

УДК 544.463+546.72+546.273.171+678.742.2+678.743.41

DOI: 10.15372/ChUR2019136

## Механохимический синтез полимерсодержащих композитов на основе нитрида бора

Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>1</sup>, С. А. КОВАЛЕВА<sup>2</sup>, В. И. ЖОРНИК<sup>2</sup>, П. А. ВИТЯЗЬ<sup>2</sup>, Н. З. ЛЯХОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: grig@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск (Беларусь)

### Аннотация

Исследовано влияние высокоэнергетической механической обработки на формирование структурно-фазового состояния высоконаполненных композиционных порошков СВМПЭ/BN, УПТФЭ/BN, СВМПЭ/Fe/BN, УПТФЭ/Fe/BN. Механохимический синтез композитов проведен в планетарной шаровой мельнице с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Фазовый состав и структурные характеристики исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что в ходе механохимического синтеза в течение 2 мин в смеси железа с гексагональным нитридом бора  $h$ BN формируются композиты Fe/BN, а также образуются фазы кубического нитрида бора cBN, нитрида железа  $FeN_{0.056}$  и бориды железа  $Fe_2B$ . В результате механической обработки композитов Fe/BN с полимерами СВМПЭ или УПТФЭ размеры кристаллитов кубического нитрида бора незначительно увеличиваются. При механической обработке смесей полимеров с  $h$ BN переход гексагонального нитрида бора в кубическую модификацию не наблюдается, и размеры кристаллитов  $h$ BN уменьшаются медленнее по сравнению со смесями с композитом Fe/BN. ИК-спектроскопические исследования показали, что размеры исходных частиц  $h$ BN влияют на изменение надмолекулярной структуры полимера, при этом молекулы полимеров не разрушаются.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, механокомпозиты, железо, нитрид бора, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ультрадисперсный политетрафторэтилен

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разрабатываются новые эластичные полимерные композиционные материалы радиационной защиты от нейтронного и  $\gamma$ -излучений. В связи с этим представляют интерес композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) с соединениями бора и тяжелых металлов (вольфрам, железо).

Перспективным способом получения композиционных порошков наполненных полимеров является технология твердофазного деформаци-

онного смещения, реализуемая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Механическая обработка полимера приводит к его модифицированию за счет изменений надмолекулярной структуры и молекулярного строения благодаря процессам разрыва внутримолекулярных связей и сшивки. Однако основополагающую роль в формировании композита в условиях высокоэнергетического механического воздействия играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, что в значительной мере определяет характер его взаимодействия с полимером и распределение в матрице [1].

Композиционные материалы на основе СВМПЭ и УПТФЭ, наполненные дисперсными частицами карбида или нитрида бора, а также металлов (железо, вольфрам), находят различное применение, как радиационно-защитные материалы от  $\gamma$ -, нейтронного и электромагнитного излучений [2], так и триботехнические – для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата [3].

Цель работы – исследование влияния высокоэнергетического механического воздействия на формирование структурно-фазового состояния высоконаполненных композиционных порошков СВМПЭ/BN, УПТФЭ/BN, СВМПЭ/Fe/BN, УПТФЭ/Fe/BN.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки: СВМПЭ марки GUR 4120 производства Ticona GmbH с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль и размером частиц 100–160 мкм; УПТФЭ с размером частиц 0.1–1.0 мкм; гексагональный нитрид бора (*h*BN) марки ГМ; железо карбонильное с размером частиц 2–5 мкм.

Механокомпозиты составов Fe–50 мас. % BN (Fe–50 BN), СВМПЭ–90 мас. % BN (СВМПЭ–90 BN), УПТФЭ–90 мас. % BN (УПТФЭ–90 BN), СВМПЭ–90 мас. % Fe/BN (СВМПЭ–90 Fe/BN), УПТФЭ–90 мас. % Fe/BN (УПТФЭ–90 Fe/BN) синтезировали методом механохимического синтеза (МХС) в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Продолжительность МХС – 2 мин.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Фазовый анализ проведен с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Расчет и уточнение структурных параметров выполнены методом наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley). Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов и микронапряжений) проведены с помощью “дубль-Фойгт” (double Voigt) методологии, согласно

которой зависимость профилей дифракции от размеров кристаллитов и микроискажений обобщенно описываются функциями Фойгта.

Спектроскопические исследования проведены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивная механическая обработка системы гексагонального нитрида бора с железом Fe–50 *h*BN уже через 2 мин приводит к изменению фазового состава. Наряду с композитом Fe/BN образуются кубическая модификация cBN, а также фазы нитрида железа  $\text{FeN}_{0.056}$  и борида железа  $\text{Fe}_2\text{B}$  (рис. 1, а, кривая 1). Появление фаз нитрида и борида железа может указывать и на структурные изменения BN при ударно-сдвиговом нагружении [4]. Резкое снижение интенсивности пиков (002) *h*BN может быть обусловлено существенным уменьшением размеров его кристаллитов. При использовании мягких и пластичных полимеров СВМПЭ, УПТФЭ и порошков *h*BN кубический нитрид бора не образуется (см. рис. 1, б, кривые 2, 3). В образцах системы УПТФЭ–90 BN регистрируется появление намола железа (см. рис. 1, б, кривая 3).

Рентгеноструктурный анализ показал увеличение параметра с кристаллической решетки *h*BN в системах с железом (табл. 1). Использование пластичных полимеров приводит к замедлению измельчения кристаллитов нитрида бора. Так, размер кристаллитов  $L_{hBN}$  в композите с СВМПЭ составляет 60–65 нм, в композите с УПТФЭ ~10–12 нм.

Особенностью структуры cBN в композитах систем СВМПЭ–Fe/BN и УПТФЭ–Fe/BN является увеличенный параметр кубической решетки  $a_{cBN} = 0.3618\text{--}0.3619$  нм, при этом увеличивается и размер кристаллитов – с ~25 нм до 40–45 нм. Формирование фазы cBN характерно для композитов, содержащих Fe. Можно предположить, что именно железо, в том числе образующееся в результате намола, служит катализатором перехода гексагональной фазы BN в кубическую [5].

На рис. 2 представлены ИК-Фурье спектры композитов систем УПТФЭ–90 BN, СВМПЭ–90 BN и СВМПЭ–90 Fe/BN, механосинтезиро-

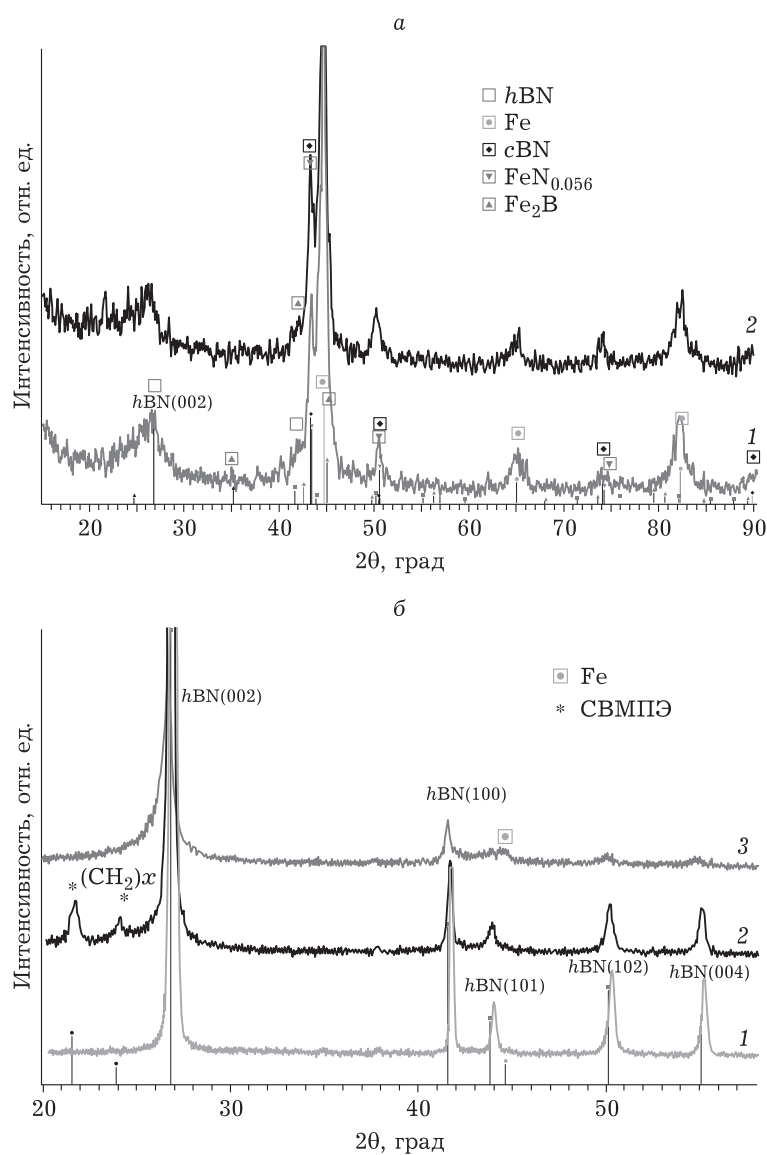


Рис. 1. Дифрактограммы: а – композитов в системах Fe-50 hBN (1) и СВМПЭ-90 Fe/BN (2); б – исходного hBN (1) и композитов в системах СВМПЭ-90 hBN (2) и УПТФЭ-90 hBN (3). Условия МХС: 2 мин, атмосфера Ar.

ТАБЛИЦА 1

Данные рентгеноструктурного анализа композитов на основе hBN (МХС: 2 мин, Ar)

Параметр, нм	Данные базы PDF ICDD	Fe/BN	СВМПЭ/Fe/BN	УПТФЭ/Fe/BN	СВМПЭ/BN	УПТФЭ/BN
<b>hBN, <math>P6_3/mmc</math></b>						
a	0.2504	0.2489	0.2484	0.2486	0.2506	0.2493
c	0.6656	0.6721	0.6774	0.6780	0.6666	0.6669
L		6	7	5	63	12
<b>cBN, <math>F-4_3m</math></b>						
a	0.3616	0.3615	0.3618	0.3619	–	–
L		25	40	45		
<b>Fe, <math>Im-3m</math></b>						
a	0.2866	0.2866	0.2872	0.2875	–	0.2918
L		23	14	14		9

Примечание. Прочерк означает, что фазы не наблюдаются.

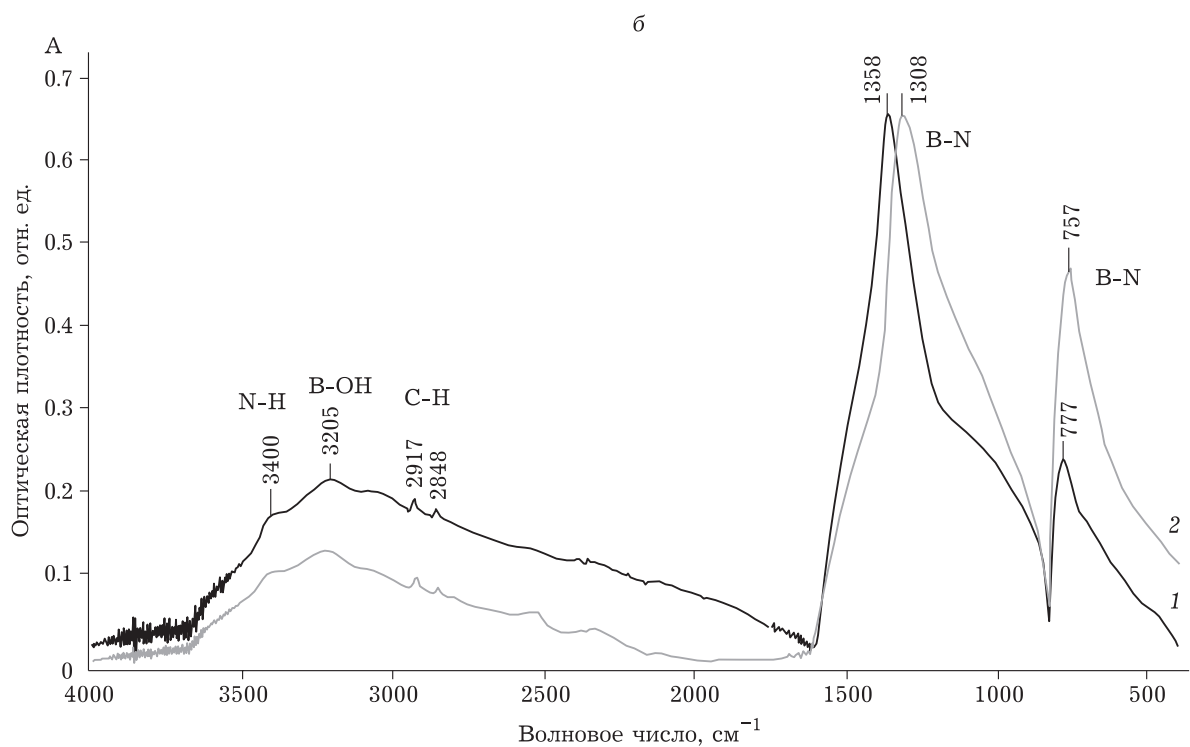
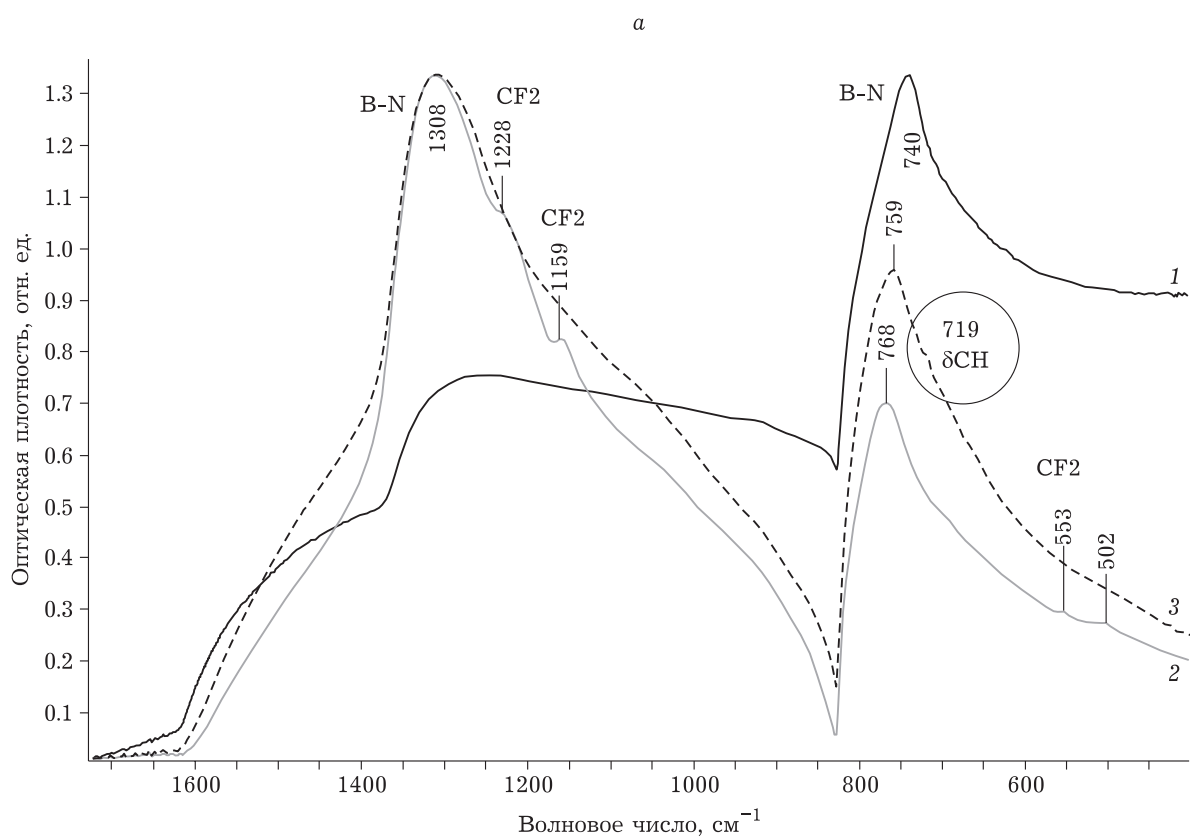


Рис. 2. ИК-Фурье спектры: а – исходного  $h\text{BN}$  (1) и композитов в системах УПТФЭ-90  $h\text{BN}$  (2) и СВМПЭ-90  $h\text{BN}$  (3), б – композитов в системах СВМПЭ-90  $h\text{BN}$  (1) и СВМПЭ-90  $\text{Fe}/\text{BN}$  (2). Условия МХС см. рис. 1.

ванных в течение 2 мин в атмосфере  $\text{Ar}$ . Для  $h\text{BN}$  в области волновых чисел  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  характерны полосы внутривибрационных асимме-

тричных колебаний  $\text{B-N}$  при  $1380\text{ см}^{-1}$  и межплоскостных колебаний атомов  $\text{B-N-B}$  при  $817\text{ см}^{-1}$ . В полученных образцах наблюдаются

асимметричные полосы поглощения гексагонального нитрида бора с максимумами при 1308 и 757  $\text{см}^{-1}$ , а также широкая полоса при 1000–1100  $\text{см}^{-1}$ , характерная для фрагментов  $\text{B}_n\text{N}_m$  в  $sp^3$ -гибридизации [6]. Большая ширина полосы указывает на то, что фрагменты связаны в трехмерную сетку [7].

Появление полос поглощения в области 3400–3000  $\text{см}^{-1}$  указывает на наличие в структуре BN OH-групп, что связано с его повышенной химической активностью по отношению к воде [8]. Полоса в диапазоне 3300–3200  $\text{см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям B–OH, а при 3400  $\text{см}^{-1}$  – N–H [9].

При измельчении  $h\text{BN}$  в процессе МХС увеличиваются частоты внутривалентных и межвалентных колебаний связей B–N по сравнению с исходным состоянием, возможно, за счет усиления связи с увеличением содержания бора.

Значительное влияние на формирование композиционных частиц и изменение надмолекулярной структуры полимеров оказывают количество наполнителя и его дисперсность. Так, при использовании крупных порошков, например,  $h\text{BN}$  с размером частиц ~40 мкм, структура полимеров преимущественно сохраняется (в том числе и конформационная регулярность), несмотря на высокое содержание наполнителя (90 мас. %). Высокая степень наполнения полимеров приводит к небольшому сдвигу частот, например, с 1209 до 1228  $\text{см}^{-1}$  для асимметричных валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}\text{C–F}$  в УПТФЭ, что указывает на межмолекулярное взаимодействие с наполнителем. Интегральные полосы поглощения полимера в области деформационных колебаний полностью перекрываются интенсивными полосами поглощения дисперсного наполнителя. Регистрируемые полосы поглощения кристаллических областей в полимерах СВМПЭ (маятниковые колебания  $\rho_{\text{CH}_2} = 719 \text{ см}^{-1}$ ) и УПТФЭ (маятниковые колебания  $\rho_{\text{CF}_2} = 502 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2, а) указывают на сохранение кристаллическости полимеров в условиях МХС и их пластичности, что приводит к росту размера частиц чешуйчатой формы в широком диапазоне (50–400 мкм) с равномерным распределением в них частиц наполнителя. Окислительная деструкция в полимерах не наблюдается. Применение дисперсных порошков Fe/BN приводит к увеличению содержания OH-групп в образце.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоэнергетическая механическая обработка системы Fe– $h\text{BN}$  в течение 2 мин приводит к формированию композита Fe/BN и появлению кубической модификации нитрида бора cBN и фаз нитрида и боридов железа,  $\text{FeN}_{0.056}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  соответственно. При этом интенсивность пиков  $h\text{BN}$  резко снижается в результате существенного уменьшения размеров его кристаллитов. При механической обработке смесей полимеров с  $h\text{BN}$  гексагональный нитрид бора не переходит в кубическую модификацию, и размеры кристаллитов  $h\text{BN}$  снижаются с меньшей скоростью по сравнению со смесями с композитом Fe/BN. Механохимический синтез полимерсодержащих композиционных порошков с ультрадисперсными частицами наполнителя позволяет получить высоконаполненные полимерные материалы (не менее 90 мас. % наполнителя), которые являются перспективными радиационно-защитными материалами от  $\gamma$ -, нейтронного и электромагнитного излучения.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hanemann T., Vinga-Szabo D. // *Materials*. 2010. Vol. 3, No. 6. P. 3468–3517.
- 2 Гульбин В. Н., Марценюк А. В., Горкавенко В. В., Чердынцев В. В. // *Научное издание технологий*. 2016. Т. 17, № 10. С. 7–12.
- 3 Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Слепцова С. А. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2008. Т. LI, № 3. С. 147–152.
- 4 Сенюль В. Т., Ковалева С. А., Гамзельева Т. В., Григорьева Т. Ф. // *Хим. уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 169–175.
- 5 Шульженко А. А., Боримский И. А., Боримский А. И., Соколов А. Н., Белявина Н. Н., Тимофеева И. И., Быков А. И., Ткач В. М. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. Вып. 14. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2011. С. 370–376.*
- 6 Чуканов Н. В., Чикалин В. И., Гуров С. В., Дубовицкий Ф. И. // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 307, № 6. С. 1376–1380.
- 7 Чуканов Н. В. *Колебательная динамика и инфракрасные спектры молекулярных систем с нарушениями регулярности строения: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1992.*
- 8 Стрелецкий А. Н., Перменов Д. Г., Стрелецкий К. А., Боханов Б. Б., Леонов А. В. // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72, № 4. С. 532–541.
- 9 Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем., под ред. Э. Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 472 с.*

