации различных видов наполнителей, вводимых в СВМПЭ [10–12]. Из представленных данных видно, что наиболее перспективным и экономически целесообразным для дальнейшего улучшения свойств полимерных композитов на его основе является использование модифицированных наполнителей.

В данной работе для создания высокопрочных композиционных материалов на основе СВМПЭ предлагается применение гетероциклических реакционноспособных соединений, в частности 2-меркаптобензотиазол, для усиления межфазного взаимодействия между СВМПЭ и неорганическими наполнителями (наноразмерными оксидами металлов). Органическое соединение 2-меркаптобензотиазол используется в качестве ускорителя вулканизации благодаря

своим химическим свойствам инициировать реакции с радикальным механизмом. Из-за своей высокой химической активности потенциально может повысить его совместимость с неорганическими наполнителями. Тем самым можно получить композиционные материалы с улучшенным комплексом физико-механических и трибологических свойств для применения в различных механизмах и узлах трения техники и технологического оборудования.

Цель работы – исследование влияния гибридных наполнителей, включающих 2-меркаптобензтиазол и наноразмерные оксиды, на свойства и структуру СВМПЭ.

### Материалы и методы исследования

В качестве полимерной матрицы использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR-4022 (Celanese, Германия) с молекулярной массой 5,3 млн г/моль, плотностью 0,93 г/см<sup>3</sup> и средним размером частиц 145 мкм. Наполнителями служили наноразмерные оксиды: диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>) порошок с размерами частиц 40–75 нм, с чистотой продукта 99,75 % (Plasmoterm LLC, Россия); оксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) порошок с размерами 50 нм, с чистотой продукта 99,9 %; оксид меди (CuO) порошок с размерами 50 нм; оксид цинка (ZnO) порошок с размерами 40 нм приобретены в ИП Хисамутдинов Р. А.; органический модификатор – 2-меркаптобензтиазол (МБТ) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub> (ГОСТ 739–74, Россия).

В табл. 1 приведены составы и массовое содержание наполнителей. Образцы СВМПЭ и ПКМ для исследований получали методом горячего прессования: прессование проводили на гидравлическом прессе ПКМВ-100 («Импульс», Россия) при температуре 175 °С и давлении 10 МПа в течение 20 мин с последующим охлаждением до 80 °С под давлением. Изготавливали цилиндрические образцы с диаметром 10,0 ± 0,05 мм и высотой 20,0 ± 1,0 мм. Предварительно проводили ультразвуковую обработку в УЗ-диспергаторе ИЛ100–6/4 (ИН-ЛАБ-Ультразвук, Россия) в течение 5 мин.

Проведены физико-механические и трибологические испытания, микроскопические и спектроскопические исследования СВМПЭ и ПКМ. Трибологические характеристики (коэффициент трения, скорость массового изнашивания) определяли при испытаниях по общепринятым методикам на универсальном высокотемпературном трибометре CETR UMT-3 (США). Схема трения «палец-диск», нагрузка 150 Н, скорость 1,9 м/с, время испытания 3 ч. Деформационно-прочностные свойства ПКМ на основе СВМПЭ определяли по ГОСТ 11262–2017 на испытательной машине «Authograph AGS-J» Shimadzu (количество образцов на одно

Таблица 1. Состав и массовое содержание наполнителей

Table 1. Composition and mass content of fillers

№ композита	Обозначение	СВМПЭ	МБТ	ZrO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	CuO	ZnO
0	исходный СВМПЭ	100	-	-	-	-	-
1	СВМПЭ/МБТ/ZrO <sub>2</sub>	98	1	1	-	-	-
2	СВМПЭ/МБТ/WO <sub>3</sub>	98	1	-	1	-	-
3	СВМПЭ/МБТ/CuO	98	1	-	-	1	-
4	СВМПЭ/МБТ/ZnO	98	1	-	-	-	1

испытание – 10). 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 СВМПЭ И ПКМ измеряли твердомером ТВР-D (Восток-7, Россия) с аналоговым индикатором для измерения твёрдости по шкале Шора тип D согласно ГОСТ 24621–2015 (ISO 868–2003). ИК-спектры получали на спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США). Спектры получали с помощью приставки НПВО, в диапазоне 500–4000  $\text{см}^{-1}$ . На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-7800F (JEOL, Япония) исследовали сколы и поверхности трения ПКМ. Исследование образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия).

### Результаты и обсуждение

Известно, что введение МБТ и наноразмерных оксидов металлов в СВМПЭ приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств, что представлено в следующих работах [10, 13, 14]. Исходя из этих работ использовали МБТ в качестве функциональной добавки, которую вводили вместе с наноразмерными оксидами:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ . На рис. 1 приведены результаты исследования физико-механических свойств ПКМ в зависимости от состава наполнителей.

Как видно из рис. 1, во всех исследованных композитах выявлено повышение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве по сравнению с ненаполненным полимером. Наибольшее значение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве зафиксировано в композитах состава СВМПЭ/МБТ/ $\text{WO}_3$  и СВМПЭ/МБТ/ $\text{ZnO}$ , что на 43–50 % и 26–27 % соответственно выше исходного полимера.

Физико-механические исследования ПКМ показали, что напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (5 %) композитов СВМПЭ/МБТ/ $\text{CuO}$  и СВМПЭ/МБТ/ $\text{ZnO}$  увеличилось на 41 %, в случае СВМПЭ/МБТ/ $\text{ZrO}_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $\text{WO}_3$  – на 33 % относительно исходного полимера. Твердость по Шору D во всех композитах повысилась на 11–15 % по сравнению с исходным СВМПЭ. Улучшение приведенных свойств свидетельствует об усилении полимерной матрицы при введении бинарных наполнителей и согласуется с результатами известных работ [2, 15, 16]. Таким образом, повышение твердости ПКМ можно объяснить наличием наноразмерных оксидов металлов в полимерной матрице СВМПЭ, а также лучшим сцеплением гибридных наполнителей с полимером, что приводит к улучшению несущей способности.

Образцы для исследования надмолекулярной структуры ПКМ были получены по хрупкому разрушению (в криогенных условиях) и исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что во всех образцах ПКМ наблюдается формирование сферолитных образований в надмолекулярной структуре. Из анализа литературных данных известно, что наночастицы выступают центрами кристаллизации полимера, при одинаковых условиях переработки полимера, размеры сферолитов зависят от природы и содержания наполнителей [17, 18]. Визуальная оценка надмолекулярной структуры ПКМ показала, что составы СВМПЭ/МБТ/

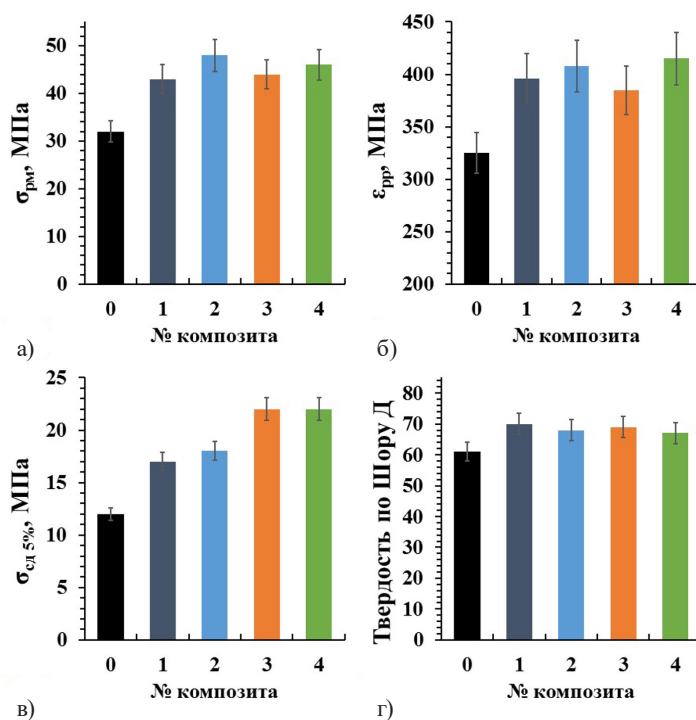


Рис. 1. Физико-механические характеристики СВМПЭ и ПКМ: а) прочность при растяжении; б) относительное удлинение при разрыве; в) напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (5,%); г) твердость по Шору D

Fig. 1. Mechanical characteristics of UHMWPE and PCM: a) tensile strength; b) elongation at break; c) compressive stress at a specified relative strain (5,%); d) Shore D hardness

CuO и СВМПЭ/МБТ/ZnO характеризуются малыми по размеру сферолитами. В то же время композиты СВМПЭ/МБТ/ZrO<sub>2</sub> и СВМПЭ/МБТ/WO<sub>3</sub> отличаются большими по размеру сферолитами с относительно правильной формой. Очевидно, что формирование сферолитов в надмолекулярной структуре приводит к повышению физико-механических свойств ПКМ.

Методом ДСК определили температуру и энтальпию плавления, а также рассчитали степень кристалличности исходного СВМПЭ и ПКМ. В табл. 2 приведены результаты исследования термодинамических параметров и плотности ПТФЭ и ПКМ в зависимости от состава наполнителей.

Из табл. 2 видно, что как энтальпия плавления, так и температура плавления ПКМ на основе СВМПЭ немного снижаются при добавлении наполнителей. Степень кристалличности ПКМ снизилась на 3–4 % относительно исходного СВМПЭ. Это можно объяснить тем, что гетерогенное зародышеобразование с гибридными наполнителями может препятствовать гомогенному зародышеобразованию как у исходного СВМПЭ [19]. Между тем добавление наполнителей может увеличить толщину кристаллических образований в СВМПЭ. Сочетание обоих вышеуказанных факторов вполне может снизить энтальпию плавления полимерных нанокompозитов, соответственно, наблюдается уменьшение степени кристалличности. Стоит отметить, что между ПКМ температура плавления остается примерно постоянной и не зависит от используемого наноразмерного оксида металла. В то же время энтальпия

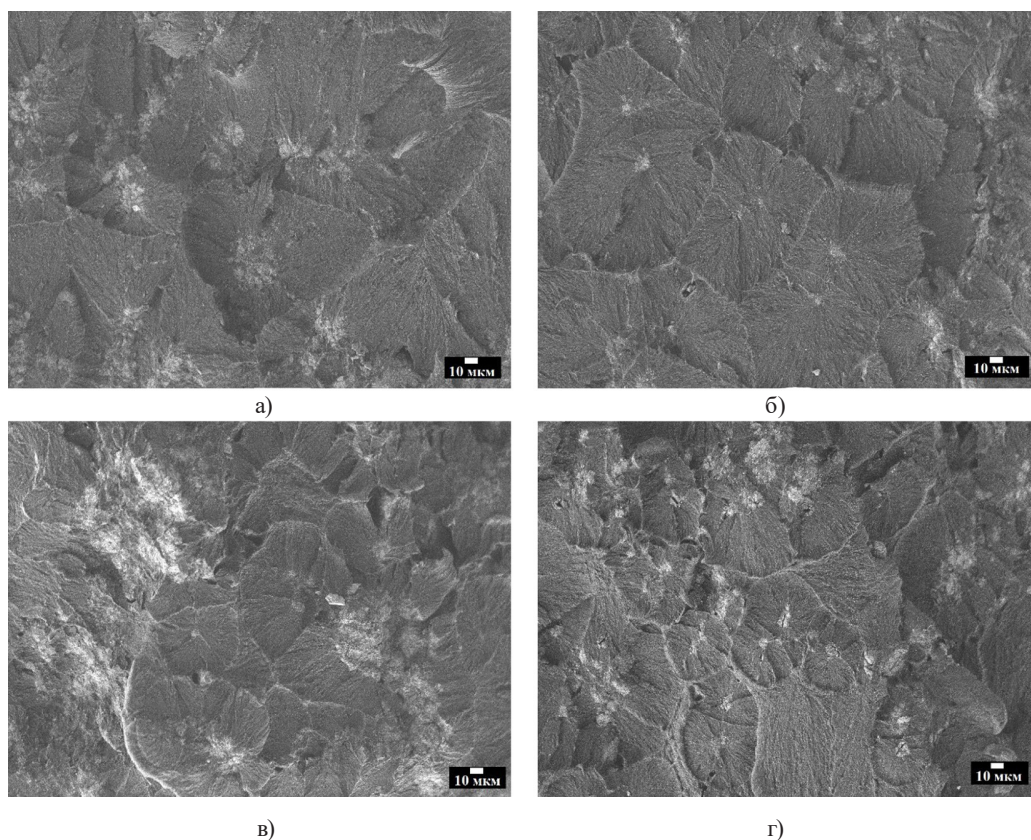


Рис. 2. СЭМ-изображения надмолекулярной структуры ПКМ: а) СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$ ; б) СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$ ; в) СВМПЭ/МБТ/ $CuO$ ; г) СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$

Fig. 2. SEM images of the supramolecular structure of PCM: a) UHMWPE/MBT/ $ZrO_2$ ; b) UHMWPE/MBT/ $WO_3$ ; c) UHMWPE/MBT/ $CuO$ ; d) UHMWPE/MBT/ $ZnO$

Таблица 2. Зависимость термодинамических параметров и плотности исходного СВМПЭ и ПКМ от состава наполнителей

Table 2. Dependence of thermodynamic parameters and density of initial UHMWPE and PCM on composition of fillers

№	Образец	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$\alpha$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
0	исходный СВМПЭ	141,3	168,2	57,4	0,93
1	СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$	139,4	159,0	54,2	0,95
2	СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$	139,3	159,7	54,2	0,95
3	СВМПЭ/МБТ/ $CuO$	139,1	155,6	53,1	0,95
4	СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$	139,3	156,0	53,2	0,94

Примечание:  $T_{пл}$  – температура плавления;  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления;  $\alpha$  – calorиметрическая степень кристалличности;  $\rho$  – плотность.

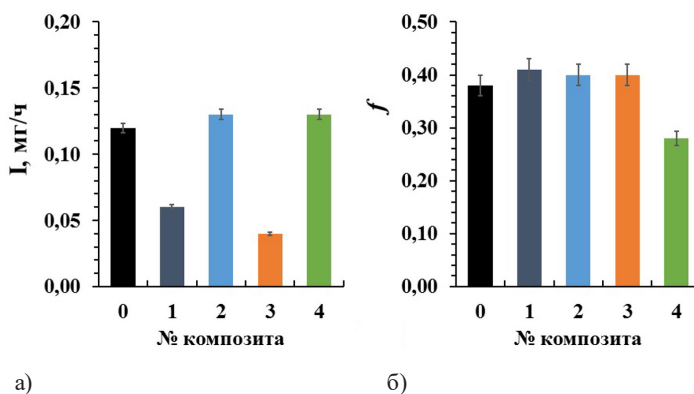


Рис. 3. Трибологические характеристики СВМПЭ и ПКМ: а) скорость массового износа; б) коэффициент трения

Fig. 3. Tribological characteristics of UHMWPE and PCM: a) mass wear rate; b) coefficient of friction

плавления и степень кристалличности для композитов состава СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  выше по сравнению с СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$ . Плотность ПКМ увеличивается при введении наполнителей на 1,0–2,1 %, что можно объяснить получением монолитных образцов с более высокой плотностью наноксидов и усилением межфазного взаимодействия [20].

На рис. 3 представлены результаты трибологических исследований исходного СВМПЭ и ПКМ в условиях сухого трения. Известно, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен характеризуется низким коэффициентом трения благодаря своим самосмазывающимся свойствам [21]. В связи с этим при разработке ПКМ на основе СВМПЭ необходимо снижать коэффициент трения или поддерживать данное значение на его уровне. Коэффициент трения для композита СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  ниже на 26 % относительно исходного полимера (рис. 3б). В остальных композитах значение коэффициента трения сохраняется на уровне исходного полимера.

Как видно из рис. 3а, износостойкость ПКМ состава СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  ниже в 2 раза относительно исходного полимера. В случае СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  скорость массового изнашивания остается на уровне ненаполненного СВМПЭ. Наименьшее значение скорости массового изнашивания получено для композиции СВМПЭ/МБТ/ $CuO$ , что в 4 раза ниже исходного полимера при сохранении низкого коэффициента трения.

С целью выяснения изменений трибологических свойств ПКМ проведено ИК-спектроскопическое изучение образцов до и после трения, результаты представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что основные сильные полосы в ПКМ до трения в области 2847, 2915, 1462 и  $\sim 719$   $cm^{-1}$  [10], относящиеся к исходному СВМПЭ, сохраняются после трения во всех исследованных образцах. На поверхностях до и после трения в полимерных композитах пики в области  $\sim 1006$ – $1590$   $cm^{-1}$  обусловлены наличием наполнителя МБТ (меркаптогруппа) [22]. В ИК-спектрах композитов СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  после трения зарегистрировано наличие полос поглощения в области 3200–3600  $cm^{-1}$  и 1596–1651  $cm^{-1}$ , которые свидетельствуют о протекании трибоокислительных реакций при трении с образованием карбонильных и карбоксильных групп. В то же время в композитах СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/



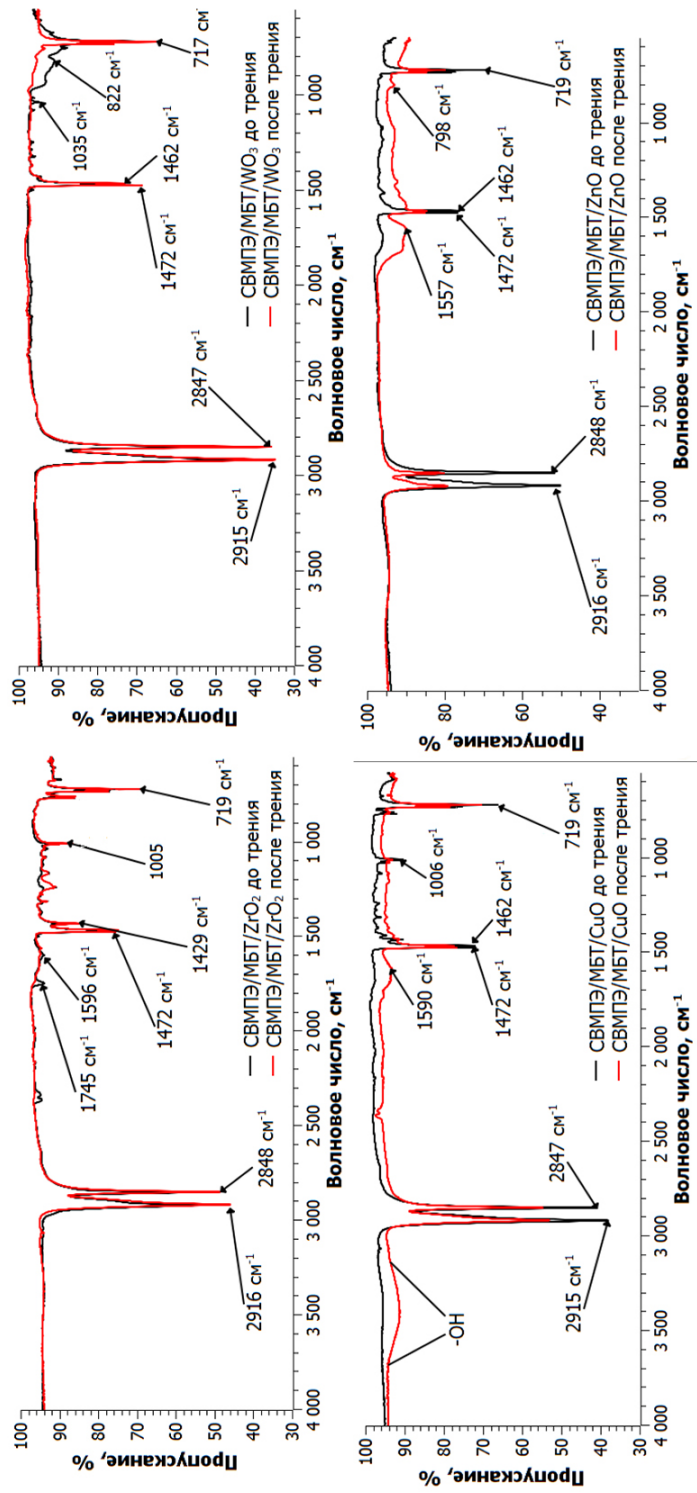


Рис. 4. ИК-спектры ПКМ до и после трения: а) СВМПЭ/МБТ/ЗrO₂; б) СВМПЭ/МБТ/ЗrO₂; в) СВМПЭ/МБТ/СuO; г) СВМПЭ/МБТ/ЗnO

Fig. 4. IR spectra of PCM before and after friction: а) УНМВРЕ/МБТ/WO₃; б) УНМВРЕ/МБТ/ЗrO₂; в) УНМВРЕ/МБТ/СuO; г) УНМВРЕ/МБТ/ЗnO

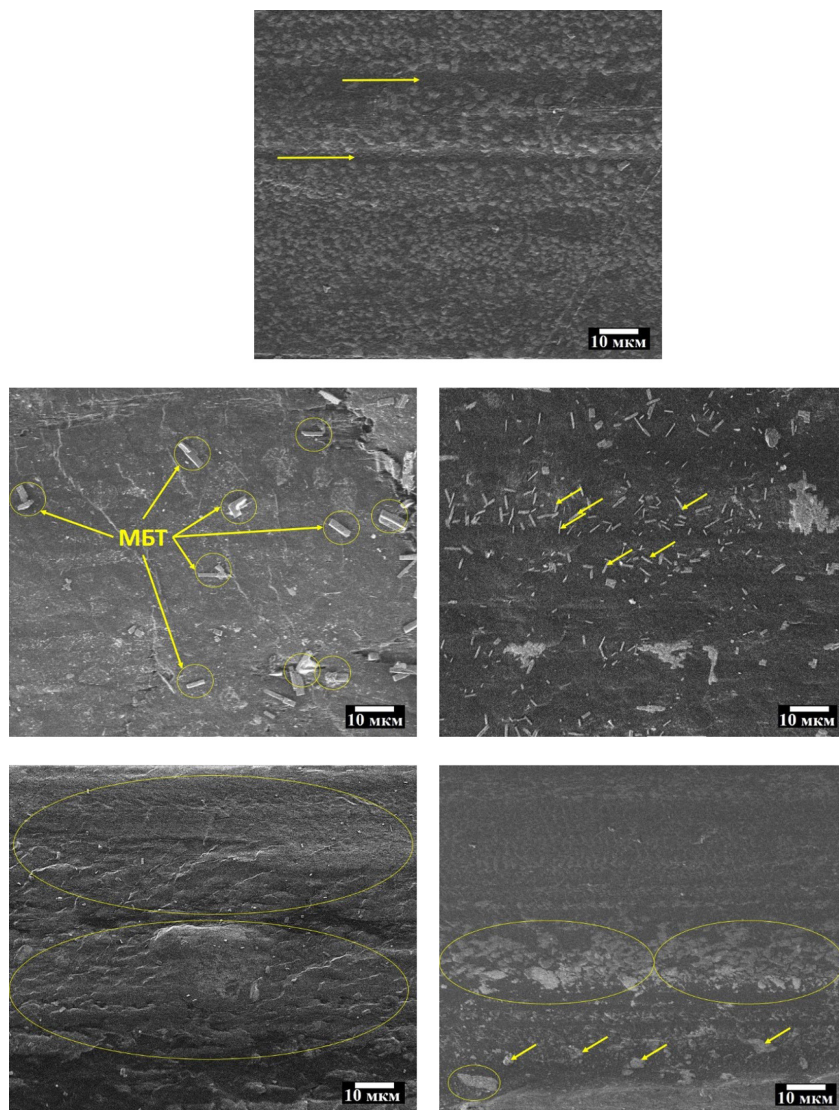


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности трения ПКМ: а) СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$ ; б) СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$ ; в) СВМПЭ/МБТ/ $CuO$ ; г) СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$

Fig. 5. SEM images of the worn surface of PCM: a) UHMWPE/MBT/ $ZrO_2$ ; b) UHMWPE/MBT/ $WO_3$ ; c) UHMWPE/MBT/ $CuO$ ; d) UHMWPE/MBT/ $ZnO$

МБТ/ $WO_3$  не наблюдается появление пиков, свидетельствующих о протекании окислительных реакций в процессе трения.

На рис. 5 приведены результаты исследования поверхности трения исходного СВМПЭ и ПКМ в зависимости от состава наполнителей методом сканирующей электронной микроскопии.

Из рис. 5а видно, что на поверхности трения исходного СВМПЭ наблюдаются бороздки по направлению скольжения и расслоения окисленных мелких частиц полимера, что свидетельствует об усталостном изнашивании полимера [23]. Далее видно, что поверхность трения ПКМ отличается от поверхности трения исходного СВМПЭ. В композите состава СВМПЭ/

МБТ/ $ZrO_2$  выявлены крупные частицы МБТ, которые защищают поверхностный слой материала от изнашивания, в то же время для композита СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  структурные элементы МБТ имеют малые размеры и скорость массового изнашивания остается на уровне неплавленого полимера. Стоит отметить, что частицы МБТ на поверхности трения ПКМ защищают материал от окислительных процессов, что согласуется с ИК-спектроскопией. Поверхность трения СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  характеризуется образованием более гладкого и практически по всей поверхности покрытого слоя вторичной структуры, тем самым для данного композита наблюдается высокая износостойкость. Из рис. 5г видно, что поверхность трения СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  характеризуется образованием с расположением островных вторичных структур. Износостойкость данного композита остается в значениях исходного СВМПЭ, возможно, за счет дискретного характера вторичных структур происходит снижение коэффициента трения.

### Заключение

Разработаны полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненного комбинированными наполнителями, состоящими из МБТ и наноразмерных оксидов металлов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Составы СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  характеризуются повышенными деформационно-прочностными свойствами, а композиты СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  характеризуются повышенной износостойкостью. Напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (5 %) композитов СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  и СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  увеличилось на 41 %, а твердость по Шору D всех композитов повысилась на 11–15 % по сравнению с исходным СВМПЭ. Термодинамические исследования показали некоторое снижение энтальпии плавления и микроскопические образования сферолитов в надмолекулярной структуре ПКМ, что свидетельствует об усилении межфазных взаимодействий бинарных наполнителей с полимерной матрицей. Износостойкость композитов СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  выше в 4 раза по сравнению с исходным СВМПЭ. Исследование поверхности трения композитов методом СЭМ показали, что в случае СВМПЭ/МБТ/ $ZrO_2$  и СВМПЭ/МБТ/ $WO_3$  на поверхности трения образуются вторичные структуры из частиц МБТ, а в СВМПЭ/МБТ/ $CuO$  формируется гладкий и практически полностью покрытый слой вторичной структуры, в СВМПЭ/МБТ/ $ZnO$  такой слой имеет островной характер распределения. Подытоживая вышеизложенное, можно заключить, что при разработке ПКМ на основе СВМПЭ, наполненного МБТ и оксидами металлов, можно получить нанокompозиты с улучшенными свойствами для узлов трения техники.

### Список литературы / References

- [1] Zhou C., Li Z., Liu S., Zhan T., Li W., Wang J. Layered double hydroxides for tribological application: Recent advances and future prospective. *Applied Clay Science*, 2022, 221, 106466
- [2] 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
- [3] Васильев А. П., Данилова С. Н., Дьяконов А. А., Охлопкова А. А., Стручкова Т. С. Влияние термически обработанного политетрафторэтилена на триботехнические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Журнал Сибирского федерального университета. Се-*

рия: *Техника и технологии*, 2022, 15(7), 850–860 [Vasilev A. P., Danilova S. N., Dyakonov A. A., Okhlopkova A. A., Struchkova T. S. Influence of thermally treated polytetrafluoroethylene on the tribological properties of ultra-high molecular polyethylene. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol.*, 2022, 15(7), 850–860 (in Rus.)]

[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, 35(11), 1219–1235

[5] Zec J., Tomić N. Z., Zrilić M., Lević S., Marinković A., Heinemann R. J. Optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle modification and UHMWPE fiber oxidation of EVA based hybrid composites: Compatibility, morphological and mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 153, 36–48

[6] Сидорина А. И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор). *Труды ВИАМ*, 2022, 4(110), 61–74 [Sidorina A. I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review), *Trudy VIAM*, 2022, 4 (110), 61–74 (in Rus.)]

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

[8] Wang S., Ma, J., Feng X., Cheng J., Ma X., Zhao Y., Chen L. An effective surface modification of UHMWPE fiber for improving the interfacial adhesion of epoxy resin composites, *Polymer Composites*, 2020, 41(4), 1614–1623

[9] Borisova R. V., Nikiforov L. A., Spiridonov A. M., Okhlopkova T. A., Okhlopkova A. A., Koryakina N. S. The Influence of Brominated UHMWPE on the Tribological Characteristics and Wear of Polymeric Nanocomposites Based on UHMWPE and Nanoparticles, *Journal of Friction and Wear*, 2019, 40(1), 27–32

[10] Дьяконов А. А., Данилова С. Н., Васильев А. П., Охлопкова А. А., Слепцова С. А., Васильева А. А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена, *Перспективные материалы*, 2020, 1, 43–53 [Dyakonov A. A., Danilova S. N., Vasilyev A. P., Okhlopkova A. A., Sleptsova S. A., Vasilyeva A. A. Study of sulfur, diphenylguanidine and 2-mercaptobenzothiazole effect on physical and mechanical properties and structure of ultra-high molecular weight polyethylene, *Perspektivnye Materialy*, 2020, 1, 43–53 (in Rus.)]

[11] Bhusari S. A., Sharma V., Bose S., Basu B. HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility, *Journal of the Royal Society Interface*, 2019, 16(150), 20180273

[12] Azam M. U., Samad M. A. UHMWPE hybrid nanocomposite coating reinforced with nanoclay and carbon nanotubes for tribological applications under water with/without abrasives, *Tribology International*, 2018, 124, 145–155

[13] Дьяконов А. А., Данилова С. Н., Васильев А. П., Охлопкова А. А., Слепцова С. А. Разработка высокопрочных материалов на основе СВМПЭ, модифицированного 2-меркаптобензотиазолом, *Авиационные материалы и технологии*, 2020, 3(60), 10–18

[14] Zavala J. M. D., Gutiérrez H. M. L., Segura-Cárdenas E., Mamidi N., Morales-Avalos R., Villela-Castrejón J., Elías-Zúñiga, A. Manufacture and mechanical properties of knee implants using

SWCNTs/UHMWPE composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 120, 104554.

[15] bin Ali A., Mohammed A.S., Merah N. Tribological investigations of UHMWPE nanocomposites reinforced with three different organo-modified clays, 2018, *Polymer Composites*, 39(7), 2224–2231

[16] Sreekanth P.S. R., Kanagaraj S. Assessment of bulk and surface properties of medical grade UHMWPE based nanocomposites using Nanoindentation and microtensile testing, 2013, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 18, 140–151

[17] Охлопкова А. А., Охлопкова Т. А., Борисова Р. В. Управление процессами структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе СВМПЭ, 2015, *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*, 2(78), 73–78

[18] Gai J., Li H. Ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene/organo-montmorillonite nanocomposites: Phase morphology, rheological, and mechanical properties, *Journal of applied polymer science*, 2007, 106(5), 3023–3032

[19] Gu J., Li N., Tian L., Lv Z., Zhang Q. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites, *Rsc Advances*, 2015, 5(46), 36334–36339

[20] 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, 136(36), 47925

[21] Aliyu I.K., Mohammed A.S., Al-Qutub A. Tribological performance of UHMWPE/GNPs nanocomposite coatings for solid lubrication in bearing applications, *Tribology Letters*, 2018, 66, 1–11

[22] Данилова С. Н., Дьяконов А. А., Васильев А. П., Герасимова Ю. С., Охлопкова А. А., Слепцова С. А. Исследование триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного серой, дифенилгуанидином и 2-меркаптобензтиазолом, *Вопросы материаловедения*, 2019, (3), 91–98

[23] Huang G., Zhang T., Chen Y., Yang F., Huang H., Zhao Y. Graphite Fluoride as a Novel Solider Lubricant Additive for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Composites with Excellent Tribological Properties, *Lubricants*, 2023, 11(9), 403