

Гамма-модифицирование радиационно-защитного фторопластового композита авиационно-космического назначения

В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, Д. Г. Тарасов, О. Д. Едаменко

Представлен технологический режим изготовления высоконаполненных композитов на основе фторопластовой матрицы. Проведено модифицирование полученных полимерных композитов (ПК) под действием γ -облучения. При γ -облучении в структуре ПК образуются парамагнитные центры на атомах кремния $X^\cdot$ и пероксидные $CFO_2^\cdot$ -макрорадикалы. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определены отношения радикалов $X^\cdot/CFO_2^\cdot$. Выбрана оптимальная степень наполнения фторопластовой матрицы модифицированным оксидом висмута (МОВ). При этом при поглощенной дозе до 0,5 МГр механическая прочность композита не изменяется.

Ключевые слова: фторопласт, модифицированный оксид висмута (МОВ), γ -излучение, радикалы, радиационная сшивка

The work presents the technological regime of manufacturing of the high-filled composites on the base of a fluoroplastic matrix, and results about the modification of polymer composites obtained under γ -irradiation action. Paramagnetic centers on atoms of silicon $X^\cdot$ and peroxide $CFO_2^\cdot$ macroradicals form by the action of γ -irradiation in the structure of polymer composite. The relations radicals $X^\cdot/SFO_2^\cdot$ are defined by the EPR method. The optimal degree of filling of fluoroplastic matrix modified bismuth oxide is chosen. At accumulated dose of 5 MGy the strength of composite did not change.

Key words: fluoroplast, modified bismuth oxide, γ -irradiation, radicals, radiation crosslinking.

Введение

Одним из важнейших факторов, воздействующих на материалы космических аппаратов, является их бомбардировка заряженными частицами средних и высоких энергий ($0,1 - 10^5$ МэВ), входящих в состав радиационных поясов Земли, солнечных и галактических лучей [1]. Современные космические корабли имеют срок службы $\sim 7 - 10$ лет. В этой связи повышению радиационной стойкости материалов и аппаратуры космических летательных аппаратов уделяется значительное внимание [2].

Среди многочисленных полимеров, выпускаемых химической промышленностью, фторполимеры в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к авиационным материалам. Фторопласт-4 обладает комплексом уникальных свойств [3]: повышенными термо- и огнестойкостью, исключительной стойкостью к химическому воз-

действию, превосходными диэлектрическими, антифрикционными и антиадгезионными свойствами, а также способностью сохранять эти свойства в широком интервале рабочих температур и давлений. Однако ему свойственны высокая ползучесть и низкая радиационная стойкость, что может быть устранено гамма-модифицированием готовых изделий [4, 5].

Обработка фторопласта в расплаве γ -излучением приводит к многократному увеличению износостойкости, улучшению физико-механических свойств и повышению радиационной стойкости, что при создании радиационно-защитных материалов имеет первоочередное значение. Необходимо также отметить, что воздействие радиации на фторопласт приводит к снижению его предела текучести и вязкости при температуре выше точки плавления, за счет чего происходит реорганизация пористых структур и надмолекулярная перестройка [4].

Эффекты влияния мощности дозы в органических полимерных материалах обусловлены цепными реакциями окисления, инициируемыми продуктами радиолитического разложения радикального типа [6]. При радиационном окислении могут реализовываться два случая: гомогенное окисление по толщине образца (на макроуровне) и гетерогенное окисление. При гетерогенном окислении его скорость лимитируется диффузией газа в образец. Поэтому толщина окисленного слоя будет зависеть от мощности дозы. Известно, что радиационное окисление объемных образцов и изделий из полимеров происходит неравномерно по объему. Об этом свидетельствует, например, неравномерность распределения кислородсодержащих продуктов, а также значений механических характеристик по объему образца [7].

Использование свинца и его соединений при создании материалов, обладающих защитными от γ -излучения свойствами, ограничено их токсичностью. В связи с высокими радиационно-защитными, механическими и термическими характеристиками оксида висмута возникает значительный практический интерес использования его в качестве наполнителя композитов, подвергающихся воздействию фотонного и корпускулярного излучений.

Получение ясных и четких представлений о деструкции ПК на основе фторопласта-4, модифицированного оксидом висмута, подвергнутого γ -облучению, представляет собой значительный научный и практический интерес.

Цель работы — разработка технологического режима для изготовления высоконаполненных композитов на основе фторопластовой матрицы и модифицирование полученных полимерных композитов под действием γ -облучения. Оценка радиационной стойкости ПК по отношению к источнику ^{60}Co и его радиационно-защитных свойств (линейного коэффициента ослабления).

Материалы и методика исследования

В качестве матрицы для разрабатываемых композитов использован порошок фторопласта-4 марки С (ГОСТ 10007-80) с элементарной формулой

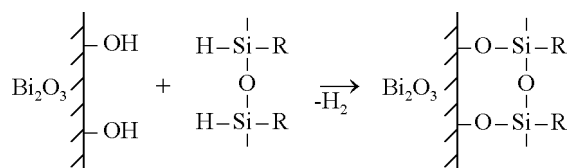


Рис. 1. Схема адсорбции ОГС на поверхности Bi_2O_3 .

$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$. В качестве наполнителя был использован трехвалентный оксид висмута Bi_2O_3 (ГОСТ 10216-75).

Для модифицирования поверхности оксида висмута применяли олигоалкилгидросилоксановую (ОГС) жидкость, растворенную в *n*-гексане.

Адсорбцию модификатора на поверхности оксида можно представить по схеме (рис. 1).

Технология формования изделий ПК заключается в разогреве смеси материалов в форме до температуры 200°C (при данной температуре повышается пластичность порошкообразной фторопластовой матрицы и одновременно начинается интенсивная полимеризация органосилоксанового модификатора на поверхности оксида висмута), подпрессовке материала при удельном давлении $P_{\text{уд}} = 10$ МПа, подъеме давления до $P_{\text{уд}} = 1200$ МПа, охлаждении пресс-формы под давлением до 100°C , сбросе давления.

После выпрессовки образцы композитов подвергали спеканию при температуре 340°C с последующим медленным охлаждением до температуры 250°C . В результате такой обработки степень кристалличности фторопластовой матрицы должна составлять более 65%.

Спеченные образцы ПК в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной от 1 до 50 мм нагревали до температуры 340°C , после чего их упаковывали в каолиновую вату для поддержания заданной температуры и подвергали облучению на установке РХМ- γ -20 в вакууме с источником ^{60}Co мощностью 0,1 – 10 Гр/с до интегральной дозы 0,2 МГр. После окончания облучения ПК помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом.

ЭПР-спектры, образовавшихся во время облучения радикалов, регистрировали на спектрометре ERS-221 при постоянной частоте электромагнитного излучения.

Контроль качества высоконаполненных полимерных диэлектрических композитов, прошедших γ -модифицирование, проводили ультразвуковым (УЗ) импульсным методом, и по скорости прохождения V продольных УЗ-волн в материале рассчитывали его модуль продольной упругости E [8]:

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

где ρ — плотность материала.

Измерения скоростей распространения УЗ-волн (с частотой 35 кГц) проводили в импульсном режиме на установке, состоящей из генератора импульсов типа Г5-54, осциллографа С1-64А и 4-х пьезодатчиков (по два для измерения скоростей продольных и

поперечных волн). Средняя относительная ошибка в измерении скорости УЗ-волн составляла $\pm 0,5\%$.

Радиационную стойкость ПК оценивали согласно ГОСТ 25645.331 по арбитражному критерию радиационной стойкости (АКРС), соответствующему снижению прочности материала в 2 раза, а также по изменению электрической прочности образцов, подвергнутых γ -облучению ^{60}Co -источником ($E = 1,22$ МэВ при поглощенной дозе до 5 МГр).

Величина линейного коэффициента ослабления γ -излучения оценена для двух точечных источников ^{137}Cs (0,661 МэВ) и ^{60}Co (1,12 МэВ).

Результаты и их обсуждение

ЭПР-спектры образцов ПК представляют собой суперпозицию спектров радикалов, образующихся при облучении каждого из компонентов. Путем сопоставления экспериментальных спектров с полученными при сложении спектров чистых радикалов определены их отношения. Наибольший интерес представляют парамагнитные центры на атомах кремния $\equiv\text{Si}^\bullet$ ($X^\bullet$ -радикалы), источником которых является хемосорбированный на оксиде висмута ОГС, и пероксидные радикалы $\sim\text{CFO}_2^\bullet$ и $\sim\text{CF}_2-\text{CFO}_2^\bullet-\text{CF}_2\sim$. Регистрацию проводили при температуре 77 К, стрелкой показано положение линии дифенилпикрилгидразина (ДФПГ), $g = 2,0036$.

На рис. 2 представлен фрагмент ЭПР-спектра ПК после облучения.

На приведенном фрагменте ЭПР-спектра обнаружена линия парамагнитного центра $\equiv\text{Si}^\bullet$ с $g = 2,001$ [9], а также линии спектра с $g = 2,038$ и $g = 2,007$ ассиметричной формы, свойственного пероксидным радикалам $\sim\text{CFO}_2^\bullet$ и $\sim\text{CF}_2-\text{CFO}_2^\bullet-\text{CF}_2\sim$ при температуре жидкого азота [10].

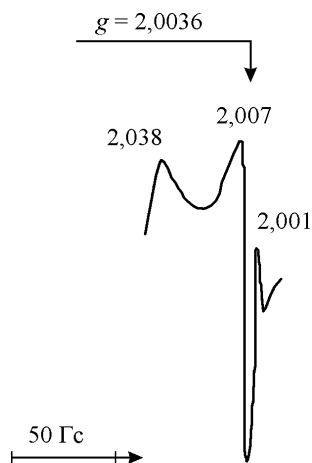


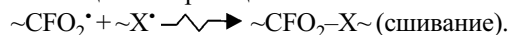
Рис. 2. Фрагмент ЭПР спектра ПК после γ -облучения ^{60}Co ($D = 0,2$ МГр).

С ростом интегральной дозы облучения происходит возрастание концентрации радикалов и продуктов деструкции. Для описания окисления ПК, инициированного γ -излучением, использована схема на рис. 3.

Содержание макрорадикалов заметно увеличивается при интегральной дозе выше 20 кГр для ПК, достигая максимума при 80 кГр, а в дальнейшем резко снижается (рис. 4). В зависимости от интегральной дозы меняется и характер накопления радикалов. Так для ПК до поглощенной дозы $D = 80$ кГр отношение доли $X^\bullet$ -радикалов к $\text{CFO}_2^\bullet$ -радикалам составляет $X^\bullet/\text{CFO}_2^\bullet = 1,40$. При $D > 80$ кГр наблюдается снижение концентрации $X^\bullet$ -радикалов, а также уменьшение скорости накопления $\text{CFO}_2^\bullet$ -радикалов.

При интегральных дозах 100 – 200 кГр устанавливается стационарное значение концентраций рассматриваемых типов радикальных частиц.

Можно ожидать, что при мощности дозы, превышающей экстремальные значения накопления макрорадикалов в ПК, может протекать следующая рекомбинационная реакция:



Увеличение мощности дозы от 1 до 8 Гр/с сопровождается снижением дозы максимальной концентрации макрорадикалов ($\sim X^\bullet + \sim\text{CFO}_2^\bullet$)-типа от 80 до 40 кГр. С увеличением мощности дозы ($\dot{D} = 10$ Гр/с) происходит уменьшение разности между максимальным и стационарным значениями концентраций

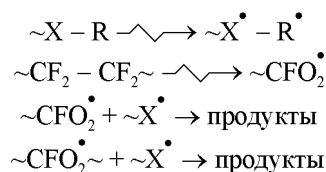


Рис. 3. Схема облучения ПК при γ -облучении.

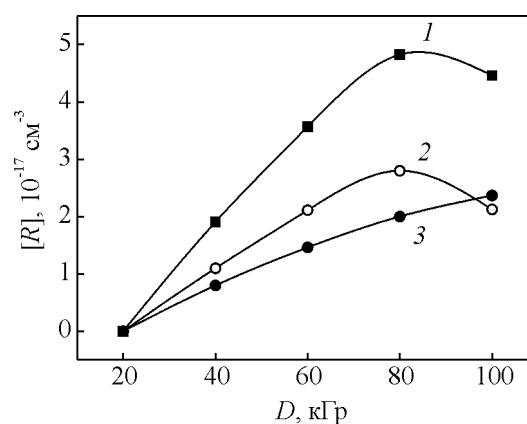


Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов в ПК от поглощенной дозы ($\dot{D} = 1$ Гр/с) для источника ^{60}Co : 1 – $X^\bullet + \text{CFO}_2^\bullet$, 2 – $X^\bullet$, 3 – $\text{CFO}_2^\bullet$.

макрорадикалов. В связи с этим можно предположить, что при достаточно высоких значениях мощности дозы экстремальное значение (максимум) на дозовой зависимости изменения концентрации макрорадикалов ($\sim X^{\bullet} + \sim CFO_2^{\bullet}$) в ПК не будет проявляться.

Таким образом, природа возникающих макрорадикалов типа $\sim X^{\bullet}$ и $\sim CFO_2^{\bullet}$ тесно связана как с кинетикой радикальных реакций при γ -облучении, так и структурно-механическими, диффузионными характеристиками.

Изучение пострadiaционного распада макрорадикалов в исследованном композите, подвергнутом радиационному облучению фотонным излучением, свидетельствует о важной роли интегральной дозы облучения. Так, при интегральных дозах, соответствующих стационарным значениям концентраций макрорадикалов, скорость распада радикалов при комнатной температуре в вакууме (10^{-2} Па)

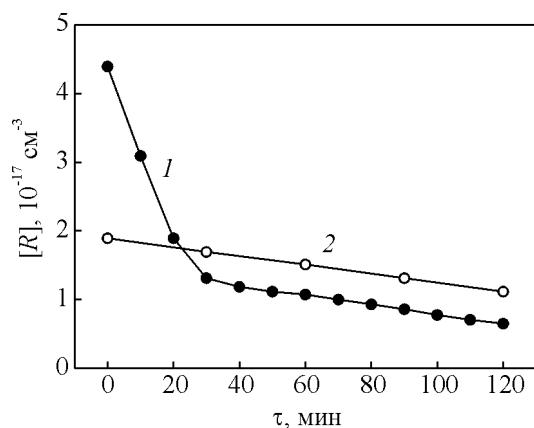


Рис. 5. Временная зависимость изменения концентрации макрорадикалов в ПК в пострadiaционном периоде ($P = 10^{-2}$ Па, $T = 298$ К) при поглощенной дозе γ -излучения (^{60}Co): 1 – 40 кГр; 2 – 100 кГр.

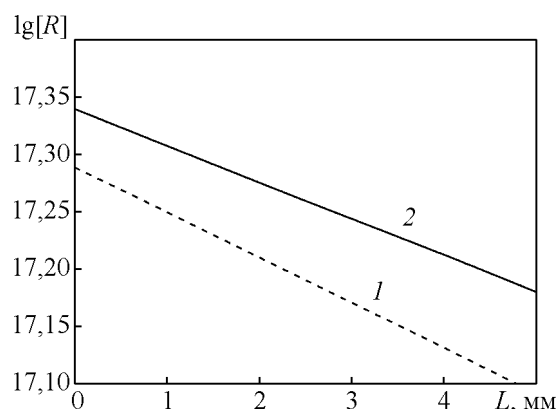


Рис. 6. Зависимость концентрации макрорадикалов для экстремальных интегральных доз γ -облучения (^{60}Co) от толщины ПК образцов: 1 – $\sim CFO_2^{\bullet}$; 2 – $\sim X^{\bullet}$.

быстро уменьшается (рис. 5). При минимальных дозах (40 кГр), когда наблюдалось быстрое образование макрорадикалов, в пострadiaционном периоде время “жизни” радикалов заметно возрастает.

Если учесть, что на начальных стадиях радиолитического распада макрорадикалов может происходить в результате взаимодействия с электронно-колебательно-возбужденными состояниями макромолекул, а при более высоких дозах облучения становится заметным вклад от реакции макрорадикалов с продуктами радиолитического распада [7], то можно считать, что величина интегральной дозы γ -облучения ПК заметно влияет не только на кинетику процесса образования макрорадикалов ($\sim X^{\bullet}$ и $\sim CFO_2^{\bullet}$), но и на их существование при пострadiaционном хранении.

В условиях γ -модифицирования образцов, при которых температура медленно понижается, радикалы “гибнут” в течение 3 мин.

Полученные результаты можно рассматривать как аргументы в пользу кинетической природы повышения концентрации макрорадикалов в облучаемых ПК. Это должно быть справедливо в поверхностных или тонких слоях композита, так как с увеличением толщины возрастает влияние структурного фактора при увеличении концентрации атомов висмута, обладающего высоким сечением захвата фотонного излучения.

Увеличение толщины ПК приводит к уменьшению скорости радиационного окисления, нормированной на единицу массы образца. На рис. 6 показана зависимость концентрации макрорадикалов $\sim CFO_2^{\bullet}$ и $\sim X^{\bullet}$ от толщины образцов ПК. Как видно из рис. 6, увеличение толщины слоя не приводит к резкому снижению концентрации перекисных радикалов, что может быть связано с наличием пор в объеме ПК. Интенсивное поглощение γ -излучения ^{60}Co при толщине слоя 5 мм составляет $\approx 15 - 20\%$, что и вызывает уменьшение концентрации радикалов. Малая скорость диффузии кислорода, присутствующего в камере, вглубь образца сказывается на различии в изменении концентрации радикалов перекисных и $\sim X^{\bullet}$ -типа.

Выполненные исследования позволили сделать предположение о механизме радиационной γ -сшивки политетрафторэтилена с наполнителем МОВ по радикальному типу по представленным на рис. 7 схемам, в которых учтена возможность взаимодействия наполнителя с фторалкильными радикалами матрицы.

Провести оценку полезности проведенного модифицирования можно по анализу изменения модуля продольной упругости, рассчитанного по измерению скорости УЗ в материале.

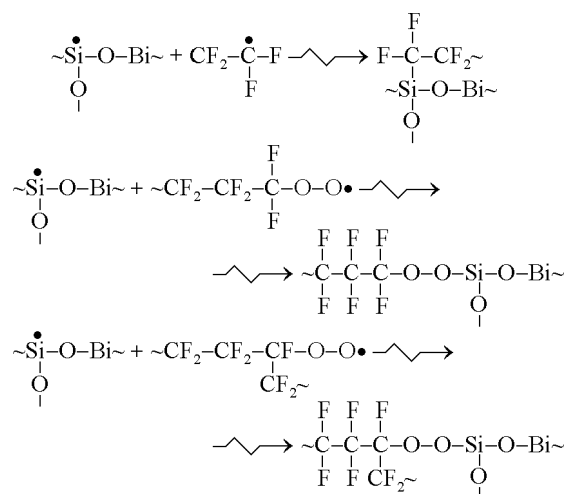


Рис. 7. Схемы радиационной γ -сшивки фторопласта и МОВ.

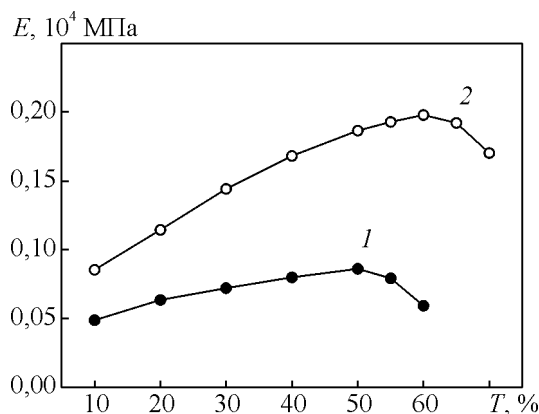


Рис. 8. Изменение модуля продольной упругости (E) ПК от содержания МОВ: 1 — не модифицированный ПК; 2 — модифицированный ПК.

Результаты акустических испытаний γ -модифицированных ПК представлены на рис. 8.

С помощью УЗ-метода была установлена оптимальная степень наполнения фторопластовой матрицы оксидом висмута с осажденным на поверхности ОГС для γ -модифицированного ПК, которая составила 60 масс. %. Наблюдается также значительное увеличение модуля упругости, что говорит о повышении прочностных характеристик не только за счет облучения самого фторопласта, но и сшивки матрицы с наполнителем.

Полученные результаты по оценке радиационной стойкости ПК показали, что при поглощенной дозе до 0,5 МГр механическая прочность композита не изменяется, а электрическая прочность остается неизменной до поглощенной дозы 0,2 МГр. Величина АКРС для разработанного ПК составила 5, в то время как АКРС для ПК, не прошедшего γ -модифици-

рование — 0,1. Отметим для сравнения, что отечественный радиационно-защитный полимерный композит на основе полиэтилена, наполненного высокодисперсным свинцом (“Неутростоп С-Рб”) имеет величину АКРС = 1.

Проведенные оценки показали, что значения линейного коэффициента ослабления составляют для источников: ^{137}Cs — 0,611 см⁻¹, ^{60}Co — 0,400 см⁻¹.

Заключение

Под действием γ -облучения в структуре полимерного композита образуются парамагнитные центры на атомах кремния X^* и пероксидные CFO_2^* -макрорадикалы. Методом ЭПР определены отношения радикалов $\text{X}^*/\text{CFO}_2^*$. При поглощенной дозе $D = 80$ кГр отношение доли X^* -радикалов к CFO_2^* -радикалам составляет $\text{X}^*/\text{CFO}_2^* = 1,40$. Природа возникающих макрорадикалов тесно связана как с кинетикой радикальных реакций при γ -облучении, так и со структурно-механическими, диффузионными характеристиками. При увеличении толщины слоя ПК концентрация макрорадикалов снижается, что вызвано недостаточной скоростью диффузии кислорода вглубь материала и интенсивным поглощением γ -излучения.

Оптимальным можно считать состав, содержащий 60 масс.% МОВ, что превосходит степень наполнения немодифицированных образцов.

Модифицированный ПК обладает высокой радиационной стойкостью; при поглощенной дозе до 0,5 МГр механическая прочность композита не изменяется, а электрическая прочность остается неизменной до поглощенной дозы 0,2 МГр. При этом по величине АКРС разработанный полимерный композит в 50 раз превосходит ПК, не прошедший γ -модифицирование.

Таким образом, благодаря высокой радиационной стойкости, использование разработанного полимерного композита в качестве радиационно-защитного материала авиационно-космического назначения является весьма перспективным.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы ГК № 14.740.11.0054.

Литература

1. Акишин А.И., Быков Д.В., Бондаренко Г.Г. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. М.: УНЦ ДО МГУ им. М.В.Ломоносова, 2004, 418 с.

2. Акишин А.И. Космическое материаловедение. М.: НИИЯФ МГУ, 2007, 209 с.
3. Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В. Материаловедение. Учебник для студентов вузов (под ред. Г.Г.Бондаренко). М.: Высшая школа, 2007, 357 с.
4. Хатилов С.А. Фторопласт: закалка радиацией. Химия и жизнь, 2009, № 8, с. 4 – 7.
5. Хатилов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: его структура и свойства. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5, с. 64 – 72.
6. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974, 415 с.
7. Паньков Г.Н., Мелешевич А.П., Ярмилко Е.Г. и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев: Техника, 1969, 69 с.
8. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984, 240 с.
9. Hochstrasser G. Surface states of pristine silica surfaces. Surface Sci., 1972, v. 32, no. 3, p. 644 – 664.
10. Милинчук В.К., Клишпонт С.Я., Пшежецкий Э.Р. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, 264 с.

Статья поступила в редакцию 18.10.2012 г.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности. Специалист в области радиационного материаловедения. e-mail: kafnx@intbel.ru.

Бондаренко Геннадий Германович — Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” — МИЭМ НИУ ВШЭ (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния, космического и радиационного материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Тарасов Дмитрий Геннадьевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород) аспирант. Специализируется в области радиационного материаловедения. E-mail: d.g.tarasov@mail.ru.

Едаменко Олег Дмитриевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области радиационного материаловедения. E-mail: kafnx@intbel.ru.