

УДК 681.183

**РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ НАНОПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ СИСТЕМ****Ястребинская А.В., Черкашина Н.И., Матюхин П.В.***ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: karanna1@mail.ru*

Авторами исследованы физико-химические и технологические особенности получения термостойких радиационно-защитных композиционных материалов на основе полиимидной матрицы, армированной нанотрубчатыми наполненными волокнами. Разработана лабораторная установка для получения полиимидной наполненной плёнки. Режимы температурной обработки подбирали по результатам термогравиметрического исследования полиимидного лака АД-9103. На основе термогравиметрического исследования выбраны режимы температурной обработки полиимидной пленки: на воздухе – 10 мин; при 85°C – 20 мин; при 200°C – 60 мин; отжиг: при 250°C – 30 мин, при 300°C – 20 мин, при 350°C – 10 мин, при 410°C – 15 мин. Обработка при температуре 400 – 420°C значительно повышает механическую прочность и термостабильность готовой плёнки. В дальнейшем на эти образцы плёнки вакуумно-плазменным методом проведено напыление вольфрама толщиной слоя 1 – 5 мкм. В результате получены образцы фольгированной вольфрамом полиимидной плёнки, наполненной синтетическим нанотрубчатым хризотилом. Соединение нескольких слоёв пленки позволяет получить многослойный композиционный материал с повышенными физико-механическими и радиационно-защитными свойствами.

Ключевые слова: радиационная защита, полиимидная матрица, нанотрубчатый наполнитель**THE RADIATION AND PROTECTIVE NANOFILLED POLYMERS
FOR SPACE SYSTEMS****Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I., Matiukhin P.V.***Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: karanna1@mail.ru*

Authors investigated physical and chemical and technological features of receiving heat-resistant radiation protective composite materials on the basis of the polyimide matrix reinforced by the nanotubular filled fibers. Laboratory installation is developed for receiving the polyimide filled film. The modes of temperature processing selected for results of thermogravimetric research of a polyimide varnish of AD-9103. On the basis of thermogravimetric research the modes of temperature processing of a polyimide film are chosen: on air – 10 min.; at 85°C – 20 min.; at 200°C – 60 min.; annealing: at 250 °C – 30 min., at 300°C – 20 min., at 350°C – 10 min., at 410 °C – 15 min. Processing at a temperature of 400 – 420°C considerably increases the mechanical durability and heat stability of a ready film. Further on these samples of a film the vacuum and plasma method carried out a dusting of tungsten layer of 1 – 5 micron thick. Samples folgirovanny are as a result received by tungsten of the polyimide film filled with a synthetic nanotubular chrysotile. Connection of several layers of a film allows to receive multilayered composite material with the increased physicomechanical and radiation protective properties.

Keywords: radiation protection, polyimide matrix, nanotubular filler

Наличие на борту космического летательного аппарата ядерной энергетической установки обуславливает появление ряда дополнительных требований по обеспечению радиационной безопасности космического полета, связанных с необходимостью снижения до допустимого уровня воздействия ионизирующих излучений на организм членов экипажа при осуществлении пилотируемого полета или на системы корабля при его беспилотной эксплуатации. Наибольшие трудности, как и в случае эксплуатации наземных ядерно-технических установок вызывает снижение потоков нейтронов и гамма-квантов. Так как космическая среда практически не рассеивает нейтроны и γ -излучение, для беспилотных аппаратов, как правило, используется теньевая защита. Такая защита обеспечивает создание зоны с пониженным уровнем излучений в ограниченном объеме пространства [1-12].

Требования предъявляемые к материалам защиты КЛА предполагают использование полимерных композиционных материалов на основе высокотермостойкой матрицы, обладающей повышенными термоустойчивостью, теплостойкостью и огнестойкостью. Эти материалы должны обладать стойкостью к ударным нагрузкам, растрескиванию, сохранять стабильность размеров при разных температурах (от минус 90 до плюс 250 °C). Полимерная матрица должна быть трудногорюча, обладать высокой электрической прочностью, химической и радиационной стойкостью.

Анализ существующих проблем в области создания защиты космической ЯЭУ показал, что необходим принципиально новый подход к конструированию биологической защиты, позволяющий ослабить влияние ионизирующего излучения до установленных

норм при меньшей массе защиты космической ЯЭУ [13-24].

В этом направлении наиболее перспективна разработка термостойких, высокопрочных радиационно-защитных композиционных материалов на основе полиимидной матрицы, армированной нанотрубчатыми волокнами с повышенной способностью поглощения нейтронов. Благодаря использованию особого механизма послойного формирования композита с чередованием микро- и нано- слоев различной плотности, за счет рассеивания и внутреннего многократного отражения гамма-квантов, радиационно-защитные свойства разрабатываемых материалов будут значительно превосходить все имеющиеся аналоги [25-34].

Цель исследования

Исследование физико-химических и технологических особенностей получения термостойких радиационно-защитных композиционных материалов на основе по-

лиимидной матрицы, армированной нанотрубчатыми наполненными волокнами.

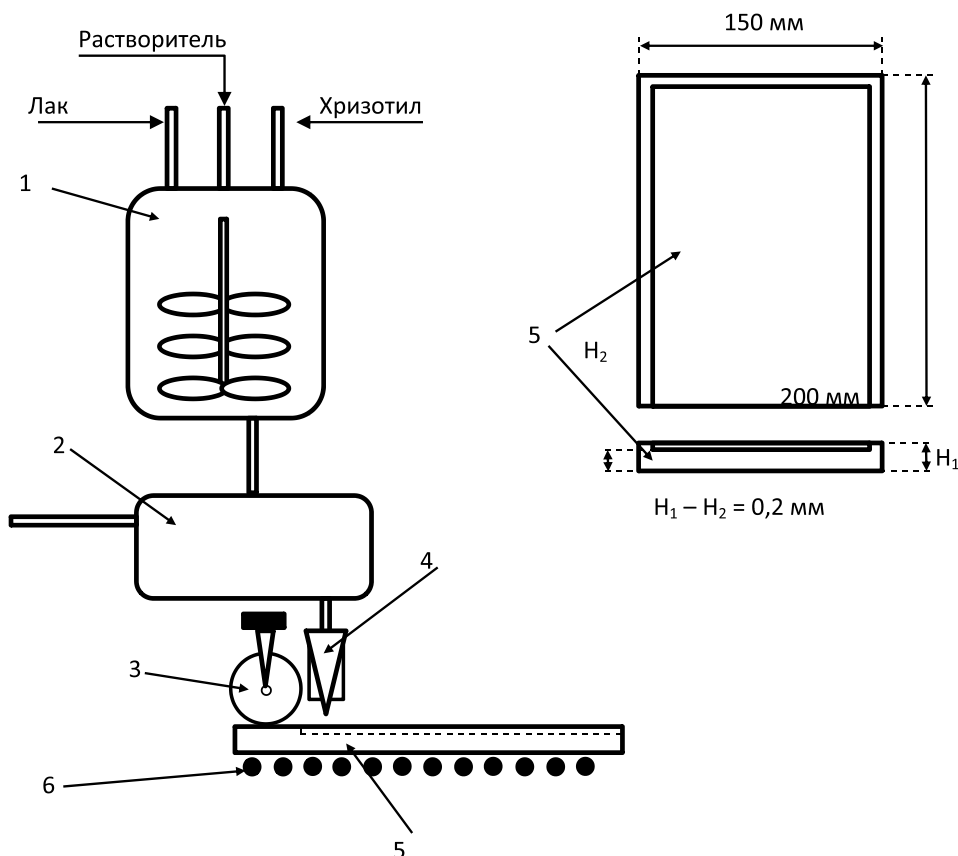
Материалы и методы исследования

Для синтеза полиимидной матрицы был использован готовый раствор полиамидокислоты (ПАК) в виде полиимидного лака АД-9103.

В качестве нейтроно- и гамма- поглощающего наполнителя использован борсодержащий хризотил с содержанием атомов бора 10,9% масс, заполненный тугоплавким малорастворимым соединением на основе вольфрамата свинца.

Экспериментально было определено следующее соотношение компонентов: лак АД-9103 – 45 масс. %, нанотрубчатый борсодержащий хризотил 25 масс. %, N,N – диметилформамид 30 масс. %. Перемешивание компонентов производилось в течение 150 мин. при температуре 45 °С. Время перемешивания было обусловлено необходимостью равномерного диспергирования хризотила в растворе ПАК.

Для изготовления плёнки была собрана лабораторная установка, включающая ёмкость предварительного смешения компонентов 1, накопительную ёмкость 2, прижимной валок 3, щелевой фильер 4 и стальную полированную плиту-форму 5 с профрезерованной мелкой кюветой (рисунок).



Лабораторная установка для получения полиимидной наполненной плёнки: 1 – ёмкость предварительного смешения компонентов; 2 – накопительная ёмкость; 3 – прижимной валок; 4 – щелевой фильер; 5 – фрезерованная плита-форма, 6 – роликовый протяжный механизм

Результаты исследования и их обсуждение

В ёмкость предварительного смешения, представляющую собой металлический обогреваемый сосуд, оборудованный пропеллерной мешалкой, подавались компоненты: лак АД-9103, синтезированный нанотрубчатый хризотил и N,N – диметилформамид в качестве растворителя. Соотношение выбиралось таким образом, чтобы условная вязкость готовой смеси не превышала 300 дин/сек.

были получены образцы плёнки размером 140x190 мм, средней толщиной 0,12 мм. Очевидно, что меньшая толщина получалась в результате термоусадки материала при обжиге. Полученные образцы имели следующие физико-механические характеристики, представленные в таблице.

В дальнейшем на эти образцы плёнки вакуумно-плазменным методом проведено напыление вольфрама толщиной слоя 1–5 мкм. В результате получены образцы фольгированной вольфрамом полиимидной

Физико-механические характеристики полиимидной пленки, армированной нанотрубчатыми наполненными волокнами

Наименование характеристик	Показатели
Прочность при разрыве, МПа	120 – 150
Относительное удлинение при разрыве, %	60 – 75
Модуль упругости при растяжении, МПа	2700 – 3000
Электрическая прочность, кВ/мм	210...270
Диэлектрическая проницаемость (частота 10 ³ Гц)	3,0...3,5
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁴ – 10 ¹⁵
Удельная теплоемкость от 20 до 300°С, Дж/кг·К	10 ¹³ – 10 ¹⁴
Коэффициент линейного теплового расширения (20-250)°С	(20 – 30)·10 ¹⁶

Готовую суспензию через щелевой фильер под давлением наносили на полированную стальную плиту толщиной 0,5 см с профрезерованной кюветой глубиной 0,2 мм. Плиту-форму с помощью роликового механизма протягивали под прижимным полированным стальным валком, обеспечивающим равномерную толщину плёнки. Все поверхности перед нанесением суспензии были тщательно обезжирены ацетоном и обработаны антиадгезивом (жидкость ГКЖ).

Плиту-форму с плёнкой помещали в сушильный шкаф и подвергали просушке под вакуумом 0,01 МПа для удаления растворителя в течение 120 мин. при температуре 90°С. Далее плёнку подвергали имидизации посредством термообработки.

Режимы температурной обработки подбирали по результатам термогравиметрического исследования полиимидного лака АД-9103. На основе термогравиметрического исследования выбраны режимы температурной обработки полиимидной пленки: на воздухе – 10 мин; при 85°С – 20 мин; при 200°С – 60 мин; отжиг: при 250°С – 30 мин, при 300°С – 20 мин, при 350°С – 10 мин, при 410°С – 15 мин. Обработка при температуре 400 – 420°С значительно повышает механическую прочность и термостабильность готовой плёнки.

После отжига и охлаждения плёнки её снимали с плиты-формы. Таким образом,

плёнки, наполненной синтетическим нанотрубчатым хризотилом. Соединение нескольких слоёв пленки позволяет получить многослойный композиционный материал с повышенными физико-механическими и радиационно-защитными свойствами.

Заключение

Разработан механизм послойного формирования полимерного композита на основе нанонаполненной полиимидной матрицы с чередованием микро- и нано- слоев различной плотности, позволяющий за счет рассеивания и внутреннего многократного отражения гамма-квантов значительно повысить радиационно-защитные свойства материала.

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

- локомпозитов // 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., Елифановский 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 органосиликоновые 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., Елифановский 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-серпентитовых 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 эпоксиановой 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 железистые 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., Lipkansky 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.