УДК 54-76

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ястребинский Р.Н., Самойлова Ю.М., Павленко В.И., Демченко О.В.

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

Проведен анализ материалов применяемых в атомной и космической промышленности. Показано, что полимерные материалы по сравнению с металлами обладают малой массой и являются более доступным сырьевым материалом. Однако, под воздействием космического излучения они более подвержены деструкции, нежели чем металлы, зато металлы под воздействием электронного облучения создают вторичное гамма-излучения, а для полимеров такой проблемы не существует. Поэтому в данной работе представлено исследование по синтезу композитов на основе полимерной матрицы и металлического наполнителя. В качестве матрицы использовали полиэтилен низкого давления, а в качестве наполнителя – высокодисперсный оксид алюминия, получаемый по золь-гель технологии. Для совместимости наполнителя с матрицей его модифицировали кремнийорганическим соединением. Установлено, что композит, содержащий в себе 70% наполнителя обладает высокой стойкостью к факторами, имитирующим космическое пространство. Потеря массы композита после воздействия вакуумного ультрафиолета не превысила 1%, что согласуется с нормативными документами по изделиям космической техники.

Ключевые слова: высокодисперсный, оксид алюминия, полистирол, композит, вакуумный ультрафиолет

USING HIGHLY DISPERSED ALUMINUM OXIDE FOR THE SYNTHESIS OF RADIATION-RESISTANT POLYMER COMPOSITES

Yastrebinsky R.N., Samoilova Y.M., Pavlenko V.I., Demchenko O.V.

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

The analysis of the materials used in the nuclear and space industries. It is shown that the polymer materials as compared with metals, have low mass and are more affordable raw materials. However, under the influence of space radiation are more susceptible to degradation, rather than metal, but metal under the influence of electron irradiation produces secondary gamma radiation, and polymers such problem does not exist. Therefore, this paper presents a study on the synthesis of composites based on polymer matrix and filler metal. The template was used high density polyethylene, and a filler – finely divided alumina obtained by sol-gel technology. For compatibility with the matrix excipient its modified silicone compound. It is found that a composite containing a 70% filler has a high resistance to factors simulated space. The weight loss of the composite after exposure to vacuum ultraviolet has not exceeded 1%, which is consistent with the regulations on products of space technology.

Keywords: highly dispersed, aluminum oxide, polystyrene composite vacuum ultraviolet

В настоящее время развитие атомной энергетики идет огромным темпом. Рост потребности в энергии при ограниченных ресурсах и плохой экологии в мире делает актуальной проблемой развития новых технологий, направленных на управление ядерными технологиями. В тоже время активно развивается направление по разработке новых радиационно-стойких материалов ядерной энергетики. Под влиянием ионизирующего излучения на материалы происходят структурные изменения в них – радиационные дефекты, которые ухудшают работоспособность материалов, или полностью их разрушают [1, 6, 7, 11, 13, 24, 27, 30].

Особенно сложно разрабатывать радиационно-защитные материалы, которые планируется использовать в космосе. Кроме ионизирующего излучения в космосе действует ряд негативных факторов, которые выводят из стоя различные элементы космического корабля, нарушая его работоспособность. Поэтому перспективным является направление по разработке радиационно-стойких и радиационно-защитных материалов, которые могут найти свое применение в космической промышленности.

В последнее время много внимания уделяется разработке полимерных материалов, используемых в космическом пространстве. Как известно, полимерные материалы по сравнению с металлами обладают малой массой и являются более доступным сырьевым материалом. Однако, под воздействием космического излучения они более подвержены деструкции, нежели чем металлы, зато металлы под воздействием электронного облучения создают вторичное гамма-излучения, а для полимеров такой проблемы не существует [10, 14, 15, 19, 28]. Поэтому создание композитов на основе полимерной матрицы и металлического наполнителя позволит создавать новые материалы, обладающими совершенно новыми уникальными свойствами. Кроме того варьируя количество наполнителя создается возможность управлять функциональными

свойствами разработанного композита [2, 5, 8, 9, 20, 22, 23, 25, 31, 32]. Известны способы синтеза полимерных композитов, которые позволили создать материалы стойкие к самому негативному фактору космоса, влияющего именно на полимеры – атомарному кислороду [12]. Применение кремнийорганических наполнителей позволяет создавать материалы устойчивые к вакуумному ультрафиолету [3, 4, 17, 16, 18, 26].

Металлические наполнители, используемые для синтеза полимерных композитов, могут быть различного химического состава – это металлы, их оксиды или соли. Размер наполнителя в данном случае играет сильную роль. Применение высокодисперсных частиц позволяет получить материалы с совершенно другими электрофизическими и физико-механическими свойствами [21, 29].

В данной работе представлены данные по разработке технологии получения радиационно-стойких полимерных композитов на основе полимерной матрицы и модифицированного высокодисперсного порошка оксида алюминия.

Цель исследования

Изучить возможность создания радиационно-стойких полимерных композитов на основе полимерной матрицы и модифицированного высокодисперсного порошка оксида алюминия для возможности использования их в условиях космоса.

Материалы и методы исследования

Синтез высокодисперсного порошка оксида алюминия проводили по золь-гель технологии. Исходным реагентом был хлорид алюминия марки А-1 (бесцветные кристаллы с размером частиц мене 1 мм).

В качестве матрицы использовали полиэтилен низкого давления (ПНД). Полиэтилен низкого давления характеризуется хорошей ударной прочностью и большей теплостойкостью по сравнению с полиэтиленом высокого давления. Кроме того, он обладает отличными диэлектрическими характеристиками, что необходимо в условиях космоса.

Облучение синтезированных композитов проводили в специализированной установке, имитирующей околоземное космическое пространство: вакуум (давление не более 10^{-3} Па); температура – 150 °С до + 150 °С, ионизирующее излучение (вакуумный ультрафиолет с длиной волны $\lambda = 90…115$ нм, интенсивность 0,5 Вт/м^2) (рис. 1).

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез высокодисперсного порошка оксида алюминия проводился в несколько этапов:

I. Растворение хлорида алюминия в водном растворе:

$$AlCl_3 + H_2O \rightarrow [Al(OH_2)_6]^{3+}$$

II. Получение белого осадка гидроксида алюминия, обладающего аморфной структурой:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + OH^- = [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H_2O$$
$$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + OH^- = [Al(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + H_2O$$
$$[Al(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + OH– = [Al(OH)_3(OH_2)_3]^{0} + H_2O$$
$$[Al(OH2)6]\ 3{+}{+}3\ OH– = Al(OH)3\downarrow$$

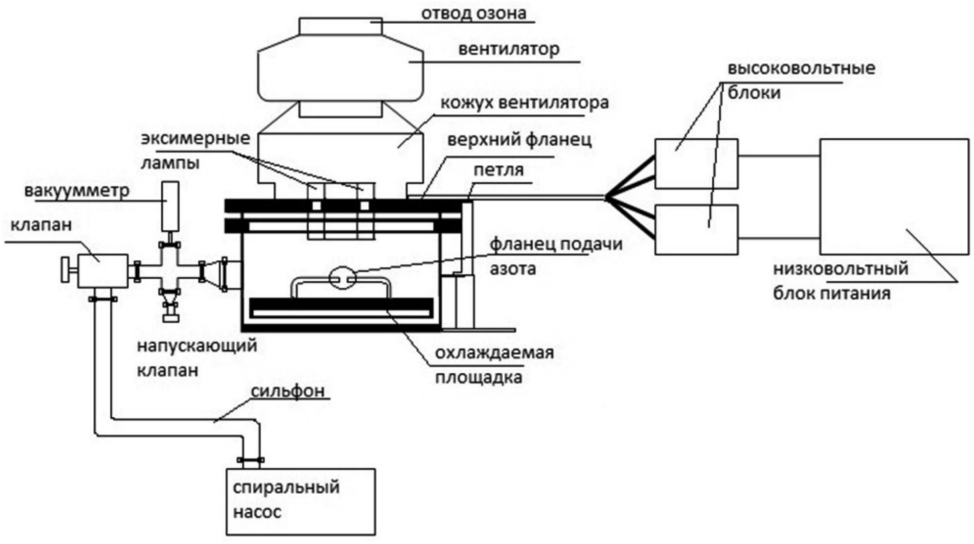

Рис. 1. Схема специализированной установки, имитирующей условия околоземного космического пространства

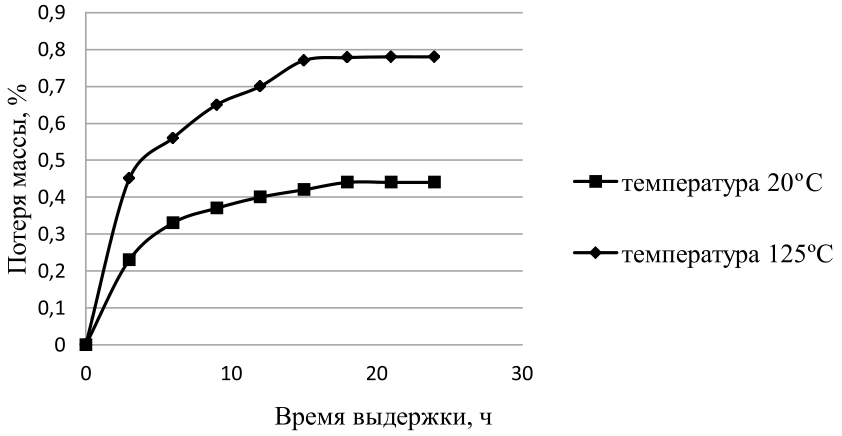

Рис. 2. Зависимость потери массы полученного композиционного материала от времени выдержки в специализированной камере

III. Получение оксида алюминия нагреванием его гидроксида:

$Al(OH)_3$ (t > 1000 °C) → Al_2O_3

Полученный порошок представлял собой высокодисперсный порошок белого цвета с плотностью 3,9 г/см^3. Для совместимости металлического порошка с полимерной матрицей с его модифицировали кремнийорганическим соединением – ГКЖ-11 (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость), которое придало оксиду алюминия гидрофобные свойства. Модифицирование наполнителя позволило ему равномерно распределиться в матрице, не создавая конгломератов.

Далее методом горячего прессования были получены образцы полимерных композитов с 70 % содержанием модифицированного наполнителя. Полученные образцы композитов подверглись облучению вакуумному ультрафиолету в течении 24 часов при обычной (комнатной) температуре 20 °С и при повышенной 125 °С. После каждых 3-х часов обработки в камере проверяли потерю массы. Зависимость потери массы полученного материала от времени выдержки представлено на рис. 2.

Зависимость потери массы синтезированного композита в процессе облучения приобретает пологий характер и как видно из рис. 1 кинетические кривые потери массы с ростом времени все более замедляются, а к 15 часам композиты при всех видах воздействия практически прекращают терять вещество.

Для изделий космической техники рекомендуется применять полимерные материалы, которые имеют общую потерю массы при воздействии ВУФ не более 1 % в течение 24 часов согласно ГОСТ Р 25645.338–96. Потеря массы для всех исследованных материалов не превысила допустимого предела при обычной температуре 20 °С и составила 0,45 мас. %, а также при повышенной температуре 125 °С – 0,78 мас. %. Это говорит об устойчивости разработанного полимерного композита к агрессивным воздействиям космоса.

Заключение

Авторами рассмотрена возможность синтеза полимерных композитов на основе полиэтилена низкого давления и высокодисперсного металлического порошка оксида алюминия. Представлен синтез высокодисперсного оксида алюминия по золь-гель технологии. Представлена возможность модифицирования оксида алюминия кремнийорганическим соединением – ГКЖ-11 (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость). Модифицирование наполнителя позволило ему равномерно распределиться в матрице, не создавая конгломератов. Установлено, что композит, содержащий в себе 70 % наполнителя обладает высокой стойкостью к факторами, имитирующим космическое пространство. Потеря массы композита после воздействия вакуумного ультрафиолета не превысила 1 % , что согласуется с нормативными документами по изделиям космической техники.

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 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 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 / 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, приближённых 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 железооксидные 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. – T. 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. – T. 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. – T. 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. – T. 8, № 2. – P. 398–403.

29. Pavlenko V.I. Using the high-dispersity [alpha]-Al_2O_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. – T. 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. – T. 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. – T. 18, № 10. – P. 1455–1462.