

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ  
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 538.9: 54.0:543.07

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ  
КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА  
К ОБЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

© 2021 г. Т. Ю. Киселева<sup>a,\*</sup>, С. А. Ковалева<sup>b</sup>, Т. Ф. Григорьева<sup>c</sup>, А. Б. Цепелев<sup>d</sup>, С. И. Жолудев<sup>e</sup>,  
С. В. Восмериков<sup>c</sup>, Е. Т. Девяткина<sup>c</sup>, И. П. Иваненко<sup>a</sup>, О. В. Костенко<sup>a</sup>, Е. В. Якута<sup>a,\*\*</sup>,  
А. С. Илюшин<sup>a</sup>, Н. З. Ляхов<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Национальная академия наук Беларуси, Объединенный институт машиностроения, 220072, Минск, Беларусь

<sup>c</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии,  
630128, Новосибирск, Россия

<sup>d</sup> Российская академия наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, 119334, Москва, Россия

<sup>e</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840, Троицк, Москва, Россия

\*e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com

\*\* e-mail: kivr@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние электронного облучения на структурное состояние композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и частиц карбида бора В<sub>4</sub>С, являющегося прекурсором функциональных материалов радиационной защиты, синтезированного методом механической активации (МА) в условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций. Проанализировано изменение степени кристалличности и кооперативных явлений в надмолекулярных структурах полимера в результате облучения. Структурные и морфологические характеристики композитных образцов, а также составляющих их компонентов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-Фурье-спектроскопии. Установлено, что исследованный композиционный материал СВМПЭ/В<sub>4</sub>С является радиационно-стойким в условиях электронного облучения дозами до  $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

**Ключевые слова:** дифференциальная сканирующая калориметрия, механическая активация, композиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, электронное облучение

**DOI:** 10.31857/S0044453721050174

Использование полимеров в средствах защиты человека, электронной аппаратуры и приборов, применяемых в радиационной медицине, космической технике и др. делает актуальной проблему поиска материалов, устойчивых к агрессивным внешним воздействиям электромагнитных полей и излучений [1, 2]. Под воздействием ионизирующего излучения в полимерах могут протекать обратимые и необратимые радиационно-стимулированные процессы, изменяющие их морфологию и приводящие к деградации физико-механических свойств материала [3]. Существующие методы повышения радиационной стойкости полимерных материалов включают синтез

композитов путем модифицирования полимерных матриц радиационно-стойкими или поглощающими излучение неорганическими наполнителями [3]. Взаимодействие ионизирующего излучения с полимерными композитами инициирует различные конкурирующие реакции. К первичным процессам взаимодействия ионизирующего излучения с полимерами относятся ионизация, возбуждение и образование свободных радикалов. Вторичные процессы, индуцированные образованием свободных радикалов, приводят к выделению водорода, добавлению двойной связи, рекомбинации (сшиванию или разветвлению), расщеплению цепи, окислению и

прививке. С практической точки зрения, наиболее важная и полезная реакция—радиационное сшивание (образование поперечных, т.е. межмолекулярных связей). Сшивание — это химический процесс, который приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры. Радиационное сшивание — результат рекомбинации свободных полимерных радикалов, мигрирующих преимущественно в аморфных областях. Как правило, сшивание и расщепление основной цепи — это два конкурирующих процесса, которые в условиях облучения всегда происходят одновременно [4]. Если отношение количества образующихся поперечных связей к разрывам цепей больше двух, происходит сшивание. Эти структурные изменения приводят к значительному увеличению молекулярной массы, снижению растворимости в органических растворителях и улучшению механических, термических и химических свойств, что позволяет использовать более дешевые сырьевые или технические полимеры вместо более дорогих высокоэффективных материалов.

В материаловедческих экспериментах обычно используются ускорители электронов со средней (0.3–5 МэВ) или высокой (5–10 МэВ) энергией, и проникающая способность электронов, в основном, зависит от их энергии и плотности облучаемого материала. Один из ключевых параметров облучения — поглощенная доза, т.е. энергия ионизирующего излучения, поглощенная единицей массы обрабатываемого материала, и, таким образом, влияние дозы облучения на полимерный композиционный материал будет существенно зависеть от выбора полимерной матрицы и частиц наполнителя.

В данной работе в качестве связующего агента использовался промышленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), а в качестве неорганического наполнителя — частицы карбида бора  $B_4C$ . СВМПЭ  $[-CH_2-CH_2-]_m$  представляет собой полимер с высокой степенью полимеризации и высокой молекулярной массой (от  $3 \times 10^6$  г/моль до  $8 \times 10^6$  г/моль), степень кристалличности которого достигает 80% [5, 6]. СВМПЭ обладает высокой стойкостью к истиранию, высокой ударной вязкостью, незначительным водопоглощением, хорошей химической и коррозионной стойкостью, биосовместимостью и, кроме того, служит перспективным материалом для радиационной защиты благодаря склонности к образованию перекрестных сшивок между макромолекулами при облучении, высокому содержанию водорода и высокой молекулярной массе. Однако общая проблема радиационно-защитных материалов заключается в воздействии атомарного кислорода, вызывающего разложение полимерного материала.

Карбид бора  $B_4C$  обладает достаточно низкой плотностью, является одним из самых твердых материалов с высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах и имеет высокое сечение захвата нейтронов [7, 8].

Композиционные соединения получались методом механической активации (МА) гетерогенных смесей порошкообразного СВМПЭ с  $B_4C$ . МА — это хорошо известный способ обработки порошков, позволяющий синтезировать одномерный композиционный материал в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице [9]. Сочетание сдвига, растяжения, разрыва и сшивки молекул полимера может вызвать расщепление цепи или выделение водорода и, следовательно, образование свободных радикалов [10].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — мощный метод измерения тепловых свойств материалов, таких как температура плавления, энтальпия и кинетические параметры фазовых переходов [11]. Тепловое поведение СВМПЭ, состоящего из аморфных и кристаллических частей, определяется его структурой. Данные, полученные с помощью ДСК, позволяют оценить степень кристалличности полимера как после механической активации и прессования композиционного порошка, так и после облучения. Проводя с помощью этого метода анализ тепловых эффектов, связанных с размерами ламеллярных структур в полимере, можно получить оценку важного параметра надмолекулярной структуры полимеров — параметра внутрицепной кооперативности плавления [12].

Цель данной работы — изучение влияния облучения электронами с энергией 2 МэВ на структурное состояние композитов  $(100 - x)СВМПЭ/xB_4C$  ( $x = 70, 50$  мас. %), синтезированных в качестве прекурсоров для радиационно-защитных функциональных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление образцов*

Композиционные образцы СВМПЭ/ $B_4C$  (50:50 и 30:70 мас.%) синтезировали механохимически в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона с использованием промышленных порошков  $B_4C$  и СВМПЭ (фирмы Ticona GmbH, Германия). Объем стального барабана составлял —  $250 \text{ см}^3$ , масса стальных шаров — 200 г, диаметр 5 мм; навеска обрабатываемого материала — 10 г, скорость вращения барабана вокруг общей оси — 1000 об/мин. Во время механической активации барабан с внешней стороны охлаждался проточной водой. Время активации смеси составляло 2 мин. Для предотвращения поверхностного окисления образцы выдерживали в мельнице под аргоном в течение нескольких ча-

сов. Затем порошки прессовали с помощью поративного пресса в специальной пресс-форме в дисковые пластины диаметром 3 мм и толщиной 2 мм.

#### Условия облучения

Облучение образцов в виде прессованных пластин проводили на воздухе при комнатной температуре на ускорителе электронов У-10 (ИМЕТ РАН, энергия электронов 2 МэВ, нормальное распределение электронного потока по сечению пучка) дозами до  $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Расстояние образца от источника облучения составляло 20 см. Неравномерность распределения электронного потока по поверхности образца не превышала 10%.

#### Экспериментальные методы

**Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).** Композиты исследовали методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 8000. Образцы были запечатаны в корундовые кюветы. Нагрев осуществляли в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 К/мин. Температуру плавления  $T_{пл}$  и энтальпию плавления  $\Delta H_m$  определяли по положению и по площади теплового эффекта соответственно. Степень кристалличности рассчитывали путем деления энтальпии плавления образцов на энтальпию плавления полностью кристаллического СВМПЭ (299 Дж/г) [12]. Поскольку образцы содержат частицы полимера и карбида бора, необходимо было учесть количество модифицирующих частиц карбида бора. Для этого степень кристалличности композитов СВМПЭ/В<sub>4</sub>С определяли по формуле, согласно [13],  $\chi_{dsc} = [\Delta H_c / \Delta H_m^0 (1 - x)] \times 100\%$ , где  $\chi_{dsc}$  – степень кристалличности (%),  $\Delta H_c$  получают, измеряя площадь под пиком плавления,  $\Delta H_m^0$  – энтальпия плавления полностью кристаллического СВМПЭ,  $x$  – массовая доля частиц.

Оценку другого параметра надмолекулярной структуры полимеров – параметра внутрицепной кооперативности плавления  $\nu$  (физический смысл которого заключается в том, что он определяет минимальную последовательность из  $\nu$  повторяющихся звеньев в цепи, переходящих как целое из кристаллита в свернутое состояние гауссова полимерного клубка в расплаве [14]) проводили по формуле:  $\nu = 2R(T_{max})^2 / \Delta T \Delta H_m^0$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $\Delta H_m^0$  – молярная энтальпия плавления полностью кристаллического СВМПЭ. Безразмерный параметр  $\nu$  выражается числом СН<sub>2</sub>-групп в транс-области полимерной цепи, одновременно участвующих в

акте плавления. Умножая число  $\nu$  на длину  $h$  единичной связи С–С, получаем новый параметр  $L = \nu h$  (здесь  $h = 0.124 \text{ нм}$ ), который можно сравнить с параметрами надмолекулярной структуры, включая размеры ламеллярных образований. Толщина ламеллярных кристаллов, как известно, составляет  $\sim 20 \text{ нм}$  [15].

**Рентгеновская дифракция.** Дифрактограммы исследуемых образцов получали с использованием порошкового дифрактометра PANalytical Empyrean, оснащенного детектором PIXcel 3D (в геометрии Брэгга–Брентано,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение и Ni-фильтр). Для идентификации фаз использовали программное обеспечение HighScore (PANalytical) и базы данных ICDD PDF2.

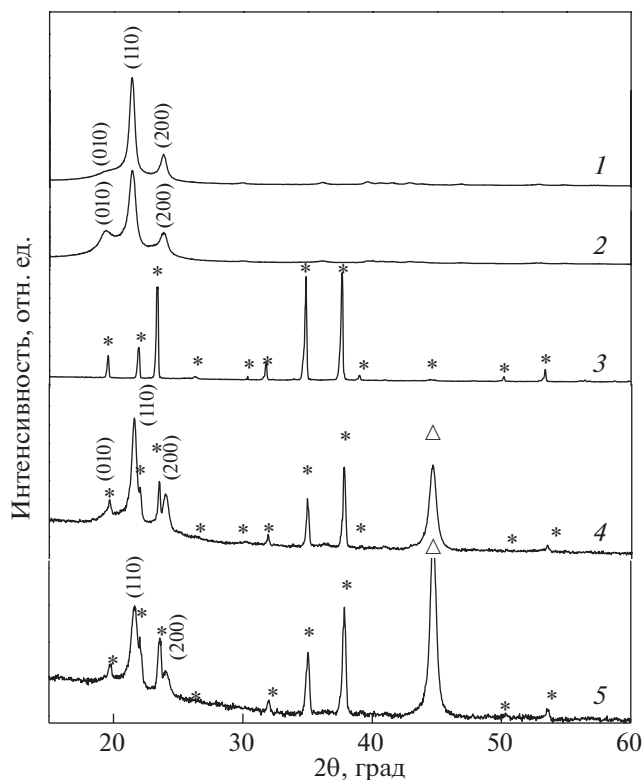
**Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).** Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии порошки образцов насыпали на углеродную клейкую ленту. Для того, чтобы избежать зарядки и повреждения образца электронным лучом и увеличить разрешение, проводили напыление частиц Au ( $\sim 200 \text{ нм}$ ) как в случае порошка, так и в случае спрессованных пластинок. Изображения регистрировали с помощью микроскопа Quanta 3D FEG в режиме вторичных электронов.

**ИК-Фурье спектроскопия (FTIR).** Анализ образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Nicolet iS10 FTIR (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Анализ спектров выполняли с использованием средней функции аподизации Нортон–Бира и метода Мерца для фазовой коррекции. Степень кристалличности  $X_{ir}$  в СВМПЭ определяли по соотношению оптических плотностей полос поглощения кристаллической и аморфной фаз (730 и 720  $\text{см}^{-1}$  соответственно [16])  $X_{ir} = D_k / D_a$ , где  $D_k$  и  $D_a$  – оптические плотности полос поглощения кристаллической и аморфной фаз соответственно.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограмма исходного порошка СВМПЭ, представленная на рис. 1 (I), указывает на полукристаллическую структуру полимера.

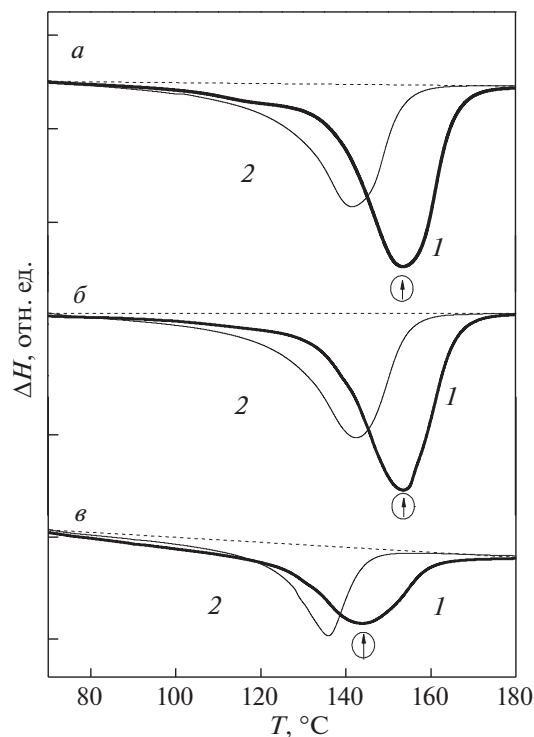
Наиболее заметны несколько максимумов, соответствующих орторомбической структуре (Oh): пик при  $2\theta \sim 21.5^\circ$  соответствует плоскости (110) и межплоскостному расстоянию  $d = 4.13 \text{ \AA}$ , а пик при  $23.9^\circ$  соответствует плоскости (200) и межплоскостному расстоянию  $d = 3.72 \text{ \AA}$  на широком гало аморфной фазы. Малоинтенсивный пик (010) моноклинной модификации (М) при  $d \sim 4.55 \text{ \AA}$  или  $2\theta \sim 19.5^\circ$  также присутствует. Аморфная фаза в СВМПЭ представляет собой совокупность запутанных неупорядоченных цепей.



**Рис. 1.** Результаты рентгенофазового анализа образцов: 1 – исходный порошок СВМПЭ; 2 – СВМПЭ, механоактивированный в течение 2 мин (2' МА); 3 – исходный порошок В<sub>4</sub>С; 4 – 2' МА 50СВМПЭ/50В<sub>4</sub>С; 5 – после электронного облучения 2' МА 50СВМПЭ/50В<sub>4</sub>С (\* – В<sub>4</sub>С, Δ – (α-Fe(C))).

В кристаллической области цепи полностью организованы в орторомбическую решетку. Орторомбическая решетка в СВМПЭ наиболее распространена, все параметры ячейки имеют разную величину, все углы, образованные смежными гранями, составляют 90° [5]. Небольшое количество моноклинной фазы может присутствовать как метастабильное состояние, формирующееся в результате деформации орторомбических ячеек [17]. Известно, что она иногда присутствует в незначительной степени (5–10%) даже в коммерческих образцах СВМПЭ [17]. Температуры, превышающие 60–70°C, приводят к возврату к орторомбической структуре [5].

Промышленный порошок карбида бора В<sub>4</sub>С, использованный в работе, (рис. 1 (2)), помимо основной фазы гексагональной структуры с параметрами  $a = 5.600 \text{ \AA}$  и  $c = 12.086 \text{ \AA}$  содержал примеси (9–15%) карбида бора с другой стехиометрией, подобной карбиду бора с переменным составом В<sub>10.5</sub>С–В<sub>4.0</sub>С. Сравнение дифрактограмм исходного и облученного образцов (рис. 1, кривые 3 и 5) не выявило заметных различий в фазовом составе. Основные фазы материала – карбид бора и фаза α-Fe(C), сформировавшаяся в результате



**Рис. 2.** Кривые ДСК первого (1) и второго (2) нагрева для образцов: исходного СВМПЭ (а), 2' МА СВМПЭ (б); 2' МА 50СВМПЭ/50В<sub>4</sub>С (в).

намола железа со стенок барабанов и поверхности шаров из-за очень высокой твердости В<sub>4</sub>С, присутствующего в составе активируемой композитной смеси.

Кривые ДСК первого и второго нагрева для исходного и механически активированного в течение 2 мин порошка СВМПЭ, так же, как и механически активированного композита СВМПЭ/В<sub>4</sub>С, показаны на рис. 2. Кривые демонстрируют характерный эндотермический эффект плавления СВМПЭ. Это позволило определить основные параметры плавления: начальную температуру плавления  $T_{\text{нач}}$  и температуру на максимуме  $T_{\text{max}}$ , а также энтальпию плавления  $\Delta H_{\text{м}}$ .

Из экспериментальных кривых видно, что механическая активация не изменяет максимальную температуру плавления  $T_{\text{max}} \sim 153^\circ\text{C}$  вследствие очень высокой устойчивости структуры полимера к интенсивной деформации и истиранию. Тем не менее, определенное количество молекулярных структур с измененным расположением и размерами приводит к появлению длинного “хвоста” при более низких температурах. Начальная температура плавления композита ( $T_{\text{нач}}$ ) на 7 К ниже, чем для чистого СВМПЭ.

Кривые ДСК нагрева композитных образцов, облученных различной дозой, показаны на рис. 3. Площадь под пиком плавления кривых ДСК уве-

личивается при охлаждении из-за более высокого содержания кристаллов СВМПЭ.

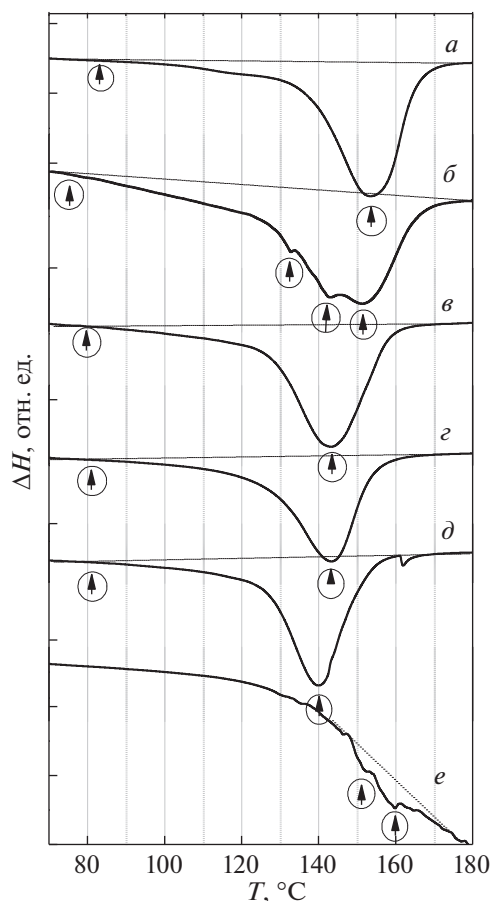
В табл. 1 приведены данные обработки ДСК-измерений. Энтальпию плавления  $\Delta H_c$  (или площадь под пиком плавления) для различных доз облучения, использовали для определения степени кристалличности композитов СВМПЭ/ $V_4C$ .

Помимо изменения площади, наблюдаются еще два отличия в ДСК-кривых. СВМПЭ в предварительно механоактивированном композите до облучения состоял из нескольких надмолекулярных структур с незначительно отличающейся температурой плавления, которые сформировались в ходе механической активации СВМПЭ с  $V_4C$ . Несколько стадий плавления, наблюдаемых на кривых ДСК, свидетельствующих о наличии нескольких различных порядков кристаллитов, коррелируют с данными рентгенографии, по которым определены устойчивые и метастабильные кристаллические полимерные фазы и аморфная фаза.

Охлаждение образца с одинаковой скоростью приводило к слиянию максимумов в один в результате трансформации метастабильной фазы и возвращения в равновесное состояние.

Из анализа рис. 3 также видно, что температура плавления полимера повышается с увеличением дозы облучения, следовательно, твердый полимер после облучения содержит более упорядоченные кристаллиты.

После электронного облучения на кривой ДСК остается только один широкий пик с максимумом около  $142^\circ\text{C}$  (рис. 3 *в, г, д*), что указывает на радиационно-стимулированное изменение надмолекулярной структуры необлученного механически синтезированного полимера. Кривая ДСК для образца после максимальной дозы облучения имеет совершенно другой профиль (рис. 3, *е*). Появление нескольких максимумов в этом случае, по-видимому, указывает на деградацию структуры полимера и сшивание. Как видно из



**Рис. 3.** Кривые ДСК нагрева для чистого СВМПЭ (*a*); композита СВМПЭ/ $V_4C$ , механоактивированного в течение 2 мин (*б*); композита СВМПЭ/ $V_4C$  после электронного облучения в течение 5 (*в*), 15 (*г*), 30 (*д*) и 90 с (*е*).

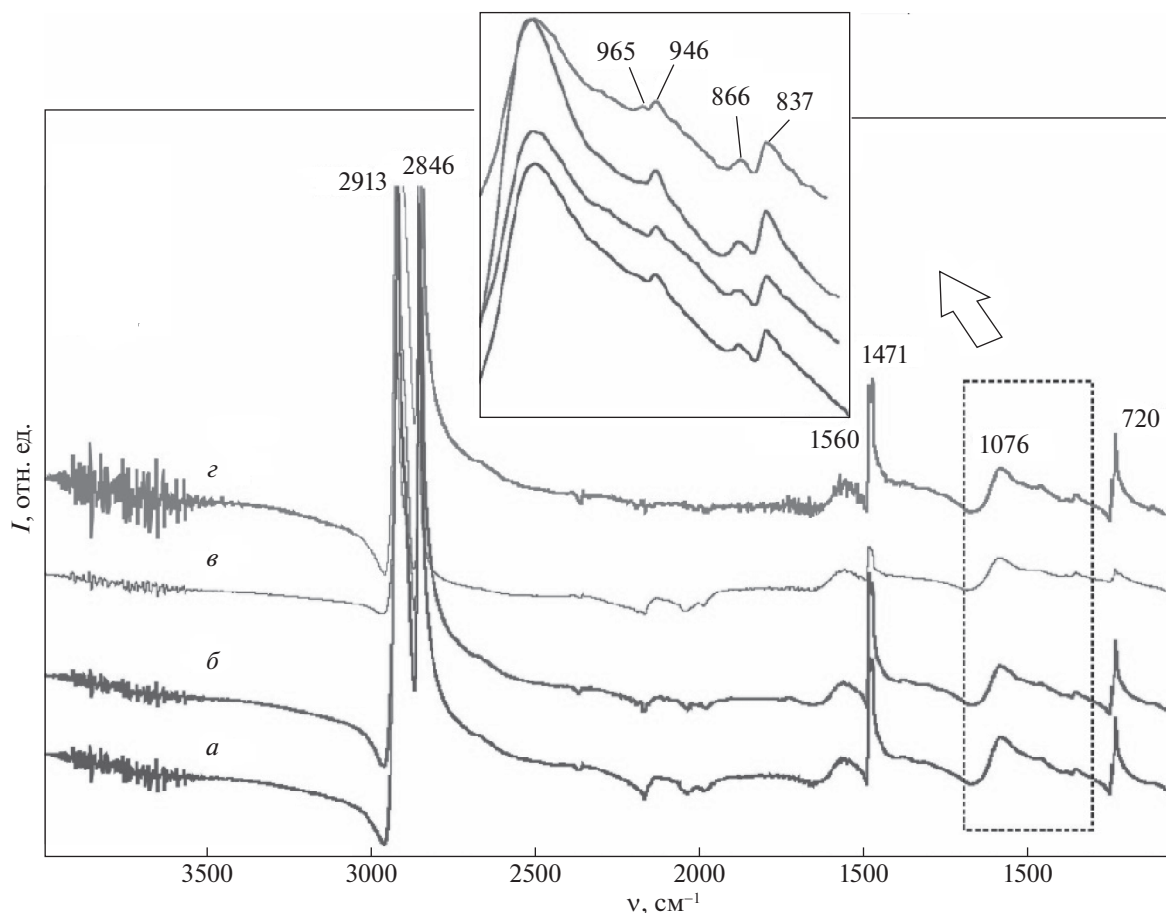
результатов расчета (табл. 1), величина кристалличности полимера увеличивается.

Чрезвычайно информативный метод выявления эффектов деструкции полимеров, образования радикалов и окисления – ИК-спектроско-

**Таблица 1.** Данные анализа результатов ДСК образцов

Образец	$\tau$ , с	$D \times 10^{-14}$ , $\text{см}^{-2}$	$T_{\text{нач}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta T$ , $^\circ\text{C}$	$\nu$	$L$ , нм	$\chi_{\text{dsc}}$ , %	$\chi_{\text{ir}}$ , %
50/50	0	0	109	143	169	60	180	22	73	78
	5	0.44	126	142	163	37	300	37	76	80
	30	2.66	128	140	163	35	310	38	75	79
30/70	0	0	109	143	169	60	200	24	72	63
	15	1.33	126	142	163	37	310	38	85	64
	90	7.97	130	156	170	40	340	42	90	67

Обозначения:  $\tau$  – время облучения,  $D$  – доза,  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{max}}$  и  $T_{\text{кон}}$  – температуры начала, максимума и конца процесса плавления,  $\nu$  – параметр внутрицепной кооперативности плавления,  $L$  – размеры кристаллитов,  $\chi_{\text{dsc}}$  – кристалличность по ДСК,  $\chi_{\text{ir}}$  – кристалличность по ИК-спектроскопии.



**Рис. 4.** ИК-спектры композитов: МА 30СВМПЭ/70В<sub>4</sub>С в исходном состоянии (а); после облучения электронами с энергией 2 МэВ в течение 15 с (б) и 90 с (в); МА 50СВМПЭ/50В<sub>4</sub>С после облучения электронами в течение 30 с (г).

пия. Особенности ИК-спектров отражают влияние облучения на структурное состояние. Спектроскопия FTIR оценивает наличие и количество двойных связей и продуктов окисления в полимере. В ИК-спектре исходного СВМПЭ (рис. 4) проявляются характеристические колебания его молекул в аморфно-кристаллическом состоянии: полосы поглощения (2913 и 2846  $\text{см}^{-1}$ ), ответственные за симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н, полосы 1472 и 1463  $\text{см}^{-1}$ , ответственные за деформационные колебания С–Н, и полосы, соответствующие маятниковым колебаниям  $\text{СН}_2$ -групп (730 и 720  $\text{см}^{-1}$ ) *транс*-сегментов только в кристаллической фазе. Сложная полоса при 720  $\text{см}^{-1}$  соответствует маятниковым колебаниям  $\text{СН}_2$ -групп в аморфно-кристаллических областях.

В зависимости от структуры СВМПЭ в диапазоне 1450–1475  $\text{см}^{-1}$  полосы поглощения метиленовых групп соответствующих кристаллических, промежуточных и аморфных частей полиэтилена можно соотнести следующим образом: 1473 и 1462  $\text{см}^{-1}$  –  $\delta$ -колебания *транс*-метиленовых

групп с двумя различными типами симметрии в кристаллической области; 1471, 1468.5 и 1464  $\text{см}^{-1}$  – полосы смешанных  $\delta$ -колебаний *гош*- и *транс*-метиленовых групп в промежуточной области; частота 1466  $\text{см}^{-1}$  отнесена к полосе  $\delta$ -колебаний *гош*-метиленовых групп, а 1456  $\text{см}^{-1}$  – к асимметричным деформационным колебаниям метильных групп в аморфной области [18].

Воздействие ионизирующего излучения на сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) должно приводить к образованию как радикалов, так и стабильных продуктов [19]. Имеет место разрыв молекулярных цепей. Расщепление связи С–Н должно приводить к образованию виниленовых двойных связей, *транс*-виниленовых двойных связей, Н-радикалов и вторичных алкильных макрорадикалов как в кристаллической, так и в аморфной фазе полимера. Образование *транс*-виниленовой двойной связи может быть количественно определено с помощью инфракрасной спектроскопии путем мониторинга полосы поглощения при 965  $\text{см}^{-1}$ .

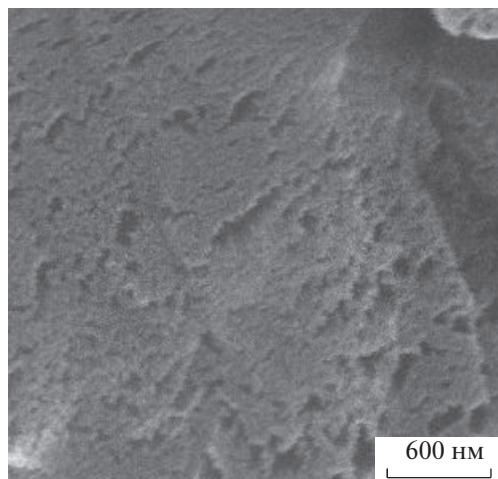


Рис. 5. СЭМ-изображение образца МА 30СВМПЭ/70В<sub>4</sub>С после максимальной дозы электронного облучения.

Типичные полосы поглощения карбида бора В<sub>4</sub>С лежат в области 1600–700 см<sup>-1</sup> [20]. Так, основные частоты колебаний В<sub>4</sub>С: 1560 см<sup>-1</sup> ( $\nu_a$  С–В–С), 1430 и 1058–1076 см<sup>-1</sup> ( $\nu_a$  С–В<sub>3</sub>), 946 см<sup>-1</sup> ( $\nu_s$  С–В<sub>3</sub>), 866, 837 и 695 см<sup>-1</sup> ( $\nu_1$  В<sub>12</sub>). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи С–В. Смещение полос в низкочастотную область обусловлено уменьшением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы, обогащенной бором, В<sub>6,5</sub>С. Полоса ~1560 см<sup>-1</sup> связана с асимметричными валентными колебаниями  $\nu_a$  С–В–С в структуре соединения В<sub>4,3</sub>С, а появление полосы ~1450 см<sup>-1</sup> происходит в более богатых бором композициях В<sub>6,5</sub>С по мере возникновения новых мод при растяжении и изгибе связей, содержащих атом углерода в центральном положении в В–С–В или С–С–С [8].

На рис. 4 приведены спектры поглощения облученных композитов 50СВМПЭ/50В<sub>4</sub>С и 30СВМПЭ/70В<sub>4</sub>С. С увеличением длительности облучения образцов в диапазоне 3500–3800 см<sup>-1</sup> появляются полосы поглощения, которые отвечают за колебания гидроксильных ОН-групп, что может свидетельствовать об увеличении адсорбционной емкости композитов. Как видно, существенных изменений в структуре полимера, карбида бора и СВМПЭ-композита при времени облучения до 90 с не происходит. При более высоких временах (дозах) облучения полоса поглощения 965 см<sup>-1</sup> четко присутствует, указывая на наличие *транс*-виниленовых двойных связей.

Расчет степени кристалличности  $X_{ir}$  СВМПЭ по результатам анализа ИК-спектров (табл. 1) позволяет сделать вывод, что степень кристалличности несколько меньше в композите с более

высоким содержанием В<sub>4</sub>С. Увеличение дозы облучения также способствует увеличению степени кристалличности СВМПЭ, что, по-видимому, вызвано процессами сшивания.

На СЭМ-изображении образца (рис. 5) видно, что после максимальной дозы облучения структура образца повреждается вследствие эффектов сшивания и деструкции. Изображение демонстрирует различающуюся морфологию с растянутыми молекулами и поровыми трещинами в разных локальных областях образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние дозы электронного облучения (2 МэВ) на структуру механически синтезированного композиционного материала СВМПЭ/В<sub>4</sub>С. Экспериментальные данные, полученные методами рентгеновской дифракции, СЭМ, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-Фурье-спектроскопии, свидетельствуют об относительно высокой радиационной стойкости материала в условиях электронного облучения на воздухе дозой до  $\sim 8 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. С увеличением дозы облучения проявляются признаки трансформации структуры СВМПЭ в сшитую трехмерную сетку с увеличением степени кристалличности полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-53-00029 (эксперименты по облучению образцов композитов), калориметрические исследования поведения полимерной части композита выполнены в рамках гранта РФФИ № 19-52-44003 и Программы развития инструментальной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. New York: Elsevier Academic Press, 2004. P. 379.
2. Nambiar S., Yeow J.T.W. // Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 11. P. 5717. <https://doi.org/10.1021/am300783d>
3. Geetha S., Satheesh K.K.K., Rao C.R. et al. // J. Appl. Polymer Science. 2009. V. 112. № 4. P. 2073. doi.org/<https://doi.org/10.1002/app.29812>
4. Fray M.El., Piatek-Hnat M., Przybytniak G. et al. // Polymer. 2010. V. 51. № 5. P. 1133. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.028>
5. Peacock A.J. Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000. P. 534.
6. Gabriel M.C., Mendes L.B., Carvalho B. de M. et al. // Materials Science Forum. 2010. V. 660–661. P. 325.

7. Андреевский Р.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 549.  
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH00428>
8. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 11. P. 3605.
9. Механокомпозиты – прекурсоры для материалов с новыми свойствами / Отв. ред. О.И. Ломовский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
10. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2006. P. 176.
11. Mehezel J.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. P. 688.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984. 484 с.
13. Batista N.L., Olivier P., Bernhart G. et al. // Materials Research. 2016. V. 19. № 1. P. 195.  
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0453>
14. Flory P.J. // J. Polym. Sci. Part B. 1969. V. 49. № 151. P. 105.
15. Berstein V.A., Savitskii A.V., Egorov V.M. et al. // Polym. Bull. B. 1984. V. 12. № 2. P. 165.
16. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами: пер. с англ. / Пер. А.М. Вассермана, А.Л. Коварского / Под ред. А.Л. Бучаченко. М.: Химия, 1980. 304 с.
17. Hendra P.J., Taylor M.A., Willis H.A. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1501.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90083-7)
18. Баронин Г.С., Столин А.М., Пугачев Д.В. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2009. Т. 19. № 2. С. 146.
19. Kornacka E.M. Application of Ionizing Radiation in Materials Processing. / Ed. By Y. Sun and A.G. Chmielewski. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology. 2017. V. 1. Ch. 8. P. 183–192.
20. Лифшиц Е.В., Шевякова Е.П., Остапенко И.Т. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. Т. 85. № 3. С. 19.