

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЁННЫХ К УСЛОВИЯМ ОКОЛОЗЕМНОГО КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

Черкашина Н.И., Павленко В.И., Едаменко А.С., Матюхин П.В.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: natalipv13@mail.ru

В работе представлены данные по изучению влияния вакуумного ультрафиолетового излучения на полимерные композиты в условиях, приближенных к околоземному пространству. Исследованию подвергались композиты на основе ударопрочного полистирола с высокой концентрацией высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя. Представлены результаты ИК-спектроскопии поверхности композитов до и после облучения, который показывает, что облучение не приводит к изменению структуры композитов. В работе представлена эволюция рельефа поверхности образцов от воздействия излучения. Анализ трехмерных и двумерных моделей АСМ-изображений показал сглаживание шероховатости поверхности от воздействия вакуумного ультрафиолета. Использование феноменологических характеристик, позволило численно доказать эффект сглаживания поверхности – S_a до облучения 20,5 нм, а после $S_a=11,5$ нм. Разница между максимальным значением выступа и минимальным составляет до облучения 360 нм, а после 150 нм. Дальнейшие исследования композитов будут направлены на изучение влияния факторов околоземного космического пространства на изменение их терморегулирующих свойств материалов.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, наполнитель, полимерный композит, вакуумный ультрафиолет, морфология, шероховатость

INFLUENCE VUV SURFACE MORPHOLOGY NANONAPOLNENNYH POLYMER COMPOSITES IN, CLOSE TO THOSE OF NEAR SPACE

Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Edamenko A.S., Matyukhin P.V.

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

The paper presents data on the effect of vacuum ultraviolet radiation on polymer composites in conditions close to near-Earth space. Study were composites based on high impact polystyrene with a high concentration of highly organic-siloxane filler. The results of IR spectroscopy to the surface of the composites after irradiation, which shows that irradiation does not change the structure of the composites. The paper presents the evolution of the surface topography of samples from the effects of radiation. Analysis of three-dimensional and two-dimensional models of the AFM images showed the smoothing of surface roughness effects on the vacuum ultraviolet. The use of the phenomenological characteristics allowed numerically demonstrate the effect of smoothing the surface - S_a exposure to 20,5 nm, and after $S_a = 11,5$ nm. The difference between the maximal and minimal protrusion of exposure to 360 nm, and after 150 nm. Further research will focus on composites to study the influence of factors of near space to change their thermal control of material properties.

Keywords: high-impact polystyrene, a filler, a polymer composite, vacuum ultraviolet, morphology, roughness

Введение

В Российской Федерации и за рубежом при создании материалов авиационно-космического назначения основное внимание направлено на исследование систем, состоящих в основном из полиимидов, полиэтиленов с различным наполнением порошков тяжелых металлов и их оксидов. Подобные материалы имеют как ряд положительных защитных свойств, так и ряд недостатков. Основным недостатком является появление тормозного рентгеновского излучения, вызванного воздействием на атомы тяжелых

металлов высокоэнергетических протонов и электронов радиационных поясов Земли [1]. Чистые же полимеры – полиимид, акрил, фторопласт и др. имеют относительно невысокие показатели стойкости к атомарному кислороду и вакуумному ультрафиолетовому излучению (ВУФ), что в реальном космическом пространстве приведет к разрушению терморегуляции космического аппарата [5].

В связи с этим необходим новый подход при разработке покрытий космических аппаратов, позволяющий ослабить влияние ионизирующего излучения на оптические характеристики материала при высоком уровне защиты от негативных факторов околоземного космического пространства.

Нами разработаны облегченные полимерные композиты на основе нанонаполненной радиационно-стойкой полистирольной матрицы. Использование легких элементов не только уменьшит тормозное рентгеновское излучение, но и значительно усилит стойкость к атомарному кислороду. Однако, известно, что под действием ВУФ происходит негативное изменение поверхности полимерных материалов, причем органические материалы подвержены таким изменениям в большей степени, чем неорганические [4].

Данная работа посвящена изучению влияния ВУФ на полимерные композиты в условиях, приближенных к околоземному пространству.

Цель исследования

Исследовать влияние ВУФ на морфологию поверхности нанонаполненных полимерных композиционных материалов в условиях, приближенных к условиям околоземного космического пространства.

Материал и методы исследования

Для создания полимерных композитов в качестве матрицы был использован ударопрочный полистирол (УПС) марки УПС-0803Э. Исследовали композиты УПС с высокой концентрацией высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя синтезированного по методике, описанной в [2].

Элементный состав композита с 60 % содержанием наполнителя представлен в табл. 1. Ранее было исследовано и установлено, что данный состав является оптимальным для использования его в космических условиях [3].

Таблица 1 – Элементный состав ПК

Содержание наполнителя, % масс.	Содержание в композите, % масс.			
	Si	O	H	C
60	24	17,633	6,750	51,617

Облучение ВУФ проводилось в специализированной установке для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях приближенных к околоземному космическому пространству:

- вакуум (давление не более 10^{-3} Па)
- температура -190 °С до $+160$ °С,
- ионизирующее излучение (ВУФ с длиной волны $\lambda = 115$ нм, облученность $0,5$ Вт/м²).

Время облучения составило 3 часа.

Перед испытанием образцы подвергали кондиционированию – вакуумному обезгаживанию при температуре 80 °С в течение 1 часа.

ИК-спектры поверхности композитов до и после облучения получены на ИК-спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum One (г. Москва).

Поверхность образцов до и после облучения исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura компании NT-MDT. Сканирование поверхности проводили полуконтактным методом в режиме топографии. Результаты сканирования обрабатывали программным модулем обработки изображений Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.850). Вычисляли основные статистические параметры.

Результаты исследования и их обсуждение

ИК-спектры композитов получены в диапазоне волновых чисел от 450 до 4000 см⁻¹.

На рис. 1а показан ИК-спектр исходного композита, на рис. 1 б - после облучения ВУФ. Анализ ИК-спектров показывает, что облучение ВУФ не приводит к изменению структуры композитов, так как не наблюдается существенного изменения колебаний волновых чисел. Относительно широкая полоса поглощения в диапазоне $400 - 480$ см⁻¹ соответствует асимметричным деформационным колебаниям связи Si–O. Полоса поглощения в точке 690 см⁻¹, характерная только для кристаллических форм SiO₂, отсутствует. Острые, как у кристаллических веществ, полосы поглощения в точках 780 и 1040 см⁻¹, указывают, соответственно, на симметричные и асимметричные валентные колебания связи Si–O.

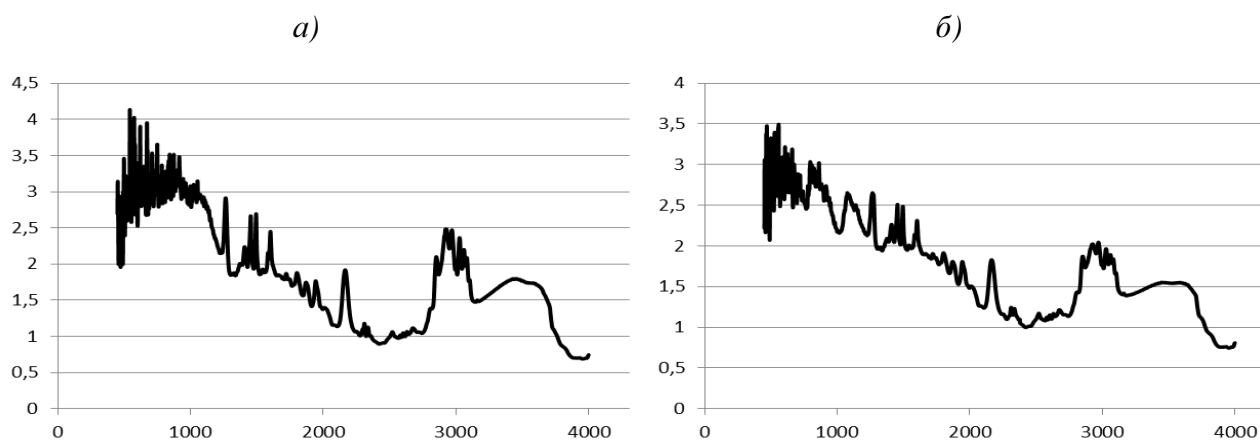


Рис. 1. ИК-спектры композитов а - исходного; б - после облучения ВУФ

Предположительно полоса 1040 см^{-1} соответствует преимущественно цепочечной структуре кремнекислородного каркаса, в которой 2–3 из 4 валентных связей каждого атома кремния являются силоксановыми (Si–O–Si). Слабые полосы поглощения в точках 1630, 2350 указывают, соответственно, деформационным и валентным колебаниям молекулярной воды. Слабая полоса 2850 и интенсивная полоса $3300 - 3600\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи O–H в группах Si–OH.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности композита до и после воздействия ВУФ-излучения.

Для исследования эволюции рельефа поверхности образцов от воздействия ВУФ-излучения были изучены их трехмерные модели. На рис. 2 (а, в) приведены трёхмерные изображения поверхности, полученные в режиме топографии для участка исходного композита, а также для участков композитов, подвергавшихся ультрафиолетовому облучению в течение 3 часов при температуре 100 °C , которые указывают на протекание процессов травления поверхностного слоя. На поверхности исходных композитов установлено образование более рельефных структур с развитой поверхностью (рис. 2, а) в сравнении с более гладкими структурными образованиями, наблюдаемыми у композита после обработки ВУФ (рис. 2, в). Двумерные модели также показывают уменьшение шероховатости поверхности после воздействия ВУФ. Анализ параметров шероховатости поверхности проводился на площади $10 \times 10\text{ мкм}$. Шероховатость, вычисленная расчетным путем, до облучения составляет $Sa=20,5\text{ нм}$, а после $Sa=11,5\text{ нм}$. Разница между максимальным значением выступа и минимальным составляет до облучения 360 нм , а после 150 нм , что экспериментальным путем доказывает сглаживание поверхности полимерного композита вакуумным ультрафиолетом.

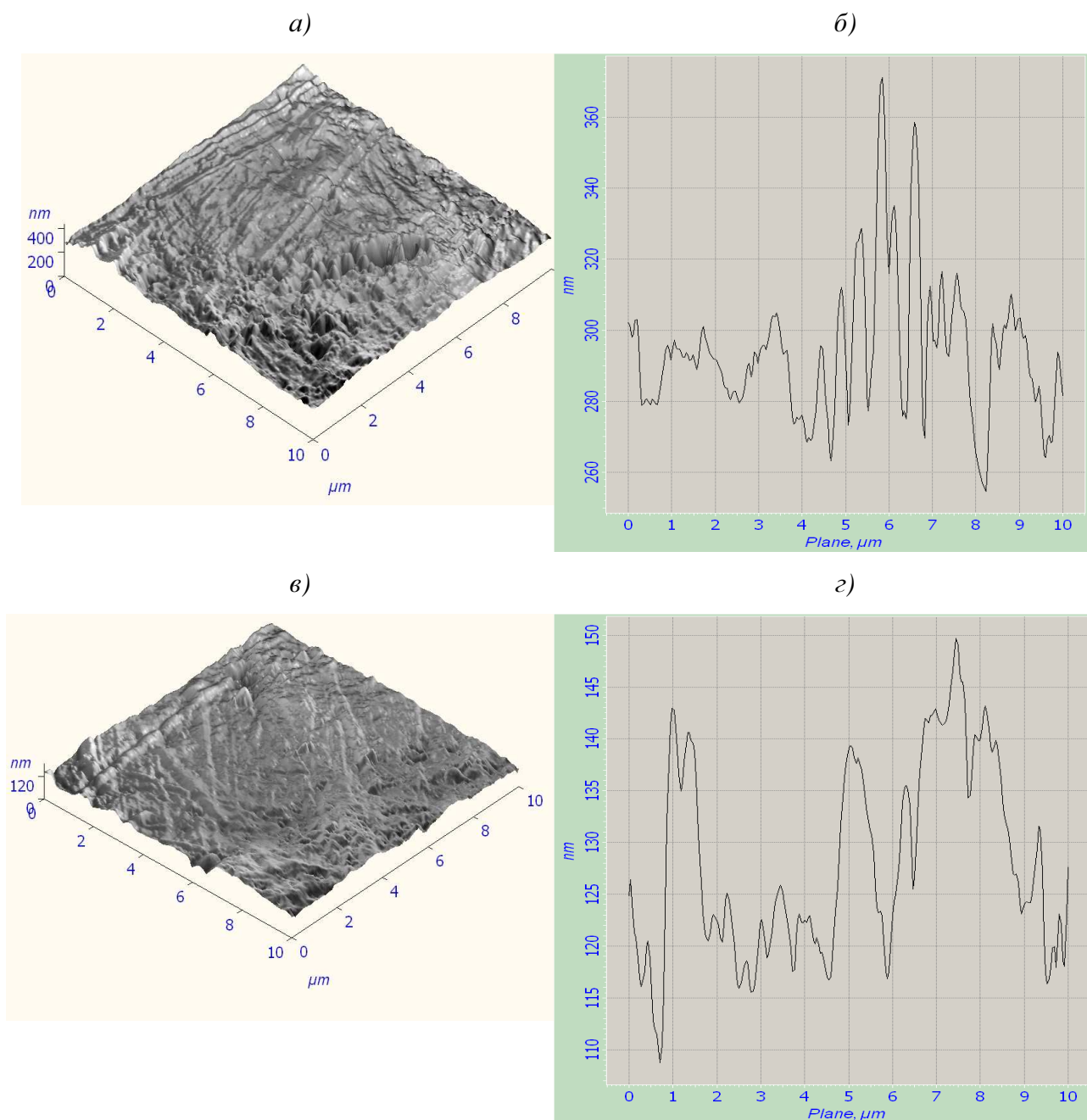


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности композита, полученное в режиме топографии: а, б - исходного; в, г - после облучения ВУФ; а, в –трехмерная модель; б, г-двумерная модель

Заключение

Анализ ИК-спектров показывает, что облучение ВУФ не приводит к изменению структуры композитов, так как не наблюдается существенного изменения колебаний волновых чисел.

Проведенные исследования показали, что воздействие ВУФ-излучения на полимерные композиты приводит к изменению их морфологии, так как при травлении полимеров в вакууме происходит разрушение поверхностного слоя и удаление образующихся при этом

газообразных продуктов. Изменению подвергается поверхностный слой композита, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса.

Исследования эволюции рельефа поверхности образцов показали сглаживание поверхностного слоя при воздействии ВУФ-излучения. Проведенные зондовые исследования наглядно демонстрируют изменение шероховатости до и после воздействия ВУФ на композиты (рис. 2). Использование феноменологических характеристик, позволило численно доказать эффект сглаживания поверхности – Sa до облучения 20,5 нм, а после Sa=11,5 нм. Разница между максимальным значением выступа и минимальным составляет до облучения 360 нм, а после 150 нм.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0415

Список литературы

1. Безродных И.П., Морозова Е.И., Петрукович А.А. и др. Тормозное излучение электронов в веществе космического аппарата. Методика расчета // Вопросы электромеханики Т. 120, 2011. – С. 37–44.
2. 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.
3. Павленко В.И., Новиков Л.С., Бондаренко Г.Г. и др. Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты // Перспективные материалы, №4, 2012. С. 92–98.
4. Graubner V.-M., Jordan R., Nuyken O. et al. Photochemical Modification of Cross-Linked Poly(dimethylsiloxane) by Irradiation at 172 nm // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5936–3943.
5. Vasilets V.N., Kuznetsov A.V., Sevastianov V.I. Vacuum ultraviolet treatment of polyethylene to change surface properties and characteristics of protein adsorption // Journal of Biomedical Materials Research. 2004. V. 69A(3). P. 428–435.

Рецензенты:

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

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