

НАНОПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Едаменко О. Д., Ястребинский Р. Н., Соколенко И. В., Ястребинская А. В.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: kafnx@intbel.ru

В работе рассмотрена возможность создания нанонаполненных полимерных композитов на основе полистирольной матрицы и реакционно-способного гидрофобного металлоолигомера в виде нанодисперсных порошков в качестве наполнителя. Рассмотрены особенности методики синтеза наполнителя, позволяющие получать наноразмерный гидрофобный металлоолигомер полиэтилсиликонат свинца. В работе представлены данные по ИК-спектрам, спектрам рентгеноструктурного анализа, фракционному анализу разработанного наполнителя, установлен фракционный состав и размеры частиц. Разработаны высококонструкционные диэлектрические радиационно-защитные полимерные композиты с высокими удельным сопротивлением и механической прочностью на сжатие (выше 120 МПа). Материал термостабилен до 300 °С, выдерживает термоциклирование от -196 °С до +25 °С, способен эффективно удерживать внедренный радиационный заряд, устойчив к вакуумному ультрафиолету с длиной волны 5–200 нм и воздействию солнечного электромагнитного излучения в области длин волн 200–2500 нм и интенсивностью излучения до 10⁸ Вт/м². Разработанные материалы могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при проектировании на их основе защитных оболочек приборов авиационно-космического назначения.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, наполнитель, полимерный композит, металлоолигомер, радиационно-защитные свойства.

NANO-FILLED POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR RADIATION PROTECTION IN THE AEROSPACE PURPOSE

Edamenko O. D., Yastrebinsky R. N., Sokolenko I. V., Yastrebinskaya A. V.

Belgorod Shukhov State Technology University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostukova, 46), e-mail: natalipv13@mail.ru

The paper considers the possibility of nanonaplnennyh polymer composites based on polystyrene matrix and reactive hydrophobic metallooligomera as nanopowders as filler. The features of synthesis technique filler, allowing to obtain nanoscale hydrophobic metallooligomer polietilsilikonat lead. The paper presents data on the IR spectra, X-ray diffraction spectra, fractional analysis, a filler, set size distribution and particle size. Vysokokonstruktsionnye developed radiation-protective dielectric polymer composites with high resistivity and mechanical compressive strength (above 120 MPa). Material heat stable up to 300 °C, withstands thermal cycling from -196 °C to +25 °C, can effectively keep the embedded charge radiation, resistant to the vacuum ultraviolet wavelength from 5-200 nm and the impact of solar electromagnetic radiation in the wavelength range of 200-2500 nm and the emission intensity up to 10⁸ W/m². The materials developed can be used as structural materials in the design on the basis of their protective shells devices aerospace applications.

Keywords: high impact polystyrene, a filler, a polymer composite, metal-oligomer, radiation-protective properties.

Введение

Одним из важнейших факторов, воздействующих на космические аппараты, являются заряженные частицы средних и высоких энергий (0,1–10⁵ МэВ), входящие в состав радиационных поясов Земли, солнечных и галактических лучей. В условиях космического полета инициированные электроразрядные явления под воздействием высокоэнергетических ионизирующих излучений, солнечных вспышек и радиационных поясов Земли, в конечном итоге, приводят к разрушению диэлектрических материалов, особенно полимерных материалов и композитов. В результате современные космические корабли имеют срок

службы ~ 7–10 лет. В этой связи повышению радиационной стойкости материалов и аппаратуры космических летательных аппаратов уделяется значительное внимание.

В отечественной и мировой практике при создании радиационно-защитных полимерных композитов основное внимание было направлено на исследование гетерогенных систем, получаемых путем механического смешения в расплаве термопластов, главным образом полиэтилена с металлическим свинцом. В результате подобные системы при комплексе положительных свойств имели и ряд технических недостатков. Данные материалы в виду своей неоднородности имеют относительно не высокие механические характеристики, а в реальных условиях эксплуатации изоляция сверхпроводящей системы находится в радиационно-заряженном состоянии при сильных механических нагрузках, которые могут выполнять роль синергического фактора, снижающего электрическую прочность диэлектриков. Кроме того, известные материалы заметно снижают свои механические характеристики в условиях криогенных температур (ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), что не допускает их использование для космических аппаратов, а при последующем отогревании радиационно-заряженных диэлектриков наблюдаются многочисленные электрические пробои как на поверхности, так и в объеме диэлектрика.

Нами разработаны высококонструкционные диэлектрические радиационно-защитные полимерные композиты с высокими удельным сопротивлением и механической прочностью на сжатие (выше 120 МПа). Материал термостабилен до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдерживает термоциклирование от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$, способен эффективно удерживать внедренный радиационный заряд, устойчив к вакуумному ультрафиолету с длиной волны 5–200 нм и воздействию солнечного электромагнитного излучения в области длин волн 200–2500 нм и интенсивностью излучения до 10^8 Вт/м^2 .

Цель исследования

Создание нанодисперсных гидрофобных металлонаполнителей, совместимых с полимерами с целью создания высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композитов с заданными свойствами. Для решения поставленной задачи наиболее перспективным является использование химически активных органосилоксанов и на их основе получение металлоолигомеров. Необходим и новый технологический подход к решению поставленной комплексной задачи.

Методика эксперимента

При создании термопластичных конструкционных композиционных материалов для радиационной защиты авторами использован вариант изготовления материала в два этапа: совместное диспергирование полимерной матрицы и реакционно-способного гидрофобного металлоолигомера в виде высокодисперсных порошков или в расплаве (растворе) полимера с

последующим твердофазным компактированием [5]. В качестве высокодисперсных олигомерных наполнителей использованы гидрофобные полиэтилсиликонаты свинца, а в качестве полимеров – термопластичная (полистирольная) матрица.

Для синтеза металлоолигомера выбран водорастворимый этилсиликанат натрия ($\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) и водный раствор, содержащий ионы Pb^{2+} . В качестве матрицы использован жесткий аморфный ударопрочный полистирол с молекулярной массой равной 300000 г/моль.

Композиционные материалы получали смешением порошкообразного полистирола и наполнителя в смесителе, их механоактивацией в струйной мельнице, последующим смешением композиции с пластифицирующей добавкой (синтетической жирной кислотой) в количестве 0,5 % мас. при температуре 468–473 К, гранулированием на двухшнековом экструдере и дальнейшей переработкой методом горячего прессования.

Анализ радиационно-защитных свойств полимерных композитов проводили в геометрии узкого пучка с использованием источников гамма-излучения с энергией $E=60\text{--}661$ кэВ комплекта ОСГИ: ^{241}Am (60 кэВ), ^{57}Co (122 кэВ), ^{139}Ce (166 кэВ), ^{113}Sn (392 кэВ), ^{22}Na (511 кэВ), ^{137}Cs (661 кэВ). Эксперимент заключался в определении основных факторов, характеризующих качество защитного экрана: кратности ослабления излучения защитным слоем (K) и линейного коэффициента ослабления энергии, учитывающего толщину защиты (μ).

Методически измерения проводились в следующей последовательности:

1. В отсутствие защитного материала зарегистрирован γ -спектр источника при отсутствии защитного экрана и определена площадь γ -линии (S_γ^0);
2. При наличии защитного материала зарегистрирован тот же спектр и определена площадь γ -линии S_γ .
3. Параметр K установлен из соотношения:

$$K = S_\gamma^0 / S_\gamma \quad (1)$$

4. Линейный коэффициент ослабления рассчитан по уравнению:

$$\mu = \frac{1}{l} \ln K \quad (2)$$

где μ - функция только энергии γ -квантов.

Результаты и их обсуждение

Этилсиликанат натрия в воде состоит из мономерных и димерных молекул [7]. Реакция взаимодействия этилсиликоната натрия с ионами свинца в водном растворе

протекает по механизму замещения ионов натрия в силонолятной группе (Si-ONa) алкилсиликоната натрия на ион свинца. На это указывает отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения (γ Si-ONa) в синтезированном полиалкилсиликонате свинца при 965 см^{-1} [8], характерной для полиалкилсиликоната натрия (рис. 1).

В ИК-спектрах наблюдается расщепление полос поглощения связей (γ Si-O-Si), характерное для разветвленных циклосилоксанов (полоса поглощения при 1040 см^{-1} [1]). В то же время отсутствие полос поглощения $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ указывает на не характерность линейного строения металлоолигомерных молекул [4].

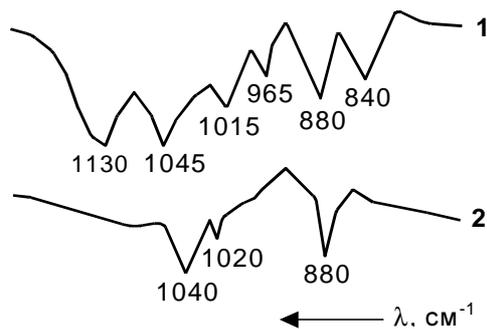
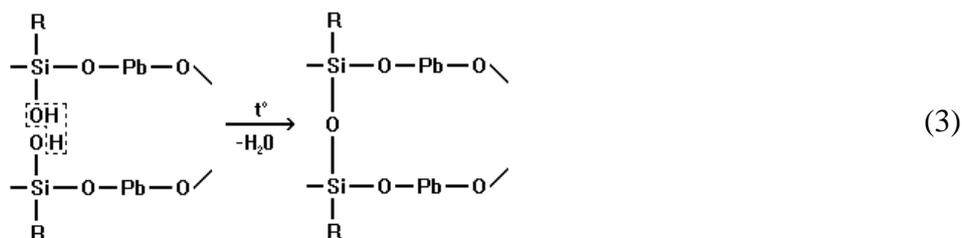


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров:

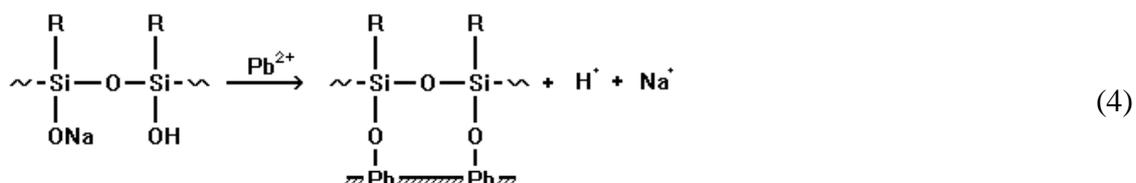
1 – полиалкилсиликонат натрия; 2 – полиалкилсиликонат свинца

Вместе с тем исчезновение полосы поглощения (γ Si-OH) при 840 см^{-1} для полиалкилсиликоната свинца показывает, что в условиях получения металлоолигомера может иметь место также поликонденсация молекул олигомера по схеме:



В конечном итоге происходит образование циклических структур и сшивка олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям группы (γ Si-O-Pb) в ИК-спектрах, отчетливо не проявляются. Возможно, это связано с тем, что полоса поглощения связи (γ Si-O) в (Si-O-Pb) лежит в области 950 см^{-1} [8], а связи (-O-Pb-) в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ [4,8], где в спектрах исходных кремнийорганических олигомеров располагаются интенсивные полосы поглощения.

Активные частицы свинца могут взаимодействовать с протонизированными атомами водорода в концевых силанольных группах алкилсиликоната натрия с образованием химических связей (Si-O-Pb):



В то же время кислород силоксановых связей вследствие дп-Рп – сопряжения [6] не является донором электронов и образование связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ маловероятно.

Согласно данным [2], в аморфных линейных полимерах и олигомерах молекулярные цепочки располагаются приблизительно параллельно друг другу и величина межплоскостного расстояния d , соответствующая положению аморфного гало на рентгеновских дифрактограммах РФА, характеризует среднее расстояние между соседними полимерными цепями. Для полиалкилсиликонатов натрия максимум аморфного гало зафиксирован при $d=4.1-5.2 \text{ \AA}$.

Рентгеноструктурный анализ полиэтилсиликоната свинца (ПЭСС) указывает на аморфно-кристаллический характер металлополимера со средней величиной аморфного гало, равного около 3 \AA , что свидетельствует об уплотнении структуры полимерных металлоолигомерных молекулярных цепочек (рис. 2).

На дифрактограммах РФА ПЭСС зафиксированы рефлексы при $6.326; 6.607; 3.290; 3.164; 2.998; 2.903; 2.752 \text{ \AA}$, которые близки к (Si-O-Pb) группировкам слоистого типа металлосилоксанов. Однако определение состава минеральных фаз ПЭСС методом РФА затруднено.

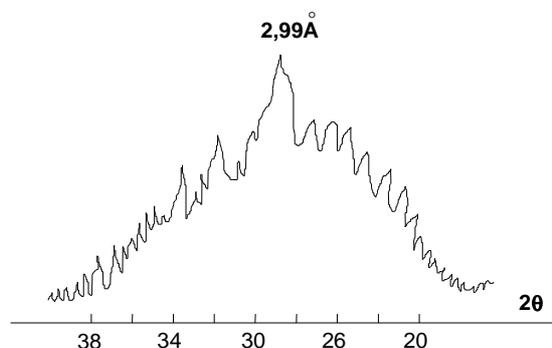


Рис. 2. Фрагмент спектра рентгеноструктурного анализа ПЭСС

Указанные рефлексы нельзя отнести ни к полимерной фазе, ни к кристаллической решетке оксидов и гидроксида свинца, ни к известным соединениям силикатов свинца и натрия. Возникновение этих отражений можно интерпретировать как образование новой фазы – органосиликоната свинца. В пользу этого суждения указывает факт усиления интенсивности этих рефлексов при увеличении концентрации свинца в ПЭСС.

Фракционный состав свежеприготовленной суспензии ЭСС исследован методом лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе. На рис. 3 представлены интегральная и дифференциальная кривые распределения по размерам частиц суспензии

ЭСС, из которых видно, что основная фракция частиц ЭСС, полученных по модифицированному способу, находится в интервале от 5 до 30 нм. Средний размер частиц составляет 20 нм.

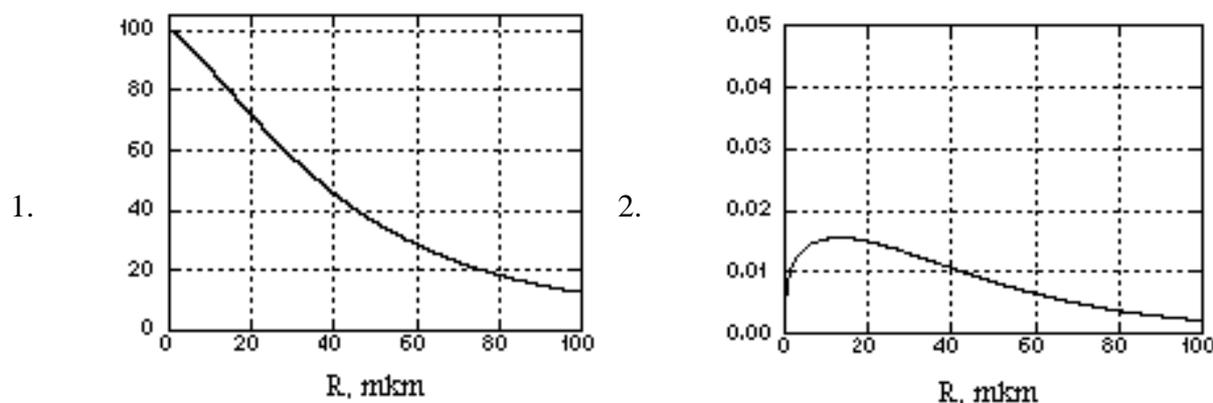


Рис. 3. Кривые распределения частиц суспензии ЭСС по размерам: 1 – интегральная; 2 - дифференциальная

Переход от коротких молекул ЭСС к олигомерным (ПЭСС), как было отмечено выше, сопровождается конгломерацией частиц в агрегаты. Особенно интенсивно образование агрегатов происходит при сушке суспензии ЭСС. Каждый агрегат ПЭСС состоит из более мелких частиц, способных перемещаться друг относительно друга, изменяя при этом форму агрегата. При прессовании таких частиц происходит деформация конгломератов и уплотнение образца.

Атомный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в таблице 1. Насыпная плотность полиэтилсиликаната свинца составляет 2100–2250 кг/м³, а максимальная плотность при уплотнении достигает 5950 кг/м³.

Таблица 1. Атомный состав и молекулярная масса олигомерного порошка полиэтилсиликаната свинца

| Атомный состав, % мас. | | | | | | Молекулярная масса, г/моль |
|------------------------|------|-------|------|------|------|----------------------------|
| Si | Na | Pb | O | H | C | |
| 12,10 | 0,10 | 78,83 | 4,41 | 0,32 | 4,24 | 7200 |

Наполнение термопласта полиэтилсиликанатом свинца вызывает резкое снижение его деформируемости, особенно при небольших массовых долях наполнителя [3]. Так, при 10 %-ом наполнении полиэтилсиликанатом свинца относительное удлинение при разрыве уменьшается в 2,7 раз, а при дальнейшем увеличении степени наполнения снижение относительного удлинения при разрыве замедляется. Данный факт вызван повышением жесткости полимера.

Проведены экспериментальные исследования радиационно-защитных свойств разработанного полимерного композита. Сравнительная характеристика линейного

коэффициента ослабления γ -излучения для разработанных и известных защитных полимерных композитов представлена в таблице 2. Для сравнения использованы полимерные композиционные материалы «Нейтронстоп СО-Pb» («Kovo», Чехия) – смесь полиэтилена с порошковым свинцом; «Light-Lead» (США) – смесь свинца в инертном полимере; «Lead Blanket» (США) – γ -защитный эластомер с высоким содержанием свинца.

Таблица 2. Линейный коэффициент ослабления γ -излучения полимерных композитов

| Тип полимерного композита | Плотность, кг/м ³ | Энергия γ -излучения, кэВ | | | | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 60 | 122 | 166 | 392 | 511 | 661 |
| Разработанный материал | 4500 | 15,6 | 4,51 | 3,8 | 0,82 | 0,50 | 0,25 |
| «Нейтронстоп СО-Pb» («Kovo», Чехия) | 3500 | 12,7 | 4,04 | 3,03 | 0,60 | 0,40 | 0,22 |
| «Light-Lead» (США) | 3030 | 12,1 | 3,40 | 2,70 | 0,52 | 0,39 | 0,19 |
| «Lead Blanket» (США) | 3450 | 12,5 | 3,95 | 3,00 | 0,60 | 0,40 | 0,20 |

Заключение

Достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный свинец с высокой концентрацией атомов свинца в олигомерном объеме полистирольной матрицы.

Рентгеноструктурный анализ синтезированного полиэтилсиликоната свинца (ПЭСС) указывает на аморфно-кристаллический характер металлополимера со средней величиной аморфного гало, равного около 3 Å, что свидетельствует об уплотнении структуры полимерных металлоолигомерных молекулярных цепочек.

Данные анализа фракционного состава синтезированного ПЭСС свидетельствуют, что основная фракция частиц ЭСС, полученных по модифицированному способу, находится в интервале от 5 до 30 нм. Средний размер частиц составляет 20 нм, что позволяет отнести полученный наполнитель к наноразмерным объектам.

Полученные результаты исследования радиационно-защитных свойств ПК свидетельствуют о достаточно высоких физико-механических и радиационно-защитных показателях нанонаполненного полимерного композита на основе ударопрочного полистирола. Таким образом, разработанные радиационно-защитные полимерные композиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при проектировании на их основе защитных оболочек приборов авиационно-космического назначения.

Список литературы

1. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. – М.: Химия, 1975. – 328 с.
2. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров.– М.: Химия, 1977. – С. 303.
3. Павленко В. И., Едаменко О. Д., Ястребинский Р. Н. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
4. Павленко В. И., Ястребинская А. В., Павленко З. В., Ястребинский Р. Н. Высокодисперсные органосвинцецилоксановые наполнители полимерных матриц // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 1. – С. 38–41.
5. Павленко В. И., Ястребинский Р. Н., Матюхин П. В., Едаменко О. Д. Полимерные диэлектрические композиты авиационно-космического назначения //Материалы XXVII Российской школы, посвященной 150-летию К.Э. Циолковского, 100-летию С. П. Королева и 60-летию Государственного ракетного центра «КБ им. академика В. П. Макеева». Миасс. – 2007. – С. 24–25.
6. Пащенко А. А., Воронков М. Г. Гидрофобизация. – Киев: Наукова думка, 1973. – 237 с.
7. Соболевский М. В., Музовская О. А. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 295 с.
8. Чумаевский И. А. Колебательные спектры элементоорганических соединений IV и V групп. – М.: Наука, 1971. – С. 60–72.

Рецензенты:

Красильников Владимир Владимирович, д.ф-м.н., профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий НИУ «Белгородского государственного университета», г. Белгород.

Савотченко Сергей Евгеньевич, д.ф-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационных технологий «Белгородского института повышения квалификации и профессиональной переподготовки специалистов», г. Белгород.