

УДК 544.463+678.742.2

DOI: 10.15372/ChUR2020197

## Исследование структуры композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и механохимически синтезированного феррита магния

Т. Ю. КИСЕЛЕВА<sup>1</sup>, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>2</sup>, Е. Т. ДЕВЯТКИНА<sup>2</sup>, Е. В. ЛАЗАРЕВА<sup>1</sup>, Е. В. ЯКУТА<sup>1</sup>, С. В. ВОСМЕРИКОВ<sup>2</sup>, С. И. ЖОЛУДЕВ<sup>1</sup>, И. П. ИВАНЕНКО<sup>1</sup>, А. С. ИЛЮШИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва (Россия)

E-mail: kiseleva.tyu@gmail.com

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Механохимически синтезирован высокодисперсный феррит магния, изучены его структурно-морфологические характеристики. Исследовано изменение структурных характеристик сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в ходе механической активации. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены структурные характеристики механохимически синтезированного композиционного материала СВМПЭ/феррит магния – прекурсора для создания материалов защиты от электромагнитных излучений.

**Ключевые слова:** механическая активация, механокомпозиты, механохимический синтез, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, феррит магния

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема защиты электронной аппаратуры, техники и человека от электромагнитных и ионизирующих излучений остается весьма актуальной [1, 2], в связи с чем поиск материалов для этих целей требует новых и простых решений. Для получения легких и легко формуемых защитных материалов в настоящее время предлагается ряд подходов. Один из них – применение полимерных композиционных материалов [3], в которых используются индивидуальные поглощающие способности полимеров и модификаторов. Сопоставимость размеров модифицирующих частиц с величинами длин волн излучений позволяет варьировать эффективную длину пути излучения в композиционном материале за счет эффектов его дополнительного поглощения и рассеяния.

К механизмам защиты от ионизирующих излучений относят многократное отражение (от различных поверхностей и граничных слоев). При формировании состава композита на основе полимера учитывают способность металлов и их соединений поглощать конкретный вид излучения, а использование модификаторов в виде ультрадисперсных частиц в сочетании с полимерной матрицей может обеспечить легкость и формуемость материала [4]. Ферриты в качестве компонентов композиционных материалов привлекают внимание благодаря их электромагнитным свойствам [5, 6] и используются для создания покрытий, защищающих от электромагнитных излучений, в том числе для индивидуальной защиты портативных устройств и человека [7].

Свойства ферритов находятся в сильной зависимости от структуры, морфологии и разме-

ров частиц [8], поэтому практическое применение материалов на их основе неизбежно требует контроля этих параметров в процессе синтеза. Однородное распределение частиц в полимере, прочное межфазное соединение – важнейшие задачи при получении композиционных материалов. Основные методы синтеза ферритов к настоящему времени хорошо разработаны [9]. Однако продолжается поиск новых факторов, влияющих на однородность фазового состава, совершенство структуры, гранулометрическую однородность, воспроизводимость характеристик, снижение экономических затрат.

В качестве компонентов модельного композита нами выбраны феррит магния ( $MgFe_2O_4$ ) как один из самых распространенных составов, применяемых в электронике, катализе, сенсорных технологиях [10–12], и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который при использовании в качестве матриц и связующих в композиционных материалах проявляет высокие механические характеристики и химическую стойкость к внешним агрессивным средам [13].

Получение  $MgFe_2O_4$  известными химическими методами (соосаждение, золь-гель, гидротермальный способ) довольно хорошо изучено и позволяет синтезировать частицы однородного гранулометрического и фазового состава. Однако применение этих методов ограничено малым количеством синтезируемого материала. Получение частиц феррита магния механохимическим способом – задача, позволяющая производить порошковый материал в более крупных масштабах [14], но требующая последовательного чередования операций механической активации (МА) смесей оксидов железа и магния и отжига при конкретных температурах [15], контроля параметров МА, атмосферы и состояния продукта.

Физико-химические свойства композиционных материалов определяются молекулярным и надмолекулярным строением полимера, концентрацией, структурой, размерами и пространственным распределением наполняющих его частиц, межфазными состояниями и межчастичными взаимодействиями. Получение прекурсоров для композиционных защитных материалов осуществляется путем МА смеси СВМПЭ и феррита магния, в ходе которой происходит значительное увеличение контактной поверхности между компонентами, способствующее однородному распределению неорганических частиц в полимере, что является важным технологическим аспектом для последующего формирования изделий, например, горячим прессованием.

Цель работы – механохимический синтез и изучение структурно-морфологических характеристик  $MgFe_2O_4$  и композиционного материала на основе СВМПЭ, в состав которого входят частицы синтезированного феррита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Для синтеза  $MgFe_2O_4$  использовали порошок оксида магния  $MgO$  (квалификации “ч. д. а.”, “без серы”, ГОСТ 4526–75) и оксида железа  $Fe_2O_3$  (квалификации “ч. д. а.”, ТУ 6-09-5346–87).

Для формирования механокомпозита полимер/феррит магния использовали порошок СВМПЭ производства Ticona GmbH (Германия), размер частиц 100–160 мкм с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль.

### Методика синтеза

Феррит магния синтезировали в две стадии: стехиометрическую смесь оксидов магния и железа активировали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия) в течение 2 ч. Объем барабана  $250 \text{ см}^3$ , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси  $\sim 1000$  об/мин. Спрессованную в таблетки активированную смесь оксидов отжигали при температуре  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч на воздухе. Композиты СВМПЭ/ $MgFe_2O_4$  получали совместной МА порошков СВМПЭ и  $MgFe_2O_4$  в АГО-2 в течение 2 мин. Навеска обрабатываемого образца 2 г, загрузка шаров 100 г. Массовое соотношение (в %) СВМПЭ/ $MgFe_2O_4$  в смеси составляло 85 : 15.

Для выявления изменения структуры СВМПЭ в результате МА проводилась его механическая обработка в мельнице АГО-2 также в течение 2 мин.

### Методы исследования

Рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью дифрактометра Empyrean (PANalytical, Нидерланды) с использованием медного анода. Дифрактограммы порошковых образцов снимали в геометрии Брэгга–Брентано с шагом  $0.026^\circ$  в диапазоне углов от  $5$  до  $140^\circ$  по  $2\theta$ , с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и двухкоординатного детектора Pixel3D. Фазо-

вый анализ проводили с помощью программного обеспечения HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды) с применением кристаллографической базы данных ICSD PDF4. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполняли методом полнопрофильного анализа с определением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микронапряжений по методу Вильямсона–Холла [16].

Микроструктуру частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Quanta 3D FEG (FEI Company, США) в режиме высокого вакуума, что позволяло получать изображения во вторичных электронах при использовании детектора Эверхарта–Торнли (ETD) с высоким разрешением. Особенность исследования заключалась в проведении анализа топографических неровностей, который наиболее детально осуществляется только при регистрации во вторичных электронах. Морфологию образцов по полученным изображениям оценивали с использованием программы IMAJEL.

Теплофизические характеристики образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора DCS8000 (PerkinElmer, США) в инертной атмосфере Ar. ДСК-кривые снимали со скоростью 20 град/мин в интервале 50–200 °С. Для проведения температурных измерений образцы прессовали в алюминиевых стандартных кюветах для

уменьшения вклада термосопротивления от плохого контакта образца с материалом капсулы. Калибровку температурной шкалы и теплового потока осуществляли по температурам плавления ( $T_{пл}$ ) и величине теплового эффекта ( $\Delta H$ ) эталонных образцов (стандартов РЕ) – индию и цинку. По полученным ДСК-кривым определялись температуры начала, максимума ( $T_{max}$ ) и завершения плавления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Феррит магния $MgFe_2O_4$

На рис. 1, а представлены результаты рентгеноструктурного анализа последовательных стадий синтеза частиц  $MgFe_2O_4$ . При механохимическом взаимодействии  $Fe_2O_3$  и  $MgO$  в течение 80 мин (см. рис. 1, а, кривая 1), образуются две сильно разупорядоченные структурные модификации  $MgFe_2O_4$ : кубическая [98-024-0807] с размером зерна 7–8 нм и орторомбическая [98-009-408], обычно образующаяся при высоких давлениях в результате фазовых переходов, с еще меньшим размером зерна (возможно, на границах зерен кубической фазы). Значительные ширины дифракционных линий и их сдвиг относительно положений для стехиометрического феррита могут свидетельствовать как о нестехиометричности, так и о неоднородном распределе-

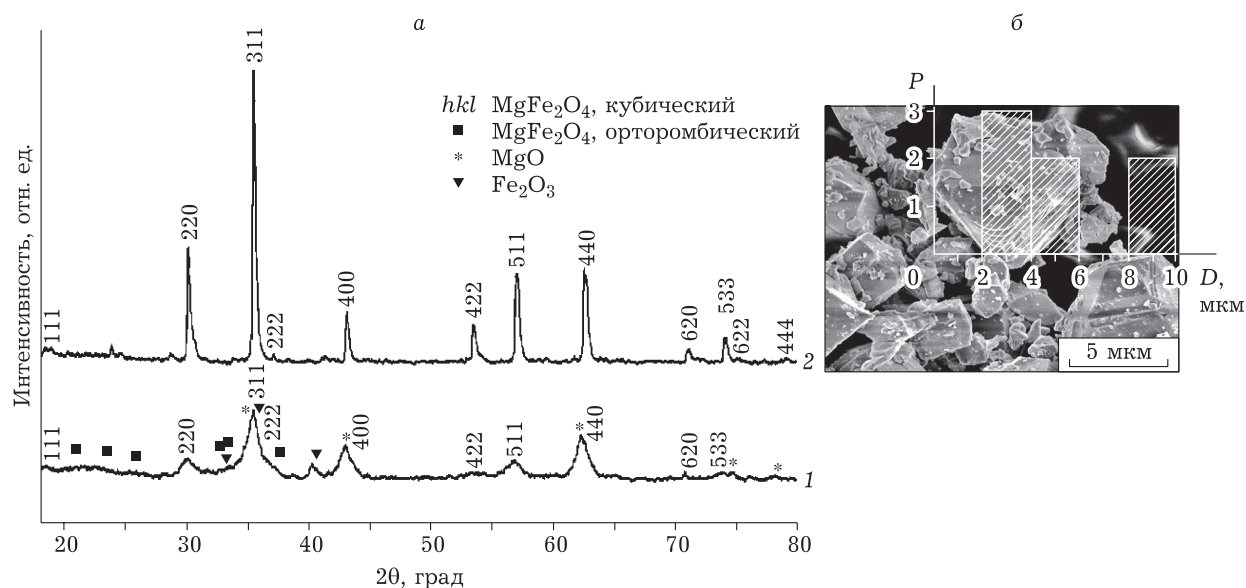


Рис. 1. Дифрактограммы (а) продуктов механохимического взаимодействия  $Fe_2O_3$  и  $MgO$  перед (1) и после отжига при 1150 °С (2); СЭМ-изображение (на врезке распределение  $P$  по размерам  $D$  (мкм)) (б) частиц механохимически синтезированного и отожженного при 1150 °С феррита магния.

нии по размерам зерен. Кроме того, в результате МА не весь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до конца взаимодействует с  $\text{MgO}$  – на дифрактограммах остаются рефлексы гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с ромбоэдрической решеткой [00-024-0072] (размер ОКР  $\sim 2$  нм). В образце присутствуют следы исходной фазы  $\text{MgO}$ .

Отжиг при температуре  $1150^\circ\text{C}$  приводит к более однородному фазовому составу (см. рис. 1, а, кривая 2) и увеличению размеров частиц. В отожженном образце основной фазой является кубический  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Известно, что для стехиометрического состава  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  параметр решетки  $a$  находится в диапазоне  $0.838\text{--}0.840$  нм и зависит от степени упорядочения, которая достигается в конкретных режимах термообработки. Для механохимически синтезированного образца  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  параметр решетки составил  $\sim 0.8367$  нм, размеры ОКР  $> 100$  нм.

СЭМ-изображение частиц феррита магния представлено на рис. 1, б. Основная доля хорошо ограненных частиц имеет размеры  $2\text{--}6$  мкм, присутствуют и более крупные частицы с размерами  $8\text{--}10$  мкм.

#### Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2, а), исходный СВМПЭ находится в аморфно-кристаллическом состоянии, в котором кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.74$  нм,  $b = 0.493$  нм,  $c = 0.254$  нм [17].

Кристаллиты СВМПЭ ориентированы преимущественно по плоскости (110), так как интенсивность рефлекса, отвечающего данной

плоскости, значительно превосходит остальные. Размеры кристаллитов составляют  $\sim 20$  нм. После МА увеличивается интенсивность рефлекса (010), характерного для моноклинной структуры, что указывает на изменение укладки молекул в полимере и уменьшение размеров ОКР до  $\sim 3$  нм. Все это может приводить к изменению внутренней структуры полимера, а во взаимодействии пластичного полимера с твердыми частицами  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  – к дополнительным молекулярным трансформациям [18].

По данным СЭМ при МА в течение 2 мин изначально сферические частицы СВМПЭ (см. рис. 2, б, изображение 1) в результате интенсивной пластической деформации изменяют форму до вытянутой, пластинчатой (см. рис. 2, б, изображение 2).

#### Механокompозит СВМПЭ/ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$

Рентгенофазовый анализ композита СВМПЭ/ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (рис. 3, а) выявил отсутствие дифракционных максимумов каких-либо новых фаз. Дифрактограмма содержит только уширенные рефлексы СВМПЭ и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , свидетельствующие об уменьшении размеров зерен исходных компонентов.

По данным СЭМ (см. рис. 3, б) композита СВМПЭ/ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , частицы феррита окружены полимером. Морфология полимерной структуры композитной частицы – слоистая, ее размеры достигают  $150$  мкм. Размеры частиц феррита магния внутри композитной частицы практически не изменяются.

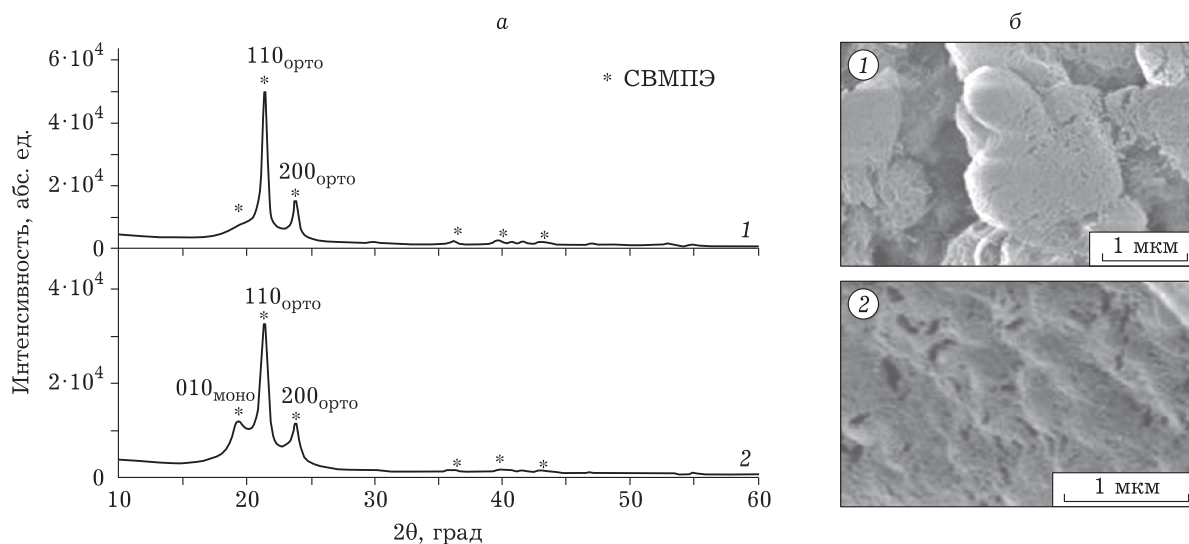


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и СЭМ-изображения (б) образцов СВМПЭ в исходном состоянии (1) и после МА (2).

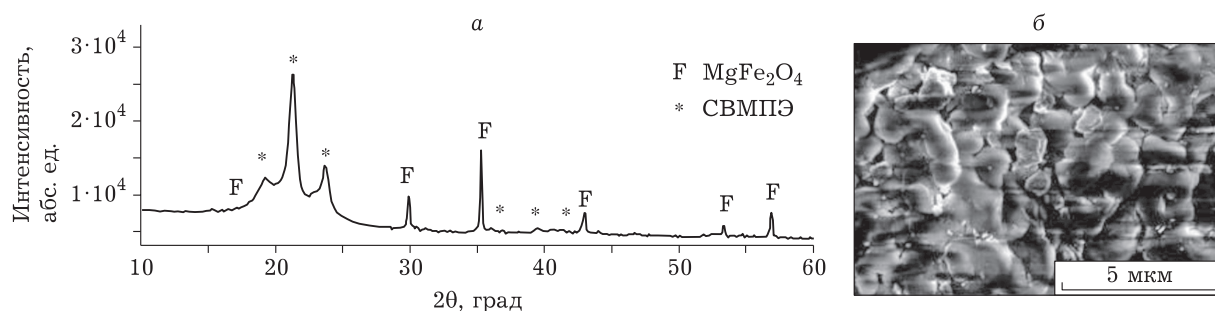


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) механохимически синтезированного композита СВМПЭ/ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

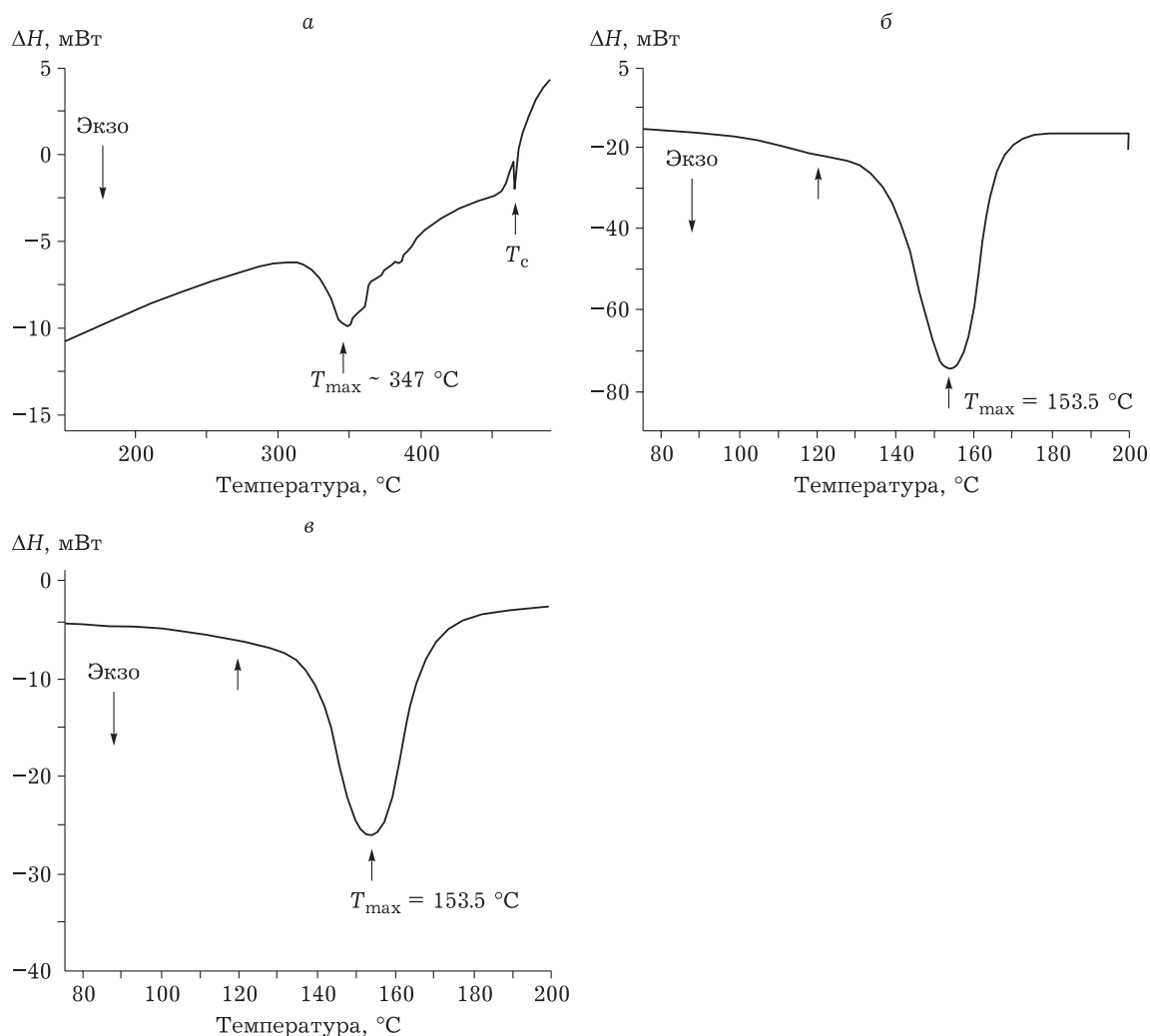


Рис. 4. Кривые ДСК для исходных  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (а), СВМПЭ (б) и механохимически синтезированного композита СВМПЭ/ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (в).

Приведенные на рис. 4, а данные ДСК исследуемого образца  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  характерны для ферритов [19]: при повышении температуры наблюдается тепловой эффект рекристаллизации с максимумом при температуре  $\sim 340$  °С и небольшой тепловой эффект в точке магнитного перехода ( $T_c = 470$  °С) [10].

По данным ДСК (см. рис. 4, б) видно, что плавление исходной аморфно-кристаллической структуры СВМПЭ начинается при 90–95 °С и завершается при  $\sim 180$  °С. При этом основной максимум наблюдается при 153 °С и слабый – в районе 120 °С, который свидетельствует о существовании в полимере молекулярной

структуры с более низкой температурой плавления. Тепловой эффект плавления составляет  $\Delta H = 197.8$  Дж/г.

При МА СВМПЭ/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характер плавления существенно не меняется. Однако величина  $\Delta H$  снижается и составляет 122.4 Дж/г. При этом область температур до максимума плавления имеет затяжной “хвост” без явных максимумов (см. рис. 4, в).

Известно, что температура плавления полимерных материалов зависит от размеров ламеллярных кристаллов, образующих надмолекулярную структуру полимера. Согласно уравнению Томсона–Гиббса [20], ламели меньшего размера и ламели с дефектами плавятся при меньшей температуре, нежели более крупные и бездефектные:

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\infty} (1 - 2\sigma_e / \Delta H l)$$

где  $T_{\text{пл}}^{\infty}$  – температура плавления ламелей кристаллов бесконечных размеров;  $\sigma_e$  – поверхностная энергия;  $\Delta H$  – теплота плавления;  $l$  – толщина ламеллярного кристалла.

Наличие затяжного “хвоста” на ДСК-кривой, предшествующего максимуму плавления, можно объяснить формированием в полимере набора надмолекулярных структур с разными температурами плавления в результате МА пластичных молекул с твердыми частицами феррита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что механохимический синтез обеспечивает высокую дисперсность и наноразмерность областей когерентного рассеяния MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Механическая активация СВМПЭ ведет к изменению его морфологических характеристик. Совместная механическая активация СВМПЭ с механохимически синтезированным MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> способствует увеличению дисперсности как частиц феррита, так и СВМПЭ, приводя к формированию композита с неоднородным распределением частиц феррита внутри полимера, а также трансформации надмолекулярной структуры полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-52-44003 Монг\_т).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gonzalez M., Pozuelo J., Baselga J. Electromagnetic shielding materials in GHz range // *Chem. Rec.* 2018. Vol. 18. P. 1–11.
- Geetha S., Satheesh Kumar K. K., Rao C. R. K., Vijayan M., Trivedi D. EMI shielding: Methods and materials // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 112. P. 2073–2086.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Богущ В. А., Борботько Т. В., Гусинский А. В., Лыньков Л. М., Тамело А. А. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты. Минск: Бестпринт, 2003. 406 с.
- Kefeni K. K., Msagati T. M., Mamba B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterization and applications in electronic device // *Mater. Sci. Eng.*: B. 2017. Vol. 215. P. 37–55.
- Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения. Пер. с англ. / Под ред. Ю. П. Ирхина, И. Е. Старцевой. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.
- Liyang Zhang, Shuguang Bi, Ming Liu. Lightweight Electromagnetic Interference Shielding Materials and Their Mechanisms. Intech open. doi: 10.5772/intechopen.82270.
- Pant P., Bhuvanewari S., Ghosh N. N. Chemical methodologies for preparation of micron and nanometer scale ferrites // *Recent Patents on Nanotechnology.* 2008, Vol. 2, No. 1. P. 8–18. doi: 10.2174/187221008783478653.
- Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Граник В. А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М.: МГУ, 1973. 200 с.
- Goldman A. *Modern Ferrite Technology* / 2nd Ed. NY: Van Nostrand Reinbold, 2006. 428 p.
- Zhang H., Qi R., Evans D. G., Duan X. Synthesis and characterization of a novel nano-scale magnetic solid base catalyst involving a layered double hydroxide supported on a ferrite core // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 772–780.
- Chen N. S., Yang X. J., Liu S., Huang J. I. Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Zn, Cd and Mg) // *Sens. Actuators B.* 2000. Vol. 66, P. 178–180.
- Селютин Г. Е., Гаврилов Ю. Ю., Воскресенская Е. Н., Захаров В. А., Никитин В. Е., Полубояров В. А. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 3. С. 375–388.
- Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / Отв. ред. О. И. Ломовский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
- Šepelák V., Feldhoff A., Heitjans P., Krumeich F., Menzel D., Litterst F. J., Bergmann D., Becker K. D. Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by a one-step mechanochemical route // *Chem.Mater.* 2006. Vol. 18, No. 13. P. 3057–3067.
- Цыбуля С. В., Черепанова С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Новосибирск: НГУ, 2008. 92 с.
- Peacock A. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications* / 1st Ed. CRC Press, 2000. 544 p.
- Polymer Mechanochemistry* / R. Boulatov (Ed.). Springer Verlag, 2015. 425 p.
- Thanh N. K., Loan T. T., Anh L., Duong N. P., Soontaranon S., Thammajak N., Hien T. D. Cation distribution in CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Effects of Ni doping on magnetic properties // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 120, No. 14. P. 142115.
- Vunderlikh B. *Physics of Macromolecules. Melting of Crystals.* М.: Mir, 1984.