

## ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАРБИДОМ БОРА $B_4C$ И МЕХАНОКОМПОЗИТОМ $B_4C/W$ , ДЛЯ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ В КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

П. А. Витязь<sup>1</sup>, С. А. Ковалева<sup>1</sup>, В. И. Жорник<sup>1</sup>,  
М. А. Белоцерковский<sup>1</sup>, А. Д. Дубинчук<sup>2</sup>, Т. Ф. Григорьева<sup>3</sup> ✉,  
Н. З. Ляхов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, Российская Федерация

Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированные наночастицами карбида бора  $B_4C$  и композита  $B_4C/W$ , для материалов защиты от быстрых и медленных (тепловых) нейтронов и  $\gamma$ -излучения сформированы методом механохимического синтеза в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Фазовый состав и микроструктурные характеристики композитов изучены методами рентгенографического фазового анализа (дифрактометр D8 Advance, Bruker), электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп CamScan 4) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (Фурье-спектрометр Nicolet iS10).

Совместная механическая обработка в планетарной мельнице порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена и карбида бора  $B_4C$  приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с хаотичным распределением в них частиц карбида бора и равномерным распределением нанокристаллического железа в матрице полимера (~ 9 масс. %). Кроме того, формируется структура карбида бора с меньшим содержанием углерода ( $B_{6.5}C$ ), а также происходит разрыв молекулярных цепочек полиэтилена и его аморфизация.

Совместная обработка в планетарной мельнице сверхвысокомолекулярного полиэтилена и механокомпозита  $B_4C/W$  приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с равномерным распределением в полимерной матрице частиц карбида бора и вольфрама. Изменяются параметры тонкой структуры карбида бора  $B_4C$ . В результате взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков модификатора происходит образование поперечно сшитых структур и деструкция полимера с уменьшением его молекулярной массы.

**Ключевые слова:** механохимические реакции, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, карбид бора  $B_4C$ , композит  $B_4C/W$ , рентгенографический фазовый анализ, электронная микроскопия, инфракрасная Фурье-спектроскопия.

### Введение

На космических летательных аппаратах с ядерными энергетическими установками должны выполняться требования по радиационной без-

опасности космического полета [1]. Космическая среда практически не рассеивает нейтроны и  $\gamma$ -излучение.

Известно, что полиэтилен является хорошей защитой от быстрых нейтронов. При столкновении с атомами водорода нейтроны быстро теряют энергию, замедляются и становятся неспособными спровоцировать ионизацию. Для поглощения таких медленных нейтронов в полиэтилен добавляют бор, однако для надежной

✉ grig@solid.nsc.ru

© Витязь П. А., Ковалева С. А., Жорник В. И.,  
Белоцерковский М. А., Дубинчук А. Д.,  
Григорьева Т. Ф., Ляхов Н. З., 2018

защиты толщина полиэтилена должна быть не менее 10 см [2].

В настоящее время разработан сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), представляющий собой линейный полимер с очень длинными цепями, не имеющими боковых ответвлений, с молекулярной массой от 1 500 000 до 10 500 000. СВМПЭ, благодаря высоким значениям молекулярной массы, обладает рядом достоинств, в числе которых хорошие антифрикционные свойства, высокая ударопрочность, стойкость к растрескиванию под напряжением в коррозионных и влажных средах, а также при повышенной температуре, стабильность размеров, стойкость к истиранию и  $\gamma$ -излучению, что делает его перспективным материалом в ряде приложений. Одним из методов, позволяющих существенно повысить механические характеристики СВМПЭ для применения в нагруженных конструкциях и получать необходимое сочетание физико-механических, трибологических и теплофизических свойств для его использования в узлах трения, является дисперсное упрочнение и получение полимерных композиционных материалов [3].

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров являются структурно чувствительными и определяются атомным, молекулярным и надмолекулярным строением вещества. При этом основополагающую роль играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, его распределение в матрице, межфазная поверхность и процессы взаимодействия на границе между частицами дисперсной фазы и полимерной средой [4]. В то же время высокая молекулярная масса СВМПЭ накладывает ограничения на методы его переработки, в частности, его переработка экструзией и литьем затруднена из-за высокой вязкости расплава.

Применение непосредственно наноразмерных наполнителей, например, вольфрама и карбида бора, затруднено из-за технологических особенностей, обусловленных агломерацией наночастиц, плохой смачиваемостью и слабой адгезией наполнителя, а также низким показателем текучести расплава полимера вследствие его высокой молекулярной массы. Перспективным является метод формирования композитов на основе СВМПЭ, базирующийся на механохимическом взаимодействии СВМПЭ с соединениями-модификаторами (например, карбидом бора, вольфрамом) [5; 6]. Механическая активация (МА) полимера с соединениями бора и их композитами с вольфрамом может приводить к изменению как его надмолекулярной структуры с уменьшением молекулярной массы, так и изменению молекулярного строения без разрыва внутримолекуляр-

ных связей [7], в условиях высоких напряжений, связанных с внешними нагрузками. Проявляется также и структурная нестабильность карбида бора [8].

Механическая активация приводит к увеличению плотности, модуля упругости и одновременно к снижению коэффициента трения и предела текучести материала [7].

Целью данной работы является исследование процессов формирования микроструктуры полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллических порошков карбида бора и его композитов с вольфрамом в ходе механической активации.

## Материалы и методы

При изготовлении композитов состава полимер/ $B_4C$  и полимер/ $B_4C/W$  в качестве исходного матричного материала использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GmbH (Германия), с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль и размером сферических частиц 100–160 мкм. Модификатором являлся карбид бора  $B_4C$  со средним размером частиц 100–160 мкм.

В качестве второго модификатора был взят высокодисперсный механокомпозит  $B_4C/W$ , предварительно полученный механохимическим синтезом (МС) из порошков карбида бора  $B_4C$  (средний размер частиц 40–60 мкм) и вольфрама марки ПВТ (размер частиц 4–6 мкм) в массовом соотношении 50:50, в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с энергонапряженностью 7 Вт/г, в защитной атмосфере аргона, длительность обработки составляла 4 мин.

Формирование композитов полимер/модификатор (весовое содержание полимера 10 %) осуществляли путем механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» с водяным охлаждением в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, 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 выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки  $CuK_\alpha$ . Расчет и уточнение профилейных и структурных параметров выполняли по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размер кристаллитов  $L$  и микронапряжения  $\varepsilon$ ) проводили с использованием «дубль-Фойгт» (double Voight) методологии. Для разделения вкладов

в уширение пиков от  $L$  использовали функцию Лоренца, от микронапряжений  $\varepsilon$  – функцию Гаусса. Исследование микроструктуры и химического состава получаемых композитов выполняли на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (Oxford Instruments, Англия). ИК исследования проводили с использованием ИК Фурье-спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см<sup>-1</sup>.

206

## Результаты и обсуждение

### 1. Система СВМПЭ + B<sub>4</sub>C

В результате совместной интенсивной механической обработки полимера и порошка карбида бора в течение 5–25 мин. рентгено-графически регистрируемый фазовый состав образцов представлен основными кристаллическими фазами карбидов бора B<sub>4</sub>C [№ 35–0798] (пространственная группа R3m) и B<sub>10</sub>C [№ 44–1206] (R3m), железа  $\alpha$ -Fe [№ 06–0696] и СВМПЭ [№ 40–1995] в базе рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. На начальной стадии МС (в течение 5 мин.) регистрируется фаза углерода С (рис. 1, кривая 1), которая исчезает с увеличением длительности обработки до 10 мин. и более. Механическая активация способствует уменьшению размеров кристаллитов карбидных частиц (до ~ 150 нм), однако параметры структуры изменяются незначительно:  $\Delta a = 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = 0,007 \text{ \AA}$  (табл. 1), что может быть обусловлено колебаниями в содержании углерода (~ 19,3 ат. %. [7]). Высокая абразивная способность карбида бора приводит к появлению нанокристаллического железа (до ~ 9 масс. %) с размерами кристаллитов  $L_{\text{Fe}} = 21\text{--}18 \text{ нм}$  в составе смеси. СВМПЭ является аморфно-кристаллическим полимером, в котором в исходном состоянии кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой Pnam (62). С увеличением длительности МС до 25 мин. снижается интенсивность пиков кристаллической части (110) и (200) и растет интенсивность аморфных гало, что может свидетельствовать об аморфизации полимера.

По данным фракционного анализа на начальном этапе МС происходит измельчение частиц карбида бора вплоть до размеров менее 40 мкм (рис. 2). Одновременно происходит формирование композитов с преимущественным содержанием полимера. Наблюдается высокая деформация исходных частиц полимера и образование чешуйчатых «зерен». С увеличением длительности обработки размер композиционных частиц увеличивается за счет процессов пластического деформирования и спекания.

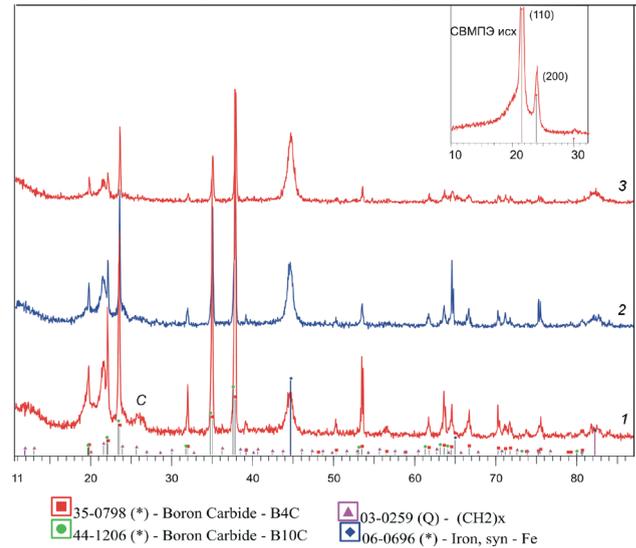


Рис. 1. Дифрактограммы исходного СВМПЭ (на врезке) и композитов СВМПЭ/B<sub>4</sub>C после механической обработки в течение 5 (1), 10 (2) и 25 (3) мин.

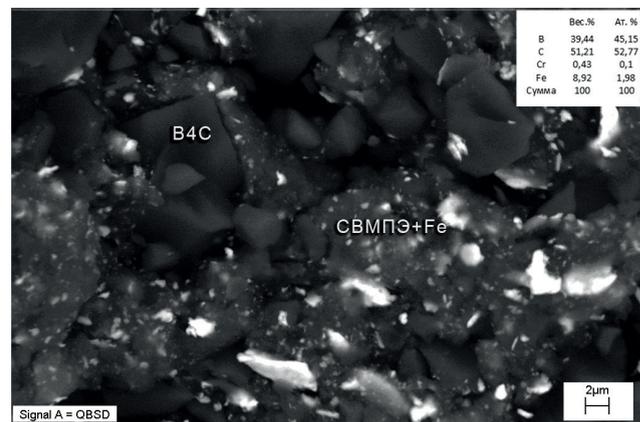


Рис. 2. СЭМ изображение композита СВМПЭ/B<sub>4</sub>C, полученного механической активацией в течение 25 мин.

Таблица 1

Микроструктурные параметры фаз СВМПЭ/B<sub>4</sub>C

	5 мин.	10 мин.	25 мин.
B <sub>4</sub> C			
$a$ (Å)	5,603	5,601	5,600
$c$ (Å)	12,084	12,067	12,077
$L$ (нм)	>200	145	149
$\alpha$ -Fe			
$a$ (Å)	2,874	2,871	2,871
$L$ (нм)	21	19	18

После 25 мин. МА частицы карбида бора измельчаются до уровня 1–5 мкм, при этом они рас-

пределены хаотично в объеме СВМПЭ, в то время как частицы железа распределены в нем равномерно. Частицы карбида бора (~ 5 мкм) имеют выраженную границу раздела с полимером, свидетельствующую о том, что между различными компонентами порошковой композиции достаточной прочной связи не образуются.

Результаты исследования химических связей в СВМПЭ и карбиде бора в композиционных частицах методами ИК-спектроскопии представлены на рис. 3. На всех спектрах полученных образцов регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ, такие, как ду-

блет  $2913\text{ см}^{-1}$  и  $2846\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания C–H, дублет  $1468\text{ см}^{-1}$  и  $1458\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за деформационные колебания C–H, и полосы кристалличности  $730\text{ см}^{-1}$  и  $719\text{ см}^{-1}$ . Однако их интенсивность значительно снижена уже после 5 мин обработки с появлением дополнительного плеча в сторону низкочастотной области, а после 25 мин. МС с формированием плеча полосы  $730\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено потерей кристалличности. С увеличением длительности МС до 25 мин. происходит также формирование и рост диффузных полос в диапазонах  $1450\text{--}1600$  и  $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ . Полосы,

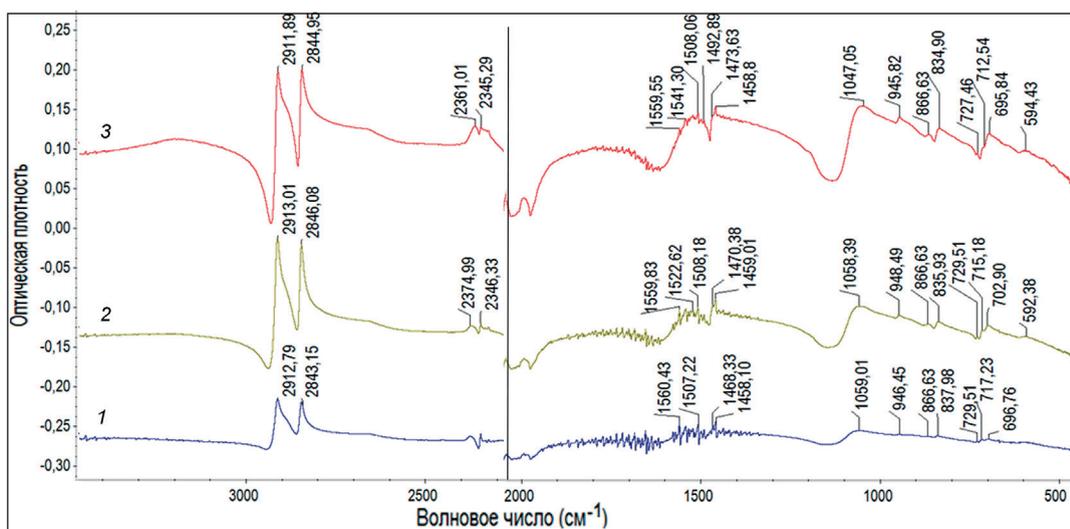


Рис. 3. ИК Фурье-спектры композитов СВМПЭ/ $B_4C$ , полученных в результате механохимического синтеза в течение 5 (1), 10 (2) и 25 (3) мин

отвечающие связям –ОН и C–O, которые указывали бы на окислительную деструкцию полимера, не регистрируются.

Одновременно в спектрах присутствуют характерные полосы поглощения карбида бора, которые соответствуют B–C валентным колебаниям:  $1059\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{ C-B}_3$ ),  $946\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{ C-B}_3$ ),  $866$  и  $837\text{ см}^{-1}$ .

Карбид бора можно рассматривать как своеобразную фазу внедрения атомов углерода в пустоты упаковки икосаэдров бора, близкой к плотной [9]. Различаются две структурные конфигурации: богатое углеродом соединение  $B_{4,3}C$  и промежуточное соединение  $B_{6,5}C$ . При этом содержание углерода в карбиде будет влиять на положение полос поглощения связи B–C, которые чувствительны к близкому порядку. С уменьшением содержания углерода они сдвигаются в низкочастотную область, что, возможно, обусловлено искажением симметрии октаэдра  $B_4C$  при повышении концентрации углеродных вакансий. Так, полоса  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  приписывается асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}\text{ C-B-C}$ , а полоса  $410\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям C–B–C в структуре соединения  $B_{6,5}C$ . Появление полос

при  $380$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  имеет место в более богатых бором композициях в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом C в центральном узле B–C–B или C–C–C [8; 10]. После механической обработки следует отметить появление ряда поглощения в диапазоне  $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых с увеличением длительности обработки растет, и которые смещаются в низкочастотную область спектра, что обусловлено структурной нестабильностью карбида бора при высоких напряжениях, связанных с внешними нагрузками, и появлением неупорядоченной фазы. Можно предположить, что при МС происходит обеднение карбида бора углеродом.

В то же время широкая полоса в диапазоне  $1130\text{--}1458\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой также увеличивается к 25 мин. МС, может быть обусловлена валентными колебаниями B–O–C, а также валентными колебаниями B–O ( $1380\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ ). Увеличение длительности МС до 25 мин. приводит также к появлению широкой полосы поглощения в диапазоне  $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует B–OH валентным колебаниям. Поскольку МА проводится в воздушной атмосфере, влажность ко-

торой может достигать 70 %, к радикалам, образованным в результате высоких температур и давления в пятне контакта, присоединяется группа ОН.

Таким образом, механическая обработка в планетарной мельнице порошков СВМПЭ и карбида бора  $B_4C$  с размером частиц 100–160 мкм приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы примерно такого же размера с хаотичным распределением в них частиц карбида бора с размером 1–5 мкм и равномерно распределенным в матрице полимера нанокристаллическим железом в количестве ~ 9 масс. %, появившимся в результате интенсивного намола. МА способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ( $B_{6,5}C$ ). Спирты или другие соединения не образуются, что косвенно указывает на отсутствие существенной окислительной деструкции полимера. При механохимическом синтезе происходит разрыв молекулярных цепочек СВМПЭ и его аморфизация.

## 2. Система СВМПЭ + $B_4C/W$

В первую очередь представляет интерес микроструктура полученного механокомпозиита карбид бора/вольфрам. По данным рентгеновского фазового анализа ICDD PDF2 (рис. 4) композит содержит вольфрам (SG Im-3m (229)) с размером кристаллитов  $L_W \sim 37$  нм и карбида бора  $B_4C$  и  $B_{10}C$  (R3m (166)). В результате механической активации в стальных барабанах стальными шарами в смеси появляется фаза железа (Im-3m (229)) с размерами кристаллитов  $L_{Fe} \sim 8$  нм в количестве ~ 4 масс. %. По сравнению с данными картотеки параметры тонкой структуры  $B_4C$  (№ 35–0798,  $a = 5,6003$  Å,  $c = 12,086$  Å) изменяются ( $\Delta a = +0,004$  Å;  $\Delta c = +0,018$  Å) (табл. 2), что может быть обусловлено снижением содержания углерода (~ 18 ат. %) [8]. Размер кристаллитов составляет  $L_{B_4C} \sim 46$  нм. Изменений в структуре вольфрама не обнаружено.

При механохимическом синтезе композита СВМПЭ/ $B_4C/W$  с длительностью до 25 мин. рентгенографически регистрируемый фазовый состав существенно не изменяется. Исходный СВМПЭ является аморфно-кристаллическим полимером, в котором кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой Pnam (62). Интенсивность рефлексов СВМПЭ значительно снижается уже после 5 мин. МА (рис. 4), 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  $L_W \sim 35–37$  нм, а для карбида бора он возрастает до уровня  $L_{B_4C} \sim 60–87$  нм (табл. 2). 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 масс. %. По сравнению с данными № 35–0798 картотеки, параметры тонкой структуры  $B_4C$  изменяются ( $\Delta a = +0,009$  Å;  $\Delta c = -0,008$  Å), что может быть обусловлено увеличением количества углерода в карбиде с 18 до 19,6 ат. % [8].

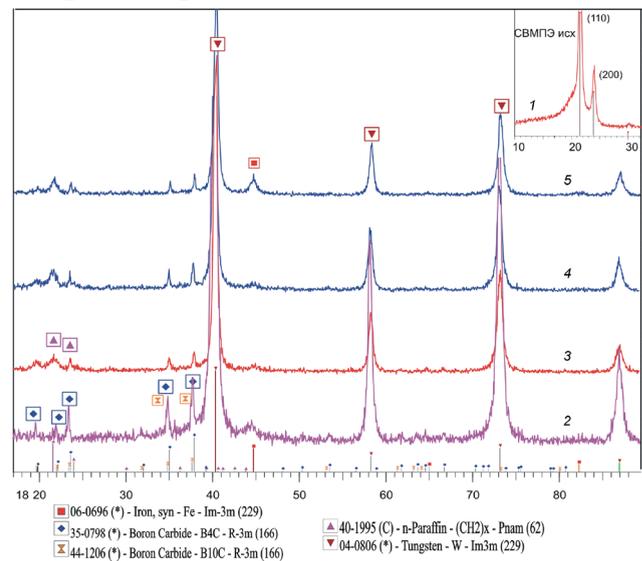


Рис. 4. Дифрактограммы исходных порошков СВМПЭ (1, на врезке) и  $B_4C/W$  (2) и композитов СВМПЭ/ $B_4C/W$ , полученных механохимическим синтезом в течение 5 (3), 10 (4) и 25 (5) мин.

Таблица 2

Микроструктурные параметры фаз механокомпозиита СВМПЭ/ $B_4C/W$

	Исх. $B_4C/W$	5 мин.	10 мин.	25 мин.
$B_4C$				
$a$ (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
$\varepsilon_G$	0,2949	0,6004	0,4002	0,2778
$\alpha$ -Fe				
$a$ (Å)	2,866	2,879	2,874	2,873
$L$ (нм)	8	57	26	17
$\varepsilon_G$	—	0,01	0,01	1,1032
W				
$a$ (Å)	3,166	3,167	3,166	3,166
$L$ (нм)	37	37	36	35
$\varepsilon_G$	0,4083	0,5607	0,447	0,4398

Формирование композиционных частиц состава СВМПЭ/ $B_4C/W$  с преимущественными размерами 160–400 мкм происходит уже на начальном этапе МА. Увеличение длительности МА способствует некоторому возрастанию размера

композиционных частиц за счет процессов пластического деформирования. По данным сканирующей микроскопии измельчение частиц используемого модификатора  $B_4C/W$  при МА до 25 мин. не происходит (рис. 5 и 6). Частицы карбида бора сохраняют размер 1–5 мкм, частицы вольфрама и железа с размерами соответственно 0,1–0,2 и менее 0,08 мкм распределяются в матрице полимера.

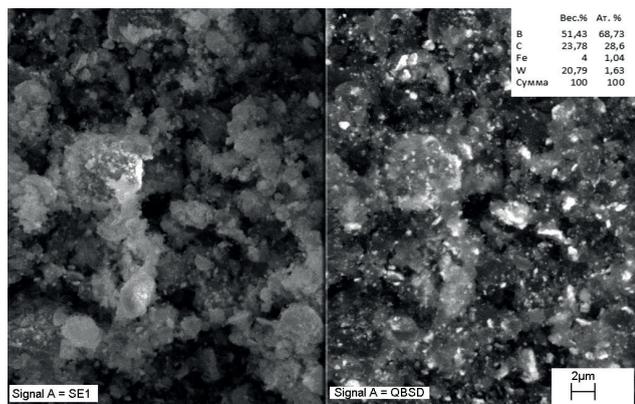


Рис. 5. СЭМ изображение композита  $B_4C/W$  (светлые участки на изображении BSD (backscattered diffraction) соответствуют частицам вольфрама и железа)

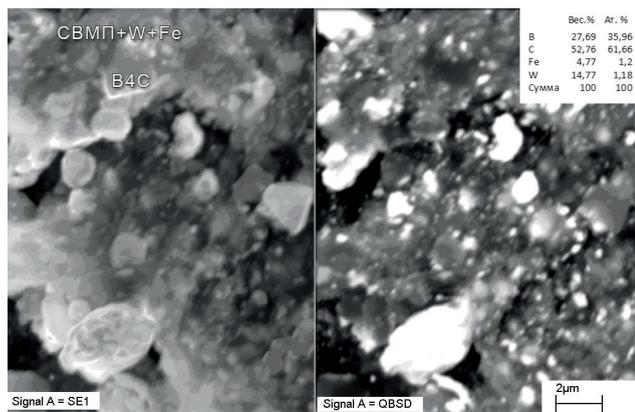


Рис. 6. СЭМ изображение композита СВМПЭ/ $B_4C/W$ , сформированного при МА в течение 25 мин.

ИК-спектроскопические исследования химических связей в механокомпозитах  $B_4C/W$  и СВМПЭ/ $B_4C/W$ , полученных с различной длительностью механической обработки, выявили, что характерные полосы карбида бора лежат в области волновых чисел 1200–700  $cm^{-1}$  [11]. Основными частотами карбида бора в составе механокомпозита  $B_4C/W$  после активации являются: 1560  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as} C-B-C$ ), 1430  $cm^{-1}$ , 1194 (плечо)  $cm^{-1}$ , 1058  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as} C-B_3$ ), 946  $cm^{-1}$  ( $\nu_s C-B_3$ ), 866, 837 и 695  $cm^{-1}$  ( $\nu_1 B_{12}$ ). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи  $B-C$ . Сдвиг пиков в низкочастотную область при МА обусловлен снижением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы  $B_{6,5}C$ , обогащенной бором. Полоса  $\sim 1600$   $cm^{-1}$  приписывается

асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as} C-B-C$  в структуре соединения  $B_{4,3}C$ , а появление полосы  $\sim 1450$   $cm^{-1}$  имеет место в более богатых бором композициях  $B_{6,5}C$  в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом  $C$  в центральном узле  $B-C-B$  или  $C-C-C$  [8].

При совместной механической обработке композита  $B_4C/W$  с полимером полосы поглощения сдвигаются в высокочастотную область, что соответствует увеличению содержания углерода в карбиде до стехиометрии  $B_4C$ . Четкий пик поглощения с максимумом 1194  $cm^{-1}$  относится к колебаниям связи  $B-C$  и обычно наблюдается в образцах поликристаллического карбида бора.

На всех спектрах регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ, такие, как дублет 2913 и 2846  $cm^{-1}$ , отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания  $C-H$ , дублет 1468 и 1458  $cm^{-1}$ , отвечающий за деформационные колебания  $C-H$ , и полосы кристалличности 730 и 719  $cm^{-1}$ . Однако их интенсивность значительно снижается уже после 5 мин. обработки, а форма значительно уширена появлением низкочастотного плеча, что может быть обусловлено образованием дополнительных межмолекулярных водородных связей в результате деформирования (образование поперечных швов). Увеличение длительности обработки с 10 до 25 мин. приводит к исчезновению полос кристалличности полиэтилена 730 и 719  $cm^{-1}$ , что может быть связано с нарушением конформационной регулярности макромолекул. Появление полос поглощения 883 и 1420  $cm^{-1}$  после МА в течение 10 и 25 мин. обусловлено плоскими  $\delta$ -колебаниями концевых метиленовых групп  $RR'C = CH_2$  [12]. Рост их интенсивности может быть обусловлен разрывом молекулярных цепей и, следовательно, уменьшением молекулярной массы полимера. Появление и рост интенсивности полос в диапазоне 3000–3300  $cm^{-1}$  указывают на формирование связей  $B-OH$ , поскольку механическая активация проводилась в воздушной атмосфере, влажность которой могла достигать 70 %. В области ИК-спектра 1600–1800  $cm^{-1}$  нет дополнительных полос, которые свидетельствовали бы о формировании кислородосодержащих продуктов термического окисления полимеров.

## Заключение

Таким образом, совместная обработка в планетарной мельнице полимера СВМПЭ и механокомпозита  $B_4C/W$  приводит к формированию полимерных композиционных частиц чешуйчатой формы с равномерным распределением в полимерной матрице частиц карбида бора и вольфрама с размерами 1–5 мкм и 0,1–0,2 мкм соответственно. Совместная МА приводит к из-

менению параметров тонкой структуры карбида бора  $B_4C$ . Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсного модификатора при МА являются сшивка,

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] Ястребинская А. В., Черкашина Н. И., Матюхин П. В. Радиационно-защитные наноуполненные полимеры для космических систем // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12. С. 1191–1194.
- [2] Все о радиации и радиационной защите [Электронный ресурс]. URL: <http://rad-stop.ru/shhit-ot-radiatsii> (дата обращения: 14.09.2018).
- [3] Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Lunkova A. A., Musalitin A. M., Danilov V. D., Borisova Yu. V., Boykov A. A., Sudarchikov V. A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it // Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 586, Suppl. 1, pp. S443-S445.
- [4] Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Слепцова С. А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 147–152.
- [5] Калошкин С. Д., Горшенков М. В., Чердынцев В. В., Гульбин В. Н., Бойков А. А. Радиационно-защитный материал на полимерной основе с повышенными рентгенозащитными и нейтронозащитными свойствами. Пат. № 2561989, Российская Федерация, 2015, бюл. № 25.
- [6] Калошкин С. Д., Горшенков М. В., Чердынцев В. В., Гульбин В. Н., Бойков А. А. Способ получения радиационно-защитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенными радиационно-защитными свойствами. Пат. № 2563650, Российская Федерация, 2015, бюл. № 26.
- [7] Wannasri S., Panina S. V., Ivanova L. R., Kornienko L. A., Piriyaon S. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers // Procedia Engineering, 2009, vol. 1, pp. 67–70.
- [8] Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress // Journal of the American Ceramic Society, 2011, vol. 94 (11), pp. 3605–3628.
- [9] Aselage T. L., Tissot R. G. Lattice Constants of Boron Carbide // Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75 (8), pp. 2207–2212.
- [10] Kuhlmann U., Werheit H., Schwetz K. A. Distribution of Carbon Atoms on the Boron Carbide Structure Elements // Journal of Alloys and Compounds, 1992, vol. 189, issue 2, pp. 249–258.
- [11] Лифшиц Е. В., Шевякова Э. П., Остапенко И. Т., Березняк Е. П., Саенко Л. А. ИК-спектроскопия карбидов бора различной стехиометрии // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 3. С. 19–22.
- [12] Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем., под ред. Э. Ф. Олейника. М. : Химия, 1976. 472 с.

## POLYMER MATERIALS MODIFIED WITH BORON CARBIDE $B_4C$ AND MECHANOCOMPOSITE $B_4C/W$ FOR RADIATION PROTECTION IN SPACECRAFT

**P. A. Vityaz<sup>1</sup>, S. A. Kovaleva<sup>1</sup>, V. I. Zhornik<sup>1</sup>, M. A. Belotserkovskii<sup>1</sup>,  
A. D. Dubinchuk<sup>2</sup>, T. F. Grigoreva<sup>3</sup>, N. Z. Lyakhov<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

*Composites based on ultra-high molecular weight polyethylene, modified by nanoparticles of boron carbide  $B_4C$  and composite  $B_4C/W$ , for protection materials against fast and slow (thermal) neutrons and*

*γ*-radiation, are formed by mechanochemical synthesis in a high-energy planetary ball mill. Their phase composition and microstructural characteristics were studied by X-ray phase analysis (D8 Advance diffractometer, Bruker), electron microscopy (scanning electron microscope CamScan 4) and infrared Fourier spectroscopy (Fourier spectrometer Nikolet iS10).

The joint mechanical treatment of ultra-high molecular weight polyethylene and boron carbide B<sub>4</sub>C powders in the planetary ball mill leads to the formation of polymer composite particles of scaly shape with random distribution of boron carbide particles in them and nanocrystalline iron evenly distributed in the polymer matrix in an amount of ~ 9 wt. %. In addition, the structure of boron carbide with a lower carbon content (B<sub>6,5</sub>C) is formed, and there is a break in the molecular chains of polyethylene and its amorphization. The combined processing of ultra-high molecular weight polyethylene and mechanocomposite B<sub>4</sub>C/W in a planetary ball mill leads to the formation of polymer composite particles of flake shape with a uniform distribution of boron and tungsten carbide particles in the polymer matrix. Parameters of fine structure of boron carbide B<sub>4</sub>C are changed. As a result of the interaction between the polymer matrix and the dispersed powders of the modifier, cross-linked structures are formed and the polymer is destroyed with a decrease in its molecular weight.

*Keywords:* ultra-high molecular weight polyethylene, boron carbide B<sub>4</sub>C, composite B<sub>4</sub>C/W, X-ray analysis, electron microscopy, infrared Fourier spectroscopy.

## References

- [1] Yastrebinskaya A. V., Cherkashina N. I., Matyukhin P. V. *Radiatsionno-zashchitnye nanonapolnennyye polimery dlya kosmicheskikh system* [Radiation-protective nano-filled polymers for space systems] // International journal of applied and fundamental research, 2015, no. 12, pp. 1191–1194. (In Russian)
- [2] *Vsyo o radiatsii i radiatsionnoy zashchite* [All about radiation and radiation protection]. Available at: <http://rad-stop.ru/shhit-ot-radiatsii> (accessed 14.09.2018). (In Russian)
- [3] Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Lunkova A. A., Musalitin A. M., Danilov V. D., Borisova Yu. V., Boykov A. A., Sudarchikov V. A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it // Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 586, Suppl. 1, pp. S443–S445.
- [4] Okhlopko A. A., Petrova P. N., Popov S. N., Sleptsova S. A. *Polimernyye kompozitsionnyye materialy tribotekhnicheskogo naznacheniya na osnove politetrafluoretilena* [Polymer composite materials for tribotechnical purpose based on polytetrafluoroethylene] // Russian chemical journal, 2008, vol. LII, no. 3, pp. 147–152. (In Russian)
- [5] Kaloshkin S. D., Gorshenkov M. V., Cherdyn'tsev V. V., Gul'bin V. N., Boikov A. A. *Radiatsionno-zashchitnyy material na polimernoy osnove s povyshennymi rentgenozashchitnymi svoystvami* [Radiation-protective polymer-based material with increased x-ray and neutron protective properties]. Patent RU 2561989, 2015, bulletin no. 25.
- [6] Kaloshkin S. D., Gorshenkov M. V., Cherdyn'tsev V. V., Gul'bin V. N., Boikov A. A. *Sposob polucheniya radiatsionno-zashchitnogo materiala na osnove sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena s povyshennymi radiatsionno-zashchitnymi svoystvami* [Method for obtaining radiation-protective material based on ultra-high molecular weight polyethylene with increased radiation-protective properties]. Patent RU 2563650, 2015, bulletin no. 26.
- [7] Wannasri S., Panina S. V., Ivanova L. R., Kornienko L. A., Piriyaon S. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers // Procedia Engineering, 2009, vol. 1, pp. 67–70.
- [8] Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress // Journal of the American Ceramic Society, 2011, vol. 94 (11), pp. 3605–3628.
- [9] Aselage T. L., Tissot R. G. Lattice Constants of Boron Carbide // Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75 (8), pp. 2207–2212.
- [10] Kuhlmann U., Werheit H., Schwetz K. A. Distribution of Carbon Atoms on the Boron Carbide Structure Elements // Journal of Alloys and Compounds, 1992, vol. 189, issue 2, pp. 249–258.
- [11] Lifshits E. V., Shevyakova E. P., Ostapenko I. T., Bereznyak E. P., Saenko L. A. *IK-spektroskopiya karbidov bora razlichnoy stekhiometrii* [IR spectroscopy of boron carbides of different stoichiometry] // Problems of atomic science and technology, 2004, no. 3, pp. 19–22. (In Russian)
- [12] Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 472 p. (In Russian)