

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Черкашина Н.И., Павленко В.И., Демченко О.В., Иваницкий Д.А.

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

Проведен анализ материалов применяемых в космической промышленности в качестве терморегулирующих покрытий. В работе представлены исследования по разработке научно-технических основ создания высокопрочных терморегулирующих покрытий с функцией радиационной защиты, для пассивной системы терморегулирования космических аппаратов, с целью уменьшения деградации оптических свойств покрытий при воздействии агрессивных факторов космического пространства и защиты бортовой радиоэлектронной аппаратуры от электромагнитных помех. Авторами рассмотрена возможность синтеза полимерных композитов на основе полистирола и силсесквиоксанов. Была исследована микротвердость по Викерсу полученных композитов с различным содержанием наполнителя. Установлено, что микротвердость по Викерсу значительно увеличивается при введении наполнителя. Установлена высокая стойкость данного композита к факторам, имитирующим годовое пребывание материала на околоземной орбите: вакуум, вакуумный ультрафиолет, атомарный кислород и резкий перепад температуры.

Ключевые слова: микротвердость по Викерсу, полимеры, композиты, факторы космоса

POLYHEDRAL SILSESQUIOXANES OLIGOMERIC USE FOR SYNTHESIS RADIATION-RESISTANT POLYMER COMPOSITES THERMOSTATIC APPOINTMENTS

Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Demchenko O.V., Ivanitsky D.A.

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

The analysis of the materials used in the aerospace industry as a thermal control coating. The paper presents the research on the development of scientific and technical bases for the creation of high-thermal control coating with the function of radiation protection for passive thermal control system of spacecraft, in order to reduce the degradation of the optical properties of the coatings when exposed to aggressive factors of space and protection of on-board electronic equipment from electromagnetic interference. The authors considered the possibility of the synthesis of polymeric composites based on polystyrene and silsesquioxanes. We investigated the Vickers microhardness of the composites with a different content of filler. It is found that the Vickers microhardness increased significantly with the introduction of the filler. The high resistance of the composite to the factors imitating annual material in Earth orbit: vacuum, vacuum ultraviolet, atomic oxygen and a sharp temperature drop.

Keywords: Vickers microhardness, polymers, composites, space factors

Анализ существующих терморегулирующих покрытий (ТРП) космических аппаратов свидетельствует, что они не могут обеспечить длительный срок активного существования (15 и более лет). Известные светоотражающие покрытия типа эмалей или керамических покрытий, наполненные пигментами оксидов металлов (эмали 40-1-28, ФП-5246, ЭКОМ, ЭКОМ-ЖС и др.) при воздействии корпускулярного излучения, за счет возникновения в материале тормозного рентгеновского излучения и роста температуры, разрушаются [10, 14, 28]. Не решены проблемы создания гибких ТРП класса «Солнечные отражатели» с высоким уровнем защиты от атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета, позволяющих поддерживать необходимый тепловой баланс аппаратуры космического аппарата

длительное время (15 и более лет) [3, 4, 5, 12, 17, 16, 26]. Известные ТРП на основе полимеров обладают низкой радиационной стойкостью и малым диапазоном эксплуатации, что значительно снижает их оптические характеристики при использовании в космическом пространстве [2, 11, 12, 15, 16, 18–22, 24, 25, 27, 29–32].

Поэтому необходим новый подход при разработке терморегулирующих покрытий (ТРП), позволяющий ослабить влияние ионизирующего излучения на оптические характеристики материала при высоком уровне защиты от атомарного кислорода. Необходимо решить задачу обеспечения тройной защиты – тепловой, радиационной и противоударной (воздействия частиц метеорной материи и космического мусора). Эта концепция, получившая в зарубеж-

ной литературе название TRIPS (Thermal, Radiation, Impact Protective Shield), обсуждается в связи с созданием пилотируемых космических кораблей нового поколения и реализацией программ освоения Луны и осуществления полетов к планетам Солнечной системы.

В связи с этим, актуальными являются исследования по разработке научно-технических основ создания высокопрочных терморегулирующих покрытий с функцией радиационной защиты, для пассивной системы терморегулирования космических аппаратов, с целью уменьшения деградации оптических свойств покрытий при воздействии агрессивных факторов космического пространства и защиты бортовой радиоэлектронной аппаратуры от электромагнитных помех. Создание на поверхности полимерных ТРП эффективной интеллектуальной защиты, основанной на эффекте упрочнения композита за счет образования грибовидных структур на его поверхности при воздействии кислородной плазмы, позволит защитить материал от микрометеоритных частиц в космосе [1, 6, 7, 8, 9, 23].

В настоящее время большой интерес представляют полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS), химическое строение которых можно представить общей формулой $(RSiO_{1,5})_n$ с $n = 6, 8, 10, \dots$, где R – органический радикал, в т.ч. несущий реакционно-способную группу. Термин «силсесквиоксаны» указывает на соотношение между числом атомов кислорода и кремния: $sesqui=1,5$. В приведенной формуле R – периферические группы, находящиеся на внешней стороне ядра; R=H, алкил, алкилен, арил либо арилен.

В данной работе представлено исследование по возможности применения силсесквиоксанов в качестве наполнителя в полимерные матрицы для синтеза терморегулирующих композитов.

Цель исследования

Изучить возможность использования силсесквиоксанов для синтеза радиационно-стойких полимерных композитов терморегулирующего назначения.

Материалы и методы исследования

Синтез монофункциональных полиэдральных олигосилсесквиоксанов конденсированной структуры осуществлялся по золь-гель технологии путем взаимодействия олигосилсесквиоксанов частично конденсированной структуры с четыреххлористым силианом ($SiCl_4$) при нормальных условиях.

В качестве матрицы для синтеза композитов использовали ударопрочный полистирол.

Результаты исследования и их обсуждение

Была исследована микротвердость полученных композитов с различным содержанием наполнителя. Микротвердость образцов по Викерсу определяли с использованием оборудования ПМТ-3 по стандартной методике. Прикладываемая нагрузка P составляла от 100 до 200 г. Число микротвердости по Викерсу HV подсчитывали как отношение нагрузки P к площади поверхности пирамидального отпечатка:

$$HV = 1,858 \cdot P/d^2, \quad (1)$$

где – среднеарифметическое значение для обеих диагоналей, получаемых на поверхности материала после прикладываемой нагрузки P .

Результаты исследования микротвердости композитов представлены в таблице.

Установлено, что микротвердость по Викерсу значительно увеличивается при введении наполнителя. Это связано с тем, что силсесквиоксаны имеют значительно большую микротвердость по сравнению с полистирольной матрицей.

Интегральный коэффициент поглощения α_s – основную характеристику терморегулирующих покрытий (ТРП), вычисляли исходя из величин коэффициентов отражения по формуле:

$$\alpha_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot r_\lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n r_{\lambda_i}}{n} \quad (2)$$

где R_s – интегральный коэффициент отражения солнечного излучения r_λ – значение коэффициента отражения композита при длине волны λ ; n – число равноэнергетических участков солнечного спектра ($n = 24$).

Микротвердость по Викерсу разработанных композитов

	Содержание наполнителя в композите			
	0	30	50	65
Микротвердость, HV	12	19	33	35

Были измерены и вычислены интегральный коэффициент поглощения композита до и после воздействия факторов имитирующих годовое пребывание материала на околоземной орбите (имитировались такие параметры как вакуум, вакуумный ультрафиолет, атомарный кислород и резкий перепад температуры). Так для композита, содержащего 65% наполнителя он составил 0,12 и 0,15 до и после обработки в камере, имитирующей годовое пребывание на околоземной орбите. Т.о. увеличение данного параметра составляет менее 25%, что соответствует нормативным документам.

Заключение

Авторами рассмотрена возможность синтеза полимерных композитов на основе полистирола и силесквиоксанов. Была исследована микротвердость по Викерсу полученных композитов с различным содержанием наполнителя. Установлено, что микротвердость по Викерсу значительно увеличивается при введении наполнителя. Это связано с тем, что силесквиоксаны имеют значительно большую микротвердость по сравнению с полистирольной матрицей. Установлена высокая стойкость данного композита к факторам, имитирующим годовое пребывание материала на околоземной орбите: вакуум, вакуумный ультрафиолет, атомарный кислород и резкий перепад температуры.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, договор № НК 14-02-31050/15 от 30 апреля 2015 года.

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 поверхностные 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 технического 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 / В.И. 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 высокоэнергетических 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 нанокompозиты // Иннова-

- ционные материалы и технологии (XX научные чтения): Материалы Межд. научно-практ. 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 $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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. Matukhin, N.I. Cherkashina, O.V. Kuprieva // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – Т. 18, № 10. – P. 1455–1462.