

УДК 661.718.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К АТОМАРНОМУ КИСЛОРОДУ

Черкашина Н.И., Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н., Павленко З.В., Демченко О.В.

*ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: natalipv13@mail.ru*

Проведен анализ композиционных полимерных материалов, применяемых в космическом пространстве. Показано, что атомарный кислород оказывает серьезное негативное воздействие на поверхностный слой рассматриваемых материалов. Установлено, что для повышения устойчивости композитов к атомарному кислороду необходимо введение в их состав кремнийсодержащих структур. Для проведения эксперимента использовали в качестве связующего – ударопрочную полистирольную матрицу, а в качестве защитного наполнителя – ортокремниевую кислоту. Исследования по изучению влияния атомарного кислорода на синтезированные композиты проводились в НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, в условиях максимально имитирующих нахождение материала на высоте 450 км над уровнем моря. Установлено, что материал из чистого ударопрочного полистирола намного сильнее подвержен поверхностной деградации атомарного кислорода по сравнению с композитами содержащими ортокремниевую кислоту.

Ключевые слова: атомарный кислород, кремнийсодержащие структуры, поверхностный слой, деградация, радиационное воздействие

USE SILICON-CONTAINING STRUCTURES TO FORM A COMPOSITE WITH INCREASED RESISTANCE TO ATOMIC OXYGEN

Cherkashina N.I., Matyuhin P.V., Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Demchenko O.V.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: natalipv13@mail.ru

The analysis of composite polymeric materials used in outer space. It was shown that atomic oxygen has a serious negative impact on the surface layer of the materials. It was found that to improve the stability of the composites to the atomic oxygen is necessary to introduce in their composition of silicon structures. For the experiment was used as a binder – high impact polystyrene matrix, and as a protective filling – orthosilicic acid. Studies on the effect of atomic oxygen in the synthesized composites were carried out at Skobeltsyn institute of nuclear physics Lomonosov Moscow state university, in a finding of material simulating the maximum at an altitude of 450 km above sea level. It is found that the material of pure high impact polystyrene much more susceptible to atomic oxygen degradation of the surface compared to composites containing orthosilicic acid.

Keywords: atomic oxygen, the silicon structure, the surface layer, degradation, radiation exposure

В настоящее время полимерные композиты получили широкое распространение в технике благодаря своим высоким механическим и физико-химическим свойствам [6, 7, 10, 11, 13, 14]. Использование полимеров в космической отрасли обусловлено их доступностью, дешевой, малым весом и высокими эксплуатационными характеристиками [15, 19, 20, 21, 23, 24]. Однако, в условиях космоса происходит значительное ухудшение свойств любых материалов, в том числе и полимерных. Главными негативными факторами, оказывающими воздействие на полимерные материалы, это в основном: широкий температурный диапазон использования от + 150° до – 150°С, условия глубокого вакуума, Солнечное излучения (особенно вакуумный ультрафиолет) [3, 4, 16-18, 25-27, 30-32]. Также одним из самых опасных воздействий на полимерные материалы является набегающий поток атомарного кислорода. Он нарушает целостность поверхностного слоя полимера, тем самым ухудшая его физико-механические свойства [12, 29].

Поиск материалов, устойчивых к воздействию атомарного кислорода в условиях открытого космоса, пути повышения их радиационной стойкости, способы и методы поверхностной защиты, разработка новых функциональных и конструктивных материалов, обладающих повышенными характеристиками в условиях агрессивного воздействия космоса, способность прогнозировать поведение материала под воздействием того или иного фактора – все это является одной из важнейшей задачи космического материаловедения.

Существуют различные способы повышения устойчивости полимерных материалов к воздействию атомарного кислорода в условиях космического пространства [1, 2, 5, 8, 9, 22]. Использование защитных покрытий из полиимида (Kapton 100HN) позволяет уменьшить потерю массы и предотвратить реакции атомов материала с кислородом. Для снижения эрозии поверхность материалов их также покрывают тонкими (~ 1 мкм) защитными покрытиями

как неорганическими, так и полимерными (тефлон, силиконы и др.). Покрытия позволяют снизить потерю массы полимерных материалов в 10-100 раз. В качестве защитных покрытий можно использовать также MgF_2 , SiN_4 , TiO_2 , оксид индий-олово, кремнийорганические соединения и металлы (Al, Cr, Mo и др.).

Другой подход к защите полимеров от воздействия атомарного кислорода основан на ионной имплантации в полимер ионов Si^+ , Al^+ , B^+ с энергией 30–100 кэВ при флюенсе $\Phi \sim 10^{16}$ ион/см². Под воздействием атомарного кислорода внедренные ионы на глубине $\sim 0,1$ мкм превращаются в оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , что способствует защите более глубоких слоев полимера.

В данной работе проведено исследование повышения устойчивости полимерных материалов к воздействию атомарного кислорода путем добавления в полимеры кремнийсодержащих структур.

Цель исследования

Изучить влияние кремнийсодержащих структур на повышение устойчивости полимерных композитов к воздействию атомарного кислорода в условия космического пространства с целью создания новых полимерных композитов обладающих высокой радиационной стойкостью.

Материалы и методы исследования

Для проведения эксперимента использовали в качестве связующего – ударопрочную полистирольную матрицу, а в качестве защитного наполнителя – ортокремниевую кислоту.

По своим физико-механическим свойствам полистирол представляет собой термопластичный полимер линейного строения. Выбор полистирола обусловлен его хорошими электрофизическими свойствами. У полистирола достаточно низкие диэлектрические потери, высокая электрическая прочность, а также высокое объемное сопротивление.

Выбор наполнителя – ортокремниевой кислоты обусловлен тем, что в его структуре содержатся атомы кремния, которые при взаимодействии с атомарным кислородом образуют прочное соединение – оксид кремния (IV), которые защищает глубинные слои композита от дальнейшей деградации. Кроме того благодаря высокой белизне наполнителя полученные

композиты также будут обладать белизной, что значительно улучшит светоотражение Солнечного излучения от исследуемого материала.

Имитация воздействия атомарного кислорода в космосе проводилась путем облучения пучком кислородной плазмы, формируемым специализированной установкой, находящейся в НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. Поток ускоренной кислородной плазмы состоял из атомарных и молекулярных ионов, быстрых атомов и молекул кислорода с энергией до 40 эВ, а также плазменных электронов с энергией 1–5 эВ. Плотность потока атомов составляла $\sim 10^{15}$ ат/см²·с, а флюенс атомов $\sim 5,8 \cdot 10^{22}$ ат/см², рабочий вакуум 0,02 Па.

Результаты исследования и их обсуждение

Авторами были синтезированы полимерные композиты на основе полистирольной матрицы и ортокремниевой кислоты. Содержание наполнителя варьировалось от 30 до 80% по массе. Далее синтезированные композиты были подвергнуты 3-х часовому облучению потоком кислородной плазмы.

Основным параметром, определяющим воздействие атомарного кислорода на материал, является удельная потеря массы ($\Delta m/S$) после воздействия атомарного кислорода и коэффициент эрозии (R_m). В таблице представлены значения данных параметров для различного содержания наполнителя.

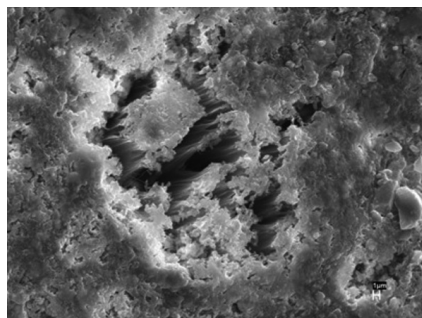
Анализ таблицы показывает, что при увеличении содержания ортокремниевой кислоты в композите значительно уменьшается удельная потеря массы и коэффициент эрозии, что является положительным фактором. Удельная потеря массы чистого полистирола после обработки атомарным кислородом снижается в 3,6 раза по сравнению с 80%-ным содержанием исследуемого наполнителя.

На рисунке представлена морфология поверхности чистого полистирола и полимерного композита с 80% содержанием ортокремниевой кислоты после облучения потоком кислородной плазмы. Для съемки использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) в сочетании с элементным анализом поверхности.

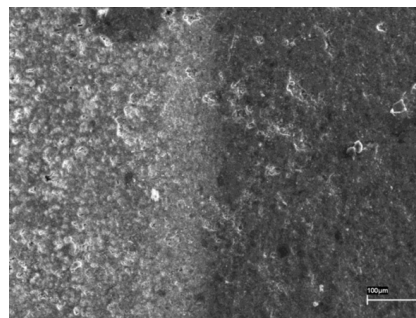
Таблица 1

Удельная потеря массы ($\Delta m/S$) и коэффициент эрозии после 3-х часовой обработки потоком кислородной плазмы

	Содержание ортокремниевой кислоты, мас. %						
	0	30	40	50	60	70	80
$\Delta m/S, 10^{-3} \cdot \text{г/см}^2$	7,75	5,45	4,13	3,86	3,52	3,01	2,12
$R_m, 10^{-24} \text{ г/атом O}$	1,15	1,02	0,86	0,36	0,24	0,18	0,12



а



б

Морфология поверхности чистого полистирола (а) и полимерного композита с 80% содержанием ортокремниевой кислоты (б) после облучения потоком кислородной плазмы

Анализ морфологии показывает, что без наполнителя происходит сильная деградация поверхности (рисунок, а), а при введении наполнителя отсутствуют сильные изменения поверхностного слоя.

Заключение

Авторами рассмотрена возможность синтеза полимерных композитов на основе полистирольной матрицы и ортокремниевой кислоты. Доказано, что введение наполнителя значительно защищает композит от воздействия атомарного кислорода. Изучена поверхность чистого полистирола и полимерного композита с 80% содержанием ортокремниевой кислоты после облучения потоком кислородной плазмы. Установлено, что кремнийсодержание структуры препятствует деградации полимеров от потока набегающей кислородной плазмы.

Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 11.2034.2014/К.

Список литературы

1. Матюхин П.В. Жаропрочный радиационно-защитный композиционный материал конструкционного назначения / П.В. Матюхин, В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, Н.И. Черкашина, В.А. Дороганов, Е.И. Евтушенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 10. – С. 32–36.
2. Матюхин П.В. Термостойкие радиационно-защитные композиционные материалы, эксплуатируемые при высоких температурах / П.В. Матюхин, В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, В.А. Дороганов, Н.И. Черкашина, Е.И. Евтушенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 7–8. – С. 23–25.
3. Павленко В.И. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, Н.И. Черкашина, О.Д. Едаменко // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 14–19.
4. Павленко В.И. Влияние вакуумного ультрафиолета на поверхностные свойства высоконаполненных композитов / В.И. Павленко, В.Т. Заболотный, Н.И. Черкашина, О.Д. Едаменко // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 2. – С. 19–24.
5. Павленко В.И. Влияние содержания кремнийорганического наполнителя на физико-механические и поверх-

ностные свойства полимерных композитов / В.И. Павленко, Н.И. Черкашина, В.В. Сухорослова, Ю.М. Бондаренко // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 95.

6. Павленко В.И. Дефектность кристаллов модифицированного гидрида титана, подвергнутого термической обработке / В.И. Павленко, О.В. Куприева, Н.И. Черкашина, Р.Н. Ястребинский // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. № 5. – С. 125–129.

7. Павленко В.И. Изучение коэффициентов ослабления фотонного и нейтронного пучков при прохождении через гидрид титана / В.И. Павленко, О.Д. Едаменко, Н.И. Черкашина, О.В. Куприева, А.В. Носков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 6. – С. 21.

8. Павленко В.И. Модифицирование поверхности гидрида титана боросиликатом натрия / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, О.В. Куприева, Р.Н. Ястребинский, Н.И. Черкашина // Перспективные материалы. – 2014. – № 6. – С. 19–24.

9. Павленко В.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы / В.И. Павленко, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский, Н.И. Черкашина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.

10. Павленко В.И. Расчет ионизационных и радиационных энергетических потерь быстрых электронов в полистирольном композите / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, Н.И. Черкашина // Перспективные материалы. – 2015. – № 8. – С. 5–11.

11. Павленко В.И. Повышение эффективности антикоррозионной обработки ядерного энергетического оборудования путем пассивации в алюминийсодержащих растворах / В.И. Павленко, В.В. Прозоров, Л.Л. Лебедев, Ю.И. Слепоконь, Н.И. Черкашина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. № 4. – С. 67–70.

12. Павленко В.И. Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты / Павленко, Л.С. Новиков, Г.Г. Бондаренко, В.Н. Черник, А.И. Гайдар, Н.И. Черкашина, О.Д. Едаменко // Перспективные материалы. – 2012. – № 4. – С. 92–98.

13. Павленко В.И. Эффективный способ получения термостойкого кристаллического нанопорошка вольфрамата свинца для жаростойких радиационно-защитных материалов / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, В.А. Дороганов, И.В. Соколенко, Н.И. Черкашина, Е.И. Евтушенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 7–8. – С. 32–36.

14. Павленко В.И. Явления электризации диэлектрического полимерного композита под действием потока кисло-

коэнергетических протонов / В.И. Павленко, А.И. Акишин, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский, Д.Г. Тарасов, Н.И. Черкашина // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т. 12. № 4–3. – С. 677–681.

15. Павленко В.И. Суммарные потери энергии релятивистского электрона при прохождении через полимерный композиционный материал / Павленко В.И., Едаменко О.Д., Черкашина Н.И., Носков А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 4. – С. 101–106.

16. Черкашина Н.И. Воздействие вакуумного ультрафиолета и кислородной плазмы на структуру и устойчивость полистирольного композита с органосилоксановым наполнителем: диссертация ... кандидата технических наук. – Белгород, 2013.

17. Черкашина Н.И. Исследование влияния вакуумного ультрафиолета на морфологию поверхности нанонаполненных полимерных композиционных материалов в условиях, приближенных к условиям околоземного космического пространства / Черкашина Н.И., Павленко В.И., Едаменко А.С., Матюхин П.В. // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 130.

18. Черкашина Н.И. Воздействие вакуумного ультрафиолета на полимерные нанокомпозиты // Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения): Материалы Межд. научно-практич. конференции. – 2010. – С. 246–249.

19. Черкашина Н.И. Моделирование воздействия космического излучения на полимерные композиты с применением программного комплекса GEANT4 // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. – С. 122.

20. Черкашина Н.И. Перспективы создания радиационно-защитных полимерных композитов для космической техники в Белгородской области / Н.И. Черкашина Н.И., В.И. Павленко / Белгородская область: прошлое, настоящее, будущее. Материалы областной научно-практической конференции в 3-х частях. – 2011. – С. 192–196.

21. Черкашина Н.И. Разработка наноструктурированных вяжущих на основе местного сырья Белгородской области для штукатурных растворов // В сборнике: Материалы I Международной научно-практической конференции «Проблемы строительного производства и управления недвижимостью». – Кемерово, 2010. – С. 67–70.

22. Черкашина Н.И. Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц / Н.И. Черкашина, А.А. Карнаухов, А.В. Бурков, В.В. Сухорослова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 156–159.

23. Ястребинский Р.Н. Модифицированные железоксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов / Р.Н. Ястребинский, В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, А.В. Ястребинская, Н.И. Черкашина // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.

24. Ястребинский Р.Н. Структурно-фазовая характеристика боросиликатного покрытия // Р.Н. Ястребинский, О.В. Куприева, Н.И. Черкашина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. № 9. – С. 20–23.

25. Matyukhin P.V. The high-energy radiation effect on the modified iron-containing composite material / P.V. Matyukhin, V.I. Pavlenko, R.N. Yastrebinsky, N.I. Cherkashina // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – Т. 17. № 9. – P. 1343–1349.

26. Pavlenko V.I. Effect of vacuum ultraviolet on the surface properties of high-filled polymer composites / V.I. Pavlenko, N.I. Cherkashina, O.D. Edamenko, V.T. Zabolotny // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Т. 5. № 3. – P. 219–223.

27. Pavlenko V.I. Modification of titanium hydride surface with sodium borosilicate / V.I. Pavlenko, O.V. Kuprieva, R.N. Yastrebinskii, N.I. Cherkashina, G.G. Bondarenko // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Т. 5. № 5. – P. 494–497.

28. Pavlenko V.I. Total energy losses of relativistic electrons passing through a polymer composite / V.I. Pavlenko, O.D. Edamenko, N.I. Cherkashina, A.V. Noskov // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – Т. 8. № 2. – P. 398–403.

29. Pavlenko V.I. Using the high-dispersity [alpha]-Al₂O₃ as a filler for polymer matrices, resistant against the atomic oxygen / V.I. Pavlenko, N.I. Cherkashina, A.V. Yastrebinskaya, P.V. Matyukhin, O.V. Kuprieva // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Т. 25. № 12. – P. 1740–1746.

30. Pavlenko V.I. Study of the attenuation coefficients of photon and neutron beams passing through titanium hydride / V.I. Pavlenko, O.D. Edamenko, N.I. Cherkashina, O.V. Kuprieva, A.V. Noskov // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Т. 9. № 3. – P. 546–549.

31. Slyusar' O.A. Effect of additives on dispersed system structure formation / O.A. Slyusar', R.N. Yastrebinskii, N.I. Cherkashina, V.A. Doroganov, A.V. Yastrebinskaya // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015.

32. Yastrebinsky R.N. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers / R.N. Yastrebinsky, V.I. Pavlenko, P.V. Matyukhin, N.I. Cherkashina, O.V. Kuprieva // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – Т. 18. № 10. – P. 1455–1462.