

**МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ
ВЫСОКОНАПЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НИТРИД БОРА**

Ковалева С.А.¹, Жорник В.И.¹, Григорьева Т.Ф.², Витязь П.А.¹, Ляхов Н.З.²

¹*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

sveta_kovaleva@tut.by

²*Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН, Новосибирск,*

Россия,

grig@solid.nsc.ru

Перспективным способом получения композиционных порошков наполненных полимеров является технология твердофазного деформационного смешения, реализуемая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Механическая активация (МА) полимера приводит к его модифицированию за счет изменений надмолекулярной структуры и молекулярного строения (процессов разрыва внутримолекулярных связей и процессов сшивки). Однако основополагающую роль в формировании композита в условиях МА играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, что в значительной мере определяет характер его взаимодействия с полимером и распределение в матрице.

Композиционные материалы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), наполненные дисперсными частицами карбида или нитрида бора, а также металлов (железо, вольфрам), находят различное применение как радиационно-защитные, обладающие комбинированными свойствами по защите от γ -, нейтронного и электромагнитного излучений, так и триботехнического назначения для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата.

Целью работы является исследование влияния механической активации на формирование структурно-фазового состояния высоконаполненных композиционных порошков СВМПЭ/BN, УПТФЭ/BN, СВМПЭ/Fe/BN, УПТФЭ/Fe/BN.

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 0.1-1.0 мкм; нитрид бора гексагональный (h BN) марки ГМ; железо карбонильное с размером частиц 2-5 мкм и механокомпозит состава Fe/50мас.%BN.

Были получены композиты составов СВМПЭ+90мас.%BN, УПТФЭ+90мас.%BN, СВМПЭ+90мас%Fe/BN, УПТФЭ+90мас.%Fe/BN. Механическую активацию проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона, с водяным охлаждением. Навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения водила 1000 об/мин. Длительность синтеза - 2 мин.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения $CuK\alpha$. ИК исследования проведены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (ThermoScientific) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне 4000-400 cm^{-1} .

Интенсивная механическая обработка гексагонального нитрида бора h BN с железом (Fe+50%BN) уже при МА 2 мин приводит к изменению фазового состава. Помимо исходных фаз Fe и h BN регистрируется появление кубической модификации cBN, а также фаз нитрида железа $FeN_{0.056}$ и борида железа Fe_2B (рис. 1, а). Появление фаз $FeN_{0.056}$ и Fe_2B указывает на значительные структурные изменения у BN. Резкое снижение интенсивности линий (002) h BN может быть обусловлено и его частичной аморфизацией. При использование мягких и пластичных полимеров СВМПЭ, УПТФЭ и крупных порошков h BN кубический нитрид бора не образуется (рис. 1, б). В тоже время в образцах УПТФЭ/BN регистрируется появление намола железа.

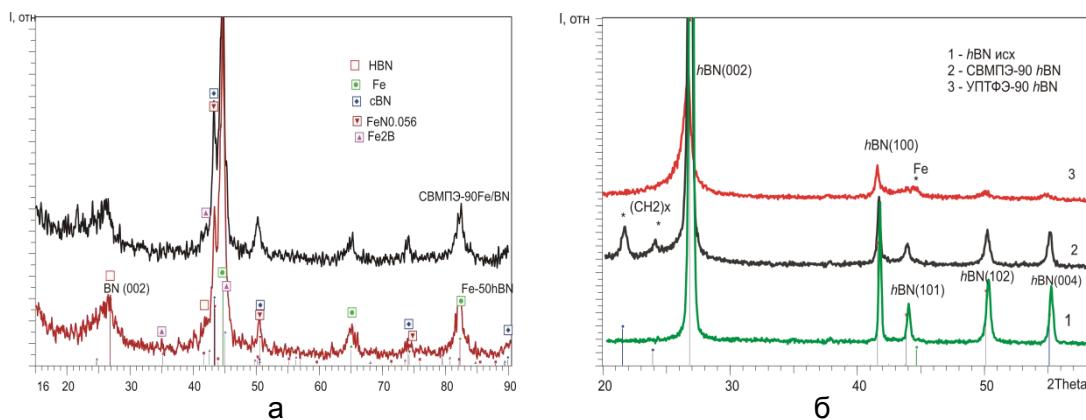


Рисунок 1 – Дифрактограммы композитов в системах: а – Fe-50% *h*BN и СВМПЭ-90% Fe/BN, б – УПТФЭ-90% *h*BN и СВМПЭ-90% *h*BN; МА 2 мин, Ar

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 $L_{h\text{BN}}$ в композите с СВМПЭ оказывается порядка 63 нм, в то время как при использовании УПТФЭ $L_{h\text{BN}}$ находится на уровне 12 нм.

Особенностью структуры *c*BN в композитах СВМПЭ/Fe/BN и УПТФЭ/Fe/BN является увеличенный параметр кубической решетки $a_{c\text{BN}} = 0.3618\text{-}0.3619$ нм, при этом увеличивается и размер кристаллитов с ~25 нм до ~45 нм. Формирование фазы *c*BN характерно для порошков с содержанием Fe. Можно предположить, что именно железо является катализатором перехода гексагональной фазы в кубическую [1]. Также переходу может способствовать и железо, получаемое в результате намола.

Таблица 1- Рентгеноструктурный анализ композитов на основе *h*BN после МА 2 мин

ASTM	Fe/BN	СВМПЭ/ Fe/BN	УПТФЭ/ Fe/BN	УПТФЭ/BN	СВМПЭ/BN
BN, P63/mmc a 0.2504 нм c 0.6656 нм L , нм	0.24891 0.67206 6	0.24845 0.67741 7	0.24856 0.678 5	0.24931 0.66694 12	0.2506 0.6666 63
BN, F-43m a 3.6158 нм L , нм	0.3615 24	0.3618 41	0.3619 45	-	-
Fe, Im-3m a 2.8664 нм L , нм	0.28664 23	0.2872 14	0.2875 14	0.2918 9	-

Для FT-IR спектра *h*BN в области 4000-400 cm^{-1} характерны полосы B–N внутриплоскостных асимметричных колебаний при 1380 cm^{-1} и полоса межплоскостных колебаний атомов B–N–B при 817 cm^{-1} . В полученных образцах наблюдаются ассиметричные полосы поглощения гексагонального нитрида бора с максимумом 1308 cm^{-1} и 757 cm^{-1} , а также широкая полоса 1000-1100 cm^{-1} , характерная для B_nN_m фрагментов в sp^3 -гибридизации [2]. Большая ширина полосы указывает на то, что фрагменты связаны в трехмерную сетку.

Появление полос поглощения в области 3400-3000 cm^{-1} указывает на наличие групп OH^- в структуре BN, что обусловлено его повышенной химической активностью по отношению к воде при аморфизации [3]. Полоса в диапазоне 3300-3200 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям B–OH, а полоса 3400 cm^{-1} – валентным колебаниям N–H [5].

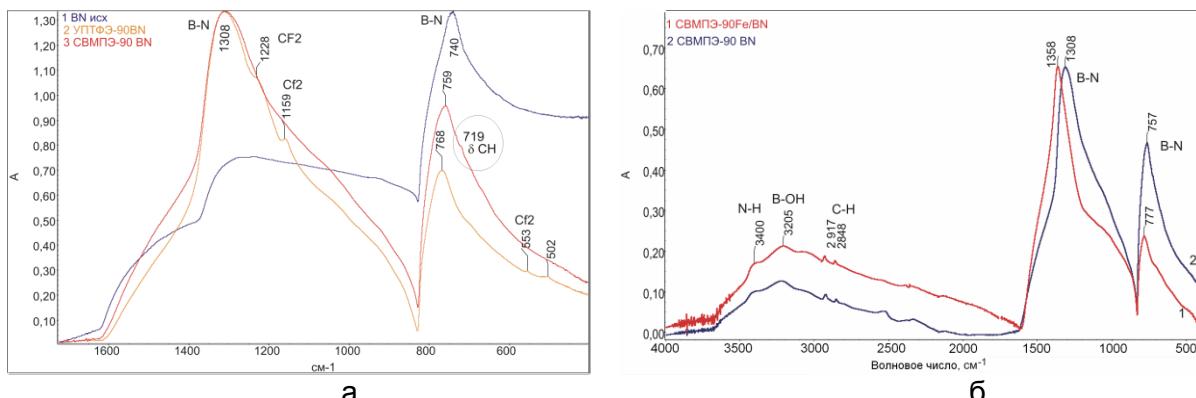


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектры композитов: а – УПТФЭ-90% BN, СВМПЭ-90% BN, б – СВМПЭ-90% BN и СВМПЭ-90% Fe/BN; МА 2 мин, Ar

При измельчении *h*BN в процессе МА увеличиваются частоты колебаний внутриволностных и межплоскостных колебаний связей B-N по сравнению с исходным *h*BN, что может быть связано с усилением связи за счет увеличения 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*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 валентных колебаний, например для ν_{as} C-F УПТФЭ с 1209 см⁻¹ до 1228 см⁻¹, что указывает на межмолекулярное взаимодействие с наполнителем. Интегральные полосы поглощения полимера в области деформационных колебаний полностью перекрываются интенсивными полосами поглощения дисперсного наполнителя. Регистрируемые полосы кристалличности могут указывать на увеличение степени кристалличности полимеров в условиях МА и их пластичности, что приводит к наблюдаемому росту частиц чешуйчатой формы в широком размерном диапазоне 50-400 мкм с равномерным распределением в них частиц наполнителя. Оксидательная деструкция в полимерах не наблюдается. Применение дисперсных порошков Fe/BN приводит к увеличению содержания групп OH⁻ в образце.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке гранта БРФФИ № Т18Р-187 и гранта РФФИ № 18-53-00029.

Список литературы

- Шульженко А.А., Боримский И.А., Боримский А.И., Соколов А.Н., Белявина Н.Н., Тимофеева И.И., Быков А.И., Ткач В.М. Влияние интенсивности механической активации на структуру гексагонального нитрида бора// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения . – Вып. 14. - С.370-376
- Чуканов Н.В., Чикалин В.И., Гуров С.В., Дубовицкий Ф.И. Структурные искажения в ультрадисперсном нитриде бора // Докл. АН СССР. -1989. - Т. 307, №. 6. - С. 1376-1380.
- Стрелецкий А. Н., Перменов Д. Г., Стрелецкий К. А. и др. Механохимия гексагонального нитрида бора. 1. Разрушение и аморфизация при механической обработке // Коллоидный журнал. - 2010. -Т.72, № 4. - С. 532–541.