

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЙ ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Терехин П.Н.¹, Иванов С.М.¹, Волков А.Е.¹, Кузнецов С.А.², Чердынцев В.В.³,
Бойков А.А.³, Горшенков М.В.³

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, Россия

² Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского «МАТИ», Москва

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049, Россия

Известно, что полимерные композиты обладают высокими механическими, химическими, а также гибкими свойствами. Добавление в композиционные материалы наполнителей в виде нанопорошков тяжелых металлов и соединений бора приводит к улучшению рентгенозащитных свойств. Это позволяет рассматривать такие материалы в качестве перспективных для получения средств индивидуальной и групповой радиационной защиты. Однако большие концентрации наполнителей могут приводить к резкому ухудшению механических свойств подобных композитов. В работе исследовались рентгенозащитные и механические свойства полимерматричного композита на основе полисульфона марки ultrason S2010 (C₂₇H₂₂O₄S). В качестве наполнителей использовались промышленный карбид бора (B₄C) со средним размером частиц 100 мкм и нанопорошок вольфрама (W) со средним размером частиц от 60 до 80 нм.

Ключевые слова: полисульфон, полимерматричный композит, радиационная защита, рентгенозащитный композит.

RADIATION-PROTECTIVE POLYMER-MATRIX COMPOSITE BASED ON POLYSULFONE

Terekhin P.N.¹, Ivanov S.M.¹, Volkov A.E.¹, Kuznetsov S.A.², Tcherdyntsev V.V.³,
Boykov A.A.³, Gorshenkov M.V.³

¹ National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia

² Russian State Technological University "MATI", Moscow, 121552, Russia

³ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

It is generally known that polymer composites have high mechanical, chemical and flexibility properties as well. Using nanopowders of heavy metals and boron compounds as filler in these composites can give them X-ray protective properties. Therefore these materials can be used to create personal and group radiation protective equipment. However, high concentrations of fillers can lead to a dramatic degradation of mechanical properties of such composites. The X-ray protective and mechanical properties of the polymer-matrix composite based on polysulphon of ultrason S2010 (C₂₇H₂₂O₄S) brand are investigated. The industrial boron carbide (B₄C) with an average particle size 100 μm and nanopowder of tungsten (W) with an average particle size from 60 to 80 nm were used as fillers.

Key words: polysulphon, polymer-matrix composite, radiation protection, x-ray protection composite.

Введение

Композиты на основе полимеров обладают высокими механическими и химическими свойствами [6]. Добавление примесей к данному материалу в виде нанопорошков тяжелых металлов позволяет ему хорошо задерживать гамма-кванты [1; 4], поэтому они активно исследуются в качестве материалов, обладающих высокими рентгенозащитными свойствами [3; 7]. С одной стороны, увеличение концентрации наполнителей приводит к улучшению рентгенозащитных свойств исследуемого материала. С другой стороны, большая массовая доля наполнителей существенно увеличивает хрупкость композитов [5]. Таким образом, целью работы является изучение рентгенозащитных и механических свойств

полимерматричного композита на основе полисульфона (ПС) с наполнителями в виде порошка карбида бора и нанопорошка вольфрама.

При моделировании прохождения фотонов через полимерматричные композиты использовались гамма-кванты с энергиями 122 и 1330 кэВ. При проведении экспериментальных исследований в качестве источника гамма-квантов использовался изотоп Co^{57} , который имеет основную линию испускания 122 кэВ, а также изотоп Co^{60} с линией испускания 1330 кэВ. Расчет прохождения ионизированного излучения и оценка рентгенозащитных свойств полимерматричных материалов проведен на основе разработанной ранее методики [5].

Проведены механические испытания, позволяющие сделать заключение о влиянии высоких концентраций наполнителей на механические свойства исследуемых композитов.

Выбор матричного полимера – полисульфона – обусловлен тем, что для ряда возможных применений создаваемых радиационно-защитных материалов (авиакосмическая отрасль, аварийно-спасательные службы) требуется устойчивость изделий к повышенным температурам. На рис. 1. представлены свойства наиболее популярных инженерных полимеров. Видно, что ПС обладает одними из лучших показателей в классе, выдерживая достаточно высокие рабочие температуры (до 160 °С). Имеются сведения, что ПС, помимо термической стабильности и высоких физико-механических характеристик, обладает также и хорошей радиационной стойкостью [2]. Таким образом, предварительный анализ показывает целесообразность и перспективность использования выбранного полимера в качестве матрицы для разработки радиационно-защитных композиционных материалов.

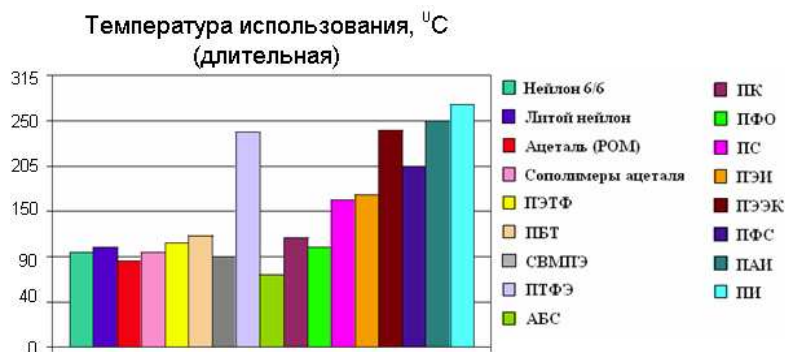


Рис. 1. Сравнительная диаграмма рабочих температур инженерных полимеров.

Методика изготовления композитов

Для изготовления радиационно-защитного полимерматричного материала использовался ПС марки ultrason S2010 со средним размером гранул 2-3 мм. В качестве наполнителей использовались промышленный карбид бора (B_4C) со средним размером частиц 100 мкм и нанопорошок вольфрама (W) со средним размером частиц от 60 до 80 нм. Нанопорошки вольфрама были синтезированы путем осаждения гидроксидов металлов из

растворов солей с получением промежуточного продукта с последующим его восстановлением в водородной среде. В качестве исходного материала для синтеза промежуточного продукта была использована вольфрамовая кислота (H_2WO_4).

Перед получением композита гранулы ПС измельчались в роторной мельнице Fritsch Pulverisette 14 до среднего размера 20 мкм. Карбид бора измельчался в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 5 с барабанами из хромированной стали и стальными шарами. Размер частиц карбида бора в диспергированном состоянии составлял от 0,1 до 10 мкм. Компоненты композитов были смешаны в шаровых мельницах двух типов с различной энергией, передаваемой материалу. Планетарная шаровая мельница Fritsch Pulverisette 5 с агатовыми барабанами (500 мл) с мелющими телами в виде агатовых шаров для смешивания компонентов композиционного материала и воздушным охлаждением относится к низкоэнергетической мельнице. Перемешивание в мельнице длилось в течение 1 часа с перерывами на охлаждение (3 минуты помола – 5 минут охлаждения), скорость вращения барабанов составляла 350 об/мин, соотношение масс шары – порошок составляло 10:1 соответственно. Планетарная шаровая мельница АПФ-3 со стальными барабанами (1000 мл) с мелющими телами в виде стальных шаров марки ШХ 15 (5-9 мм в диаметре) и водным охлаждением относится к высокоэнергетической мельнице. Параметрами помола были: скорость вращения 450 об/мин, соотношение масс шары – порошок составляло 10:1 соответственно, помол в течение часа с остановками для охлаждения (5 минут помола – 5 минут охлаждения).

ПС имеет большой процент водопоглощения, поэтому смешанные композиции после размолла в шаровой мельнице помещали в сушильный шкаф при температуре 120 °С на 4 часа. После сушки порошковые композиции прессовали в формах на нагретом прессе марки АПВМ-904 при приложенном давлении 50 МПа при температуре 220 °С. После спекания пресс-форму постепенно охлаждают до комнатной температуры при приложенном давлении. Для радиационных испытаний были получены таблетки диаметром 50 мм и толщиной 2-4 мм. Образцы для испытаний на растяжение изготавливались в виде «лопаток» в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Механические свойства

Физико-механические испытания на растяжение образцов проводились с использованием универсальной разрывной машины Zwick Z010 при скоростях перемещения активного захвата 100 мм/мин. Определение деформации проводили с использованием внешнего щупового датчика деформации Multiextens. Для закрепления образцов использовались захваты тисочного типа с постоянным усилием поджатия образцов. Используемое оборудование имеет класс точности 0,5, однако, по данным проведенных

калибровок, фактические погрешности измерения силы не превышают 0,1% от измеряемой величины, а погрешность измерения деформации составляет 0,07% от измеряемой величины.

На основании полученных экспериментальных диаграмм с использованием программного обеспечения TestXpert II проводился расчет пределов текучести, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве. Экспериментальные данные по исследованию механических свойств выбранных композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства композитов на основе полисульфона с различными наполнителями.

Композит	Относительное удлинение при разрушении, %	Модуль упругости $E_{\text{мод}}$, МПа	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Напряжение при разрыве, $F_{\text{макс}}$, МПа
ПС чистый	50	2590	51.5	53.9
ПС + 10% W	2.1	2050	31.6	37.9
ПС + 12% B ₄ C	1.3	2450	28.4	28.7
ПС + 60% W	1.4	2710	34.5	35.2

Образцы нанокompозитов, так же как и чистого ПС, разрушаются, однородно деформируясь, без образования шейки. Образцы показывают достаточно высокие механические свойства, включая предел текучести и модуль упругости. Удлинение при разрыве для этих образцов закономерно снижается с увеличением степени наполнения.

Структура

Задача оптимизации радиационно-защитных характеристик и механических свойств композитов требует равномерного распределения наполнителя в объеме матрицы. Для обеспечения максимально равномерного распределения вольфрама и карбида бора по объему материала использовались наполнители субмикронного и нанодисперсного размеров.

Структура экспериментальных образцов на основе ПС является достаточно однородной, наполнители матрицы равномерно распределены по объему. Процесс высокотемпературного компактирования не влияет на степень однородности и структуру композиционного образца. Влияния типа наполнителя на структуру объемного материала также не наблюдается. Структуру композиционного материала задает метод получения порошкового композита, то есть твердофазный деформационный синтез. Совместная механоактивационная обработка ПС и наполнителей позволяет формировать многоуровневые композиты, при этом частицы ПС не разрушаются под воздействием ударных нагрузок, а лишь немного изменяют свою форму, что, в свою очередь, позволяет наносить наполнители на поверхность таких частиц.

При совместной механоактивации ПС с вольфрамом и карбидом бора, наряду с областями равномерного распределения компонентов, отчетливо видны области, чаще всего

вытянутые, где наполнитель отсутствует или присутствует в минимальном количестве (рис. 2).

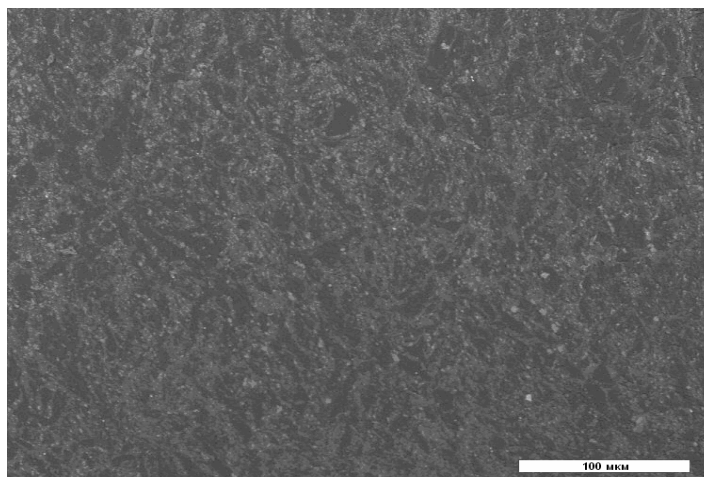


Рис. 2. Микрофотография среза экспериментального образца на основе ПС, содержащего 30 масс.% W и 12 масс.% В₄С

Радиационно-защитные свойства

Программа GEANT [8] использовалась для моделирования прохождения фотонов разных энергий через композиты. Коэффициент ослабления потока фотонов с энергией 122КэВ:

$$K_{122} = \frac{N_0}{N} \quad (1)$$

где N_0 - падающий поток, N - прошедший поток.

Пересчет ослабления потока в линейный коэффициент осуществлялся по формуле:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln(K_{122}), \quad (2)$$

где x - толщина образца, μ - линейный коэффициент ослабления.

Результаты моделирования прохождения фотонов с энергией 122 кэВ представлены в таблице 2. Аналогичный расчет транспорта фотонов с энергией 1330 кэВ представлен в таблице 3. Толщина композита H задавалась равной 2 мм.

Таблица 2. Прохождение фотонов с энергией $E_\gamma = 122$ кэВ, $H = 2$ мм.

Полимер	W _n ,%	В ₄ С, %	K ₁₂₂	μ, 1/см
	-	-	1,0362	0,1779
	10	-	1,1099	0,5215
	10	6	1,1137	0,5386
	10	8	1,1151	0,5445
	10	12	1,1178	0,5567
	18	-	1,1859	0,8526

Полисульфон	18	6	1,1934	0,8840
	18	12	1,2014	0,9175
	30	-	1,3494	1,4982
	30	6	1,3669	1,5628
	30	12	1,3862	1,6329
	30	20	1,4154	1,7370
	60	-	2,4618	4,5044
	60	3	2,5421	4,6649
	60	6	2,6308	4,8365
	70	-	3,7427	6,5990
	70	3	3,9756	6,9009
	70	6	4,2471	7,2312
	-	6	1,0371	0,1821
	-	12	1,0381	0,1868

Таблица 3. Прохождение фотонов с энергией $E_\gamma = 1330$ кэВ, $H = 2$ мм.

Полимер	$W_n, \%$	$B_4C, \%$	K_{1330}	$\mu, 1/\text{см}$
Полисульфон	-	-	1,0142	0,0707
	10	-	1,0155	0,0770
	10	6	1,0170	0,0793
	10	8	1,0162	0,0801
	10	12	1,0165	0,0818
	18	-	1,0168	0,0832
	18	6	1,0174	0,0860
	18	12	1,0179	0,0889
	30	-	1,0191	0,0948
	30	6	1,0199	0,0989
	30	12	1,0207	0,1026
	30	20	1,0219	0,1085
	60	-	1,0306	0,1505
	60	3	1, 0316	0,1556
	60	6	1,0327	0,1615
	70	-	1, 0387	0,1900
	70	3	1,0405	0,1983
	70	6	1,0423	0,2073
	-	6	1,0146	0,0724
	-	12	1,0150	0,0743

Сравнение результатов с требованиями по рентгенозащитным свойствам материалов [9] показывают высокую эффективность исследуемых композитов.

Эксперимент

Геометрия эксперимента и моделирования представлены на рис. 3.

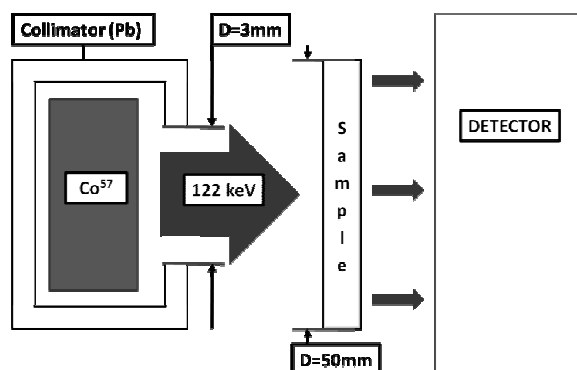


Рис. 3. Схема проведения эксперимента.

Измерения были проведены как для чистого полисульфона, так и для композита с наполнителями. Линейный коэффициент ослабления μ был вычислен для всех составов композитов.

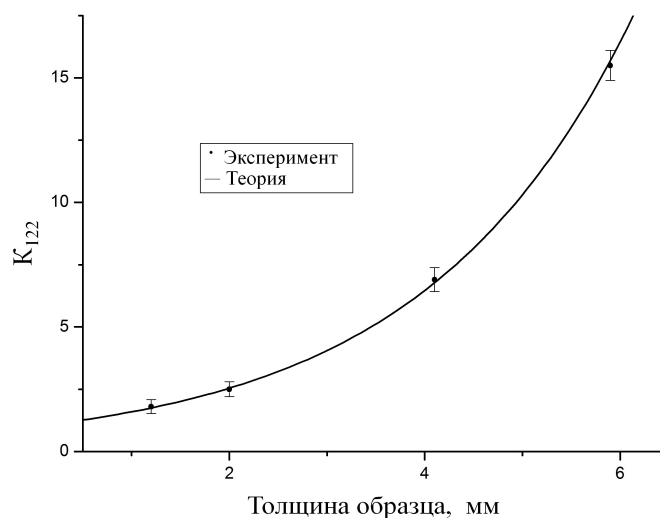


Рис. 4. Зависимость коэффициента ослабления потока фотонов K_{122} от толщины композита, содержащего 60% вольфрама и 3% карбида бора.

На рис. 4. представлен расчетный график коэффициента ослабления потока фотонов с энергией 122 КэВ для композита, содержащего 60% нанопорошка вольфрама и 3% нанопорошка карбида бора, от толщины образца. Экспериментальные точки также изображены на рис. 4. Отклонение экспериментальных данных от теоретической кривой составляет не более 5%.

Заключение

Представлена методика оценки относительной эффективности полимерматричных композитов на основе полисульфона с различным содержанием наполнителя.

Были изготовлены и исследованы как экспериментально, так и теоретически композиты на основе полисульфона, перемешанного с нанопорошками вольфрама и карбида бора. Исследование механических свойств показало, что высокое содержание наполнителей композита приводит к увеличению модуля упругости, растягивающего напряжения и прочности на разрыв. Тем не менее относительное удлинение уменьшается значительно.

Рентгенозащитные свойства образцов были исследованы экспериментально. Совпадение результатов экспериментов с результатами расчетов на уровне 5%. Это свидетельствует о достаточной точности эксперимента и теории.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК 16.513.11.3148 от 15.06.2012.

Список литературы

1. Артемьев В.А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в ЖТФ. - 1997. - Т. 23, № 6. - С. 5–9.
2. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. - М. : Научные основы и технологии, 2011. - 416 с.
3. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // Compos. A: Appl. Sci. Manuf. - 2003. - Vol. 34. - P. 689–694.
4. Fan G.H. et al. A novel radiation protection material: BaPbO₃/Al composite // Materials and Design. - 2009. - Vol. 30. - P. 862–866.
5. Ivanov S.M. et al. // J. Alloys Comp. – 2013. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.107>.
6. Kaloshkina S.D., Tcherdyntsev V.V. Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - Vol. 536. - № 25. - P. S522–S526.
7. Ounaies Z. et al. // Compos. Sci. Technol. - 2003. - Vol. 63. - P. 1637–1664.
8. Geant4 [Электронный ресурс]. - URL: <http://geant4.cern.ch>.
9. National Nuclear Data Center. - URL: <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endl00.jsp>

Рецензенты:

Калошкин С.Д., доктор физико-математических наук, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Томилин И.А., доктор химических наук, профессор-консультант кафедры физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.