

УДК 544.463+621.762.2+678.742.2+ 546.72+546.261

DOI: 10.15372/ChUR2020198

## Механохимическое получение тройных композитов Fe/M/СВМПЭ (M = TiC, HfC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C) в условиях интенсивной пластической деформации

С. А. КОВАЛЕВА<sup>1</sup>, В. И. ЖОРНИК<sup>1</sup>, П. А. ВИТЯЗЬ<sup>1</sup>, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>2</sup>, С. В. ВОСМЕРИКОВ<sup>2</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
Минск (Беларусь)

E-mail: sveta\_kovaleva@tut.by

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

### Аннотация

Методами рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии исследованы структурные изменения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного неорганическими механокомпозитами Fe/M (M = TiC, HfC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C) (70 мас. %) в условиях интенсивной пластической деформации в планетарной шаровой мельнице. При малых временах механической обработки молекулярная структура исходного СВМПЭ не нарушается, а изменение формы частиц порошка связано с сегментальной подвижностью макромолекул. Введение в полимер неорганических механокомпозитов (наполнителей) приводит к формированию межфазной зоны полимер-наполнитель с разветвленной структурой полимера. Степень кристалличности механохимически полученных композитов Fe/M/СВМПЭ снижается до 25–40 об. % (по сравнению с 44 об. % для исходного СВМПЭ) в зависимости от природы наполнителя. При механической обработке полимера окислительная деструкция не наблюдается.

**Ключевые слова:** СВМПЭ, железо, карбиды, борид титана, механическая обработка, механокомпозиты, наполненные полимеры

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время композиционные полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с высокой степенью наполнения представляют интерес для разработки эффективной защиты от многофакторного излучения. При этом оптимизация сочетаний массогабаритных показателей и защитных свойств материала обуславливает интерес к разработке покрытий и материалов на основе высокодисперсных наполнителей тяжелых металлов, их карбидов и соединений бора [1].

Введение наполнителей в полимеры приводит к появлению на их границе раздела широкого спектра взаимодействий, характер которых в значительной мере зависит от химиче-

ских свойств поверхности наполнителей, их концентрации, степени дисперсности и формы частиц, что определяет деформационно-прочностные, вязкоупругие, термомеханические свойства как полимера, так и наполненной системы в целом [2]. Увеличение степени дисперсности наполнителя способствует возрастанию вязкости материала и замедлению деформационных процессов при постоянной нагрузке, при этом оказывая действие, аналогичное увеличению концентрации наполнителя [2].

В качестве наполнителей для замедления быстрых и промежуточных нейтронов при упругом рассеянии необходимы графит, карбиды, в том числе карбид бора. Для замедления быстрых нейтронов в процессе неупругого рассеяния и ослабления захватного  $\gamma$ -излучения используют-

ся тяжелые элементы – вольфрам, молибден, железо, для поглощения тепловых нейтронов – элементы с высоким эффективным сечением, такие как бор. Поэтому в качестве наполнителей полимеров перспективны композиты, содержащие тяжелые элементы, бор, карбиды. Такие композиты получены и исследованы ранее [3, 4]. Механохимически синтезированы композиты Fe/TiB<sub>2</sub>, Fe/B<sub>4</sub>C, Fe/TiC, представляющие собой агломераты частиц, термически устойчивы до 800 °С в атмосфере аргона.

Основными технологическими трудностями введения в полимеры высокодисперсных наполнителей являются агломерация наночастиц, их плохая смачиваемость материалом матрицы из-за активного адсорбирования на поверхности различного рода пленок. Перспективный метод формирования композитов на основе СВМПЭ – технология твердофазного деформационного смешения.

Цель данной работы – изучение влияния состава неорганических механокомпозитов Fe/TiB<sub>2</sub>, Fe/B<sub>4</sub>C, Fe/TiC, Fe/HfC на формирование из них композитных структур с СВМПЭ в условиях интенсивной пластической деформации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве исходных материалов использовали порошки: Fe марки P-10 с размером частиц 0.2–6.0 мкм, TiB<sub>2</sub> марки А с размером частиц ≤3 мкм, B<sub>4</sub>C фирмы Aldrich (CAS: 12069-32-8) с размером частиц 40–60 мкм, TiC с размером частиц ≤0.1 мкм [5], Hf марки ГФМ-1 с размером частиц 0.2–50.0 мкм. Карбид HfC с размером частиц <0.1 мкм получали механохимическим синтезом из стехиометрической смеси Hf и C (ламповая сажа). В качестве полимерной матрицы использовали порошок СВМПЭ марки GUR 4120 (производство Ticona GmbH) с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль и размером частиц 100–160 мкм.

### Методика синтеза

Композиты СВМПЭ с наполнителями Fe/M с соотношением (Fe/M)/СВМПЭ = 70 : 30 мас. % (M = TiC, HfC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C) получали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Россия) с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска

обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Механохимический синтез наполнителей Fe/M с соотношением компонентов 50 : 50 мас. %, что соответствует объемному содержанию M в наполнителе, об. %: TiC 61, HfC 38, TiB<sub>2</sub> 63, B<sub>4</sub>C 76, – проводили в защитной атмосфере аргона в течение 2 мин [3, 4], полимерных композитов с СВМПЭ – в течение 0.5 мин.

Механическую обработку (МО) “чистых” порошков СВМПЭ проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия) в тех же условиях в течение 0.5, 1 и 2 мин.

### Методы исследований

Рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 (Германия) с использованием характеристического медного излучения CuK<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов  $L$  и микронапряжений  $\epsilon$ ) проведены с использованием методологии “дубль-Фойгт” (double Voigt). Для разделения вкладов в уширение пиков от  $L$  использована функция Лоренца, от  $\epsilon$  – функция Гаусса.

Молекулярные структуры исследованы с помощью ИК-Фурье спектрометра ThermoScientific Nicolet iS10 (США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>. Функция аподизации Нортон-Бира средняя, фазовая коррекция – по методу Мерца [6].

Степень кристалличности ( $\chi$ ) СВМПЭ оценивали по соотношению оптических плотностей  $D$  полос поглощения при 730 и 720 см<sup>-1</sup> [7] как  $\chi = D_{730}/D_{720} \cdot 100 \%$ .

Полоса поглощения 730 см<sup>-1</sup> характеризует *транс*-сегменты только в кристаллической фазе, а полоса 720 см<sup>-1</sup> является составной и соответствует колебаниям в аморфно-кристаллических областях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее показано [3, 4], что порошки механокомпозитов Fe/TiB<sub>2</sub> и Fe/B<sub>4</sub>C образуют агломераты до 50 мкм при размере отдельных частиц 0.5–5 мкм: композиты Fe/TiB<sub>2</sub> состоят из частиц от 1 до 20 мкм, Fe/B<sub>4</sub>C – от 0.5 до 50 мкм.

Композиты Fe/TiC и Fe/HfC с более мелкими ( $\leq 0.1$  мкм) частицами формируют агломераты с размерами 0.5–100 мкм.

### Исходный СВМПЭ

#### в условиях механической обработки

Полимер СВМПЭ – аморфно-кристаллический материал, состоящий из кристаллических складчатых полимерных структур и аморфных областей, в которых молекулярные цепи остаются в неупорядоченном состоянии. Внутри кристаллических образований атомы углерода располагаются в конформации плоского *транс*-зигзага. Кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.74$  нм,  $b = 0.493$  нм,  $c = 0.254$  нм [8]. Кристаллиты СВМПЭ ориентированы преимущественно по плоскости (110), так как интенсивность рефлекса, отвечающего данной плоскости, значительно превосходит остальные. Размеры кристаллитов составляют ~20 нм (рис. 1, кривая 1).

Аморфная область СВМПЭ представляет собой случайно ориентированные и проходные полимерные цепи, входящие одновременно в два или более соседних кристаллита.

При ударно-сдвиговом импульсном воздействии, реализуемом в АГО-2, на дифрактограммах “чистого” СВМПЭ регистрируется увеличение интегральной интенсивности рефлекса (010) (см. рис. 1, кривые 2–4). По данным [8, 9], это

увеличение связано с частичной трансформацией орторомбической ячейки в метастабильную моноклинную, которая после термообработки при 90–100 °С снова переходит в более устойчивую орторомбическую модификацию. При увеличении длительности МО с 1 до 2 мин размер кристаллитов ( $L$ ) СВМПЭ незначительно растет от 26 до 29 нм.

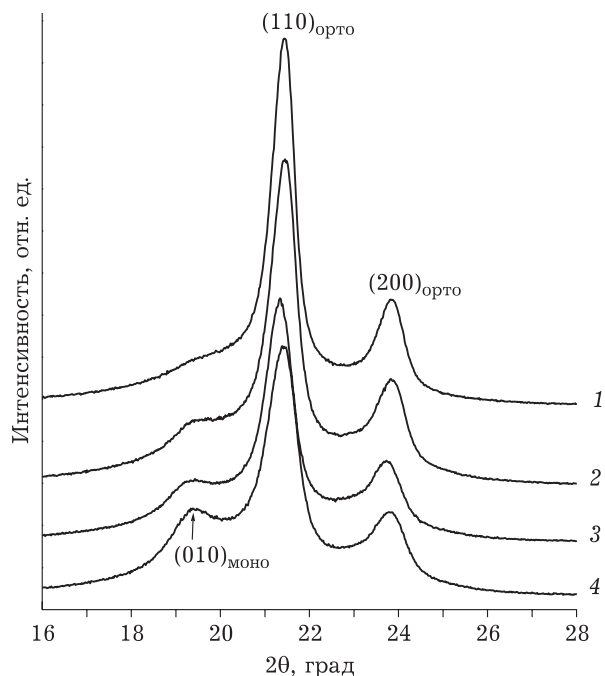


Рис. 1. Дифрактограммы СВМПЭ в исходном состоянии (1) и после механической обработки, мин: 0.5 (2), 1 (3), 2 (4).

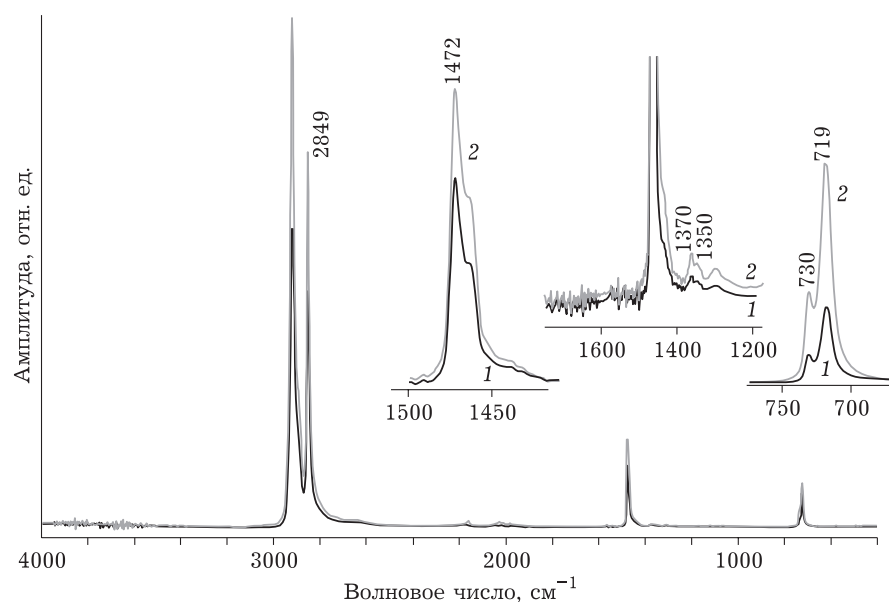


Рис. 2. ИК-спектры СВМПЭ в исходном состоянии (1) и после механической обработки в течение 2 мин (2).

На ИК-спектрах СВМПЭ до и после МО регистрируются полосы поглощения: дублет (2913 и 2849 см<sup>-1</sup>), относящийся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям ν(CH<sub>2</sub>); дублет (1472 и 1463 см<sup>-1</sup>), соответствующий деформационным ножничным колебаниям *транс*-метиленовых групп δ(CH<sub>2</sub>); 730 и 720 см<sup>-1</sup>, относящиеся к маятниковым колебаниям ρ(CH<sub>2</sub>) [10] (рис. 2). Дополнительно в ИК-спектрах СВМПЭ в диапазоне деформационных колебаний 1450–1475 см<sup>-1</sup> могут быть идентифицированы полосы поглощения метиленовых групп, которые относят к промежуточной (переходной) и аморфной его частям [11]: 1) полосы 1471, 1468 и 1464 см<sup>-1</sup> – к смешанным δ-колебаниям метиленовых групп *гош*- (свернутых) и *транс*- (вытянутых) поворотных изомеров в промежуточной области; 2) 1466 см<sup>-1</sup> – к δ-колебаниям метиленовых групп *гош*-изомеров в аморфной области, и 3) 1456 см<sup>-1</sup> – к смешанным неупорядоченным δ-колебаниям метиленовых цепей *гош*- и *транс*-изомеров в аморфной области.

К аморфной фазе СВМПЭ также относятся полосы 1370, 1350 и 1303 см<sup>-1</sup>, две первые являются конформационно-чувствительными и соответствуют *транс*- и *гош*-поворотным изомерам соответственно [12].

С учетом зависимости вязкоупругого поведения полимера от скорости и времени деформации можно полагать, что при малой длительности высокоскоростного импульсного механического воздействия порошок СВМПЭ ведет себя

преимущественно как упругое тело. Деформация в структуре глобулы связана с сегментальной подвижностью молекул, приводящей к уменьшению межмолекулярных расстояний в соответствии с приложенным полем напряжений, в результате чего на ИК-спектрах наблюдается общее увеличение интенсивности полос поглощения, и форма частиц изменяется с глобулярной на чешуйчатую. Энергии в выбранных режимах МО недостаточно, чтобы разорвать С–С связи [13], но достаточно, чтобы частично изменить надмолекулярную структуру полимера. Степень кристалличности СВМПЭ после МО незначительно увеличивается от 40 до 44 об. %.

#### Композиционные порошки СВМПЭ/70 мас. % наполнитель

Введение дисперсных наполнителей Fe/М в полимер при МО оказывает более значительное влияние на трансформацию структуры полимера. Уже после интенсивной МО в течение 0.5 мин смесей СВМПЭ с дисперсными наполнителями на ИК-спектрах (рис. 3) снижается интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям CH<sub>2</sub>-групп, происходит их сдвиг в область низких частот. При этом изменяется форма полос с увеличением уровня базовой линии, что может указывать на деформацию молекул и усиление межмолекулярных взаимодействий. Наибольшее снижение интенсивности поглощения характерно для смеси с наполнителем

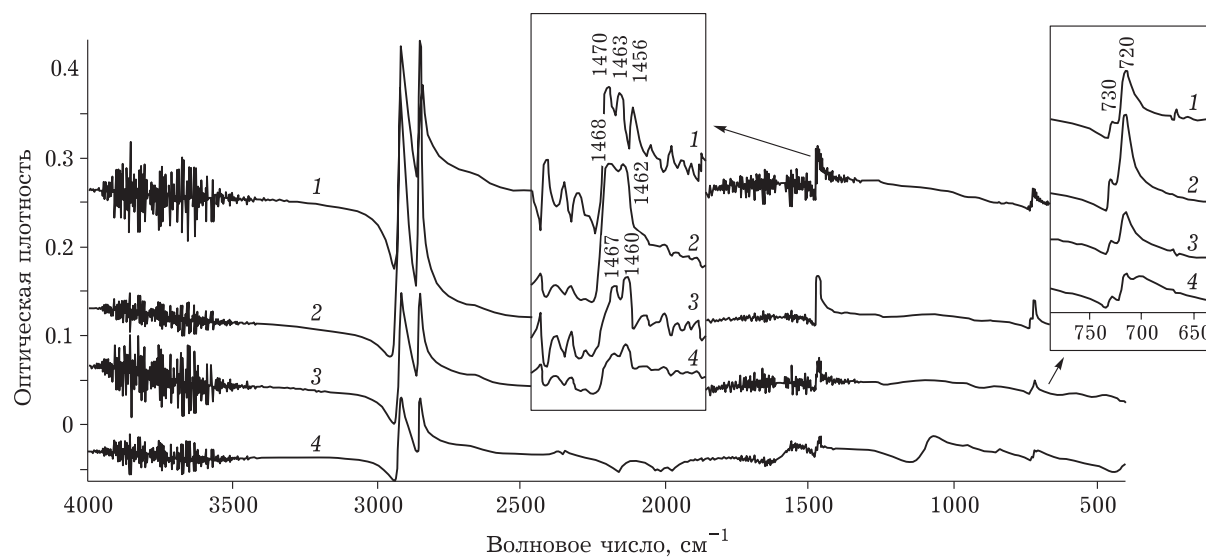


Рис. 3. ИК-спектры композитов СВМПЭ/70 мас. % Fe/М, полученных после МО в течение 0.5 мин, где М = TiC (1), HfC (2), TiB<sub>2</sub> (3), B<sub>4</sub>C (4).

Fe/V<sub>4</sub>C, наименьшее – с Fe/HfC, что определяется объемной долей частиц наполнителя.

В области ножничных деформационных колебаний СН<sub>2</sub>-групп наблюдаются смещения, характерные для образования проходных цепей со смешанными колебаниями кристаллической и аморфных областей (см. рис. 3). Можно предположить, что эти области формируют межфазные зоны вокруг частиц наполнителя.

Уменьшение степени кристалличности полимера позволяет предположить, что при деформации полимера с наполнителем подвергаются распрямлению участки цепей СВМПЭ, которые входят в состав кристаллитов. В случае наполнителя Fe/TiC появление полосы при 1456 см<sup>-1</sup> указывает на увеличение доли неупорядоченных δ-колебаний *gauche*- и *trans*-метиленовых цепей в аморфной области. Увеличение количества проходных цепей характерно и для наполнителя Fe/TiB<sub>2</sub>. Наибольшей степенью кристалличности (38 %) обладает СВМПЭ с наполнителем Fe/V<sub>4</sub>C, хотя что объемная концентрация V<sub>4</sub>C (76 об. %) в наполнителе превышает содержание TiB<sub>2</sub> и TiC в 1.2 раза. Степень кристалличности СВМПЭ/Fe/TiB<sub>2</sub> и СВМПЭ/Fe/TiC составляет 34 и 25 % соответственно. Наименьшей объемной концентрацией в наполнителе обладает HfC (38 об. %), однако степень кристалличности СВМПЭ/Fe/HfC невысока (32 %).

Конформационно-чувствительные полосы при 1370 и 1350 см<sup>-1</sup> не проявляются в спектрах композитов (см. рис. 3), что может быть обусловлено распределением дисперсных частиц именно в неупорядоченных областях. По литературным данным, эти полосы исчезают при содержании наполнителя 50 мас. % [14].

Увеличение количества аморфной фазы может указывать на формирование разветвленной (или псевдосетчатой) пространственной структуры межфазной зоны. Узлами разветвления в сетке могут выступать аморфные кластеры из более упорядоченных фрагментов макромолекул СВМПЭ на поверхности частиц наполнителя. Формирование разветвленной структуры межфазной зоны будет способствовать повышению температуры ее сегментальной релаксации, которая может значительно превышать температуру плавления полимера [15].

Снижение степени кристалличности и высокая степень переплетения макромолекул, связывающих ламеллярные узлы между собой, также будут обуславливать снижение пластических свойств полимера [16]. Период релакса-

ции цепей по сравнению с перегруппировкой звеньев более продолжителен, что приводит к торможению процессов перемещения цепей как целого. В этих условиях доминирует накопление высокоэластической деформации.

Характерным для механокомпозитов является увеличение интенсивности полос в диапазоне 3500–3800 и 1600–1700 см<sup>-1</sup>, что указывает на формирование адсорбированных гидроксильных ОН-групп.

На ИК-спектрах не обнаружены дополнительные полосы в диапазоне 1600–1800 см<sup>-1</sup>, которые свидетельствовали бы об образовании продуктов окисления полимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При механической обработке длительностью до 2 мин исходного СВМПЭ значительных изменений в его молекулярной структуре не наблюдается, а изменение формы частиц порошка полимера происходит за счет сжатия молекулярной сетки, связанной с сегментальной подвижностью макромолекул. Частицы меняют морфологию с глобулярной на чешуйчатую.

Механохимическое введение в полимер неорганических механокомпозитов Fe/M (M = TiC, HfC, TiB<sub>2</sub>, V<sub>4</sub>C) (70 мас. %) способствует формированию межфазной зоны полимер-наполнитель с сетчатой пространственной структурой полимера, с размещением частиц наполнителя в неупорядоченных областях, что приводит к снижению сегментальной подвижности молекул. Степень кристалличности порошков наполненных полимеров снижается до 25–40 об. % в зависимости от природы наполнителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ (проект № T18P-187) и РФФИ (проект № 18-53-00029 Бел\_a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гульбин В. Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 3. С. 272–286.
- 2 Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.
- 3 Григорьева Т. Ф., Ковалева С. А., Витязь П. А., Жорник В. И., Киселева Т. Ю., Восмериков С. В., Девяткина Е. Т., Ляхов Н. З. Механохимический синтез магнитноабразивных сред Fe/SiC, Fe/V<sub>4</sub>C, Fe/TiC // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 5. С. 483–488.



- 4 Григорьева Т. Ф., Ковалева С. А., Киселева Т. Ю., Удалова Т. А., Восмерилов С. В., Девяткина Е. Т., Витязь П. А., Ляхов Н. З. Механокомпозиты для полимерных материалов радиационной защиты // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 3. С. 299–303.
- 5 Lyakhov N. Z., Grigorieva T. F., Tolochko B. P., Ancharov A. I., Vosmerikov S. V., Devyatkina E. T., Udalova T. A., Kovaleva S. A., Pastukhov E. A. Highly dispersed titanium carbide obtained by mechanical activation // *Proc. 15th Israeli-Russian Bi-National Workshop "The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metal, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials"*, Yekaterinburg, 26–30 Sept. 2016. P. 84–91.
- 6 Griffiths P., de Haseth J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* / J. D. Winefordner (Series Ed.), 2nd Ed. NY, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 529 p.
- 7 Бучаченко А. Л. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, 302 с.
- 8 Peacock A. *Handbook of Polyethylene. Structures: Properties, and Applications.* CRC Press, 2000. 544 p.
- 9 *Polymer Mechanochemistry* / R. Boulatov (Ed.). Springer Verlag, 2015. 425 p.
- 10 Дель Фанти Н. А. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Thermo Fisher Scientific Inc., 2008. 230 с.
- 11 Деев И. А., Бурындин В. Г., Ельцов О. С., Стоянов О. В. Расчет содержания кристаллической, промежуточной и аморфной областей полиэтилена и его производных по данным Фурье-ИК спектроскопии // *Вестн. Казан. техн. ун-та.* 2012. С. 152–157.
- 12 Раффа Р. А., Дока К. В. Кристаллические полиолефины: Строение и свойства. М.: Химия, 1970. 472 с.
- 13 Okhlopko A. L., Gogoleva O. V., Shits E. Yu. Polymeric composite materials for triboengineering applications based on super high molecular polyethylene and ultra dispersed compounds // *J. Friction and Wear.* 2004. Vol. 25, No. 2. P. 202–206.
- 14 Витязь П. А., Ильющенко А. Ф., Судник Л. В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. Минск: Беларус. навука, 2010. 183 с.
- 15 Баронин Г. С., Столин А. М., Пугачев Д. В., Завражин Д. О., Кобзев Д. Е., Козлукова Ю. О., Разинин А. К. Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных жидко- и твердофазной экструзией // *Физика и техника высоких давлений.* 2009. Т. 19, № 2. С. 147–155.
- 16 Kikutani T. Formation and structure of high mechanical performance fibers. II. Flexible polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 83, No. 3. P. 559–571.