

УДК 681.183

**ПОГЛОЩАЮЩИЕ НЕЙТРОНЫ НАНОТРУБЧАТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМЕРОВ****Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И., Коба В.В.***ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: karanna1@mail.ru*

Среди волокнистых наполнителей наибольший интерес представляют нанотрубчатые наполнители на основе гидросиликатов магния. Разработан состав и технология получения нанотрубчатых наполнителей на основе гидросиликатов магния с повышенной способностью поглощения нейтронного излучения. В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов. Содержание атомов бора в хризотиле составляет от 9,5 до 10,9% масс. Волокнистые кристаллы получены из шихты, состоящей из исходных компонентов в соотношении $MgO:SiO_2:B_2O_3 = 2,4:0,1:1,5$, при давлении $9,81 \cdot 10^6$ Па и температуре 423 °К. При этой температуре для завершения процесса серпентинизации требуется трое суток, ввиду того что растворимость кремнезёма очень мала. При увеличении температуры реакции до 573 °К (давление $9,81 \cdot 10^6$ Па) реакция завершается за два часа.

Ключевые слова: нанотрубчатый наполнитель, бор, хризотил, получение, свойства

**THE NANOTUBULAR FILLERS OF HIGH-TEMPERATURE POLYMERS
ABSORBING NEUTRONS****Matiukhin P.V., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I., Koba V.V.***Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: karanna1@mail.ru*

Among fibrous fillers the greatest interest is represented by nanotubular fillers on the basis of hydrosilicates of magnesium the structure and technology of receiving nanotubular fillers on the basis of magnesium hydrosilicates with the increased ability of absorption of neutron radiation is developed. Depending on the quantity containing in the synthesized pine forest phase, products of hydrothermal synthesis possess various ability of absorption of thermal neutrons. The content of atoms of pine forest in the hrizotil makes from 9,5 up to 10,9% of masses. Fibrous crystals are received from the furnace charge consisting of initial components in the ratio of $MgO:SiO_2:B_2O_3 = 2,4:0,1:1,5$, with a pressure of $9,81 \cdot 10^6$ Pa and temperature of 423 °K. At this temperature for completion of process of a serpentinization it is required three days in view of the fact that solubility of silicon dioxide is very small. At increase in temperature of reaction to 573 °K (pressure of $9,81 \cdot 10^6$ Pa) reaction comes to the end in two hours.

Keywords: the nanotubular filler, pine forest, hrizotit, receiving, properties

В качестве непрерывных армирующих наполнителей наиболее широко используют волокнистые нано-углеродные, графитовые, борные, карбидные, нитридные, оксидные, стеклянные, базальтовые и полимерные химические волокна – раздельно или в любом сочетании одного волокна с другим. Среди волокнистых наполнителей наибольший интерес представляют нанотрубчатые наполнители на основе гидросиликатов магния [1–11].

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 [12–21].

В этом направлении наиболее перспективна разработка термостойких, высокопрочных радиационно-защитных композиционных материалов на основе термостойкой полимерной матрицы, арми-

рованной нанотрубчатыми волокнами с повышенной способностью поглощения нейтронов. На основе оценки широкого спектра российских и зарубежных литературных источников в качестве волокнистых наполнителей полимерной матрицы предложено использование нанотрубчатых наполнителей на основе гидросиликатов магния системы $MgO - SiO_2 - H_2O$, обладающих повышенными механическими и радиационно-защитными характеристиками по отношению к нейтронному излучению [22–34].

Цель исследования

Разработать состав и технологию получения нанотрубчатых наполнителей на основе гидросиликатов магния с повышенной способностью поглощения нейтронного излучения.

Материалы и методы исследования

Для получения нанотрубчатых наполнителей с повышенной способностью замедления нейтронов при синтезе волокон хризотила использовали добавки с содержанием кристаллизационной воды, в частно-

сти буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и кристаллогидрат двухвалентного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос), а для поглощения тепловых нейтронов – борсодержащие соединения, в частности, борную кислоту.

Все образцы синтезированы из шихты, состоящей из смеси магния и кремниевой кислоты с соотношением компонентов 3:2. Исследованные образцы синтезировали при 673°K , давлении водяного пара $9,81 \cdot 10^7$ Па и суточной изотермической выдержке в присутствии различных добавок.

Для получения образца хризотила с содержанием буры брали 10^{-4} кг этой соли.

Результаты исследования и их обсуждение

Кривые ДТА и потери массы (ТГ) синтетических хризотилов, синтезированных с указанными добавками представлены на рис. 1.

Известно, что бор хорошо поглощает тепловые нейтроны и может изоморфно замещать кремний в минералах. В связи с этим нами синтезирован серпентин с более высокой способностью поглощения нейтронов.

В качестве исходных материалов для синтеза борсодержащего хризотила мы использовали оксид (или гидроксид) магния, кремниевую и борную кислоты. Синтез проводили при молекулярных соотношениях $\text{MgO}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 1,5-2:1-0,1:0,1-1,5$ (учитывая требование $\text{MgO}:(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) = 1,5$, т.е., чтобы отношение окислов соответствовало таковому в серпентине), при температурах $423-573^\circ\text{K}$, давлении

$9,81 \cdot 10^6 - 2,45 \cdot 10^8$ Па и продолжительности изотермической выдержки 2–72 часа. Полученный материал, в отличие от существующих серпентинов, содержит в своём составе бор. Принадлежность синтезированной фазы к серпентину доказывается результатам рентгеновского анализа.

В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов.

Волокнистые кристаллы получены из шихты, состоящей из исходных компонентов в соотношении $\text{MgO}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 2,4:0,1:1,5$, при давлении $9,81 \cdot 10^6$ Па и температуре 423°K . При этой температуре для завершения процесса серпентинизации требуется трое суток, ввиду того что растворимость кремнезёма очень мала. Транспортирующим агентом для кремнезёма в гидротермальных условиях служат как вода, так и пар, следовательно, чем больше воды в реакционном объёме автоклава при данной температуре, тем больше в ней растворено кремнезёма, но увеличение количества воды приводит к увеличению давления. При увеличении температуры реакции до 573°K (давление $9,81 \cdot 10^6$ Па) реакция завершается за два часа. Продукты реакции представлены на рис. 2. Содержание атомов бора в хризотиле составляет от 9,5 до 10,9% масс.

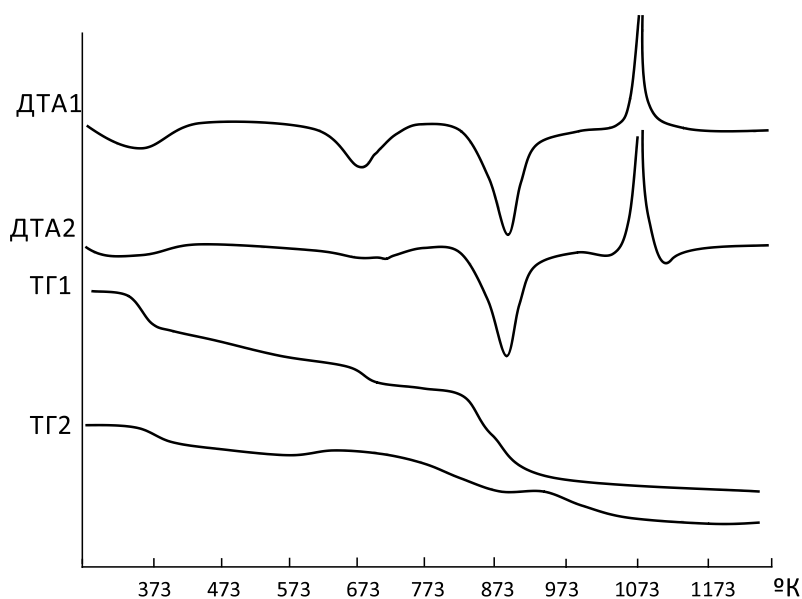


Рис. 1. Кривые ДТА ($T = 653^\circ\text{K}$) и ТГ синтетических хризотилов, синтезированных с добавкой по отношению к массе шихты: 1–5% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

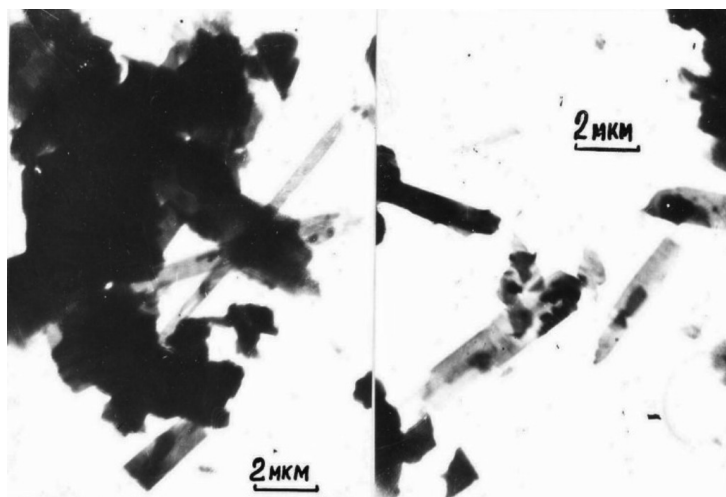


Рис. 2. Серпентин состава $Mg_6(OH)_8SiB_3O_{10}$. Синтез при $573^\circ K$ и $9,81 \cdot 10^6$ Па в течение 2 час

Заключение

Разработан состав и технология получения нанотрубчатых наполнителей на основе гидросиликатов магния с повышенной способностью поглощения нейтронного излучения. В зависимости от количества содержащегося в синтезированной фазе бора, продукты гидротермального синтеза обладают различной способностью поглощения тепловых нейтронов. Содержание атомов бора в хризотиле составляет от 9,5 до 10,9% масс.

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 металлокомпозиций // 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 органосвинецсодержащие 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-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 гидрида 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. Соколов 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. Коррозионно-стойкие 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 железоокисные 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., Lipkanskii 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.