

УДК 621.762.2

**В.И. ЖОРНИК**, д-р техн. наук, доц.заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов<sup>1</sup>

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

**С.А. КОВАЛЕВА**старший научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов<sup>1</sup>**Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА**, д-р хим. наукведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения<sup>2</sup>**Т.Ю. КИСЕЛЕВА**, д-р физ.-мат. наукдоцент кафедры физики твердого тела<sup>3</sup>**М.А. БЕЛОЦЕРКОВКСКИЙ**, д-р техн. наук, доц.заведующий лабораторией газотермических методов упрочнения деталей машин<sup>1</sup>

E-mail: mbelotser@gmail.com

**И.И. ТАРАН**старший научный сотрудник лаборатории газотермических методов упрочнения деталей машин<sup>1</sup>**И.В. ВАЛЬКОВИЧ**научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов<sup>1</sup>**П.А. ВИТЯЗЬ**, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наукначальник отделения технологий машиностроения и металлургии<sup>1</sup>**Н.З. ЛЯХОВ**, акад. РАН, д-р хим. наукглавный научный сотрудник<sup>2</sup><sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Поступила в редакцию 30.07.2019.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы структурные изменения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного 70 масс.% ультрадисперсными механокомпозитами Fe/M ( $M = \text{HfC}$  (12 об.%), TiC (26 об.%), TiB<sub>2</sub> (27 об.%), B<sub>4</sub>C (51 об.%)) и активированного обработкой в планетарной шаровой мельнице, а также при компактировании наполненного механоактивированного полимерного порошка горячим прессованием. Показано, что при механической обработке ненаполненного СВМПЭ с малой дозой введенной механической энергии ( $D_a \leq 0,84$  кДж/г) значительных изменений в его молекулярной структуре не происходит, а изменение формы частиц порошка связано с сегментальной подвижностью макромолекул. Введение наполнителя приводит к формированию межфазной зоны полимер-наполнитель с разветвленной структурой полимера. Степень кристалличности ( $\chi$ ) механоактивированных порошков наполненных полимеров при дозе  $D_a = 0,21$  кДж/г снижается относительно механоактивированного ненаполненного СВМПЭ при дозе  $D_a = 0,84$  кДж/г от 44 до 25–40 об.% в зависимости от природы наполнителя. Окислительной деструкции полимера при механоактивации не происходит. При горячем прессовании наполненных механоактивированных порошков степень кристалличности СВМПЭ несколько увеличивается (до  $\chi = 35$ –45 об.%), но оказывается в 1,6 раза ниже по сравнению с компактированным ненаполненным СВМПЭ. При горячем прессовании происходит незначительное окисление полимера.

**Ключевые слова:** механическая активация, механокомпозиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наполненные полимеры

В настоящее время композиционные полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с высокой степенью наполнения представляют интерес для разработки средств эффективной защиты от многофакторного излучения [1]. Необходимость оптимизации сочетания технологических свойств, массо-габаритных показателей и защитных качеств материала обуславливает интерес к разработке материалов и покрытий, содержащих высокодисперсные наполнители в виде тяжелых металлов, их карбидов, а также соединений бора [2].

На сегодняшний день дисперсно-наполненные полимерные композиты подобного назначения являются наименее изученными. В общем случае введение наполнителя приводит к появлению на границе раздела полимер–наполнитель широкого спектра взаимодействий, характер которых зависит от химических свойств поверхности наполнителя, его концентрации, степени дисперсности и формы частиц, что определяет деформационно-прочностные, вязкоупругие, термомеханические свойства как полимера, так и наполненной системы в целом [3]. В большинстве случаев предел текучести и модуль упругости наполненных полимеров возрастают пропорционально объемному содержанию и степени дисперсности наполнителя, но при этом происходит снижение пластичности композиционного материала.

Использование энергонасыщенных метастабильных наноразмерных наполнителей представляет интерес для получения композиционных материалов с высокой степенью наполнения [4]. Использование ультрадисперсных наполнителей формирует развитую межфазную область, что способствует согласованию границ раздела полимер–наполнитель и изменению надмолекулярной структуры полимера [5]. На деформационно-прочностные свойства полиэтилена оказывают значительное влияние конформационный состав, степень ориентации макромолекул, степень кристалличности [6].

С учетом того, что СВМПЭ имеет крайне низкий показатель текучести расплава и не переходит в вязкотекучее состояние даже при температуре выше точки плавления его кристаллической фазы, перспективным методом формирования композитов на основе СВМПЭ являются технологии твердофазного деформационного смещения, проводимого в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Важными вопросами для прогнозирования эксплуатационных свойств изделий из наполненных полимеров являются изучение межфазных границ в системе «полимер — наполнитель» и исследование влияния наполнителя на процессы структурообразования при горячем компактировании композиционных полимерных порошков.

Настоящая работа посвящена изучению влияния параметров механосинтеза метастабильных

композиционных порошков на основе СВМПЭ, наполненных ультрадисперсными механокомпозитами на основе железа различного вида (Fe/TiC, Fe/HfC, Fe/TiB<sub>2</sub>, Fe/B<sub>4</sub>C), на формирование их структуры и процессы компактирования высоконаполненных порошков СВМПЭ горячим прессованием.

**Материалы и методы исследований.** В работе использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой цепи ( $-C_2H_4-$ )  $4,4 \cdot 10^6$  г/моль и плотностью  $0,93$  г/см<sup>3</sup>. Частицы фракции 100–160 мкм имели глобулярно-ламеллярную морфологию, представляли собой кристаллические образования, соединенные между собой фибриллярными структурами [7]. Наполнитель — ультрадисперсные порошки механокомпозитов Fe/M (где M = TiC, HfC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C) с одинаковым массовым соотношением компонентов 50:50 %. Карбиды TiC, HfC, B<sub>4</sub>C и борид TiB<sub>2</sub> имели размер частиц менее 0,1 мкм, а механокомпозиты Fe/M — в интервале 0,5–20 мкм [8].

Механическое сплавление СВМПЭ и наполнителя при соотношении 30:70 масс.% проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Длительность механоактивации (МА) СВМПЭ составляла 2 мин, а полимерных композитов на основе СВМПЭ — 30 с, что соответствует дозе введенной энергии  $D_a$  0,84 и 0,21 кДж/г соответственно.

Компактированные образцы композиционных материалов изготавливали методом горячего прессования с нагревом до 170 °С и нагрузке 6 МПа с выдержкой 15 мин. и последующим охлаждением до комнатной температуры под нагрузкой.

Рентгенодифракционные измерения выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK<sub>α</sub>. ИК-исследования проведены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см<sup>-1</sup>. Функция аподизации Нортон–Бира средняя, фазовая коррекция — метод Мерца. Для полученных спектров применена коррекция НПВО и базовой линии [9].

**Результаты и их обсуждение.** *Ненаполненный СВМПЭ в условиях механоактивации.* Полимер СВМПЭ является аморфно-кристаллическим материалом, состоящим из кристаллических (сладчатых полимерных структур) и аморфных (в которых молекулярные цепи остаются в неупорядоченном состоянии) областей. Внутри кристаллических образований атомы углерода располагаются в конформации плоского *транс*-зигзага, при этом

реализуется орторомбическая пространственная решетка [7]. По данным рентгеноструктурного анализа центры тяжести в излучении  $\text{CuK}_\alpha$  для рефлексов (110)  $2\theta = 21,49^\circ$  и (200)  $2\theta = 23,87^\circ$ , максимум для аморфного гало —  $2\theta = 19,42^\circ$  (рисунок 1 а).

Аморфная область СВМПЭ заключена между кристаллитами и включает как случайно ориентированные, так и проходные полимерные цепи, входящие одновременно в два или более соседних кристаллита.

В условиях ударно-сдвигового импульсного воздействия в кристаллической структуре чистого СВМПЭ регистрируется увеличение интегральной интенсивности при  $2\theta = 19,42^\circ$ . По литературным данным [7] это увеличение связывают с частичной трансформацией орторомбической ячейки в моноклинную, которая является метастабильной и после отжига при  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  опять переходит в более устойчивую орторомбическую модификацию. Размер кристаллитов СВМПЭ при механоактивации длительностью 2 мин ( $L_{\text{МА}}$ ) из-

меняется незначительно относительно исходного, в частности,  $L_{\text{ish}} = 26$  нм и  $L_{\text{МА}} = 29$  нм.

На ИК-спектрах порошков СВМПЭ до и после МА регистрируются полосы поглощения дуплет  $2913\text{ см}^{-1}$  и  $2846\text{ см}^{-1}$ , отвечающие за симметричные и асимметричные валентные колебания  $\nu(\text{CH}_2)$ , дуплет  $1472\text{ см}^{-1}$  и  $1463\text{ см}^{-1}$  — деформационные ножничные колебания транс-метиленовых групп  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $730\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{ см}^{-1}$  — маятниковые колебания  $\rho(\text{CH}_2)$  [10] (см. рисунок 1 б). Дополнительно в ИК-спектрах полиэтилена в диапазоне деформационных колебаний  $1450\text{--}1475\text{ см}^{-1}$  могут быть идентифицированы полосы поглощения метиленовых групп, которые относят к промежуточной (переходной) и аморфной его части [11]:  $1471$ ,  $1468$  и  $1464\text{ см}^{-1}$  — полосы смешанных  $\delta$ -колебаний *gosh*- и *trans*- метиленовых групп в промежуточной области;  $1466\text{ см}^{-1}$  —  $\delta$ -колебания *gosh*- метиленовых групп в аморфной области и  $1456\text{ см}^{-1}$  смешанные неупорядоченные  $\delta$ -колебания *gosh*- и *trans*- метиленовых цепей в аморфной области.

К аморфной фазе полиэтилена также относятся полосы  $1303$ ,  $1370$  и  $1350\text{ см}^{-1}$ , последние являются конформационно-чувствительными и соответствуют *trans*- (вытянутым) и *gosh*- (свернутым) поворотным изомерам [12].

По данным ИК-спектроскопии общую степень кристалличности ( $\chi$ ) в СВМПЭ можно оценить по соотношению оптических плотностей  $D$  полос кристалличности при  $730$  и  $720\text{ см}^{-1}$  [13] как:

$$\chi = A_k / (A_k + A_a) \cdot 100 \% = D_{730} / D_{720} \cdot 100 \%,$$

где  $A_k$  и  $A_a$  — объем кристаллической и аморфной составляющих соответственно.

Полоса поглощения  $730\text{ см}^{-1}$  характеризует *trans*- сегменты только в кристаллической фазе, а полоса  $720\text{ см}^{-1}$  является составной и соответствует колебаниям в аморфно-кристаллических областях [14].

Оценить относительное изменение структурных компонентов по ИК- спектрам также возможно путем сравнения соответствующих соотношений оптических плотностей. Для того, чтобы исключить их зависимость от толщины образца, в качестве внутреннего стандарта использовали полосу не чувствительную к фазовому состоянию полимерной цепи  $2848\text{ см}^{-1}$ . Оценивали относительные количества аморфных областей  $D_{1466} / D_{2848}$ , конформационных сегментов *trans*- и *gosh*- в аморфной области  $D_{1370} / D_{1350}$ .

Анализ полученных отношений показал (таблица 1), что МА увеличивает степень кристалличности полимера, при этом соотношение *trans*- и *gosh*- изомеров  $D_{1370} / D_{1350}$  не изменяется, т. е. конформационных изменений не происходит. Полосы  $1471$  и  $720\text{ см}^{-1}$  оказываются чувствительными к деформациям и ориентированности молекулярной сетки (растяжение/сжатие). При этом, чем больше молекулы вытянуты, тем выше

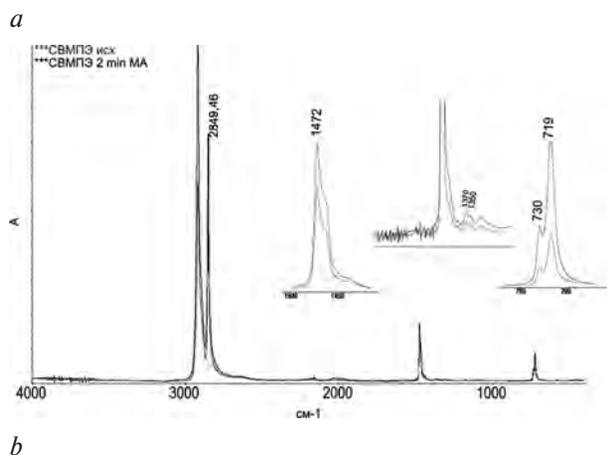
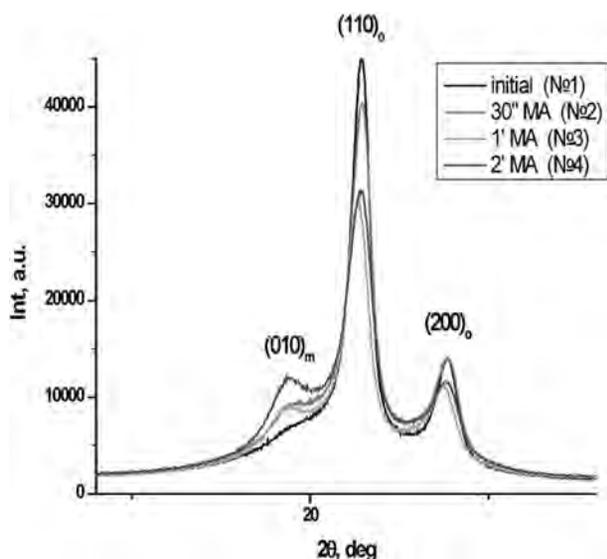


Рисунок 1 — Дифрактограмма (а) и ИК-спектры (б) СВМПЭ в исходном и механоактивированном состояниях  
Figure 1 — Diffractogram (a) and IR spectra (b) of UHMWPE in the initial and mechanoactivated states

Таблица 1 — Соотношения оптических плотностей характерных колебаний метиленовых групп исходного и механоактивированного ненаполненного полимера СВМПЭ

Table 1 — Ratios of optical densities of characteristic oscillations of methylene groups of initial and mechanoactivated unfilled polymer UHMWPE

Образец	$D_{730} / D_{720}$	$D_{1370} / D_{1350}$	$D_{1466} / D_{2848}$	$D_{1471} / D_{2848}$	$D_{720} / D_{2848}$
СВМПЭ <sub>исх</sub>	0,40	1,71	0,15	0,26	0,127
СВМПЭ <sub>МА</sub>	0,44	1,71	0,15	0,23	0,117

интенсивность полос (см. рисунок 1 б). Снижение значений отношений  $D_{1471} / D_{2848}$  и  $D_{720} / D_{2848}$  для механоактивированного СВМПЭ может указывать на большую сжатость молекулярной сетки.

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, что отражается на ИК-спектрах общим увеличением интенсивности полос поглощения и изменением формы частиц с глобулярной на чешуйчатую. Аккумулируемой при МА энергии оказывается недостаточно, чтобы разорвать С—С связи [15], но достаточно, чтобы частично изменить надмолекулярную структуру полимера, что приводит к изменению формы частиц порошка за счет перемещения соседних молекул. Степень кристалличности  $\chi$  для механоактивированного ненаполненного порошка СВМПЭ незначительно увеличивается (от 40 об.% до 44 об.%).

Композиционные порошки СВМПЭ/70 масс.% наполнитель. Деформационное введение дисперсных наполнителей оказывает более значительное влияние на трансформацию структуры полимера. Уже после 30 с интенсивного механического нагружения СВМПЭ с дисперсным порошком наполнителя ( $D_a = 0,21$  кДж/г) на ИК-спектрах снижается интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям метиленовых групп ( $\text{CH}_2$ ), происходит сдвиг полос в область низких частот, изменяется их форма с увеличением уровня базовой линии, что может указывать на

деформацию молекул и усиление межмолекулярных взаимодействий. Наибольшее снижение интенсивности поглощения характерно для смеси с наполнителем Fe/V<sub>4</sub>C, наименьшее — Fe/HfC, что определяется объемной долей частиц наполнителя. В таблице 2 приведены ИК-данные относительных величин структурных компонентов порошков наполненных полимеров.

В области ножничных деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  наблюдаются смещения, характерные для формирования проходных цепей со смешанными колебаниями кристаллической и аморфных областей (рисунок 2). Можно предположить, что эти области формируют межфазные зоны вокруг частиц наполнителя.

Уменьшение степени кристалличности полимера позволяет предположить, что распрямлению при деформации с наполнителем подвергаются участки цепей СВМПЭ, которые входят в состав кристаллитов. В случае наполнителя Fe/TiC появление полосы 1456 см<sup>-1</sup> указывает на увеличение доли неупорядоченных  $\delta$ -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 обладает полимер с наполнителем Fe/V<sub>4</sub>C, несмотря на то, что его объемная концентрация (51 %) превышает содержание наполнителя с титаном в 1,9 раза. Наименьшим объемным содержанием обладает наполнитель с гафнием (всего 12 %), однако степень кристалличности его невысока ( $\chi = 32$  об.%).

Конформационно чувствительные полосы 1370 и 1350 см<sup>-1</sup> при этом не фиксируются, что может быть обусловлено распределением дисперсных частиц именно в неупорядоченных областях. По литературным данным эти полосы исчезают при 50 масс.% наполнителя [16].

Таблица 2 — Соотношения оптических плотностей характерных колебаний метиленовых групп в наполненных механокомпозитах СВМПЭ / 70 масс.% Fe/M

Table 2 — Ratios of optical densities of characteristic oscillations of methylene groups in the filled mechanocomposites UHMWPE / 70 wt.% Fe/M

Состав композита	Содержание наполнителя Fe/M, об.%	$D_{730} / D_{720}$	$D_{1370} / D_{1350}$	$D_{1466} / D_{2848}$	$D_{1468} / D_{1471}$	$D_{720} / D_{2848}$
СВМПЭ-Fe/HfC	12	0,32	—	0,18	1,02	0,11
СВМПЭ-Fe/TiC	26	0,25	—	0,21	0,91	0,10
СВМПЭ-Fe/TiB <sub>2</sub>	27	0,34	—	0,21	2,08	0,13
СВМПЭ-Fe/V <sub>4</sub> C	51	0,38	—	0,19	1,15	0,13

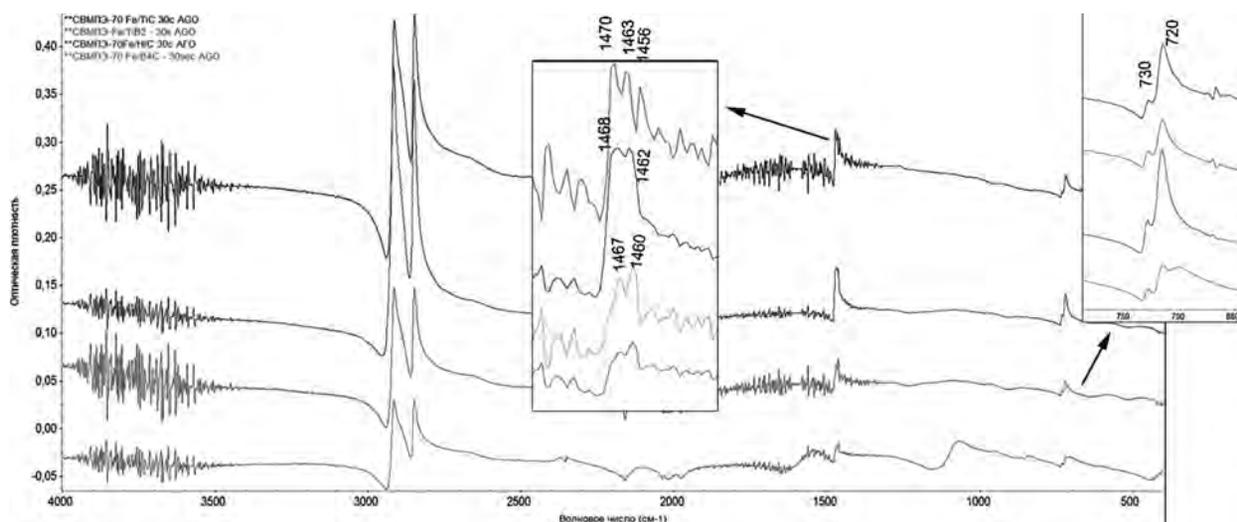


Рисунок 2 — ИК-спектры композиционных порошков СВМПЭ, полученных после 30 с МА, с объемным содержанием наполнителя: Fe / 26 об.% TiC; Fe / 27 об.% TiB<sub>2</sub>; Fe / 12 об.% HfC; Fe / 51 об.% B<sub>4</sub>C  
 Figure 2 — IR spectra of UHMWPE composite powders obtained after 30 s of mechanical activation with volumetric filler content: Fe / 26 vol.% TiC; Fe / 27 vol.% TiB<sub>2</sub>; Fe / 12 vol.% HfC; Fe / 51 vol.% B<sub>4</sub>C

Увеличение аморфной фазы может указывать на формирование разветвленной (или псевдосетчатой пространственной) структуры межфазной зоны. Узлами разветвления в сетке могут являться 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 [17].

Снижение степени кристалличности и высокая степень переплетения макромолекул, связывающих ламелярные узлы между собой, также будут определять снижение пластических свойств полимера [18]. Период релаксации 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 усиление полос в диапазоне 3500–3800 см<sup>-1</sup> и 1600–1700 см<sup>-1</sup>, что указывает на формирование адсорбированных гидроксильных ОН-групп.

Можно отметить, что наибольшей адсорбционной способностью обладают композиты с наполнителем соединений титана.

На ИК-спектре дополнительных полос в диапазоне 1600–1800 см<sup>-1</sup>, которые указывали бы на образование продуктов окисления полимеров (например, на образование связей в кетонах полоса поглощения при 1720 см<sup>-1</sup>), не обнаружено.

*Горячее компактирование порошков СВМПЭ и композитов СВМПЭ / наполнитель.* Компактирование порошков ненаполненных и наполненных СВМПЭ проводили горячим прессованием в одинаковых условиях.

В таблице 3 приведены анализируемые характеристики ИК-данных.

Общий анализ исследуемых полимерных систем (см. таблицы 1–3) для порошков СВМПЭ и компактированных материалов на их основе показал, что при горячем прессовании в целом степень кристалличности материалов увеличивается. Для ненаполненного неактивированного порошка СВМПЭ  $\chi$  увеличивается в 1,6 раза и составляет порядка 63 об.% и механоактивированного — 67 об.%. При горячем прессовании

Таблица 3 — Соотношения оптических плотностей характерных колебаний метиленовых групп в спеченных порошках СВМПЭ и наполненных механокомпозитах СВМПЭ/70 масс.% Fe/M  
 Table 3 — Ratios of optical densities of characteristic oscillations of methylene groups in sintered UHMWPE powders and filled mechanocomposites UHMWPE/70 wt.% Fe/M

Состав композита	Содержание наполнителя Fe/M, об.%	$D_{730} / D_{720}$	$D_{1370} / D_{1350}$	$D_{1466} / D_{2848}$	$D_{1471} / D_{2848}$	$D_{720} / D_{2848}$
СВМПЭ <sub>исх</sub>	—	0,63	1,18	0,21	0,22	0,15
СВМПЭ <sub>МА</sub>	—	0,67	1,81	0,16	0,26	0,13
СВМПЭ-Fe/HfC,	12	0,40	4,36	0,15	0,20	0,11
СВМПЭ-Fe/TiC	26	0,54	2,37	0,13	0,18	0,11
СВМПЭ-Fe/TiB <sub>2</sub>	27	0,44	3,55	0,14	0,18	0,10
СВМПЭ-Fe/B <sub>4</sub> C	51	0,37	4,36	0,15	0,19	0,12

трансформация в полимере происходит путем деформирования аморфных участков за счет *gauche*- и *trans*- конформационных переходов (см. таблицу 3), в то время как наиболее вытянутыми оказываются молекулы аморфной фазы в образце немодифицированного СВМПЭ.

Наполнитель способствует снижению степени кристалличности СВМПЭ. Наиболее низкие значения  $\chi$  имеют образцы с наполнителями механокомпозитов Fe/HfC и Fe/B<sub>4</sub>C, что может быть обусловлено в первом случае большой плотностью гафния, а во втором — высоким объемным содержанием частиц карбида бора. Значение  $\chi$  для СВМПЭ-Fe/B<sub>4</sub>C сохраняется на уровне порошка механокомпозита (37 %). Причиной этого явления может быть снижение сегментальной подвижности макромолекулы СВМПЭ, что обусловлено повышением плотности узлов молекулярной сетки. После горячего прессования в наполненных полимерах опять фиксируются конформационные полосы, при этом регистрируется увеличение содержания *trans*- сегментов в аморфных участках полимерных цепей (рисунок 3). Макромолекулы полимера принимают развернутую конформацию. Распрямление и ориентированность макромолекул вдоль оси растяжения может приводить к накоплению высокоэластической деформации, что может приводить к необходимости проведения дополнительной термической обработки материала. Увеличение расстояния между концами ориентированных в направлении растяжения макро-

молекул сопровождается ростом упругой силы, стремящейся вернуть выпрямленные сегменты цепей в свернутое состояние.

Появление полосы 1374 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям C—C(CH<sub>3</sub>) концевых CH<sub>3</sub> групп, подтверждает формирование разветвленной структуры полиэтилена в межфазной зоне (см. рисунок 3). Увеличение концевых групп способствует появлению карбонильных групп  $\nu_{C=O}$  (1719 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_{C-O}$  в группе C—O—C (1170 см<sup>-1</sup>). Наименьшее деструктивное действие на полиэтилен в исследуемых образцах оказывает механокомпозит Fe/TiC с объемным содержанием 26 % (см. таблицу 3).

Хорошо известно, что в полиэтилене под действием ионизирующих излучений преобладают процессы сшивания и образуются двойные связи *trans*-виниленового типа. С учетом того, что сшивание происходит, главным образом, в аморфных областях полимера [19], можно предположить, что снижение доли кристаллических областей в наполненном полимере будет способствовать возрастанию скорости этого процесса. С другой стороны, наличие разветвленных структур межфазных зон будет являться потенциальным местом разрыва углерод-углеродных связей с образованием ненасыщенных *trans*-виниленовых двойных связей и летучих углеводородов, что в целом приводит к снижению радиационной стойкости полимера.

**Заключение.** Приведены результаты экспериментальных исследований молекулярной струк-

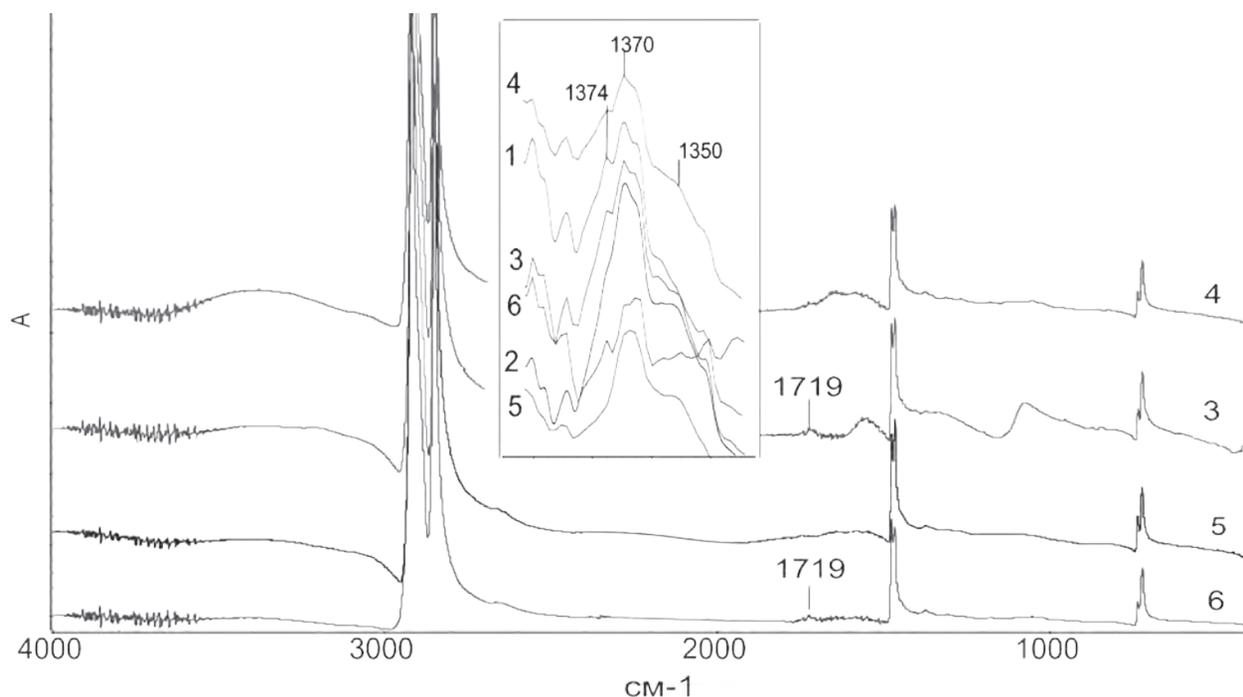


Рисунок 3 — ИК-спектры образцов, полученных горячим прессованием порошков СВМПЭ и СВМПЭ/Fe/M после МА при  $D = 0,21$  кДж/г: 1 — СВМПЭ исходный; 2 — СВМПЭ МА при  $D = 0,84$  кДж/г; 3 — СВМПЭ-Fe/B<sub>4</sub>C; 4 — СВМПЭ-Fe/TiB<sub>2</sub>; 5 — СВМПЭ-Fe/TiC; 6 — СВМПЭ-Fe/HfC

Figure 3 — IR spectra of samples obtained by hot pressing of UHMWPE and UHMWPE/Fe/M powders after mechanical activation with  $D = 0.21$  kJ/g: 1 — initial UHMWPE; 2 — UHMWPE of mechanical activation with  $D = 0.84$  kJ/g; 3 — UHMWPE-Fe/B<sub>4</sub>C; 4 — UHMWPE-Fe/TiB<sub>2</sub>; 5 — UHMWPE-Fe/TiC; 6 — UHMWPE-Fe/HfC

туры порошков наполненного полимера состава «СВМПЭ + 70 масс.% механокомпозит Fe/M (M = HfC, TiC, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C)», полученных в условиях деформационного синтеза, а также компактированных материалов на их основе.

При механической активации ненаполненного СВМПЭ с малой длительностью (доза введенной энергии  $D_a = 0,84$  кДж/г) значительных изменений в его молекулярной структуре не происходит, а изменение формы частиц порошка происходит за счет сжатия молекулярной сетки, связанной с сегментальной подвижностью макромолекул. Частицы меняют морфологию с глобулярной на чешуйчатую.

Введение наполнителя 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 значений 25–40 об.% в зависимости от природы наполнителя.

Горячее прессование таких порошков приводит к незначительному повышению степени кристалличности полимера до  $\chi = 35$ –45 об.%, что оказывается ниже, чем значения  $\chi$  в материале исходного СВМПЭ в 1,6 раз. При компактировании механокомпозитов формирование *транс*-вытянутых участков способствует накоплению высокоэластичных напряжений, что впоследствии может приводить к растрескиванию получаемых материалов.

Возможно, что в условиях ионизирующего воздействия, с одной стороны, снижение степени кристалличности материала будет способствовать ускорению процессов сшивки, с другой стороны, разветвленная структура будет способствовать разрывам углеродных связей, что ведет к снижению механической прочности и окислительной деструкции.

Изучение механизмов формирования структуры высоконаполненных композитов на основе СВМПЭ в условиях интенсивной механической активации будет способствовать выявлению оптимального компонентного состава и определению рациональных режимов механоактивации для получения радиационно-защитных материалов и покрытий с требуемым сочетанием механических и защитных свойств.

*Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № Т18Р-187 и РФФИ № 18-53-00029 в рамках совместного проекта «БРФФИ–РФФИ–2018».*

#### Список литературы

1. Анализ эффективности полимерматричных композитов на основе СВМПЭ с рентгенозащитными наполнителя-

- ми / С.А. Кузнецов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 4.
2. Гульбин, В.Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике / В.Н. Гульбин // Ядерная физика и инжиниринг. — 2011. — Т. 2, № 3. — С. 272–286.
3. Капитонов, А.М. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства / А.М. Капитонов, В.Е. Редькин; Сиб. Федер. ун-т. — Красноярск, 2013. — 533 с.
4. Composite Materials Based on Ultra High Molecular Polyethylene: Properties, Application Prospects / G.E. Selyutin [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. — 2010. — № 18(3). — Pp. 301–314.
5. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители / Л.С. Пинчук [и др.] // Журнал технической физики. — 2000. — Т. 70, Вып. 2. — С. 38–42.
6. Связь между механическими свойствами и конформационным составом полимеров / П.М. Пахомов [и др.] // Высокомолек. соед. — 1984. — Т. 26А, № 6. — С. 1288–1293.
7. Лебедев, Д.В. Строение поверхности насцентных частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Д.В. Лебедев [и др.] // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, Вып. 8. — С. 1645–1652.
8. Mechanochemical synthesis of composite powders based on iron and highly dispersed titanium carbide / S.A. Kovaliova [et al.]. // The Optimization of Composition, Structure and Properties of metals, Oxides, Composites nano- and amorphous materials. Proceedings of the 17th Bi-national israeli-russian Workshop, Moscow, 13–17 august 2018. — Yekaterinburg, 2018. — Pp. 91–97.
9. Griffiths, P. Fourier transform infrared spectroscopy. 2nd edition / P. Griffiths, J.A. de Haseth. — Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2007. — 529 p.
10. Дель Фанти, А.Н. Инфракрасная спектроскопия полимеров / А.Н. Дель Фанти; пер. с англ. Б.Н. Тарасевич [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.biblus.ru/Default.aspx?book=1b466g1b1>. — Дата доступа: 14.03.2014.
11. Расчет содержания кристаллической, промежуточной и аморфной областей полиэтилена и его производных по данным Фурье-ИК спектроскопии / И.А. Деев [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. — 2012. — Т. 15, № 13. — С. 152–157.
12. Кристаллические полиолефины: в 2 ч. Часть 2. Строение и свойства / под ред. Р.А. Раффа, К.В. Дока; пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. — М.: Химия, 1970. — 472 с.
13. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / под ред. И.Ю. Аверко-Антоновича, Р.Т. Бикмуллина. — Казань: КГТУ, 2002. — 604 с.
14. Бучаченко, А.Л. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / А.Л. Бучаченко. — М.: Химия, 1980. — 302 с.
15. Okhlopkova, A.L. Polymeric composite materials for triboengineering applications based on superhigh molecular polyethylene and ultradispersed compounds / A.L. Okhlopkova, O.V. Gogoleva, E.Yu. Shits // Journal of Friction and Wear, 2004. — Vol. 25, iss. 2. — Pp. 202–206
16. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П.А. Витязь [и др.] — Минск: Беларус. навука, 2010. — 183 с.
17. Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе сверхмолекулярного полиэтилена, полученных жидко- и твердофазной экструзией / Г.С. Баронин [и др.] // Физика и техника высоких давлений. — 2009. — Т. 19, № 2. — С. 147–155.
18. Kikutani, T. Formation and structure of high mechanical performance fibers. II. Flexible polymers / T. Kikutani // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — Vol. 83. — Pp. 559–571.
19. Брагинский, Р.П. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов / Р.П. Брагинский, Э.Э. Финкель, С.С. Лещенко. — М.: Химия, 1973. — 200 с.

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials<sup>1</sup>

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

KOVALIOVA Svetlana A.

Senior Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials<sup>1</sup>

GRIGORYEVA Tatyana F., D. Sc. in Chem.

Leading Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science<sup>2</sup>

KISELEVA Tatyana Yu., D. Sc. in Phys. and Math.

Associate Professor of the Department of Solid State Physics<sup>3</sup>

BELOTSEKOVSKY Marat A., D. Sc. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Gas-Thermal Methods of Machine Components Hardening<sup>1</sup>

E-mail: mbelotser@gmail.com

TARAN Igor I.

Senior Researcher of the Laboratory of Gas-Thermal Methods of Machine Components Hardening<sup>1</sup>

VALKOVICH Igor V.

Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials<sup>1</sup>

VITYAZ Petr A., Academician of the NAS of Belarus, D. Sc. in Eng.

Head of the Department of Mechanical Engineering and Metallurgy<sup>1</sup>

LYAKHOV Nikolay Z., Academician of the RAS, D. Sc. in Chem.

Chief Researcher<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received 30 July 2019.

## FORMATION OF STRUCTURE OF HIGHLY FILLED UHMWPE COMPOSITES UNDER CONDITIONS OF INTENSIVE MECHANICAL ACTIVATION FOR RADIATION PROTECTIVE MATERIALS

*The structural changes of the ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) filled by 70 wt.% of the ultradisperse mechanocomposites Fe/M (M = HfC (12 об.%), TiC (26 об.%), TiB<sub>2</sub> (27 об.%), B<sub>4</sub>C (51 об.%)) and activated by the treatment in the spherical ball mill, as well as when compacting of the filled mechanically activated polymer powder by hot pressing were studied by FTIR spectroscopy. It was shown that no significant changes occur in the molecular structure of unfilled UHMWPE during mechanical treatment with a low dose of mechanical energy ( $D_a \leq 0.84$  kJ/g). The change of the shape of powder particles is associated with the segmental mobility of macromolecules. The introduction of the filler leads to the formation of the interphase zone "polymer–filler" with a branched polymer structure. The degree of crystallinity ( $\chi$ ) of mechanically activated filled polymer powders with a dose  $D_a = 0.21$  kJ/g is decreased relative to the mechanically activated unfilled UHMWPE with a dose  $D_a = 0.84$  kJ/g from 44 to 25–40 vol.% depending on the nature of the filler. The oxidative destruction of the polymer during mechanical activation does not occur. The degree of crystallinity of UHMWPE of filled mechanically activated powders is increased to  $\chi = 35–45$  vol.% after hot pressing, but this value is 1.6 times lower than for the compacted unfilled UHMWPE. During hot pressing, the insignificant oxidation of the polymer occurs.*

**Keywords:** mechanical activation, mechanocomposites, ultrahigh molecular weight polyethylene, filled polymers

### References

1. Kuznetsov S.A., Ivanov S.M., Volkov A.E., Terekhin P.N., Cherdyntsev V.V., Boykov A.A., Gorshenkov M.V. Analiz effektivnosti polimermatrichnykh kompozitov na osnove SVMPE s rentgenozashchitnymi napolnitelyami [Analysis of efficiency of polymer-matrix UHMWPE-based composites with X-ray fillers]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2013, no. 4.
2. Gulbin V.N. Razrabotka kompozitsionnykh materialov, modifitsirovannykh nanoporoshkami, dlya radiatsionnoy zashchity v atomnoy energetike [Development of composite materials modified with nanopowders for radiation protection

- in nuclear engineering]. *Yadernaya fizika i inzhiniring* [Nuclear Physics and Engineering], 2011, vol. 2., no. 3, pp. 272–286.
3. Kapitonov A.M., Redkin V.E. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva kompozitsionnykh materialov. Uprugie svoystva* [Physical and mechanical properties of composite materials. Elastic properties]. Krasnoyarsk, Sibirskiy federalnyy universitet Publ., 2013. 533 p.
  4. Selyutin G.E., Gavrilov Y.Y., Voskresenskaya E.N., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Poluboyarov V.A. Composite Materials Based on Ultra High Molecular Polyethylene: Properties, Application Prospects. *Chemistry for Sustainable Development*, 2010, vol. 18, no. 3, pp. 301–314.
  5. Pinchuk L.S., Zotov S.V., Goldade V.A., Vinogradov A.V., Okhlopov A.A., Sleptsova S.A. Polarizatsionnaya model uprochneniya termoplastov, soderzhashchikh ultradispersnye neorganicheskie napolniteli [Polarization model of strengthening of thermoplastic materials containing ultradisperse inorganic fillers]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2000, vol. 70, iss. 2, pp. 38–42.
  6. Pakhomov P.M., Korsukov V.Ye., Shablygin M.V., Novak I.I. Svyaz mezhdru mekhanicheskimi svoystvami i konformatsionnym sostavom polimerov [Relation between mechanical properties and conformational compositions of polymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular compounds], 1984, vol. 26A, no. 6, pp. 1288–1293.
  7. Lebedev D.V., Ivankova E.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Seydewitz V. Stroenie poverkhnosti nastsentnykh chastits reaktornykh poroshkov sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena [Surface structure of nascent particles of ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powders]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2009, vol. 51, iss. 8, pp. 1645–1652.
  8. Kovaliova S.A., Zhornik V.I., Kiseleva T.Yu., Grigoreva T.F., Vosmerikov S.V., Devyatkina E.T., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis of composite powders based on iron and highly dispersed titanium carbide. *Proceedings of the 17th Bi-national israeli-russian Workshop "The Optimization of Composition, Structure and Properties of metals, Oxides, Composites nano- and amorphous materials"*. Moscow, Yekaterinburg, 2018, pp. 91–97.
  9. Griffiths P., de Haseth J.A. *Fourier transform infrared spectroscopy*. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2007. 529 p.
  10. Del Fanti N.A. *IR Spectroscopy of Polymers*. Madison, ThermoFisher Scientific Corp., 2007. 162 p.
  11. Deev I.A., Buryndin V.G., Eltsov O.S., Stoyanov O.V. Raschet soderzhaniya kristallicheskoy, promezhutochnoy i amorfnoy oblastey polietilena i ego proizvodnykh po dannym Fure-IK spektroskopii [The calculation of the content of crystalline, intermediate and amorphous regions of polyethylene and its derivatives according to Fourier IR spectroscopy]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 13, pp. 152–157.
  12. *Crystalline olefin polymers. Part II*. New York, Interscience Publishers, 1965.
  13. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods of research of structure and properties of polymers]. Kazan, Kazanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet Publ., 2002. 604 p.
  14. Buchachenko A.L. *Strukturnye issledovaniya makromolekul spektroskopicheskimi metodami* [Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 302 p.
  15. Okhlopova A.L., Gogoleva O.V., Shits E.Yu. Polymeric composite materials for triboengineering applications based on superhigh molecular polyethylene and ultradispersed compounds. *Journal of Friction and Wear*, 2004, vol. 25, iss. 2, pp. 202–206.
  16. Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Sudnik L.V. *Funktsionalnye materialy na osnove nanostrukturnykh poroshkov gidroksida alyuminiya* [Functional materials based on nanostructured aluminum hydroxide powders]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2010. 183 p.
  17. Baronin G.S., Stolin A.M., Pugachev D.V., Zavrzhin D.O., Kobzev D.E., Kozlukova Yu.O., Razinin A.K. Molekulyarno-relaksatsionnye i strukturno-mekhanicheskie kharakteristiki kompozitov na osnove sverkhmolekulyarnogo polietilena, poluchennykh zhidko- i tverdogaznoy ekstruziei [Molecular-relaxation and structure-mechanical characteristics of composites based on ultrahigh-molecular weight polyethylene produced by liquid- and solid-phase extrusion]. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [Physics and high pressure technology], 2009, vol. 19, no. 2, pp. 147–155.
  18. Kikutani T. Formation and structure of high mechanical performance fibers. II. Flexible polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, pp. 559–571.
  19. Braginskiy R.P., Finkel E.E., Leshchenko S.S. *Stabilizatsiya radiatsionno-modifitsirovannykh poliolefinov* [Stabilization of radiation-modified polyolefins]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 200 p.