

УДК 681.183

## НАНОТРУБЧАТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ С ПОВЫШЕННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Черкашина Н.И., Матюхин П.В., Соколенко И.В.

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

Разработан способ получения нанотрубчатого наполнителя полиимидной матрицы путем заполнения гидросиликатных нанотрубок со структурой боросодержащего хризотила тугоплавким малорастворимым соединением  $PbWO_4$ , наделяющий полиимидный нанокомпозит повышенными радиационно-защитными свойствами по отношению к гамма-излучению. Поставленная задача достигается тем, что способ заполнения нанотрубок тугоплавкими малорастворимыми соединениями осуществляется путем проведения химической реакции в каналах нанотрубок с последующим формированием нанокомпозита. Предварительно нанотрубки заполняются раствором вольфрамата калия  $K_2WO_4$ , последующими удалением из него растворителя. После этого они обрабатываются раствором ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ . В результате между соединениями-реагентами в каналах нанотрубок идет химическая реакция с осаждением тугоплавкого малорастворимого соединения.

**Ключевые слова:** нанотрубчатый наполнитель, вольфрадат свинца, свойства

## NANOTUBULAR FILLERS WITH THE INCREASED ABILITY OF ABSORPTION OF GAMMA RADIATION

Cherkashina N.I., Matiukhin P.V., Sokolenko I.V.

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

The way of receiving a nanotubular filler of a polyimidy matrix by filling of hydrosilicate nanotubes with structure of a boron-containing hризотил refractory slightly soluble connection of  $PbWO_4$  allocating a polyimidy nanocomposite with the increased radiation protective properties in relation to gamma radiation is developed. The objective is reached by that the way of filling of nanotubes with refractory slightly soluble connections is carried out by carrying out chemical reaction in channels of nanotubes with the subsequent formation of a nanocomposite. Previously nanotubes are filled with  $K_2WO_4$  potassium tungstate solution with the subsequent removal of solvent from it. After that they are processed by solution acetate of  $Pb(CH_3COO)_2$  lead. As a result between connections reagents in channels of nanotubes there is a chemical reaction with sedimentation of refractory slightly soluble connection.

**Keywords:** nanotubular filler, tungstate of lead, property

Известно, что соизмеримость длин волн гамма- и рентгеновского излучения ( $\lambda \approx 0,1$  нм) и размеров ультрадисперсных частиц обуславливает эффективное усиление когерентного рассеивания рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения, а также тепловых нейтронов на подобных материалах. Также можно ожидать, что усиление проявления квантово-размерного эффекта в наночастицах окажет значительное влияние на поглощение фотонной радиации. Следовательно, применение ультрадисперсных систем будет способствовать качественному усилению радиационно-защитных свойств материала и позволит создать более компактный материал с высокими показателями защитных характеристик. В связи с этим предложено использование нанокристаллического вольфрамата свинца  $PbWO_4$  благодаря его высоким показателям защиты от фотонной радиации, но также ввиду достаточно высокой температуры плавления (1130 °С) и сравнительно невысокой стоимости [1-34].

### Цель исследования

Разработать метод получения нанотрубчатых наполнителей полимеров с повышенной способностью поглощения гамма-излучения за счет содержания тяжелой малорастворимой соли.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использован нанотрубчатый хризотил,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  и  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

Количественное соотношение содержания солей в исходных растворах определялось необходимостью проведения их практически полной взаимной нейтрализации с получением  $PbWO_4$ , при небольшом избытке соли (до 5%) в титруемом растворе. Титрование растворов солей производилось при интенсивном перемешивании рабочего раствора. После этого полученная суспензия центрифугировалась с получением осадка  $PbWO_4$ , который затем тщательно

но промывался в дистиллированной воде для удаления побочных продуктов реакции и сушился при 110 °С. Образцы вольфрамата свинца подвергались рентгено-фазовому анализу (РФА), с помощью которого определялась кристалличность полученного соединения.

Было установлено, что использование растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  концентрацией 10% и 20% соответственно и выше не позволяет получать однородный нанокристаллический продукт при использовании для приготовления растворов водно-спиртовой смеси любой концентрации. Оптимальными концентрациями растворов были

приняты 5%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и 10%  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , так как было установлено, что дальнейшее уменьшение концентрации практически не влияло на уменьшение размеров частиц.

Результаты проведенных экспериментов сведены и представлены в таблице.

Из таблицы, видно, что наиболее дисперсный и однородный продукт был получен при титровании 2,5-5% водного раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  5-10% раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , растворенном в 40-50% этаноле.

Осажденный при помощи разработанной методики нанокристаллический  $\text{PbWO}_4$ , имеющий средний размер частиц около 50 нм, представлен на рис. 1.

#### Состав и результаты экспериментов

№ оп.	Маточный раствор		Титрант		Морфология полученного продукта
	Реагент, концентрация, %	Растворитель	Реагент, концентрация, %	Растворитель	
1	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	дист. вода	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	дист. вода	октаэдрические крис-таллические агрегаты 1-3 мкм
2	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 10%	40%-й этанол	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20%	40%-й этанол	октаэдрические и неправильные кристаллы 0,2-1 мкм
3	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	40%-й этанол	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	40%-й этанол	агрегаты мелких крис-таллитов (ок. 50 нм) и крупные удлиненные кристаллы 2-4 мкм
4	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	40%-й ацетон	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	40%-й ацетон	неправильные удлинённые кристаллы до 2 мкм
5	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 10%	дист. вода	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20%	40%-й этанол	октаэдрические и неправильные кристаллы 0,2-1 мкм
6	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	дист. вода	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	40%-й этанол	в основном округлые кристаллы ок. 100 нм
7	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	дист. вода	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	50%-й этанол	мелкие округлые кристаллы ок. 50 нм
8	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	дист. вода	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	50%-й ацетон	мелкие округлые кристаллы ок. 50 нм
9	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 5%	40%-й этанол	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	дист. вода	неправильные кристаллы 0,1-0,5 мкм
10	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10%	40%-й этанол	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 10%	дист. вода	неправильные кристаллы 0,2-0,5 мкм
11	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5%	дист. вода	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ 10%	40%-й этанол	октаэдрические агрегаты 0,3-1 мкм

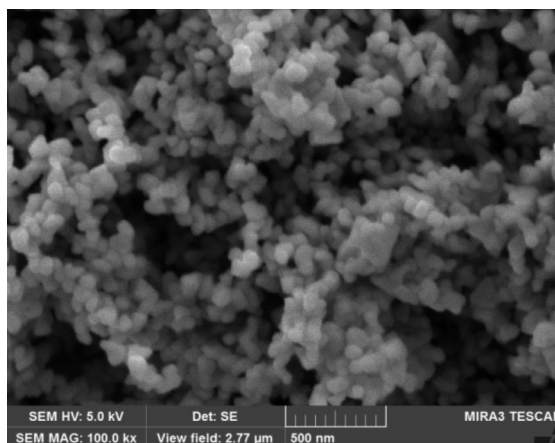


Рис. 1. Полученный нанокристаллический ультрадисперсный порошок  $\text{PbWO}_4$

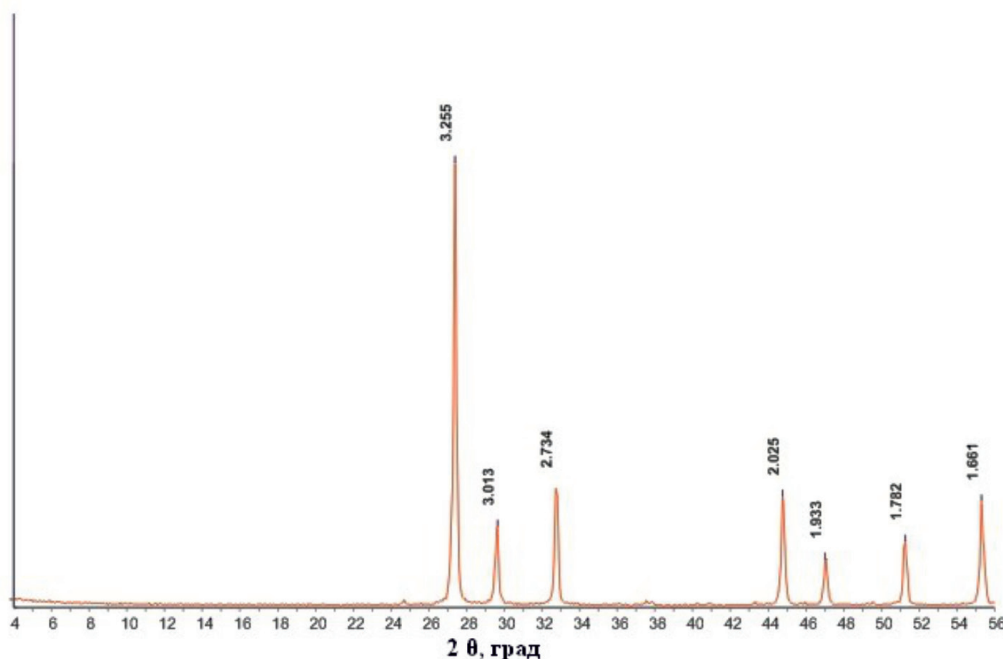


Рис. 2. Дифракционный спектр образца нанопорошка  $PbWO_4$

На рис. 2 приведена дифрактограмма полученного материала, показывающая, что он полностью представлен кристаллической тетрагональной формой штольцита. Химический анализ полученного образца показывает практически полное соответствие химсостава стехиометрическому.

Разработан способ получения нанотрубчатого наполнителя полиимидной матрицы путем заполнения гидросиликатных нанотрубок со структурой боросодержащего хризотила тугоплавким малорастворимым соединением  $PbWO_4$ , наделяющий полиимидный нанокompозит повышенными радиационно-защитными свойствами по отношению к гамма-излучению. Поставленная задача достигается тем, что способ заполнения нанотрубок тугоплавкими малорастворимыми соединениями осуществляется путем проведения химической реакции в каналах нанотрубок с последующим формированием нанокompозита. Предварительно нанотрубки заполняются раствором вольфрамата калия  $K_2WO_4$ , последующими удалением из него растворителя. После этого они обрабатываются раствором ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ . В результате между соединениями-реагентами в каналах нанотрубок идет химическая реакция с осаждением тугоплавкого малорастворимого соединения.

#### Заключение

Разработан усовершенствованный метод получения ультрадисперсных порошков

нерастворимых кристаллических соединений путем титрования раствора одного из компонентов обменной реакции раствором другого. С помощью данного метода был осажден ультрадисперсный кристаллический порошок  $PbWO_4$  со средними размерами частиц порядка 50 нм. В качестве исходных реагентов использовались  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  и  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект. № 14-08-00325.*

#### Список литературы

1. Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ястребинская А.В. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
3. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27–29.
4. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Композиционный материал для радиационной защиты // Патент РФ №2470395, 20.12.2010.
5. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 4. – С. 140.

6. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.
7. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48–49.
8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты / Монография. – Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 199 с.
9. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н., Куприева О.В. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 22–28.
10. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
11. Павленко В.И., Ястребинская А.В., Павленко З.В., Ястребинский Р.Н. Высокодисперсные органосвинцесилоксановые наполнители полимерных матриц // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 99–103.
12. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 62–66.
13. Павленко В.И., Липканский В.М., Ястребинский Р.Н. Расчеты процессов прохождения гамма-квантов через полимерный радиационно-защитный композит // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 12–15.
14. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.
15. Павленко В.И., Воронов Д.В., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 40–42.
16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Смоликов А.А., Дегтярев С.В., Воронов Д.В. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47–50.
17. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 48–49.
18. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Исследование тяжелого радиационно-защитного бетона после активации быстрыми нейтронами и гамма-излучением // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 661–665.
19. Павленко В.И., Смоликов А.А., Ястребинский Р.Н., Дегтярев С.В., Панкратьев Ю.В., Орлов Ю.В. Радиационно-защитный бетон для АЭС с РБМК на основе железо-серпентинитовых композиций с цементным связующим // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 66.
20. Павленко В.И., Куприева О.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н. Дефектность кристаллов модифицированного гидроксида титана, подвергнутого термической обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 125–129.
21. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Куприева О.В., Самойлова Ю.М. Радиационно-защитные транспортные контейнеры отработавшего ядерного топлива на основе высоконаполненной полимерной матрицы и железорудного сырья КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 320–330.
22. Соколенко И.В., Ястребинский Р.Н., Крайний А.А., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г. Моделирование прохождения высокоэнергетических электронов в высоконаполненном полимерном композите // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 145–148.
23. Ястребинская А.В., Огрель Л.Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.
24. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Коррозионностойкие полимеркомпозиты на основе эпоксидных и полиэфирных олигомеров для строительства // Перспективы развития строительного комплекса. – 2012. – Т. 1. – С. 243–247.
25. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Матюхин П.В. Структурообразование металло-олигомерных водных дисперсий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 121–123.
26. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В., Павленко З.В., Самойлова Ю.М. Конструкционные радиационно-защитные композиционные материалы на основе модифицированных железорудных пород КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 491–499.
27. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.
28. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Четвериков Н.А. Композиционный материал для защиты от гамма-излучения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 17–20.
29. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Белгород. Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – 19 с.
30. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железоксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.
31. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Транспортный упаковочный комплект для радиоактивных отходов на основе радиационно-защитной полимерной матрицы / Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 25–31.
32. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Kuprieva O.V., Epifanovskii I.S. Thermoplastic constructional composite material for radiation protection // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Т. 2, № 2. – P. 136–141.
33. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Lipkanski V.M. Simulation of the processes of gamma-radiation transport through shielding containers for radioactive waste // Russian Physics Journal. – 2003. – Т. 46, № 10. – P. 1062–1065.
34. Pavlenko V.I., Yastrebinskij R.N., Degtyarev S.V. Modeling of processes of interaction of high-energy radiations with radiation-protective oxide of iron composites // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2005. – Т. 10, № 1–2. – P. 46–51.