

УДК 547.313

## Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования

Г. Е. СЕЛЮТИН<sup>1</sup>, Ю. Ю. ГАВРИЛОВ<sup>1</sup>, Е. Н. ВОСКРЕСЕНСКАЯ<sup>1</sup>, В. А. ЗАХАРОВ<sup>2</sup>, В. Е. НИКИТИН<sup>2</sup>, В. А. ПОЛУБОЯРОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: [sgend@icct.ru](mailto:sgend@icct.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

### Аннотация

Представлены результаты по способам получения и свойствам сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) – материала, изделия из которого выдерживают жесткие условия эксплуатации, в отличие от обычных марок полимера. Показано, что модифицирование СВМПЭ путем введения ультрадисперсных частиц неорганических материалов способствует повышению эксплуатационных характеристик изделий из СВМПЭ. Обобщены результаты исследований в области разработки технологий получения изделий из композиционных материалов на основе модифицированного СВМПЭ. Получены новые резинопolyмерные материалы на основе модифицированного СВМПЭ, бутадиен-нитрильных, *цис*-изопреновых и дивиниловых каучуков. Благодаря рекордно низкой истираемости и увеличенным рабочим ресурсам изделий из разработанных материалов в экстремальных условиях эксплуатации, полученные композиционные материалы могут найти широкое применение в различных областях техники.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, композиционные материалы, наномодифицирующие добавки, резинопolyмерные изделия

### ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные материалы на основе синтетических полимеров, уровень их свойств и масштабы производства стали одним из факторов, определяющих мировой технический прогресс. Во всех областях индустрии проявляется тенденция к замене изделий из металла на детали, конструкции и покрытия из полимеров. Это обусловлено, прежде всего, прогрессом в химии и технологии полимеров, приведшему к созданию синтетических материалов, которые не только не уступают металлическим по прочности, но обладают значительно меньшей плотностью и более высокой коррозионной стойкостью, высокими тепло- и электроизоляционными характеристиками, простотой переработки в изделия.

Полиэтилен (ПЭ) является наиболее крупнотоннажным полимером: его объем производ-

ства составляет около 100 млн т/год. Известно огромное число типов и марок ПЭ: линейный и разветвленный ПЭ, полиэтилен с различной молекулярной массой и разным молекулярно-массовым распределением, сополимеры этилена с олефинами, отличающиеся содержанием олефина и характером химического и композиционного распределения олефина в макромолекуле и т.д. Однако только отдельные марки ПЭ, обладающие особыми физико-механическими свойствами, могут быть отнесены к конструкционным полимерам. Один из наиболее перспективных полимерных конструкционных материалов – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который относится к новому поколению полимеров. Он обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, востребован в разнообразных областях применения благодаря высокой износостойкости, устой-

чивости в агрессивных средах, низкому коэффициенту трения, высокой ударной вязкости, рекордно низкой температурой хрупкости (до  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что позволяет создавать изделия из него для эксплуатации в экстремальных условиях. Кроме того, СВМПЭ относится к наиболее доступным и дешевым полимерным материалам. К сверхвысокомолекулярным относят полиэтилены с молекулярной массой свыше  $1\ 000\ 000\ \text{г/моль}$ .

Ниже приведены характеристики СВМПЭ:

Плотность, $\text{г/см}^3$	0.92–0.94
Прочность при разрыве, МПа	48
Относительное удлинение при разрыве, %	350
Модуль упругости при растяжении, ГПа, при температурах, $^{\circ}\text{C}$ :	
23	0.69
-269	2.97
Коэффициент трения по стали:	
при сухом трении	0.1–0.2
в водной среде	0.05–0.1
в среде масел	0.01–0.08
Температура перехода в пластическое состояние, $^{\circ}\text{C}$	138–142
Твердость по Шор А	62–66
Коэффициент линейного расширения, $10^{-4}/\text{K}$ , при температурах, $^{\circ}\text{C}$ :	
-200... -100	0.5
20–100	2
Электрическое сопротивление, $\Omega$	$>5 \times 10^4$
Диэлектрическая прочность, кВ/см	900
Предельная рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	100

На рис. 1 приведены данные по относительной истираемости различных материалов [1]. Видно, что истираемость СВМПЭ более чем в пять раз меньше истираемости фторопласта.

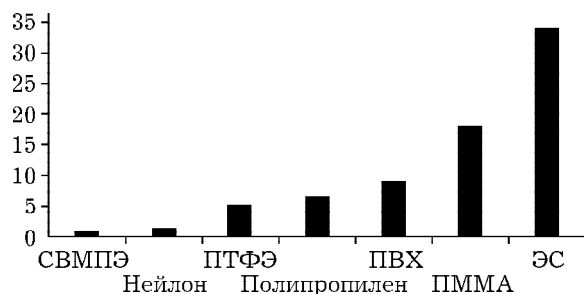


Рис. 1. Относительная истираемость различных материалов: СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен; ПТФЭ – фторопласт; ПВХ – поливинилхлорид; ПММА – полиметилметакрилат; ЭС – эпоксидная смола [1].

Способность поглощать энергию удара относится к одним из примечательных свойств СВМПЭ, что обусловило его использование в системах индивидуальной и коллективной защиты, защиты орбитальных станций от метеоритов и космического мусора. Благодаря этому качеству, наряду с высокой стойкостью к истиранию и низким коэффициентом трения, СВМПЭ нашел также широкое применение в качестве основы при производстве пластиковых лыж, сноубордов.

На рис. 2 приведены данные по сравнительной ударостойкости различных материалов. Видно, что СВМПЭ примерно в семь раз превосходит фторопласт по стойкости к ударным воздействиям при нормальных температурах.

С понижением температуры  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$  стойкость к ударным воздействиям ослабевает, но эта способность СВМПЭ не исчезает даже при температурах, близких к абсолютному нулю. Таким образом, изделия из СВМПЭ могут успешно применяться в криогенной технике, насосах жидкого водорода при  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 3 приведено изменение ударной вязкости СВМПЭ (по методике с надрезом) в зависимости от температуры. Видно, что наилучшей ударной вязкостью СВМПЭ обладает

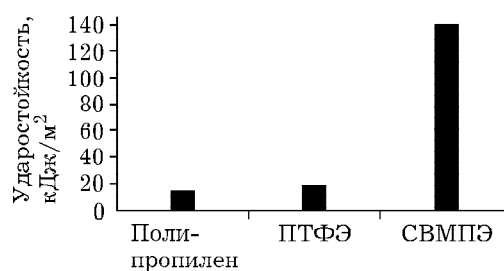


Рис. 2. Сравнительная ударная стойкость различных материалов [1]. Обозн. см. рис. 1.

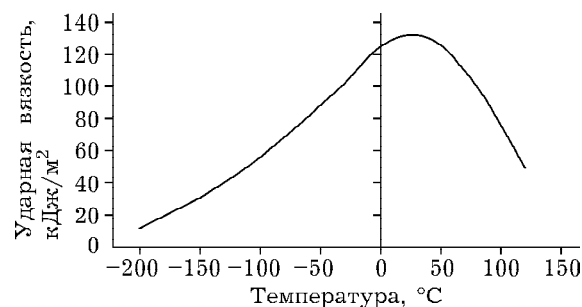


Рис. 3. Ударная вязкость СВМПЭ как функция температуры [1].

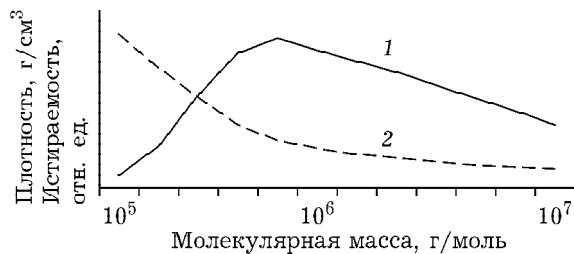


Рис. 4. Зависимость плотности (1) и истираемости (2) полиэтилена от молекулярной массы.

при нормальных условиях. При температуре выше 100 °С СВМПЭ утрачивает свои замечательные свойства, поэтому его эксплуатация при высоких температурах нежелательна.

Известно, что полиэтилены состоят из кристаллической и аморфной фазы [2]. Соотношение между ними близко к единице и определяется параметрами процесса получения. Однако в последнее время удалось установить наличие порядка в аморфной составляющей. По данным работы [3], СВМПЭ состоит из трех фаз: полностью кристаллической, полностью аморфной и промежуточной. После облучения последняя частично или полностью переходит в кристаллическую; эта фаза является граничной, и основные структурные перестройки происходят именно в ней.

Молекулярная масса — один из важнейших параметров, определяющих реологические и физико-механические свойства полиэтилена. На рис. 4 приведены упрощенные зависимости ряда макросвойств полиэтилена от молекулярной массы [2].

Видно, что с увеличением молекулярной массы свыше  $1 \cdot 10^6$  г/моль наблюдается неявно выраженный экстремум плотности и значительное улучшение показателя истираемости. Как показано авторами [1], с увеличением молекулярной массы с  $3 \cdot 10^6$  до  $6 \cdot 10^6$  моль/г приблизительно на 30 % улучшается стойкость к истиранию и на столько же уменьшается ударная прочность.

#### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВМПЭ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен находит применение в следующих качествах:

1) Направляющие и облицовка для бункеров, кузовов карьерных самосвалов, вагонов и различных механизмов в горнорудной промыш-

ленности, исключая налипание и замерзание льда, сыпучих и глинистых материалов.

2) Детали и элементы конструкций, подвергающиеся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности: катки, зубчатые передачи, опорные втулки, бесшариковые подшипники, направляющие и др. Металлические валы могут свободно вращаться во втулках из СВМПЭ, несмотря на несоосность или присутствие песка, пыли и других видов загрязнений. Трубы из СВМПЭ устойчивы к перепадам температуры и подвижке грунтов. По ним может транспортироваться в водной пульпе уголь, руда, нефтепродукты и прочие материалы. Износ труб в такой транспортной магистрали будет минимальным, а налипание исключается.

3) Сепараторы для автомобильных аккумуляторов, которые выгодно отличаются стойкостью к ударным воздействиям.

4) Ленты и пластины для изготовления скользящих поверхностей спортивного инвентаря (лыжи, сноуборды и др.)

5) Морозо- и износостойкие композиционные материалы для резинотехнических изделий.

6) Эндопротезы: элемент скольжения в протезах суставов изготавливают из высокоочищенного СВМПЭ.

7) Фильтры. Размер пор фильтров из СВМПЭ определяется технологическими параметрами при получении, причем из одного и того же материала можно получить фильтры с различным размером пор.

8) Изделия и конструкции специального назначения, в том числе корпусные элементы вооружений и военной техники, конструкционные материалы для авиа-, вертолето- и ракетостроения, средства индивидуальной и коллективной бронезащиты и т.д.

9) Судо-, автомобилестроение, армирование труб и кабелей, производство суперпрочных канатно-веревочных изделий.

В настоящее время мировое производство порошка СВМПЭ приближается к 200 тыс. т/год и имеет устойчивую тенденцию к росту. Основными производителями СВМПЭ являются Германия, Голландия, Япония. В 2009 г. фирма Ticona (Германия) запустила в Китае завод по производству СВМПЭ порошка в объеме 20 тыс. т/год.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА СВМПЭ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен производится методом суспензионной полимеризации этилена в среде углеводородного растворителя с использованием современных нанесенных катализаторов типа Циглера–Натта [4]. Конечным продуктом процесса полимеризации является порошок СВМПЭ со средним размером частиц 50–200 мкм. В зависимости от области применения этого полимера и способов его переработки в конечные изделия необходимо производить различные марки порошков СВМПЭ, отличающиеся молекулярной массой, морфологией частиц порошка (размером частиц и насыпной плотностью порошка) и надмолекулярной структурой.

Известно, что свойства СВМПЭ зависят от состава катализатора и от условий полимеризации этилена на этих катализаторах. В Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к настоящему времени разработан широкий набор высокоэффективных нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК) для производства СВМПЭ, отличающихся дисперсностью, морфологией и способностью к регулированию молекулярной массы [5, 6]. Совместно с ОАО «Катализатор» (Новосибирск) создано опытное производство этих катализаторов; в Томске (ООО «Томскнефтехим») создана опытная установка для производства СВМПЭ суспензионным методом мощностью до 100 т/год [7], на которой отработана технология получения порошка СВМПЭ.

Разработанные катализаторы и технология полимеризации обеспечивают получение порошка СВМПЭ в широком диапазоне молекулярных масс (от  $1 \cdot 10^6$  до  $8 \cdot 10^6$  г/моль) с оптимальной и регулируемой морфологией. В частности, получены порошки со средним размером частиц от 60 до 250 мкм при их узком распределении по размерам. На рис. 5 представлены электронно-микроскопические изображения частиц катализатора и полимера СВМПЭ, полученного на этом катализаторе. Полученные порошки СВМПЭ имеют высокую насыпную плотность 380–480 г/л (величина насыпной плотности регулируется). Зольность полимера не превышает 0.02 мас. %. Высокая активность катализатора

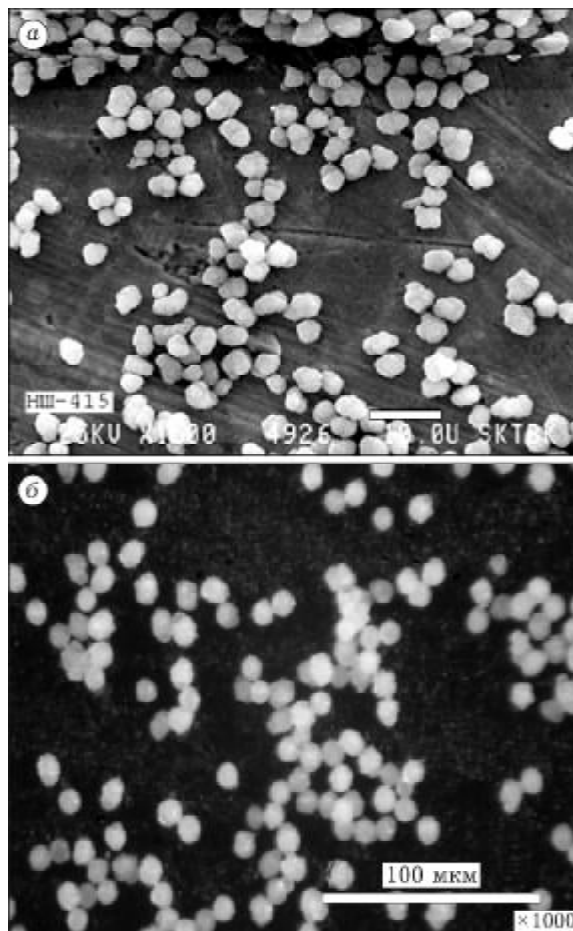


Рис. 5. Морфология катализатора ТМК-ПЭ (а) и частиц получаемого СВМПЭ (б).

обеспечивает выход полимера 20–50 кг на 1 г катализатора.

Таким образом, к настоящему времени разработана современная отечественная технология производства порошка СВМПЭ, которая позволяет получать широкий марочный ассортимент этого полимера. Нарботаны опытные партии СВМПЭ, успешно прошедшие испытания различными потребителями. Полученные результаты составляют основу для создания промышленного производства СВМПЭ и широкого введения этого нового конструкционного полимера на российский рынок.

### ПЕРЕРАБОТКА ПОРОШКА СВМПЭ В ИЗДЕЛИЯ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен как перспективный конструкционный материал известен давно [8, 9], но его производство и

продвижение на рынок было ограничено, в первую очередь, серьезными трудностями, возникающими при его переработке в изделия. Традиционные для полиэтилена высокопроизводительные методы переработки и оборудование (экструзия, литье под давлением и др.) не пригодны для переработки этого полимера. Однако в последние годы, по мере развития технологии получения СВМПЭ и методов его переработки, производство и применение этого материала заметно расширяется. Исследования, посвященные СВМПЭ в России и за рубежом, направлены в основном на разработку и совершенствование технологий его переработки, учитывая затруднения, обусловленные высокой молекулярной массой этого полимера. В результате этих разработок в промышленном масштабе освоены такие способы переработки СВМПЭ, как горячее прессование, спекание, рэм-экструзия, напыление (горячепламенное, электростатическое), а для получения волокна – гель-формование.

Одна из особенностей СВМПЭ – высокая вязкость расплава. При нормальных давлениях с увеличением температуры порошок СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние вплоть до разложения. Этим обусловлена особенность технологии переработки порошка СВМПЭ в объемные изделия (пластины, трубы, уплотнения и др.).

Из порошка СВМПЭ можно также получать высокопрочные нити методом гель-формования и ориентационного сверхвытягивания. Эта технология определяет прогресс многих отраслей современной техники. Промышленный выпуск такого рода нитей освоен в настоящее время фирмами DSM (Голландия), Honeywell (США) и Mitshui (Япония). Интенсивно эти работы ведутся в Китае [10]. Мировое производство высокопрочных СВМПЭ-нитей составляет около 4 тыс. т/год. От других видов высокопрочных армирующих волокон (арамидных, углеродных) нити СВМПЭ выгодно отличаются уровнем удельных механических показателей, способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного динамического удара, невосприимчивостью к действию влаги, абсолютной радиопрозрачностью, низкой плотностью ( $<1 \text{ г/см}^3$ ).

Пленки из СВМПЭ могут использоваться для защиты металлических поверхностей в

пищевой и фармацевтической промышленности. Для создания поверхностной пленки из СВМПЭ на подготовленной поверхности металла может применяться метод нанесения порошка СВМПЭ в электростатическом поле. Методика подготовки поверхности, нанесения покрытия и испытаний близка к изложенной в работе [11]. Нами установлено, что, в отличие от методики [11], для получения сплошной пленки СВМПЭ на поверхности металла температура прогрева должна составлять не менее 220 °С. При этом формируется ровное однородное покрытие толщиной 30–50 мкм. Для увеличения толщины покрытия необходимо повторить операцию нанесения и прогрева несколько раз. Полученное покрытие характеризуется высокой прочностью при ударе, эластичностью при изгибе. Адгезия покрытия к металлу по методу отслаивания решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ 15140–78 считается наилучшей. Покрытие является сплошным и непроницаемым для хлорид-иона и эффективно для защиты от грибков, коррозии металлических поверхностей помещений, связанных с приготовлением пищи, вентиляционных коробов.

Методом экструзии получают бруски, трубы, пластины. При этом зачастую используют пластификаторы или порошок СВМПЭ с минимальной вязкостью расплава [12]. Давление в экструдере определяется молекулярной массой порошка и вязкостью расплава. При этом наблюдается частичное упорядочение в аморфной составляющей полимера, появляется анизотропия по направлению движения расплава [13]. Полученные цельнотянутые трубы используются в качестве пульпопроводов, направляющих при погрузке и разгрузке угля, цемента, бетона, строительных растворов. К этим трубам не налипают водоросли, рачки, они обладают высокой стойкостью в морской воде, благодаря чему могут найти широкое применение в нефтяной и газовой отрасли при освоении территорий Севера, прибрежного шельфа. Работы по созданию производства труб из СВМПЭ ведутся в России в Санкт-Петербурге, Красноярске.

Наиболее распространен способ переработки порошка СВМПЭ в объемные изделия и заготовки методом горячего прессования [14, 15]. Горячее прессование осуществляется в

специальных пресс-формах. Первое (холодное) прессование происходит при сравнительно невысоких температурах ( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 5–10 мин при давлении до 10 МПа. За этот цикл воздух должен быть удален, частицы должны максимально заполнить весь объем. Цикл горячего прессования осуществляется при температуре 180–230  $^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность прессования определяется толщиной получаемого изделия, при этом важно, чтобы сплавился весь объем. В случае, если частицы воздуха запекаются в полимерной матрице, то удалить их становится чрезвычайно сложно. Процесс охлаждения должен осуществляться под давлением, близким к 10 МПа. После охлаждения усадка СВМПЭ составляет 4–8 %. В зависимости от вводимых наполнителей величина усадки, как и время горячего прессования, значительно различаются. Это, в первую очередь, обусловлено изменением теплопроводности и характером взаимодействия частиц полимера и наполнителя. Из полученных заготовок можно изготавливать изделия более сложной формы при температурах 160–180  $^{\circ}\text{C}$ .

Тонкие полосы и листы, создающие скользкую поверхность спортивного инвентаря, получают строганием разогретых брусков. Далее их снова нагревают до температур порядка 150  $^{\circ}\text{C}$  и зажимают между пластинами до полного остывания [15].

При воздействии ультрафиолета (УФ) в течение одного года на материале могут появиться трещины. Для уменьшения негативного воздействия УФ в материал добавляют УФ-стабилизаторы [15]. Для изготовления СВМПЭ-изделий в антистатическом исполнении в порошок добавляют порядка 6 % сажи, что позволяет эксплуатировать изделия из СВМПЭ не менее 5 лет при доступе солнечной энергии.

#### **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ**

Композиционные материалы на основе СВМПЭ могут обладать значительно лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым СВМПЭ, резинами и пластмассами, особенно при отрицательных температурах.

Одним из резервов повышения качества полимерных материалов является применение нанотехнологических подходов. Так, благода-

ря модификации исходных полимеров нанодисперсными добавками становится возможным управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и “залечивания” дефектов структуры. Введение добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц – аэросила, талька, оксидов алюминия – сопровождается улучшением физико-механических свойств полимера [16–18]. При этом повышается стойкость к истиранию, к растрескиванию, изменяется ряд других параметров.

Например, при введении в чистый СВМПЭ до 15 мас. % короткорубленного углеродного волокна наблюдается улучшение одних показателей и ухудшение других [19, 20]. В частности, повышается модуль упругости и снижается ползучесть, однако при этом увеличивается скорость роста трещин разрушения. В работах [21, 22] сделано заключение о многократном увеличении износостойкости СВМПЭ при его модифицировании введением частиц неорганических материалов с использованием метода механохимии. При введении ультрадисперсных частиц активированной шпинели меди с размерами порядка 100 нм уменьшается коэффициент трения при одновременном росте износостойкости [23]. Полученные композиты обладают повышенной ударной вязкостью [24, 25]. Значительный рост износостойкости наблюдался также при введении в СВМПЭ многослойных углеродных нанотрубок [26]. Введение аэросила в качестве наномодификатора сопровождается повышением кристалличности СВМПЭ и твердости, уменьшением изнашивания при трении о стальной вал [27].

Композиционный материал на основе СВМПЭ и гидроксипатита отличается улучшенными техническими характеристиками и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам протезирования [28].

При использовании СВМПЭ в качестве материала подшипника скольжения при скорости 1 м/с экспериментально установлено, что для чистого СВМПЭ предельная нагрузка при сухом трении составляет 0.2–0.3 МПа, в водной среде она достигает 1 МПа. Напол-

нение СВМПЭ графитом (до 40 мас. %) приводит к увеличению  $pv$ -фактора ( $p$  – давление,  $v$  – скорость) до 3–4 МПа · м/с и уменьшению на порядок скорости изнашивания полимерного композита [29]. Не в меньшей степени на скорость изнашивания влияет характер контактирующей поверхности [30]. Аналогичные закономерности в изменении свойств и технических характеристик были получены при наполнении фторопластов частицами различной природы и размерности [31–34]. Изделия из СВМПЭ могут с успехом заменить фторопластовые во многих отраслях.

В ИХХТ СО РАН разработана технология получения композиционных материалов на основе СВМПЭ с добавками порошков неорганических материалов различной дисперсности методом горячего прессования [35–40].

С этой целью был проведен цикл работ по модифицированию порошка СВМПЭ. При этом использовали различные методы модифицирования: механохимическую активацию, обработку в плазме, введение металлорганических соединений с температурой разложения, близкой к температуре горячего прессования, введение частиц неорганических материалов различной природы и размерности. В результате применения всех перечисленных методов наблюдается повышение износостойкости полученных материалов. Прочностные показатели зависят от метода модифицирования, типа вводимых частиц, их размеров и концентрации.

Показано, что вводимые частицы по размеру должны быть значительно меньше частиц СВМПЭ [36]. При малых размерах вводимых частиц и концентрациях до 1 % наблюдается увеличение показателей прочности на разрыв. Дальнейшее увеличение размеров и концентрации вводимых частиц сопровождается уменьшением усилия на разрыв и снижением ударной прочности. Полученные результаты можно объяснить с использованием модели упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители, которая предложена в работе [41] (рис. 6).

В этой работе с использованием метода термостимулированной деполяризации установлено наличие в наполненных термопластах спонтанного поляризационного заряда. Показано, что поляризационное поле частиц наполнителя вызывает наведение дипольных

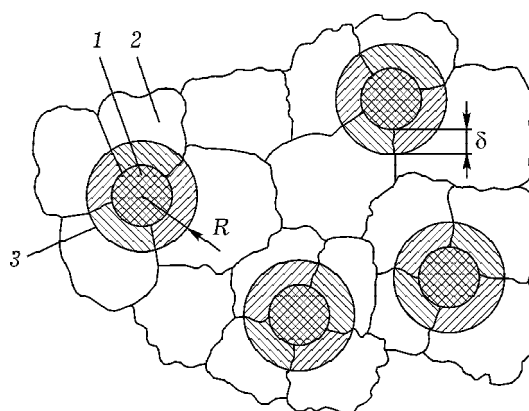


Рис. 6. Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами: 1 – частица модификатора; 2 – частица полимера; 3 – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей;  $R$  – радиус действия поля поляризационного заряда частицы;  $\delta$  – толщина поверхностного слоя.

моментов в полимере, что обеспечивает увеличение прочности за счет появления дополнительных электростатических взаимодействий. Зарегистрированы увеличение прочности, изменения кристалличности и температуры плавления термопласта в этом слое.

#### Исследование способов получения СВМПЭ с различными модификаторами

Форма частиц СВМПЭ близка к сферической. При получении изделия методом горячего прессования необходимо развить усилия, которые бы смогли деформировать частицы СВМПЭ, вплоть до полного удаления воздуха из свободного пространства. При этом энергия связи между частицами определяется водородными связями между углеводородными цепочками соседних молекул и степенью взаимного проникновения цепей аморфной части частиц. Площадь контакта при этом минимальна. Вследствие этого изделия из СВМПЭ, полученные простым прессованием порошка, не обладают необходимыми прочностными характеристиками.

Увеличить энергию взаимодействия между частицами можно путем возмущения частиц СВМПЭ, увеличения эффективной поверхности частиц СВМПЭ, изменения надмолекулярной структуры СВМПЭ-полимера. В первом случае в состав прессуемого порошка дополнительно вводятся частицы неорганических материалов различной размерности.

В зависимости от химической активности и размерности вводимые частицы могут взаимодействовать с молекулами СВМПЭ, увеличивая эффективный дипольный момент частицы, внедряться в структуру СВМПЭ и при плавлении с последующей кристаллизацией изменять соотношение между кристаллической и аморфной фазами, а также характер межмолекулярного взаимодействия.

Молекулярное устройство СВМПЭ без разрыва внутримолекулярных связей можно изменить, используя метод механоактивации [35–37]. Благодаря высокой пластичности СВМПЭ величина удельных энергий при механической активации недостаточна для разрыва связей С–С, но может быть достаточной для частичного изменения надмолекулярной организации полимера [23]. Этим требованиям удовлетворяет механоактиватор АГО-2, который позволяет при ускорениях шаров до 60g развивать удельную мощность до 100 Вт/г. При этом, благодаря водяному охлаждению, температура в барабанах не превышает 60 °С.

Введение в состав полимера ультрадисперсных частиц твердых кристаллических материалов влияет на внутреннюю организацию полимера. С этой целью в порошок СВМПЭ вводили частицы следующих неорганических материалов различной природы и дисперсности:

1. Карбосил со среднестатистическим размером частиц 3500 нм;
2. Оксид вольфрама (VI) с размером частиц менее 100 нм;
3. Карбид кремния с размером частиц менее 100 нм;
4. Углеродные нанотрубки (10–100 нм);
5. Силикаты алюминия, полученные из техногенных отходов, с размерами частиц до 500 нм.
6. Микросферы со среднестатистическим размером частиц порядка 20 мкм.
7. Гетерометаллические винилиденные комплексы размером 5–10 нм.

Введение ультрадисперсных порошков осуществляли совместной активацией смеси порошков СВМПЭ и неорганических порошков на механоактиваторе АГО-2 при частоте вращения барабанов 1290, 1820, 2220 мин<sup>-1</sup>. Предварительно порошки тщательно перемешивали и просеивали через сита с размерами ячейки 2 мм. Массовая доля неорганических порошков варьировала в диапазоне 1–

15 %. Продолжительность совместной активации составляла от 1 до 10 мин.

При введении винилиденных комплексов последние предварительно растворяли в органическом растворителе, далее им пропитывали порошок СВМПЭ и сушили в вытяжном шкафу при температуре 20–25 °С до полного высыхания.

Введение наночастиц (оксида титана, оксида вольфрама (VI), фуллеренов) в СВМПЭ осуществляли с использованием низко- и высокочастотной плазмы низкого вакуума [42].

#### *Изучение влияния активации на структуру и форму частиц СВМПЭ*

Полученные образцы порошков модифицированных СВМПЭ исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения от 1–3 угловых минут с использованием камеры КРМ-1. Длина волны  $\lambda = 1.520 \text{ \AA}$ , синхротронное излучение.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1000. Навеску 0.2 г нагревали со скоростью 10 К/мин до 1273 К.

Спектры колебательной спектроскопии регистрировали на ИК-Фурье-спектрометрах Vector 22 и Tensor 27 (Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программ OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров готовились в виде таблеток в матрице KBr. Условия приготовления образцов были одинаковыми. Концентрация вещества во всех опытах составляла 3 мг/1000 мг KBr.

Измерения температуры и теплоты плавления проводились в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10 °С/мин на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204F1 Netzsch. Согласно методикам ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83, воспроизводимость по температуре составляет  $\pm 1.5 \text{ K}$ , различие результатов параллельных измерений по температуре должно быть не более 0.2 K и не более 1 % при измерении энтальпии.

Электронно-микроскопические снимки исходного и активированных образцов сделаны на оптическом микроскопе Carl Zeiss Stemi 2000-C.



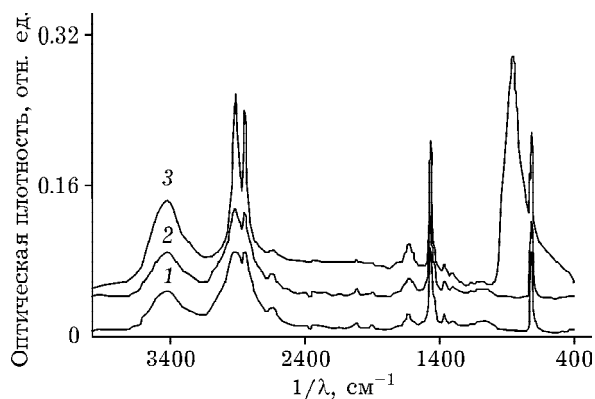


Рис. 7. ИК-спектры порошков СВМПЭ: 1 – исходный порошок, 2 – активированный в течение 10 мин, 3 – то же, с 14 % SiC. Частота вращения барабана 1820 мин<sup>-1</sup>.

По данным ИК-спектроскопии, при механоактивации происходит сужение линий СН<sub>2</sub>-колебаний и рост пиковой интенсивности (рис. 7, табл. 1). Однако при совместной механоактивации порошков СВМПЭ и неорганических ультрадисперсных частиц рост интенсивности СН<sub>2</sub>-колебаний (2851, 1432, 712 см<sup>-1</sup>) оказался значительно выше. Эта тенденция наблюдается для порошков СВМПЭ, полученных на различных катализаторах и имеющих различную молекулярную массу. На рис. 7 приведены ИК-спектры порошков СВМПЭ до и после механоактивации и активированного с наполнителем (14 % SiC).

Аналогичная зависимость пиковой интенсивности колебаний СН<sub>2</sub> наблюдается для всех типов СВМПЭ, независимо от молекулярной массы и типа используемого катализатора. Рост интенсивности колебаний СН<sub>2</sub> наблюдается при активации порошка СВМПЭ и без наполнителя (см. табл. 1). В этом случае происходит деформация частиц порошка СВМПЭ. Изменение расположения углеводородных цепей происходит в аморфной части, определяющей прочностные характеристики. Линии сужаются с увеличением энергии акти-

вации (частоты вращения барабанов). Однако более существенные изменения наблюдаются при совместной активации порошка СВМПЭ с наномодификаторами (см. рис. 7, кривая 3, табл. 1). Рост пиковой интенсивности полос практически адекватен содержанию вводимого наномодификатора.

По данным оптической микроскопии, механоактивация приводит к пластической деформации частиц СВМПЭ. На изображениях исходного СВМПЭ, активированного без модификатора и совместно с модификатором SiC (рис. 8), видно, что механоактивация приводит к раскатыванию почти сферических частиц СВМПЭ до полупрозрачных плоских чешуек с размерами 50–200 мкм. Кроме того, частицы значительно темнее за счет внедрения ультрадисперсных частиц SiC.

Из анализа данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) следует, что степень кристалличности при механоактивации уменьшается (табл. 2), особенно в случае механоактивации порошка СВМПЭ совместно с модифицирующими частицами. После первого плавления степень кристалличности для активированного СВМПЭ возрастает, в то время как для того же СВМПЭ, активированного с SiC, она уменьшается.

Уменьшение количества кристаллической фазы исходного полимера, по данным РФА и ДСК, объясняется ростом количества приповерхностной фазы [36, 41]. Появление широких интенсивных полос поглощения в КР-спектрах наполненных полимеров связано с поляризацией полимера при введении модификатора. По результатам малого углового рассеяния синхротронного излучения, введение частиц неорганических веществ в полимерную матрицу сопровождается уменьшением размеров первичных образований наполненного СВМПЭ по сравнению с исходным СВМПЭ. Причем это наблюдается только до

ТАБЛИЦА 1

Спектральные параметры валентных колебаний групп СН<sub>2</sub>

Образец СВМПЭ	Пиковая интенсивность	Полуширина полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
Исходный	0.125	195
Активированный (10 мин)	0.141	177
То же, с добавлением 14 % SiC	0.227	98

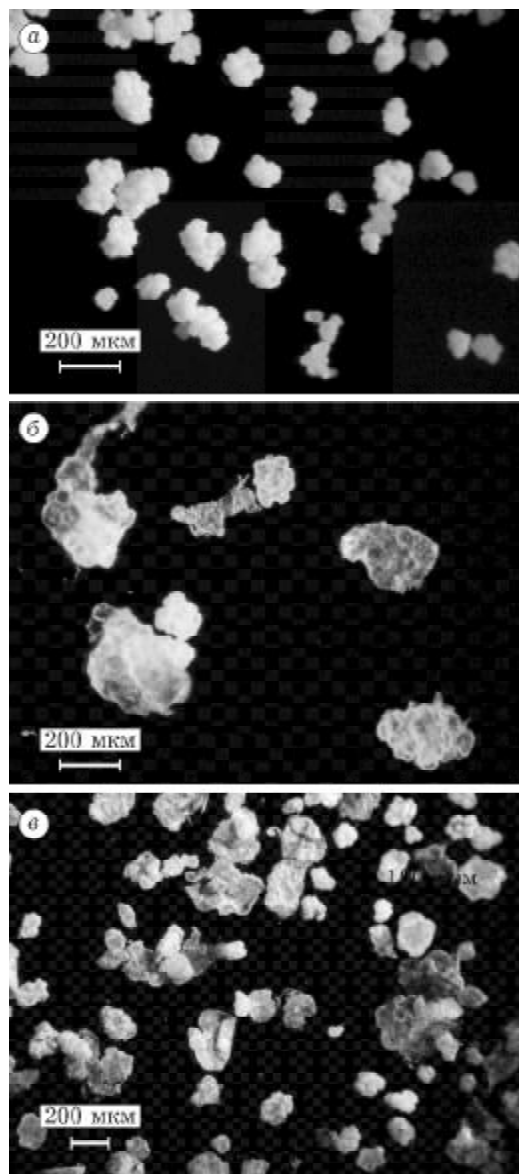


Рис. 8. Микрофотографии частиц образцов СВМПЭ: а – исходный; б – активированный (10 мин/5 г, 2220 мин<sup>-1</sup>); в – то же с модификатором SiC.

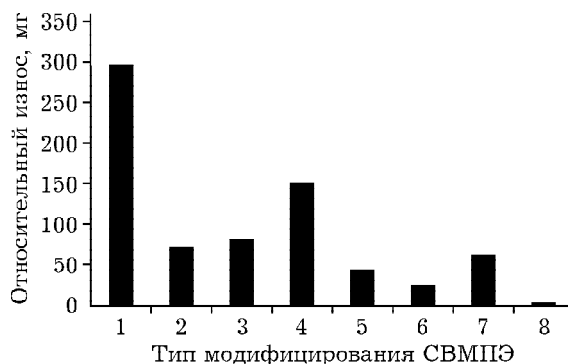


Рис. 9. Относительная истираемость образцов СВМПЭ (молекулярная масса 5.0 млн г/моль) с различным типом модифицирования: 1 – исходный, 2 – механоактивированный на АГО-2 в течение 10 мин, 3 – с введением 1 % фуллеренов, 4 – обработанный в плазменном разряде, 5–7 – с введением ультрадисперсных частиц SiC с размерами 50–200 мкм в количестве 2, 7 и 30 % соответственно, 8 – с введением 5 % SiC (размер частиц до 1000 мкм).

определенных концентраций вводимых частиц. При дальнейшем увеличении количества вводимых частиц возрастают размеры структурных образований и ухудшается показатель истираемости. Минимальное истирание наблюдается в образцах с меньшими размерами структурных образований [43], что согласуется с выводами авторов [3, 41] о наличии промежуточной фазы.

На рис. 9 приведены данные по относительной истираемости образцов после плазменной, механической активаций, введения фуллеренов или твердых частиц различной размерности, измеренной согласно ГОСТ 426–77 (метод определения сопротивления истиранию при скольжении о жестко закрепленные абразивные частицы).

ТАБЛИЦА 2

Сравнительные характеристики ДСК для активированного СВМПЭ

Образец СВМПЭ	Температура плавления*, °С		Степень кристалличности, %	
	$T_1$	$T_2$	$X_1$	$X_2$
Исходный	146.1	135.1	76.8	54.9
	145.8	134.9	78.3	54.9
Активированный	146.8	136.9	70.3	56.7
	146.9	137.1	69.7	57.3
СВМПЭ + 7 % SiC, активированный	146.1	136.2	66.3	51.7
	145.7	135.3	68.3	51.2

\*Максимум пика на кривых плавления.

Видно, что в зависимости от типа модифицирования истираемость может различаться до сотен раз. Введение более крупных твердых частиц с одновременным активированием порошка с высоким уровнем энергий приводит к максимальному росту стойкости к истиранию (см. рис. 9, тип модифицирования 8).

Проведенные исследования позволили разработать композиционные материалы на основе модифицированного СВМПЭ с заданными свойствами для конкретных условий эксплуатации [35]. Изготовленные из них изделия методом горячего прессования переданы на опытную эксплуатацию. Согласно результатам законченных производственных испытаний, изделия из СВМПЭ-материалов на порядок превосходят фторопласт по стойкости к абразивному износу (испытаны в ЗАО “Полус-Золото”), более чем в два раза превосходят капрон при эксплуатации в режиме периодических ударных нагрузок (Геофизическая служба СО РАН), значительно превосходят вакуумную керамику и капрон по прочности в режиме гидроударных микросекундных воздействий с фронтом до 40 МПа в камере плазмы (НИИ газоразрядных приборов “Плазма”).

#### *Композиционные резинопolyмерные материалы СВМПЭ*

Известны двухслойные изделия из СВМПЭ и резины [44] для защиты оборудования от ударных воздействий. Нижний резиновый слой проявляет требуемые свойства пластичности, а верхний слой из СВМПЭ обладает низким коэффициентом трения и высокой стойкостью к истиранию. При введении СВМПЭ в состав резиновой подошвы увеличивается ее стойкость к истиранию [45].

В северных районах России в зимний период до 30 % случаев выхода из строя машин и механизмов обусловлены потерей работоспособности резинотехнических уплотнений ввиду их недостаточной морозостойкости и стойкости к истиранию. Показатели эластичности связывают с содержанием пластификатора, однако увеличение его содержания принципиально не решает проблему увеличения морозостойкости резин [46], так как пластификатор вымывается углеводородными средами. Благодаря тому, что СВМПЭ

даже при криогенных температурах не становится хрупким и обладает рекордно низкой истираемостью, применение его в составе резин должно существенно улучшить их морозостойкость и стойкость к истиранию.

Действительно, в работе [47] было показано, что введение порошка СВМПЭ в бутадиен-нитрильную резину типа В-14 приводит к значительному улучшению триботехнических свойств и маслостойкости. Износостойкость возрастает на 25 % по сравнению таковой для базовой резины В-14, коэффициент трения снижается на 40 %, снижение температуры в зоне трения составило в среднем 10–15 °С, массовый износ при этом уменьшился на 35–65 % в зависимости от наполнения. Однако при этом ухудшаются показатели эластичности.

Уменьшение эластичности обусловлено отличиями в природе поверхностных групп каучуков и полиэтилена. Два различных по природе полимера не взаимодействуют между собой. Активирование порошка СВМПЭ введением ультрадисперсных частиц с использованием метода механоактивации приводит к увеличению поляризационного заряда [41]. Благодаря его появлению, а также увеличению эффективной поверхности частиц СВМПЭ при механоактивации возможно усиление взаимодействий каучука и СВМПЭ частиц. В результате показатели эластичности могут не только не ухудшаться, но и увеличиваться при введении модифицированного СВМПЭ.

В ИХХТ СО РАН проведен цикл работ по разработке композиционных материалов на основе традиционных каучуков и СВМПЭ. В табл. 3 приведены результаты испытаний полученных в ИХХТ СО РАН резинопolyмерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного СВМПЭ.

Модифицирование СВМПЭ осуществлялось на механоактиваторе АГО-2 с введением природных и синтетических материалов. Использовались порошки СВМПЭ с молекулярной массой 5.0 млн г/моль, полученные на катализаторах производства ИК СО РАН. Массовая доля вводимого СВМПЭ не превышала 20 %. Контрольные образцы готовили согласно ГОСТ 30263–96. Испытания на истираемость проводили по ГОСТ 426–77, условную прочность при разрыве, относительное удлинение, остаточное удлинение после

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытаний резинопolyмерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного СВМПЭ

Параметр	Шифр смеси						Резина В-14
	1	2	3	4	5	6	
Концентрация модифицированного СВМПЭ (мас. ч.)	10	10	15	15	20	20	–
Температура хрупкости, °С	–62	–61	–63	–62	–67	–66	–60
Условная прочность при растяжении, МПа	11.2	10.9	11.7	12.4	10.1	9.6	11.3
Относительное удлинение при разрыве, %	153	168	146	199	62	46	156
Истираемость, см <sup>3</sup> /кВт ч	118	75	106	78	68	42	399
Твердость по Шор А	72	68	73	74	85	90	70
Изменение массы после воздействия смеси изооктан : толуол при 23 °С, 24 ч, %	18.4	18.8	19.1	18.9	15.5	16.3	24.1
Относительная остаточная деформация при постоянной величине сжатия 30 % (70 °С, 24 ч), %	21.1	20.5	22.1	24.4	26.0	29.4	22.1

разрыва, изменение показателя относительного удлинения при старении в воздухе определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 и ГОСТ 9.024–74. Твердость по Шор А и изменение твердости после воздействия стандартной жидкости для испытания резин (СЖР-3) определяли в соответствии с ГОСТ 263–75 и ГОСТ 9.024–74. Изменение объема стандартных образцов после воздействия смеси изооктан : толуол (7 : 3) при 23 °С в течение 24 ч определяли по ГОСТ 9.030–74. Температуру

хрупкости образцов определяли в соответствии с ГОСТ 7912–74.

Относительную остаточную деформацию в воздухе при величине сжатия 20–30 % при 100 °С в течение 24 ч определяли по ГОСТ 9.029–74.

Видно, что смесь № 3 (15 мас. ч. относительно каучука СВМПЭ, модифицированного углеродными наночастицами) отличается повышенными прочностью и относительным удлинением. Во всех остальных случаях наблюдается незначительное улучшения проч-

ТАБЛИЦА 4

Результаты испытаний резинопolyмерных материалов на основе комбинации *цис*-изопреновых и *цис*-бутадиеновых каучуков в соотношении 85 : 15

Параметр	Шифр смеси						Базовый рецепт резины ИРП 1370*
	Л- 3	Л-3-1	Л-3-2	Л-3-3	Л-3-4	Л-3-5	
Температура хрупкости, °С	–58	–56	–60	–61	–63	–63	–56
Условная прочность при растяжении, МПа	23.5	22.7	23.0	22.4	23.9	23.7	26.9
Относительное удлинение при разрыве, %	497	499	483	491	502	513	570
Истираемость, см <sup>3</sup> /(кВт · ч)	94.7	85.6	98.4	48.9	35.9	21.4	102.3
Твердость по Шор А, услед.	68	66	69	70	69	67	65
Изменение нормы относительного удлинения при разрыве после старения в воздухе при 100 °С в течение 24 ч, %	–26.3	–23.7	–31.6	–26.4	–28.4	–28.2	–34.2

\*Согласно ГОСТ 20–85.

ности или ее ухудшение. Твердость по Шор А возрастает с повышением содержания СВМПЭ. Показатели истираемости зависят от природы и вводимых в СВМПЭ частиц, но стабильно уменьшаются по мере увеличения содержания СВМПЭ. При этом стойкость к воздействию органических растворителей увеличивается. Температура хрупкости уменьшается на 1–7 °С.

Аналогичные результаты получены на резинопolyмерных материалах, полученных с использованием смеси изопренового и дивинилового каучуков и модифицированным СВМПЭ в количестве 9 мас. ч (табл. 4).

Видно, что при введении в состав резин СВМПЭ увеличивается твердость материалов, в 2–5 раз уменьшается истираемость, расширяется температурный интервал использования (до –63 °С), становятся более стабильными показатели эластичности после старения. В ряде случаев по условиям эксплуатации необходимо увеличение твердости. Для создания материалов, работающих при высоких давлениях, нами разработаны уплотнения с высокой жесткостью и каркасностью без использования тканевых материалов. Это значительно упрощает технологию изготовления. Такой тип уплотнений значительно дешевле и отличается на порядок и более повышенным рабочим ресурсом по сравнению с шевронными материалами, ранее применявшимися в качестве уплотнений.

Предложенные материалы обладают широким спектром технических характеристик, поэтому могут использоваться для получения на их основе изделий с заданными свойствами под конкретные условия эксплуатации. Для различных каучуков эффективность введения СВМПЭ различна.

Таким образом, при введении модифицированного СВМПЭ в состав резиновой смеси и корректировки ее базового рецепта получены композиционные материалы на основе традиционных каучуков и модифицированного СВМПЭ с повышенной в 2–6 раз стойкостью к истиранию, улучшенной стойкостью к воздействию органических растворителей, пониженной на 2–6 °С температурой хрупкости при сохранении параметров эластичности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При создании композиционных материалов на основе СВМПЭ введением различных частиц получены материалы, свойства которых значительно отличаются от свойств исходного СВМПЭ. Разработана технология получения композиционных материалов на основе модифицированного СВМПЭ методом горячего прессования. Полученные материалы могут с успехом заменить фторопласт, капролон, полиуретан, баббит, бронзу и другие в ряде областей.

Предложены новые резинопolyмерные материалы на основе модифицированного СВМПЭ, бутадиен-нитрильных, *цис*-изопреновых и дивиниловых каучуков. Резинопolyмерные материалы используются для получения уплотнителей, эксплуатируемых в среде масел, топлив, воды и водных эмульсий. Материалы обладают высокой стойкостью к истиранию и морозостойкостью. Отработаны рецептуры получения резинопolyмерных материалов с широким набором свойств. Изделия из разработанных материалов отличаются повышенной в 6–8 раз стойкостью к истиранию при сохранении остальных параметров в пределах ГОСТ на данный вид изделия.

Авторы благодарят Н. И. Павленко, И. В. Королькову за проведенные спектральные исследования, помощь в интерпретации результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта с Роснаукой (№ 02.740.11.0269 от 07.07.2009 г.), госконтракта с Министерством промышленности и торговли РФ (№ ПБ/07/429/НТБ/к от 18.07.2007 г.), Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kurtz Steven M. The UHMWPE Handbook. Amsterdam: Elsevier, 1999. Vol. 2. Engineering Plastics.
- 2 ASTM D3418-82, ASTM D3417-83.
- 3 Barron D., Birkinshaw C. // Polymer. 2008. Vol. 49, No. 13–14. P. 3111–3115.
- 4 Кренцель Б. А., Нехаева Л. А. // Усп. химии. 1990. Т. 59, № 12. С. 2034–2057.
- 5 Пат. 2320410 РФ, 2008.
- 6 Пат. 2257263 РФ, 2005.
- 7 Майер Э. А., Дудченко В. К., Поддубняк А. Н., Аркатов О. Л. // Пласт. массы. 2003. № 8. С. 3–4.
- 8 Андреева И. Н., Веселовская Е. В., Наливайко Е. Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982. 80 с.

- 9 Распопов Л. Н., Белов Г. П. // Пласт. массы. 2008. № 5. С. 13–19.
- 10 Zhang Jianmin, Wang Rihui, Shi Jing. // Shihua Jishu. 2008. Vol. 15, No. 1. P. 48–52.
- 11 Меркугова А. В., Мухитов И. И., Коноплева А. А., Садова А. Н., Архиреев В. П. // Пласт. массы. 2005. № 11. С. 32–33.
- 12 Пат. EP 0889087, 1997.
- 13 Mao Xulin, Xue Ping, Li Jianli. // Gongcheng Suliao Yingyong. 2008. Vol. 36, No. 3. P. 28–31.
- 14 Salovey K., Wang X. Y. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. Vol. 27, No. 2. P. 172.
- 15 Y. Kresteva M., Nedkov E., Radilova A. // Colloid Polymer Sci. 1985. Vol. 263. P. 273–279.
- 16 Feng Yang, Tuchum Ou, Zhongzhen Yu. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. p. 335.
- 17 Selyutin G. E., Voroshilov V. A., Gavrilov Yu. Yu., Poluboyarov V. A., Zakharov V. A., Nikitin V. E., Tsupinin D. V. // V Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. Novosibirsk, 2006. P. 266–267.
- 18 Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- 19 Ainsworth R., Firling G., Bardos D. // Nrats. 3 Soc. Biomaterials. 1977. No. 3. P. 119.
- 20 McKellop H., Clarke I., Markolf K., Amstutz H. // J. Biomed. Mater. Res. 1981. Vol. 15. P. 619–653.
- 21 Panin S. V., Wannasri S., Pouvin T., Ivanova L. R., Kornienko L. A., Sergeev S. V., Tkachev A. G., Fedorova T. V. // Abstr. III Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Novosibirsk, 2009. P. 58.
- 22 Okhlopko A. A., Petrova P. N., Popov S. N. // Abstr. III Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Novosibirsk, 2009. P. 161.
- 23 Охлопкова А. А., Гоголева О. В., Шиц Е. Ю. // Трение и износ. 2004. Т. 25, № 2. С. 202–206.
- 24 Zhang G., Fu G., Jiang L., Lei Y. // Polym. Int. 2000. Vol. 49. P. 1561–1564.
- 25 Garcia M., Vliet G. van, Jain S. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. Vol. 6. P. 169–175.
- 26 Zoo Y. S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S. // Tribology Let. 2004. Vol. 16, No. 4. P. 305–309.
- 27 Адерица В. Н., Шаповалов В. А., Краснов А. П., Плещачевский Ю. Б. // Трение и износ. 2008. Т. 29, № 4. С. 421–427.
- 28 Crowley J., Chalivendra V. B. // Bio-Med. Mater. Eng. 2008. Vol. 18, No. 3. P. 149–160.
- 29 Каргопольцев В. Н., Могнонов Д. М., Фарион И. А., Никитин В. Е., Захаров В. А. // Трение и износ. 2009. Т. 30, № 1. С. 78–82.
- 30 Zeng Zhaoqin, Shi Wen, Xu Runxiang, Luo Zhaorui. // School of Material Science and Engineering. Shanghai University, Shanghai, Peop. Rep. China. Runhua Yu Mifeng. 2008. Vol. 33, No. 4. P. 67–69.
- 31 Охлопкова А. А., Андрианова О. А., Попов С. Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: Изд-во СО РАН, 2003. 187 с.
- 32 Бузник В. М., Фомин В. М., Охлопкова А. А., Алхимов А. П. Металлополимерные нанокмозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 234 с.
- 33 Охлопкова А. А., Попов С. Н., Слепцова С. А., Петрова П. Н., Аввакумов Е. Г. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 172–177.
- 34 Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Гоголева О. В., Федоров А. Л. // Трение и износ. 2007. Т. 28, № 6. С. 627–632.
- 35 Пат. РФ № 2381242, 2010.
- 36 Селютин Г. Е., Ворошилов В. А., Гаврилов Ю. Ю., Полубояров В. А., Коротаяева З. А., Захаров В. А., Никитин В. Е. // Хим. технология. 2009. № 7. С. 422–425.
- 37 Полубояров В. А., Селютин Г. Е., Коротаяева З. А., Гаврилов Ю. Ю. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 86–90.
- 38 Чурилов Г. Н., Селютин Г. Е., Внукова Н. Г., Осипова И. В. // Физика тв. тела. 2009. Т. 51, № 4. С. 814–815.
- 39 Селютин Г. Е., Попова О. Е., Ворошилов В. А., Гаврилов Ю. Ю., Полубояров В. А., Захаров В. А. // Тр. III Всерос. конф. “Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе”. Новокузнецк, 6–9 октября, 2009. С. 100–103.
- 40 Селютин Г. Е., Ворошилов В. А., Гаврилов Ю. Ю., Полубояров В. А., Захаров В. А., Никитин В. Е. // Тр. II Всерос. конф. по наноматериалам “НАНО 2007”. Новосибирск, 2007. С. 225.
- 41 Пинчук Л. С., Зотов С. В., Гольдаде В. А., Виноградов А. В., Охлопкова А. А., Слепцова С. А. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70, № 2. С. 38–42.
- 42 Ушаков А. В., Веселовский В. Н., Редькин В. Е. // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение”. Красноярск, 2003. С. 75–79.
- 43 Селютин Г. Е., Ворошилов В. А., Гаврилов Ю. Ю., Полубояров В. А., Захаров В. А., Никитин В. Е. // Матер. VIII Всерос. конф. “Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем”. Белгород, 2008. С. 295.
- 44 Пат. 2072921 РФ, 1997.
- 45 Пат. 1454928 CN, 2003.
- 46 Stephens C. P., Benson R. S., Ling X., Song H., Ham H. J., Buchanan R. A., Chipara M. // Mater. Sci. Eng., University of Tennessee, Knoxville, TN, USA. e-Polymers. 2008.
- 47 Соколова М. Д., Андрианова О. А., Черский И. Н., Попов С. Н. // Трение и износ. 1999. № 4. С. 406–411.