

УДК 544.463: 666.792.34: 669.27: 678.742.2: 535.34

DOI: 10.15372/KhUR20180506

Модифицирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена наноструктурными композитами В₄С/W в условиях интенсивной механической активации

С. А. КОВАЛЕВА¹, В. И. ЖОРНИК¹, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА², М. А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ¹, П. А. ВИТЯЗЬ¹, А. Д. ДУБИНЧУК³, Н. З. ЛЯХОВ²¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск (Беларусь)

E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)³Белорусский государственный университет,
Минск (Беларусь)

Аннотация

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии исследованы структурные превращения порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наноструктурного композита В₄С/W, обработанной в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Показано, что в процессе механоактивации формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы размером 160–400 мкм с равномерным распределением в них частиц карбида бора и вольфрама размером 1–5 и 0.1–0.2 мкм соответственно. Взаимодействие компонентов смеси при интенсивных механических деформациях сопровождается сшивкой и деструкцией молекул полимера и уменьшением его молекулярной массы. Существенной окислительной деструкции полимера при этом не происходит.

Ключевые слова: механическая активация, механокомпозиты, карбид бора, вольфрам, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ИК-Фурье спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) отличается особенной комбинацией свойств: чрезвычайно высокая вязкость образца с надрезом, отличная работоспособность при повышенных рабочих скоростях, очень хорошие качества скольжения, малый износ, незначительные потери на трение, высокая устойчивость по отношению к воздействию химикатов (кислоты, щелочи, агрессивные газы), значительная стойкость к растрескиванию, очень хорошее шумогашение, широкий спектр применения вследствие температурной стойкости в диапазоне от –200 до 90 °С. Физико-механические свойства композиционных ма-

териалов на основе СВМПЭ определяются его атомным, молекулярным и надмолекулярным строением. Основополагающую роль в структурообразовании играют фазовое состояние, степень дисперсности фазы наполнителя, межфазная поверхность и взаимодействия на границе между индивидуальной частицей и полимерной средой, которые в значительной мере влияют на их распределение в матрице [1]. Экраны из композиционных материалов на основе СВМПЭ с наполнителями в виде бора (или его соединений) и тяжелых металлов (например, вольфрама) служат эффективной защитой от нейтронного и рентгеновского излучений. Непосредственное применение наноразмерных наполнителей вольфрама и карбида

бора сдерживается агломерацией наночастиц, плохой смачиваемостью и слабой адгезией наполнителя, а также низким показателем текучести расплава полимера из-за его высокой молекулярной массы. В этом плане перспективен метод формирования композитов, основанный на технологии твердофазного деформационного смешения. В результате интенсивной механической активации (МА) полимера с наполнителями может изменяться как его надмолекулярная структура (с уменьшением молекулярной массы), так и молекулярное строение (без разрыва внутримолекулярных связей) [2]. В условиях высоких напряжений, связанных с внешними нагрузками, проявляется и структурная нестабильность карбида бора [3].

Цель данной работы – исследование процесса формирования микроструктуры порошков полимерных композитов СВМПЭ/ B_4C/W в условиях МА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модификатора использован порошок композита B_4C/W , предварительно полученный механохимическим сплавлением исходных компонентов (B_4C и W) с массовым соотношением 50 : 50. Средние размеры частиц исходных порошков карбида бора B_4C и вольфрама (марки ПВТ) составляли 40–60 и 4–6 мкм соответственно. Механохимическое сплавление проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с энергонапряженностью 7 Вт/г, в защитной атмосфере аргона, длительность обработки 4 мин.

При формировании композитов состава полимер/ B_4C/W 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. Композиционные порошки СВМПЭ/ B_4C/W получали путем механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице “Активатор 2S” с водяным охлаждением, в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см³, диаметр стальных шаров 9 мм, загрузка 370 г, навеска обрабатываемого образца 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~600 об/мин. Длительность обработки составляла 5, 10 и 25 мин.

Рентгенографические измерения проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки (CuK_α). Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполняли по методу наименьших квадратов с полнопрофильным анализом дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размер кристаллитов L , микронапряжений ϵ) проводили с использованием методологии “дубль-Фойгт” (double Voigt). Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от микронапряжений ϵ – функцию Гаусса.

Микроструктуру и химический состав получаемых композитов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan 4 (Oxford Instruments, Англия).

ИК-исследования выполнены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе получен механокомпозит карбид бора/вольфрам и изучена его микроструктура. По данным рентгенофазового анализа (РФА) с использованием ICDD PDF2 (рис. 1), композит содержит вольфрам (SG $Im\bar{3}m$ (229)) с размером кристаллитов $L_W \sim 37$ нм и карбида бора B_4C и $B_{10}C$ ($R\bar{3}m$ (166)). В результате механической обработки из-за намола в смеси появляется железо ($Im\bar{3}m$ (229)) в количестве ~4 мас. % с размерами кристаллитов $L_{Fe} \sim 8$ нм. Размер кристаллитов L_{B_4C} примерно равен 46 нм. Изменений в структуре вольфрама не обнаружено.

При механохимическом синтезе композита СВМПЭ/ B_4C/W в течение 25 мин рентгенографически регистрируемый фазовый состав существенно не изменяется. Исходный СВМПЭ представляет собой аморфно-кристаллический полимер, в котором кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой $Pn\bar{3}m$ (62). Интенсивность рефлексов СВМПЭ (№ 40-1995) значительно снижается уже после 5 мин

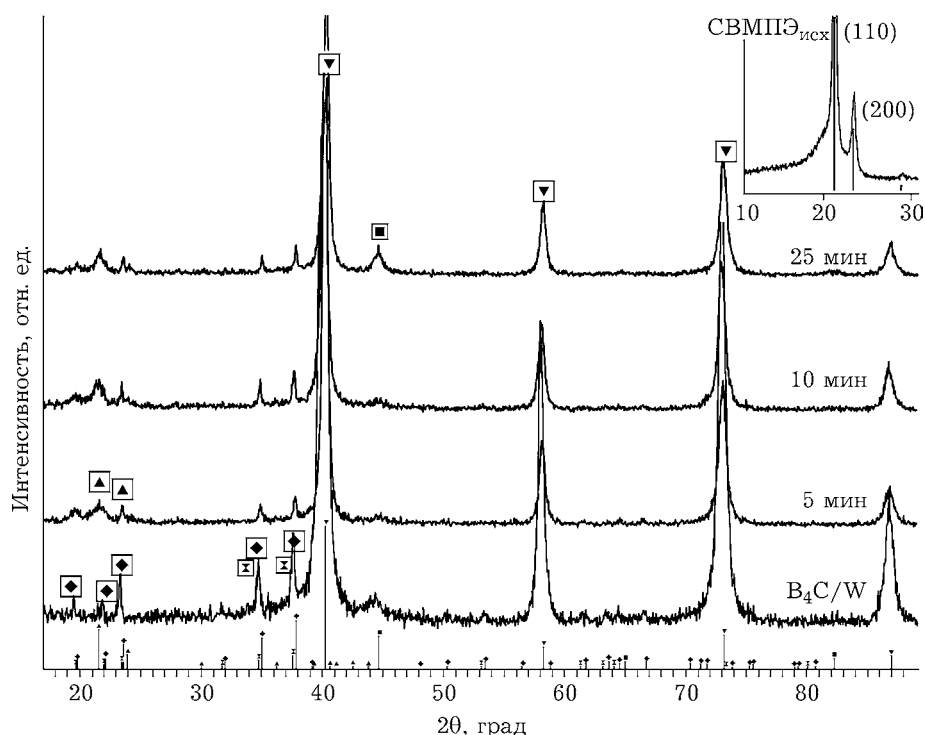


Рис. 1. Дифрактограммы исходных СВМПЭ и В₄С/W и композитов СВМПЭ/В₄С/W, сформированных при временах МА 5, 10 и 25 мин.

МА (см. рис. 1), а гало от аморфной части полимера не регистрируется. Дальнейшей фрагментации частиц вольфрама и карбида бора в процессе обработки не происходит. Размер кристаллитов для вольфрама сохраняется на уровне 35–37 нм, а для карбида бора он возрастает примерно до 60–87 нм (табл. 1). Наибольшие изменения в структуре претерпевают железо и карбид бора. Параметр a решетки железа возрастает с 2.866 до 2.879 Å, что, возможно, связано с образованием твердых растворов. Его количество в полимерном композите увеличивается до 5 мас. %. По сравнению с данными картотеки № 35-0798, параметры тонкой структуры В₄С изменяются ($\Delta a = +0.009$ Å; $\Delta c = -0.008$ Å), по-видимому, в связи с увеличением количества углерода в карбиде с 18 до 19.6 ат. % [3].

Композиционные частицы состава СВМПЭ/В₄С/W с преимущественными размерами 160–400 мкм формируются уже на начальном этапе МА. С увеличением длительности МА размер композиционных частиц немного возрастает за счет процессов пластического деформирования. По данным сканирующей электронной микроскопии, измельчения частиц

используемого модификатора В₄С/W при МА до 25 мин не происходит (рис. 2 и 3). Частицы карбида бора сохраняют размеры 1–5 мкм, а частицы вольфрама и железа с размерами

ТАБЛИЦА 1

Микроструктурные параметры фаз механокомпозита СВМПЭ/В₄С/W

Параметр	В ₄ С/W			
	Исходный	После МА, мин		
		5	10	25
В₄С				
a , Å	5.604	5.608	5.608	5.609
c , Å	12.104	12.099	12.079	12.078
L , нм	46	67	87	60
ϵ_G	0.2949	0.6004	0.4002	0.2778
α-Fe				
a , Å	2.866	2.879	2.874	2.873
L , нм	8	57	26	17
ϵ_G	–	0.01	0.01	1.1032
W				
a , Å	3.166	3.167	3.166	3.166
L , нм	37	37	36	35
ϵ_G	0.4083	0.5607	0.447	0.4398

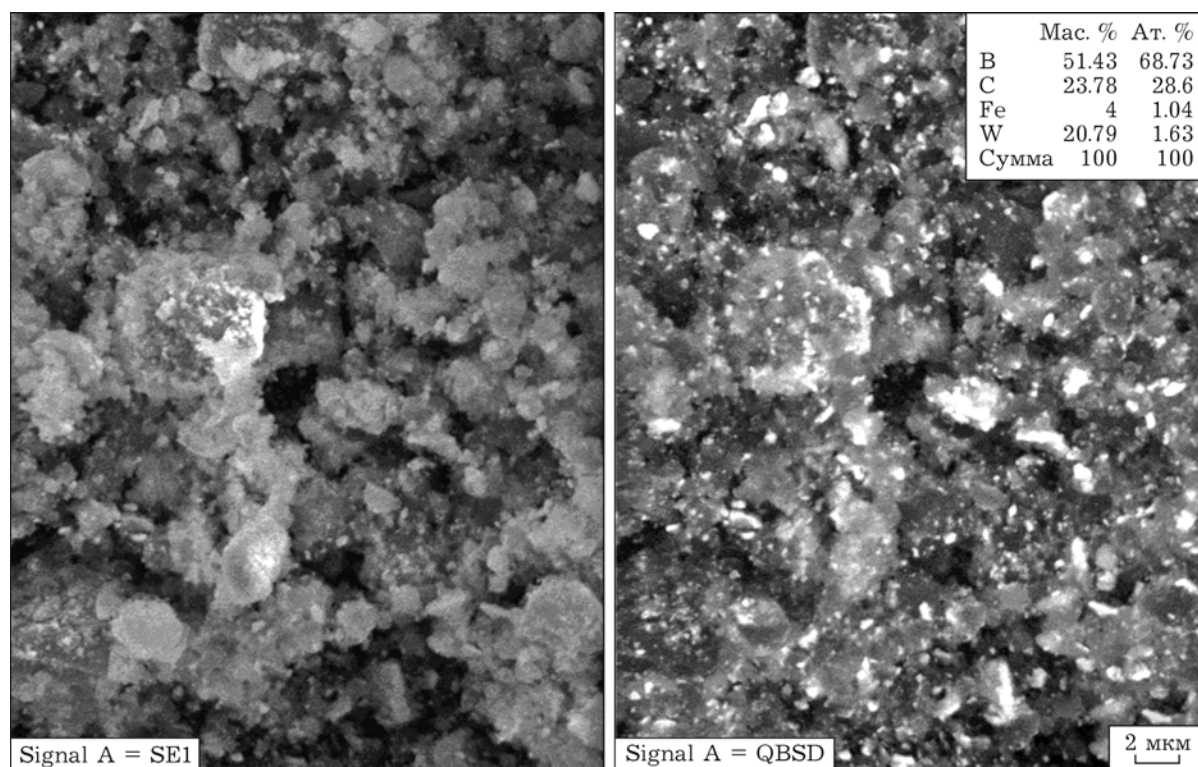


Рис. 2. Композит B_4C/W . Светлые участки на изображении BSD соответствуют частицам вольфрама и железа.

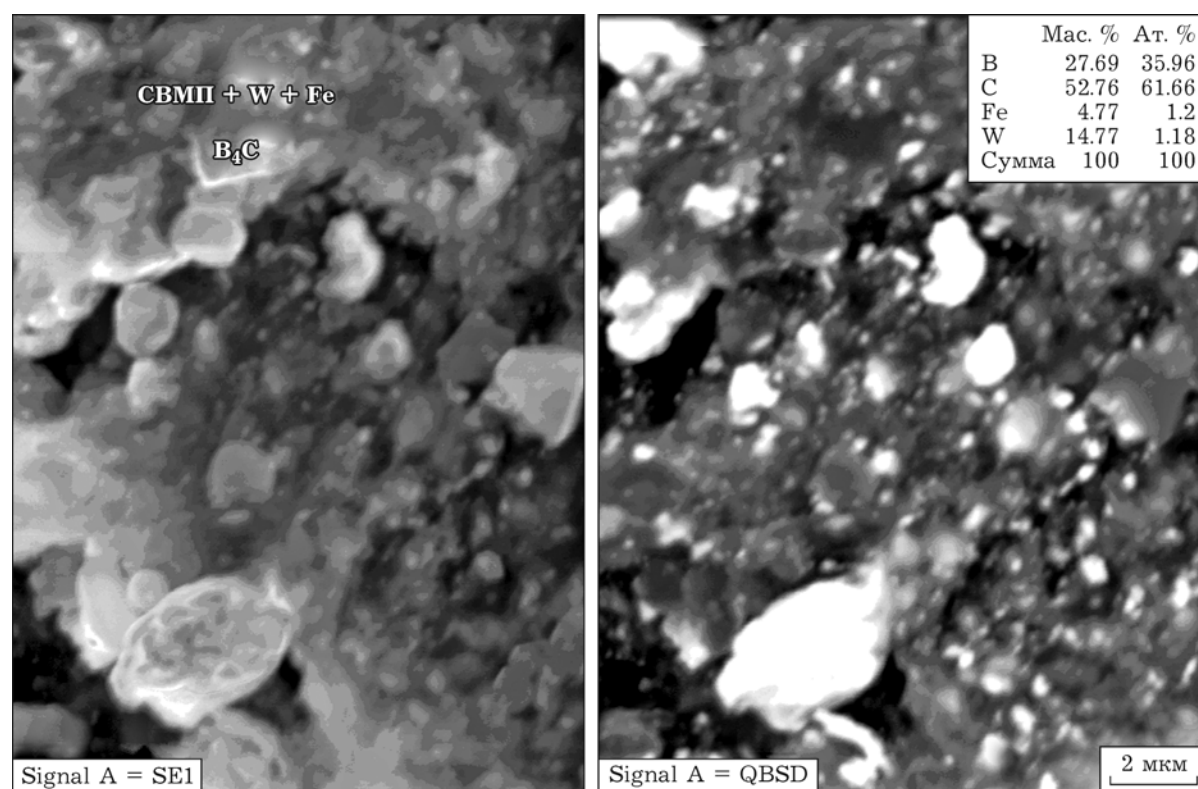


Рис. 3. Композит СВМПЭ/ B_4C/W , сформированный в ходе МА в течение 25 мин.

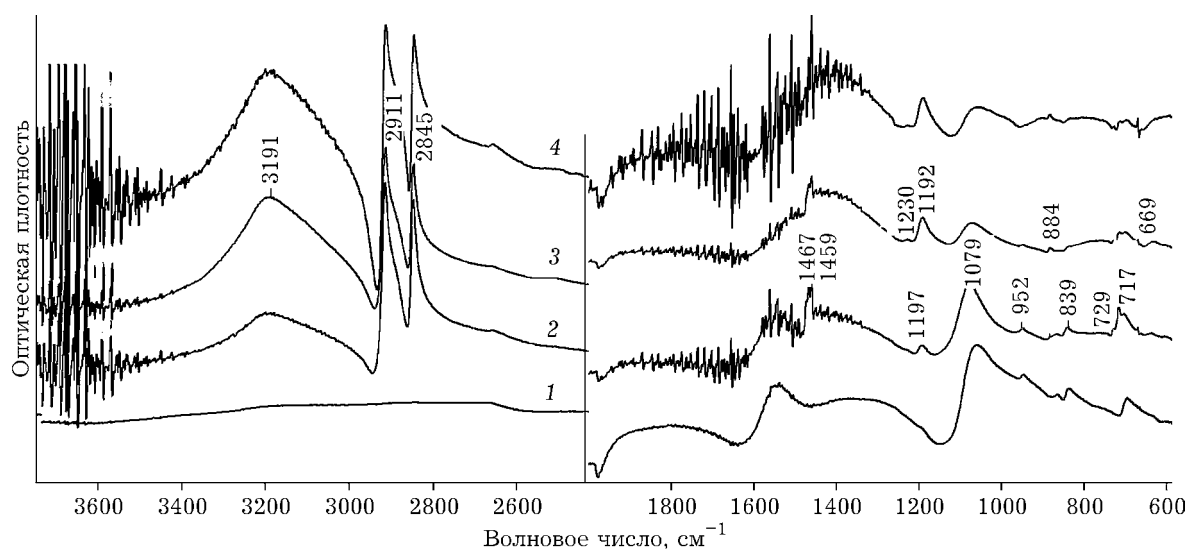


Рис. 4. ИК-Фурье спектры композиционных частиц СВМПЭ/В₄С/W: 1 – В₄С/W, 2–4 – механоактивированные в течение 5 (2), 10 (3) и 25 мин (4).

0.1–0.2 и менее 0.08 мкм соответственно распределяются в матрице полимера.

На рис. 4 приведены результаты ИК-исследований химических связей в механокомпозитах В₄С/W и СВМПЭ/В₄С/W, полученных при различной длительности МА. Характерные полосы поглощения карбида бора лежат в области волновых чисел 1600–700 см⁻¹ [4]. После МА в спектре механокомпозита В₄С/W наблюдаются полосы карбида бора с основными частотами, см⁻¹: 1560 (ν_{as} С–В–С), 1430, 1194 (“плечо”), 1058 (ν_{as} С–В₃), 946 (ν_s С–В₃), 866, 837 и 695 (ν_1 В12). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи В–С. Сдвиг пиков в низкочастотную область при МА обусловлен снижением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы В_{6.5}С, обогащенной бором. Полоса ~1600 см⁻¹ приписывается асимметричным валентным колебаниям ν_{as} С–В–С в структуре соединения В_{4.3}С, а полоса ~1450 см⁻¹ появляется в более богатых бором композициях В_{6.5}С в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом С в центральном узле В–С–В или С–С–С [3].

При совместной обработке композита В₄С/W с полимером полосы поглощения карбида бора сдвигаются в высокочастотную область, что соответствует увеличению содержания углерода в карбиде до стехиометрии В₄С. Четкий

пик поглощения с максимумом 1194 см⁻¹ относится к колебаниям связи В–С и обычно наблюдается в образцах поликристаллического карбида бора.

На всех спектрах регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ: дублет (2913 и 2846 см⁻¹), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н; дублет (1468 и 1458 см⁻¹), соответствующий деформационным колебаниям С–Н; полосы кристалличности (730 и 719 см⁻¹). Однако их интенсивность значительно снижается уже после 5 мин МА, а форма уширяется с появлением низкочастотного плеча, по-видимому, из-за дополнительных межмолекулярных водородных связей, которые образуются в результате деформирования (поперечные шивки). С увеличением длительности обработки до 10 и 25 мин полосы кристалличности полиэтилена (730 и 719 см⁻¹) исчезают, по-видимому, из-за нарушения конформационной регулярности макромолекул. Появление полос поглощения 883 и 1420 см⁻¹ после МА в течение 10 и 25 мин соответственно обусловлено плоскими δ -колебаниями концевых метиленовых групп RR’C=CH₂ [5]. Возможно, рост их интенсивности обусловлен разрывом молекулярных цепей и, следовательно, уменьшением молекулярной массы полимера. Появление и рост интенсивности полос в диапазоне 3000–3300 см⁻¹ указывают на формиро-

вание оксидных связей В–ОН, поскольку деформационная обработка проводилась в воздушной атмосфере с влажностью до 70 %. В области ИК-спектра 1600–1800 см⁻¹ нет дополнительных полос, которые бы указывали на формирование кислородсодержащих продуктов термического окисления полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместная обработка в планетарной мельнице полимера СВМПЭ и механокомпозита В₄С/W приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с равномерным распределением в полимерной матрице частиц карбида бора и вольфрама с размерами 1–5 и 0.1–0.2 мкм соответственно. В результате изменяются параметры тонкой структуры карбида бора В₄С. Основные возможные результаты взаимодействия полимерной матрицы и

дисперсных порошков модификатора при МА – шивка, т. е. образование поперечно сшитых структур, и деструкция полимера с уменьшением его молекулярной массы.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке БРФФИ (проект T18P-187) и РФФИ (проект 18-53-00029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Слепцова С. А. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII. С. 147–152.
- 2 Wannasri S., Panina S. V., Ivanova L. R., Kornienko L. A., Piriayona S. // Proc. Eng. 2009. Vol. 1. P. 67–70.
- 3 Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 3605–3628.
- 4 Лифшиц Е. В., Шевякова Э. П., Остапенко И. Т., Березняк Е. П., Саенко Л. А. // Вопр. атомной науки и техники. 2004. № 3. С. 19–22.
- 5 Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. Э. Ф. Олейника М.: Химия, 1976. 472 с.