

09

## Изменение оптических характеристик полимерного композиционного материала при радиационном воздействии

© Н.И. Черкашина, А.В. Павленко

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012 Белгород, Россия  
e-mail: natalipv13@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 марта 2017 г.)

Представлены данные по синтезу полимерных композитов на основе полистирола и модифицированного SiO<sub>2</sub>. Исследована зависимость влияния концентрации SiO<sub>2</sub> на поверхностные (терморегулирующие) свойства полученных композитов. Изучена микроскопия поверхности композитов с различной концентрацией SiO<sub>2</sub>. Установлено, что введение больших концентраций SiO<sub>2</sub> приводит к образованию незначительного количества агломератов шарообразной формы, при концентрации 30 mass.% SiO<sub>2</sub> их размер может достигать 80 мкм. Проведен анализ изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения разработанных полимерных композитов после воздействия вакуумного ультрафиолетового излучения при температуре 125°C.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45728.2237

### Введение

Важнейшую роль в обеспечении длительной безотказной работы космических аппаратов (КА) играет стойкость их конструкционных материалов и элементов бортового оборудования к воздействию окружающей космической среды. По оценкам отечественных и зарубежных экспертов, более половины отказов и сбоев в работе бортовой аппаратуры КА обусловлено неблагоприятным воздействием факторов космического пространства. Некоторые из воздействующих факторов, например солнечное ультрафиолетовое излучение, оказывают влияние лишь на приповерхностные слои материалов, в особенности на терморегулирующие покрытия (ТРП), наносимые на поверхность КА для стабилизации его температурного режима [1,2].

С точки зрения повреждающего воздействия солнечного излучения в космосе на материалы особый интерес представляет УФ излучение с длинами волн короче 200 nm — вакуумное ультрафиолетовое излучение (ВУФ), энергия квантов которого (более 6 eV) достаточна для разрыва молекулярных связей в полимерных материалах [3]. Различие между ультрафиолетовым и рентгеновским излучениями с физической точки зрения состоит в том, что первое возбуждает внешние, а второе — внутренние электронные оболочки. Поскольку химические и физические свойства вещества определяются внешними электронными оболочками, так как поглощение радиации в ультрафиолетовом диапазоне спектра и определяет характер воздействия этих излучений на материалы, находящиеся в космосе.

Известно, что воздействие ВУФ на ТРП приводит к изменению оптических характеристик материала таких как интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ) и коэффициент излучения (степень черноты), что приводит к нарушению температурного

режима КА [4]. В настоящее время ведутся исследования по разработке новых составов терморегулирующих покрытий, обладающих высокими эксплуатационными и техническими характеристиками (адгезия к материалу корпуса, оптических и электрофизических характеристик, стойкости к факторам космического пространства) [5–7]. Особое внимание уделяется исследованию создания терморегулирующих покрытий на основе полимеров и их композитов, так как использование тяжелых металлов в космосе нежелательно из-за возникновения интенсивного тормозного излучения, усиливающегося при увеличении энергии падающих электронов, поэтому облегченные полимерные композиты могут стать альтернативной заменой существующим материалам [8].

Технология получения полимерных композитов направлена на создание материалов, в которых путем направленного сочетания компонентов (полимерной матрицы и наполнителей различной природы) достигаются заранее заданные свойства. Такой способ получения полимерных композитов дает возможность создавать принципиально новые и разнообразные материалы с повышенными эксплуатационными, механическими, оптическими характеристиками и улучшенными специальными свойствами [9–12].

Целью настоящей работы является создание полимерных композитов на основе полистирола, наполненного модифицированными наночастицами диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), а также исследование влияния наполнителя на поверхностные свойства полученных материалов при воздействии ВУФ.

### Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы для композитов использовали полистирол (ПС) марки УПС-803Э. ПС имеет химическую формулу —  $[-CH_2-C(C_6H_5)H-]_n$ .

Таблица 1. Основные свойства ПС

№	Характеристика	Значение
1	Плотность, kg/m <sup>3</sup>	1050
2	Молекулярная масса, g/mol	10 <sup>5</sup>
3	Температура стеклования, °С	93
4	Твердость по Бринеллю, МПа	158
5	Относительное удлинение при разрыве, %	1.5
6	Удельное электрическое сопротивление при температуре 20°С, Ω · м	10 <sup>14</sup>
7	Водопоглощение, %	0
8	Предел прочности при растяжении, МПа	40
9	Теплостойкость по Вика, °С	100
10	Радиационный индекс	8.0 (50 Gy/s)

Основные свойства исходного полистирола представлены в табл. 1.

Наполнителем служили наночастицы диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), полученные гидролизом этилового эфира ортокремниевой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилана (ТЭОС) по золь-гель технологии. Золь-гель-метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологией. Данный метод позволяет достичь высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение [13,14].

Важными факторами, определяющими физико-механические свойства полимерных композитов, являются адгезионное взаимодействие наполнителя и связующего, а также равномерное диспергирование наполнителя в объеме полимерной матрицы [15–17]. Такое взаимодействие частиц наполнителя с полимером может быть достигнуто различными путями, из которых наибольшее значение имеет поверхностная химическая модификация наполнителя [18–21].

Полученный диоксид кремния является гидрофильным веществом. Для более равномерного распределения наполнителя в полистирольной матрице и придания ему гидрофобных свойств была проведена химическая модификация наполнителя. В настоящей работе для модифицирования частиц наполнителя использовали жидкость гидрофобизирующую 136-41. Она представляет собой вязкую бесцветную маслянистую жидкость, легко растворимую в большинстве органических растворителей, но нерастворимую в воде. Ее состав описывается формулой [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiHO]<sub>n</sub> (где n = 10–15), содержание активного водорода 1.3–1.45%.

Изготовление образцов полимерных композитов на основе ПС и модифицированного диоксида кремния производилось по расплавной технологии. Как известно, создание эффективных полимерных композитов на основе термопластов возможно с использованием различных методов, из которых наиболее перспективным является экструзионный метод введения наполнителя в объем полимера через его расплав. Одним из основных достоинств этого метода по сравнению с растворной тех-

нологией и полимеризацией *in situ* является отсутствие многостадийности процесса и растворителей [22–24].

Вначале смешение компонентов в сухом состоянии проводили в шаровой мельнице с минимально возможной загрузкой шаров (не более 15%). После этого происходило формование образцов композитов путем загрузки в пресс-форму, нагретую до 180°С, выдержки при данной температуре около часа и прессование полученного расплава. Концентрация наполнителя в полимерном композите варьировалась от 0 до 30%.

Оценка степени диспергирования частиц модифицированного диоксида кремния в объеме полимерной матрицы производилась на основе микрофотографий поверхности композитов, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Облучение разработанных составов полимерных композитов проводилось в „Специализированной установке для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов“, расположенной в аккредитованном в „ВНИИФТРИ“ (Москва) Центре „Радиационного мониторинга“ в БГТУ им. В.Г. Шухова (аттестат аккредитации № САРК RU.0001.443195) (Белгород).

Интенсивность ВУФ в эксперименте составляла 0.5 W/m<sup>2</sup>, λ = 90–115 nm, давление в камере не превышало 10<sup>-5</sup> Pa. Испытания на стойкость полимерных материалов к воздействию ВУФ излучения проводили согласно стандартной методике по ГОСТ Р 25645.338–96.

Разработанные композиты помещались в камеру, затем в течение часа происходило их обезгаживание под воздействием вакуума с давлением 10<sup>-5</sup> Pa. Эксперимент по облучению ВУФ проводили в течение 24 h. Спектры отражения композитов регистрировали с помощью спектрофотометра UV-3600 в Санкт-Петербургском Ресурсном центре „Методы анализа состава вещества“. Спектры *r<sub>λ</sub>* регистрировали в диапазоне 0.24–2.02 μm по точкам с шагом 0.5 nm.

## Результаты и их обсуждение

Электронные микрофотографии поверхности полученных полимерных композитов на основе ПС матрицы и модифицированного диоксида кремния представлены на рис. 1. Как видно из микрофотографий поверхности (рис. 1), при концентрации наполнителя 10 mass.% диоксид кремния достаточно равномерно диспергируется в объеме ПС матрицы, местами наблюдается незначительное количество агломератов шарообразной формы, в диаметре не превышающем 20 μm (рис. 1, *b*). Введение больших концентраций частиц диоксида кремния приводит к увеличению размеров агрегатов (рис. 1, *c, d*). Так, при концентрации 20 mass.% SiO<sub>2</sub> (рис. 1, *c*) их размер может достигать 40–60 μm, а при концентрации 30 mass.% SiO<sub>2</sub> (рис. 1, *d*) их размер может достигать 80 μm.

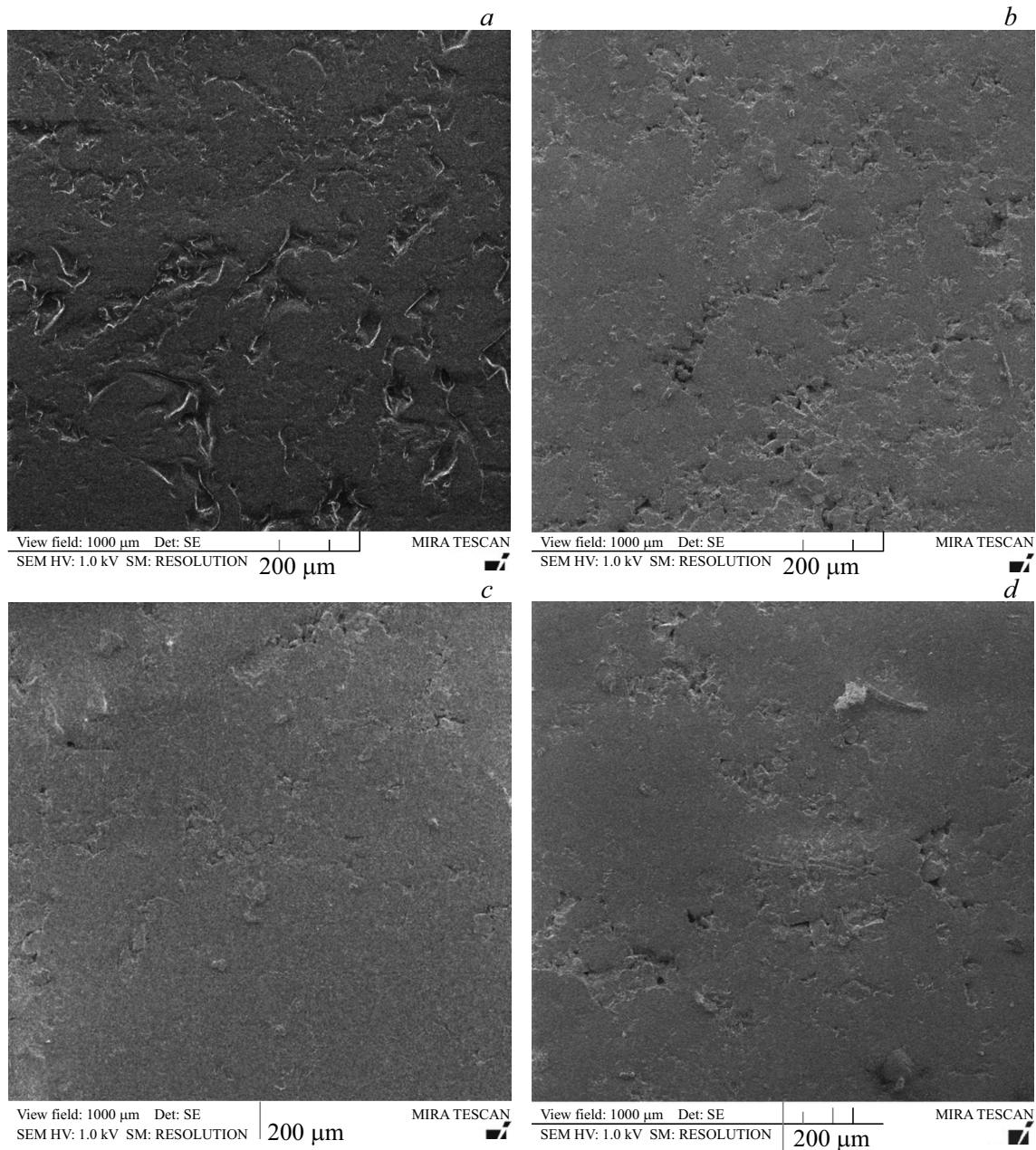


Рис. 1. Микрофотографии поверхности разработанных композитов: *a* — чистый ПС, *b* — 10, *c* — 20, *d* — 30 mass.% SiO<sub>2</sub>.

Полученные образцы полимерных композитов подвергли обработке ВУФ в течение 24 h. Далее были исследованы поверхностные характеристики композитов до и после обработки ВУФ. Интегральный коэффициент поглощения  $\alpha_s$  — основная характеристика терморегулирующих покрытий (ТРП), вычисляли исходя из величин коэффициентов отражения по формуле:

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

где  $R_s$  — интегральный коэффициент отражения солнечного излучения,  $r_\lambda$  — значение коэффициента отражения композита при длине волны  $\lambda$ ;  $n$  — число равноэнергетических участков солнечного спектра ( $n = 24$ ). Значения длин волн, соответствующие равноэнергетическим участкам Солнца, представлены в табл. 2

В табл. 3 представлены данные интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ) разработанных полимерных композитов до и после воздействия ВУФ при температуре 125°C.

Анализ данных табл. 1 показал, что при увеличении концентрации наполнителя с 10 до 30 mass.% значительно, практически в два раза, снижается значение ис-

**Таблица 2.** Значения длин волн, соответствующие равноэнергетическим участкам Солнца

№ точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Длина волны, nm	315	366	408	437	463	490	518	547	576	607	639	673
№ точки	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Длина волны, nm	712	754	801	855	915	984	1060	1160	1270	1420	1640	2020

**Таблица 3.** Основные оптические характеристики разработанных композитов до и после обработки ВУФ при температуре 125°C

Концентрация наполнителя, mass.%	$\alpha_s$	
	До обработки ВУФ	После обработки ВУФ
10	0.378	0.506
20	0.215	0.273
30	0.191	0.225

ходного интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения. Установлено, что при концентрации 10 mass.% SiO<sub>2</sub> интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения увеличивается на 34%, при концентрации 20 mass.% — на 27%, при концентрации 30 mass.% — на 19%.

Арбитражный критерий стойкости к воздействию ВУФ по ГОСТ Р 25645.338–96 для полимерных материалов состоит в увеличении интегрального коэффициента поглощения не более, чем на 25%. Исходя из полученных данных (табл. 3) видно, что данному условию удовлетворяют только композиты с концентрацией 30 mass.% SiO<sub>2</sub>.

На рис. 2 представлена кривая, построенная по точкам, получаемым вычитанием коэффициентов отражения до облучения ( $r_{\lambda 0}$ ) из коэффициентов после облучения ( $r_{\lambda 1}$ ):  $\Delta r_{\lambda} = r_{\lambda 0} - r_{\lambda 1}$ . Данные на графике представлены для состава с концентрацией 30 mass.% SiO<sub>2</sub>.

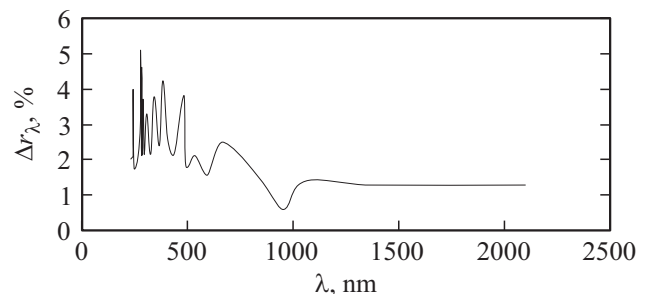
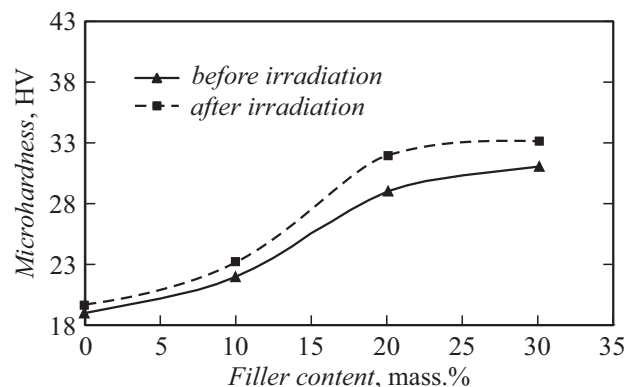
Анализ разностных спектров диффузного отражения композита с концентрацией 30 mass.% SiO<sub>2</sub> показал, что коэффициент отражения после обработки ВУФ больше всего изменится в диапазоне 240–500 nm длин волн. Максимальное уменьшение коэффициента отражения на 5.1% по сравнению с исходным наблюдается при длине волны 280 nm. После 490 nm величина разностных спектров диффузного отражения начинает уменьшаться, в основном в УФ и видимой областях спектра, это говорит о том, что в этой области обработка ВУФ приносит наименьший вклад в отражательную способность

исследуемого композита. В ближней ИК области после обработки ВУФ изменения не превышают 1.5%.

Изменение поверхности разработанных композитов после воздействия ВУФ приводит к изменению их микротвердости. Зависимость микротвердости по Виккерсу композитов от содержания модифицированного SiO<sub>2</sub> представлена на рис. 3.

Из полученных результатов (рис. 3) следует, что ВУФ обработка разработанного композита ведет к незначительному увеличению микротвердости композитов с различной концентрацией наполнителя.

Увеличение микротвердости материалов, очевидно, произошло из-за межмолекулярных сшивок в композите при ВУФ облучении. Сшивание приводит к созданию

**Рис. 2.** Кривая зависимости разностных спектров диффузного отражения композита с концентрацией 30 mass.% SiO<sub>2</sub>.**Рис. 3.** Кривые зависимости микротвердости по Виккерсу композита от концентрации SiO<sub>2</sub>.

барьерного слоя, снижающего диффузию низкомолекулярных продуктов деструкции и радикализации матрицы во внутреннее пространство, вследствие чего повышается микротвердость и поверхностная износостойкость полимера [25]. Выход сшивок и предельная концентрация их в поверхностном слое зависят как от условий обработки, так и в большей степени от структуры используемых материалов [25].

## Заключение

В настоящей работе рассмотрена возможность создания полимерных композитов на основе полистирольной матрицы и нанодисперсного наполнителя. Наполнителем служили наночастицы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), модифицированные кремнийорганической жидкостью с целью придания им гидрофобных свойств.

Установлено, что при концентрации наполнителя 10 mass.% диоксид кремния достаточно равномерно диспергируется в объеме ПС матрицы, местами наблюдается незначительное количество агломератов шарообразной формы в диаметре, не превышающем 20  $\mu\text{m}$ , а введение больших концентраций частиц диоксида кремния приводит к увеличению размеров агрегатов.

В работе показано, что при увеличении концентрации наполнителя с 10 до 30 mass.% значительно снижается значение исходного интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения, практически в 2 раза. Установлено, что после обработки вакуумным ультрафиолетовым излучением композита с концентрацией 10 mass.%  $\text{SiO}_2$  интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения увеличивается на 34%, с концентрацией 20 mass.% — на 27%, с концентрацией 30 mass.% — на 19%. Так как арбитражный критерий стойкости к воздействию ВУФ для полимерных материалов состоит в увеличении интегрального коэффициента поглощения не более, чем на 25%, то данному условию удовлетворяют только композиты с концентрацией 30 mass.%  $\text{SiO}_2$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-10075).

## Список литературы

- [1] Боровикова О.В. // Междунар. научно-исследовательский журн. 2014. Вып. 11-1 (30). С. 15–18.
- [2] Халиманович В.И., Харламов В.А., Ермолаев Р.А., Михеев А.Е., Гирн А.В. // Вестн. Сибирского гос. аэрокосмического ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева. 2009. № 3. С. 110–113.
- [3] Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.
- [4] Михайлов М.М. Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Монография. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 380 с.
- [5] Хасанишин Р.Х., Надирадзе А.Б. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 3. С. 73–78.
- [6] Новиков Л.С., Хасанишин Р.Х. // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 5. С. 17–22.
- [7] Хасанишин Р.Х., Винтайкин И.Б. // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 5–12.
- [8] Черкашина Н.И. // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3. С. 122.
- [9] Jeon I.-Y., Baek J.-B. // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3654–3674.
- [10] Suprakas S.R., Masami O. // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 1539–1641.
- [11] Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. // Composit. Sci. Technol. 2005. Vol. 65. N 3–4. P. 491–516.
- [12] Hanemann T., Szabo D.V. // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3468–3517.
- [13] Сизаев А.П. // Молодой ученый. 2014. № 21. С. 231–234.
- [14] Иванов Л.А., Муминова С.Р. // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Т. 8. № 2. С. 52–70.
- [15] Павленко В.И., Черкашина Н.И., Иваницкий Д.А. // Вестник Белгородского гос. технологического ун-та им. В.Г. Шухова. 2016. № 10. С. 185–190.
- [16] Глазков С.С. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 9. С. 1562–1567.
- [17] Москалюк О.А., Самсонов А.М., Семенова И.В., Смирнова В.Е., Юдин В.Е. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 2. С. 266–270.
- [18] Черкашина Н.И., Павленко А.И. // Вестн. Белгородского гос. технологического ун-та им. В.Г. Шухова. 2016. № 9. С. 164–168.
- [19] Etienn S., Becker C., Ruch D., Grignard B., Cartigny G., Detrembleur C., Calberg C., Jerome R. // J. Thermal Anal. Calorimetr. 2007. Vol. 87. N 1. P. 101–104.
- [20] Wu W., Wagner M.H., Xu Z. // Colloid. Polym. Sci. 2003. Vol. 281. P. 550–555.
- [21] Tang E., Cheng G., Ma X. // Powder Technology. 2006. Vol. 161. N 3. P. 209–214.
- [22] Carotenuto G., Nicolais L., Kuang X., Zhu Z. // Appl. Comp. Mater. 1995. Vol. 2. P. 385–393.
- [23] Yunhua Y., Yi.D. // Colloid. Polym. Sci. 2003. Vol. 281. P. 794–799.
- [24] Stojanovic D., Orlovic A., Markovic S., Radmilovic V., Uskokovic P.S., Aleksic R. // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 6223–6232.
- [25] Vasilets V.N., Nakamura K., Uyama Y. // Polymer. 1998. Vol. 39. № 13. P. 2875–2881.