

На правах рукописи



ЧЕРКАШИНА Наталья Игоревна

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА И КИСЛОРОДНОЙ
ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО
КОМПОЗИТА С ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ – доктор технических наук, профессор,
Заслуженный изобретатель РФ, Белгород-
ский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова, директор
ИСМиТБ
Павленко Вячеслав Иванович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ – Внуков Игорь Евгеньевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, Белгородский государствен-
ный национальный исследовательский
университет, заведующий кафедрой об-
щей и прикладной физики

Шаптала Владимир Григорьевич,
доктор технических наук, профессор, Бел-
городский государственный технологиче-
ский университет им. В.Г. Шухова, про-
фессор кафедры защиты в чрезвычайных
ситуациях

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ – Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Там-
бовский государственный университет
имени Г.Р. Державина»

Защита состоится «12» октября 2013 г. в «12⁰⁰» на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.015.04 при ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет». Адрес: 308015, г. Белгород, ул.
Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Белго-
родский государственный национальный исследовательский университет».

Автореферат разослан «06» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук



В.А. Беленко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Как показал опыт прошедших лет, ряд космических аппаратов (КА) не смогли выполнить намеченные программы в результате перегрева из-за повышения коэффициентов поглощения солнечного излучения терморегулирующих покрытий (ТРП) в системе пассивного терморегулирования. Анализ данных по эксплуатации существующих ТРП свидетельствует, что они не могут обеспечить надежную пассивную терморегуляцию КА в течение длительного срока (12–15 лет). Таким образом, существующие ТРП являются фактором, значительно ограничивающим срок активной эксплуатации КА. Поэтому создание терморегулирующих покрытий классов «солнечные отражатели» и «истинные поглотители», обладающих стабильными терморadiационными характеристиками и одновременно антистатическими свойствами при длительной эксплуатации в космосе, с низким газовыделением является одной из основных задач предусмотренных «Федеральной космической программой России на 2006–2015 годы» утв. постановлением Правительства Российской Федерации от 22.10.2005 г.

В связи с этим необходим новый подход при разработке терморегулирующих покрытий, позволяющий создать материал, мало подверженный влиянию ионизирующего излучения на его оптические характеристики, в сочетании с высоким уровнем защиты от атомарного кислорода.

Поэтому **актуальным** является направление по изучению влияния вклада каждого фактора космического излучения на изменение поверхностных свойств и структуры материалов, которые могут быть использованы в качестве терморегулирующих покрытий.

Данные материалы могут быть получены из композитов на основе радиационно-стойкой полимерной матрицы (ударопрочного полистирола) и легких наполнителей (ксерогель метилполисилоксана), полученных методом твердофазного компактирования.

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта для аспирантов и молодых научно-педагогических работников НИР в рамках реализации мероприятий программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 годы (№ 2011-ПР-146), договор Б2/12 «Разработка полимерных композитов с высокими терморегулирующими свойствами и защитой от космического воздействия» и при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы соглашение № 14.В37.21.0415.

Цель исследования. Разработка радиационно-стойкого полистирольно-го композита наполненного метилполисилоксаном, устойчивого в условиях околоземного космического пространства для использования в качестве материала терморегулирующего покрытия космических аппаратов.

Для достижения цели в работе решались следующие **задачи**:

– разработка высокодисперсного гидрофобного силоксанового наполнителя с заданными свойствами;

- разработка составов и технологии получения высоконаполненных полимерных композитов на основе полистирольной матрицы и высокодисперсного силикоксанового наполнителя методом твердофазного компактирования;
- экспериментальное исследование воздействия потока кислородной плазмы на степень деградации поверхностного слоя полученного полистирольного композита. Построение физико-математической модели воздействия атомарного кислорода с полистирольным композитом с учетом полученных экспериментальных данных;
- оценка влияния ВУФ-излучения на поверхностные терморегулирующие свойства полимерного покрытия.

Научная новизна работы.

Впервые разработан полимерный композиционный материал на основе высоконаполненной полистирольной матрицы и метилполисилоксана, обладающий более низким интегральным коэффициентом поглощения по сравнению с известными аналогами.

Установлено, что введение наполнителя в полистирол приводит к снижению коэффициента поверхностной эрозии в результате воздействия кислородной плазмы в 10 раз по сравнению с известным аналогом (KaptonH). Показано, что указанное снижение коэффициента эрозии связано с образованием на поверхности композита защитной пленки на основе оксида кремния.

Воздействие вакуумного ультрафиолета на полистирольный композит приводит к сглаживанию шероховатости его поверхности, вызванному фотохимическими реакциями, происходящими при обработке композита ВУФ.

Показано, что увеличение концентрации наполнителя метилполисилоксана приводит к повышению коэффициента отражения полученного полистирольного композита в оптическом диапазоне длин волн (0,24..0,2 мкм) в 2-2,5 раза по сравнению с чистым полистиролом и значительно повышает стойкость композита к воздействию ВУФ.

Практическая значимость.

Разработана технология получения композита на основе полистирольной матрицы и высокодисперсного наполнителя – ксерогеля метилполисилоксана (МПС) методом совместной сольватной дисперсии с последующей сушкой и твердофазным компактированием при удельном давлении 200 МПа.

Разработаны ТУ на полистирольный композит терморегулирующего назначения для защиты от космического воздействия. Полученный композит обладает более высокой стойкостью к набегающему потоку атомарного кислорода и ВУФ в условиях, имитирующих условия околоземного космического пространства, по сравнению с существующими аналогами. Выявлено, что облущение полистирольного композита ВУФ приводит к сглаживанию его поверхности в 1,5-2 раза и к незначительному увеличению его микротвердости.

Комплекс свойств разработанного полистирольного композита позволяет рассматривать его в качестве терморегулирующего покрытия, увеличивающего срок эксплуатации космического аппарата. На технологию и состав раз-

работанного композита получен патент на изобретение, выданный Федеральным институтом промышленной собственности.

Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе при подготовке специалистов по профилю (280700.62-08) «Радиационная и электромагнитная безопасность» в рамках направления (280700.62) «Техносферная безопасность».

Положения, выносимые на защиту:

- определение оптимального состава, технологии получения высоконаполненного композита на основе полистирольной матрицы и органосилоксанового наполнителя – кремнегеля метилполисилоксана;

- повышение стойкости композита к эрозирующему воздействию набегающего потока кислородной плазмы при увеличении массовой доли МПС в композите;

- результаты моделирования эрозии поверхностного слоя полимерного композита при взаимодействии с атомарным кислородом;

- повышенная стойкость полистирольного композита к ВУФ, выражающаяся в более низкой потере массы и более низком интегральном коэффициенте поглощения после ВУФ-обработки по сравнению с KaptonH.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в разработке программ экспериментов по облучению и исследованию образцов из полимерных композитов. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. При выполнении диссертационной работы автор принимал участие в постановке задач, выполнении экспериментов и анализе полученных экспериментальных результатов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены: на 2-ой Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2011 г.); на Международной научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии» (Белгород, 2011 г.); на III Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2011 г.); на XXII и XXIII Международных конференциях «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2012, 2013 г.); на XIII межвузовской научной школе молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (Москва, 2012 г.) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, одна статья в зарубежном журнале, один патент на изобретение, одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 144 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 145 стр. машинописного текста, включающего 57 рис. и 20 табл.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна полученных результатов и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлена общая характеристика космического пространства, рассмотрены факторы околоземного космического пространства, влияющие на работу терморегулирующих покрытий космических аппаратов, такие как глубокий вакуум, набегающий поток атомарного кислорода, ВУФ-излучение и термоциклирование. Проанализированы существующие полимерные покрытия космических летательных аппаратов и изложены основные принципы создания полимерных композиционных материалов.

Во **второй главе** приведены описание методов и характеристики применяемых материалов для исследования.

В качестве полимерной матрицы использован аморфный ударопрочный полистирол (ПС) марки УПС-803Э по ГОСТ 28250-89. Для синтеза высокодисперсного наполнителя использовали водорастворимый метилсиликонат натрия – $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$ (ГКЖ-11 – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость) и соляную кислоту х.ч. (HCl) по ГОСТ 3118-77.

Плотность композита измеряли методом гидростатического взвешивания, модуль упругости – ультразвуковым способом.

Облучение вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) проводилось в специализированной установке для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях приближенных к околоземному космическому пространству: вакуум (давление не более 10^{-3} Па); температура -190 °С до $+160$ °С; ионизирующее излучение (ВУФ с длиной волны $\lambda = 90\text{--}115$ нм, интенсивность $0,5$ Вт/м²).

Облучение пучком кислородной плазмы (КП), формируемым в магнито-плазодинамическом ускорителе проводилось на имитационной установке НИИЯФ МГУ имени М.В. Ломоносова. Поток ускоренной кислородной плазмы состоял из атомарных и молекулярных ионов, быстрых атомов и молекул кислорода с энергией до 40 эВ, а также плазменных электронов с энергией 1 – 5 эВ. Плотность потока атомов составляла $\sim 10^{15}$ ат/см²·с, а флюенс атомов $\sim 6,7 \cdot 10^{22}$ ат/см², рабочий вакуум $(0,5\text{--}2) \cdot 10^{-2}$ Па.

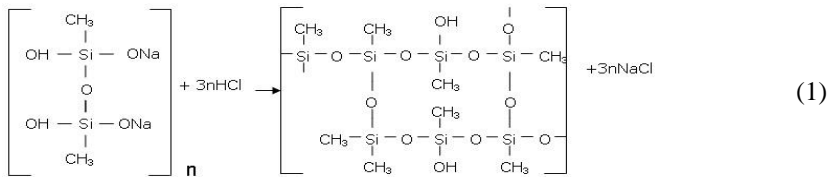
Измерение массы до и после воздействия условий приближенных к околоземному космическому пространству производили на аналитических весах CAUW-220D (CAS) с точностью 0,01 мг.

Микроструктуру поверхности полимерного композита определяли атомно-силовым методом с использованием лаборатории Ntegra Aura компании NT-MDT.

Спектры отражения композита до и после облучения регистрировали с помощью спектрофотометра UV-3600 в Санкт-Петербургском Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества». Спектры ρ_λ регистрировали в диапазоне 0,24–2,02 мкм по точкам с шагом 0,5 нм.

В третьей главе приведена методика синтеза высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя – ксерогеля метилполисилоксана (МПС) по золь-гель технологии. Описана технология получения полимерных композитов методом твердофазного компактирования. Представлены результаты исследования физико-механических и поверхностных свойств разработанного композита и определен его оптимальный состав.

Методика синтеза высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя для полистирольной матрицы заключается в следующем. К раствору метил-силиконата натрия добавляли соляную кислоту в стехиометрическом соотношении 1:3. Предполагается, что синтез идет по следующей схеме:



Осажденный гель отделяли от раствора центрифугированием, декантировали дистиллированной водой от щелочи до значения pH 6,9–7,1, высушивали в вакууме ($p=0,1$ атм.) при 100°C в течение 3 часов и диспергировали в вибромельнице до размера частиц 0,1–1 мкм. Установлено, что полученный МПС имеет глобулярную структуру с размерами глобул 1–3 мкм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что МПС имеет аморфно-кристаллический характер со средней величиной аморфного гало около 9 \AA . ИК-спектроскопические исследования показывают, что в полученном МПС присутствуют полосы характерные для полидиметилсилоксана: полосы валентных колебаний $\text{Si}-\text{CH}_3$ (1272 см^{-1}), $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($1000-1100 \text{ см}^{-1}$), а также полоса 771 см^{-1} , характерная для силоксановых соединений.

Разработка технологии получения высоконаполненного полимерного композита на основе полистирольной матрицы. Общая технологическая схема технологии синтеза композита представлена на рисунке 1.

Анализ ИК-спектра разработанного полистирольного композита показал появление новых полос поглощения, отличных от полос поглощения исходных материалов. Образование новой структуры произошло вследствие топохимических реакций, приводящих к образованию олигомерных силоксановых цепочек, продуктов типа $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$, где R – радикал ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ и др.).

Исследование физико-механических свойств разработанных композитов. Физико-механические характеристики полученного полистирольного композита представлены в таблице 1.

Плотность полистирольного композита увеличивается по линейной зависимости с увеличением вводимого наполнителя. По данным акустических испытаний наилучшими свойствами обладает полистирольный композит, содержащий в своем составе до 55-60 мас. % наполнителя, так как при дальнейшем вве-

дении наполнителя заметно ухудшаются физико-механические характеристики композита.

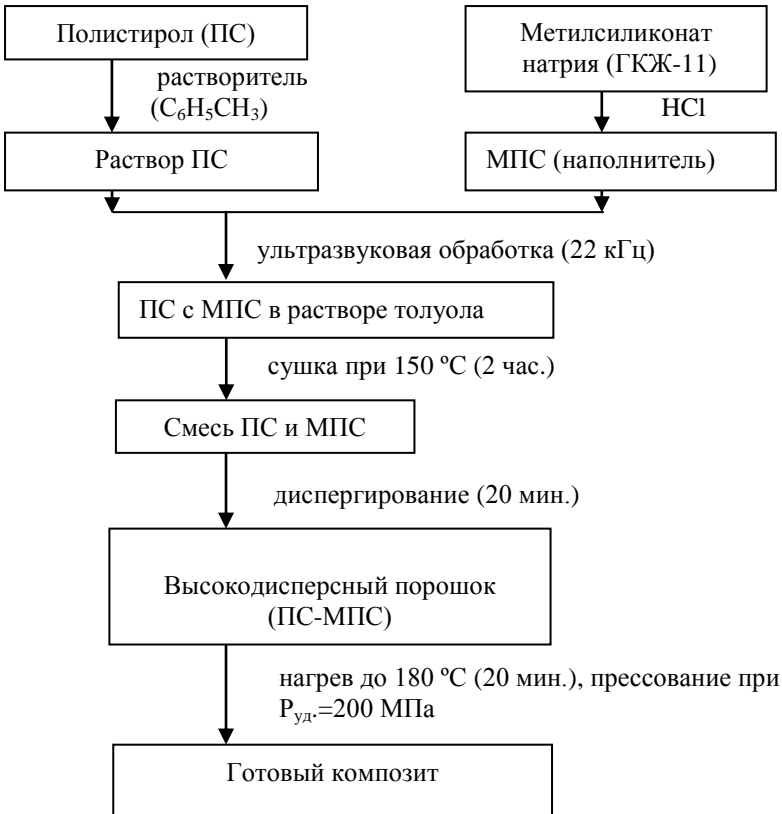


Рисунок 1 – Технологическая схема получения композита

Таблица 1 – Физико-механические характеристики полистирольного композита с различным содержанием МПС

Содержание МПС в композите, мас. %	Параметр			
	Плотность, кг/см ³	R _{раст.} , МПа	R _{изг.} , МПа	Модуль продольной упругости E, ГПа
–	1056	53	75	5,10
30	1105	58	78	5,01
50	1139	62	82	4,85
60	1152	62	81	4,83
70	1164	45	48	2,27

Введение предлагаемого МПС в количестве до 60 мас. % понижает температуру эксплуатации материала с $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для чистого полистирола) до $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для композита). При микроскопическом исследовании образцов, подвергавшихся криогенной обработке при температуре $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$, видны микротрещины, образованные на поверхности (рис. 2). Ширина трещин составляет 1-2 мкм, глубина до 10 мкм (по данным зондовой микроскопии). Предположительно трещины возникают при быстром перепаде температур с $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при извлечении из камеры, а внутренние слои композита остаются неизменными.

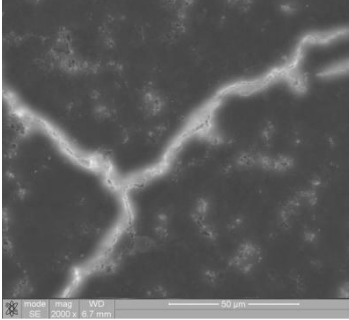


Рисунок 2 – Микроструктура полимерного композита после термоциклирования $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau=3$ час.) и $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau=1$ час)

Анализ статистических параметров поверхности показывает, что изначальная поверхность композитов достаточно гладкая и ровная, а шероховатость находится в нанодиапазоне. Исследования композитов с различным содержанием наполнителя также показали малую степень шероховатости поверхности. Сделан вывод, что наполнитель не влияет на степень шероховатости разработанных материалов, поверхность композитов остается гладкой с малой степенью шероховатости.

Таблица 2 – Значения основных статистических параметров поверхности полистирольного композита с различным содержанием МПС

Наименование параметра	Содержание МПС в композите, мас. %	
	30	60
Объем выборки, шт.	65536	65536
Максимум, нм	165,58	144,45
10 точек по высоте, нм	83,58	86,78
Среднее, нм	95,41	94,11
Средняя шероховатость, S_d , нм	11,76	10,14

Введение наполнителя в композит резко уменьшает температурный коэффициент линейного расширения α , тем самым увеличивая верхний предел эксплуатации материала. Если для чистого полистирола максимальный предел температуры составляет $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура размягчения полистирола), то введение наполнителя повышает эту температуру до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при 60 % содержании).

Исследование поверхностных свойств разработанных композитов.

По параметрам, представленным в таблице 2, можно судить о степени шеро-

ховатости поверхности. Анализ статистических параметров поверхности показывает, что изначальная поверхность композитов достаточно гладкая и ровная, а шероховатость находится в нанодиапазоне. Исследования композитов с различным содержанием наполнителя также показали малую степень шероховатости поверхности. Сделан вывод, что наполнитель не влияет на степень шероховатости разработанных материалов, поверхность композитов остается гладкой с малой степенью шероховатости.

На рисунке 3 графически представлена зависимость белизны от содержания наполнителя. С увеличением содержания наполнителя увеличивается белизна композита. Степень белизны резко увеличивается при введении наполнителя от 0 до 20 % и незначительно при дальнейшем введении наполнителя. Для композита, содержащего 60 % наполнителя белизна

составляет 95 %, что свидетельствует о способности композита эффективно отражать солнечное излучение в различном диапазоне волн.

На рисунке 4 представлены спектральные кривые отражения композита с различным содержанием МПС, полученные с помощью спектрофотометра UV-3600. Полистирол без МПС обладает низким отражением, а наполненный МПС обладает высоким отражением, причем – наибольшим в случае наполнения 60 мас. % МПС.

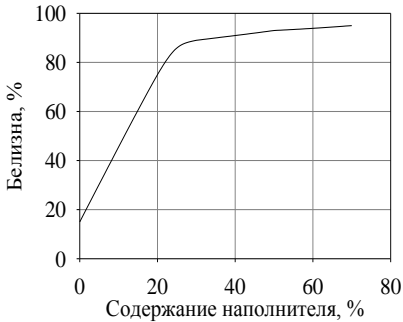


Рисунок 3 – Зависимость влияния содержания МПС на белизну полистирольного композита

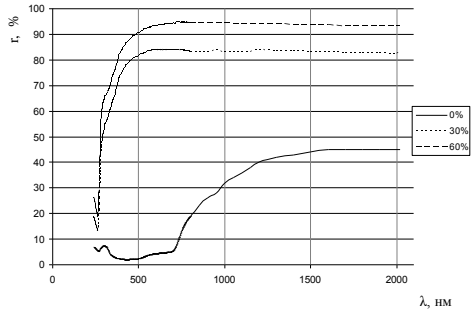


Рисунок 4 – Зависимость влияния содержания МПС на спектральную кривую отражения полистирольного композита

В **четвертой главе** представлены данные по воздействию кислородной плазмы на разработанный полимерный композиционный материал.

Кинетика потери массы полистирольного композита при воздействии потока кислородной плазмы. Анализ количественной характеристики уноса материала под действием набегающего потока атомарного кислорода (АК) оценивался по массовому коэффициенту эрозии R_m , равному соотношению удельной потери массы к флюенсу АК (г/атом О). Эквивалентный флюенс АК (F_m) определяли по изменению массы (m) пленки образца свидетеля (Kapton H), с известными значениями массового коэффициента эрозии.

В таблице 3 представлены результаты измерения коэффициентов эрозии полистирольного композита с различным содержанием МПС после облучения в течение 3 часов, флюенс АК составлял $\sim 6,7 \cdot 10^{22}$ ат/см².

Таблица 3 – Коэффициенты эрозии полистирольного композита после облучения потоком кислородной плазмы

	Содержание МПС, мас. %						
	0	10	20	30	40	50	60
$\Delta m/S, 10^{-4}$ г/см ²	14,4	7,9	5,7	4,3	3,4	3,1	2,8
$R_m, 10^{-24}$ г/атом О	2	1,1	0,8	0,6	0,47	0,43	0,39

При оптимальном содержании МПС (60 мас. %) массовый коэффициент эрозии минимален, что также подтверждает выбор оптимального состава полистирольного композита.

Проведены измерения объемного коэффициента эрозии R_v , равного отношению потери толщины материала к флюенсу АК ($\text{см}^3/\text{атом O}$). Для образца из полистирола без МПС R_v составил $1,63 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{атом O}$, а для композита с содержанием от 10 до 60 % МПС уменьшение толщины не было зарегистрировано. По данным АСМ-микроскопии максимальная глубина эрозии поверхности для оптимального состава композита составляет не более 2,91 мкм, что также доказывает высокую стойкость композитов к воздействию потока АК.

Сравнительный анализ массового коэффициента эрозии полистирольного композита оптимального состава (60 мас. % МПС) и массового коэффициента эрозии материала используемого в космических условиях (KaptonH) показал, что по стойкости к атомарному кислороду разработанный композит на порядок превосходит известный аналог (табл. 4).

Таблица 4 – Сравнительный анализ массового и объемного коэффициентов эрозии разработанного полистирольного композита и KaptonH

Тип образца	Коэффициент эрозии	
	массовый, $R_m \cdot 10^{-24}$, г/атом O	объемный, $R_v \cdot 10^{-24}$ $\text{см}^3/\text{атом O}$
Полистирольный композит	0,39	–
KaptonH (США)	4,40	2,85

Изменение морфологии поверхности полистирольного композита, подвергнутого воздействию кислородной плазмы. При изучении изображения микроструктуры поверхности композита с 60 % содержанием МПС наблюдаются прочные грибовидные образования (рис. 5). Анализ элементного состава материала в данных точках 1и 2 (рис. 5) показал присутствие выраженных пиков кремния и кислорода.

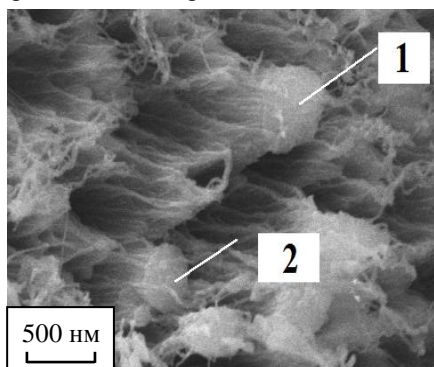


Рисунок 5 – Изображение морфологии поверхности полистирольного композита с 60 % содержанием МПС

Таким образом, при взаимодействии атомов кремния, содержащихся в наполнителе, с атомарным кислородом набегающего потока кислородной плазмы, образуется прочная пленка из диоксида кремния, способствующая защите от эрозии более глубоких слоев полимера. Поэтому образовавшаяся на поверхности материала структура предотвращает дальнейшую деградацию композита, уменьшая тем самым износ материала. Отдельные конусы (рис. 5) объединяются в протяженные образования неправильной формы с округленными вершинами,

и при равномерном распределении 60 мас. % МПС в материале создается структура из прочных кремнийоксидных образований, плотно прилегающих друг к другу. При образовании подобной поверхностной структуры коэффициент эрозии минимален и не изменяется при увеличении времени облучения.

Моделирование эрозии полистирольного композита под действием потока атомарного кислорода. Методом Монте-Карло было выполнено моделирование воздействия атомов О на профиль поверхности полимерных композитов (двумерная модель). Расчеты проводились для материалов из чистого полистирола и композитов с 10 и 60 %-ным содержанием МПС. Модель материала состояла из частиц полистирола диаметром 1 мкм, размер выбирался на основании экспериментальных данных по уносу материала (рис. 5). По всему объему материала распределены шарообразные частицы наполнителя диаметром 1 мкм. Расчеты проводились с учетом прямого попадания частиц О на ячейки без учета диффузного рассеяния попадающих частиц на ячейки. Число разыгранных частиц составляло 10^6 .

На рисунке 6 представлены результаты моделирования эрозии полистирола без содержания МПС (6а) и композита с содержанием 60 % МПС (6б).

Оценочная эрозии поверхности, рассчитанная по модели для чистого полистирола (рис. 6а) составляет ~ 35 мкм, а общее уменьшение толщины композита – 50–90 мкм. Таким образом, можно полагать, что прошло несколько циклов возникновения и эволюции рельефа, в том числе и его «исчезновение». Оценочная эрозии поверхности, рассчитанная по модели для полистирольного композита с 10 % наполнением МПС составляет ~ 50 мкм, а оценочная эрозии поверхности с 60 % наполнением МПС – 3 мкм. Таким образом, максимальная глубина эрозии поверхности для оптимального состава композита (60 % МПС) составляет 3 мкм.

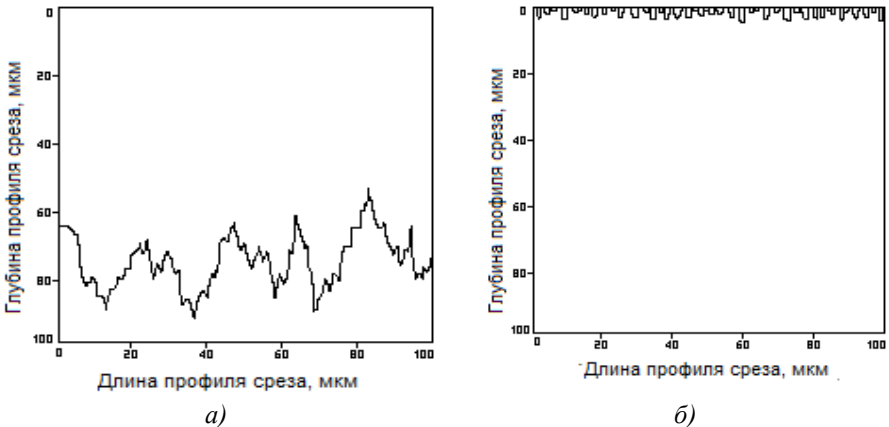


Рисунок 6 – Результаты моделирования эрозии полистирола композитов без МПС (а) и композита с 60 % МПС (б)

В пятой главе представлены данные по воздействию вакуума и вакуумного ультрафиолета на полистирольный терморегулирующий композит.

Оценка степени газовыделения полистирольного композита в условиях, имитирующих околоземное космическое пространство. Перед испытанием образцы полистирольного композита подвергали кондиционированию – вакуумному обезгаживанию при температуре 80 °С в течение 1 часа. После чего образцы помещали в специализированную камеру (давление не более 10^{-3} Па) и подвергали вакуумной обработке при температуре 20 °С и повышенной температуре (125 °С). Общее время выдержки в вакууме в обоих случаях составило 24 часа. Показатели по потере массы образцов в течение эксперимента определяли через каждые 3 часа. На рисунках 7 (а, б) представлены графики, характеризующие кинетику потери массы разработанного композита различного состава в вакууме при температуре 20 и 125 °С соответственно.

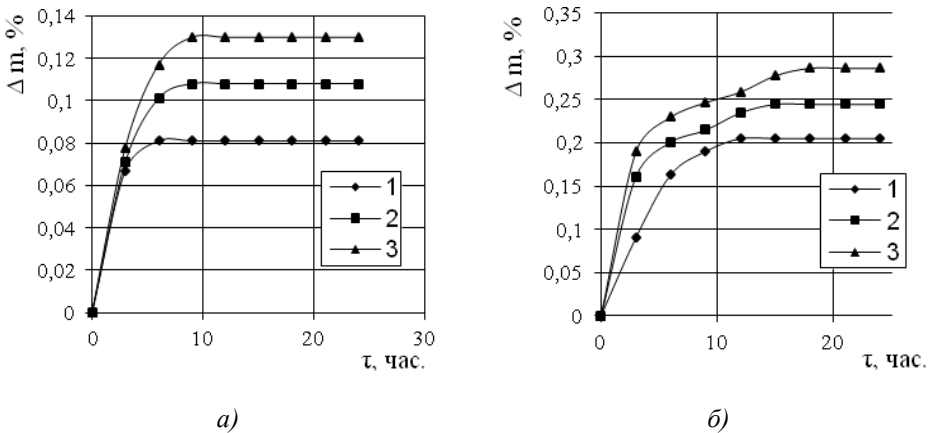


Рисунок 7 – Кинетика потери массы композита в вакууме (давление 10^{-3} Па) с различным содержанием МПС: 1) 0 %; 2) 30 %; 3) 60 % при температуре 20 °С (а) и 125 °С (б) соответственно

Несмотря на небольшой рост потери массы образцов, общая потеря массы значительно ниже 1 % от первоначальной массы, что соответствует параметрам предусмотренным ГОСТ Р 50109-92.

Воздействие ВУФ-излучения на поверхностные свойства разработанного полистирольного композита. Испытания на стойкость полимерных материалов к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения проводили согласно стандартной методике по ГОСТ Р 25645.338–96 «Материалы полимерные для космической техники. Требования к испытаниям на стойкость к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения». 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.

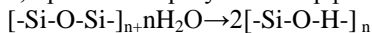
Потеря массы для всех исследованных материалов не превысила допустимого предела при температуре 20 °С и составила 0,34 мас. %, а также при повышенной температуре 125 °С – 0,44 мас. %. Потеря массы композита при

температуре 20 °С увеличивается пропорционально увеличению содержания наполнителя МПС. Это происходит вследствие того, что ударопрочный полистирол (ПС) менее подвержен газовой выделению, чем органо-силоксановый наполнитель. При температуре 125 °С потеря массы всех композитов, при прочих равных условиях, выше, чем при температуре 20 °С на 22–25 %.

Облучение полистирольного композита вакуумным ультрафиолетом приводит к сглаживанию поверхности материала. Методом атомно-силовой микроскопии были вычислены основные статистические параметры шероховатости поверхности композита до и после облучения. Параметр 10 точек по высоте (S_z) уменьшился в 2,84 раза, средняя шероховатость (S_a) в 1,74 раза, а среднеквадратичная шероховатость S_q в 1,91 раза после воздействия ВУФ-излучения при температуре 20 °С. При повышении температуры воздействия с 20 °С до 125 °С наблюдается увеличение S_z на 55,31 %, S_a на 3,26 %, а S_q на 8,82 %.

Изменение микроструктуры поверхности после воздействия ВУФ приводит к изменению микротвердости полистирольного композита (рис. 8).

Под воздействием ВУФ образуются силоксановые цепочки, которые взаимодействуют с водой, при этом образуется аморфная кремнекислота:



Увеличение количества кристаллических продуктов (метакремниевой кислоты) ведет к увеличению микротвердости материала.

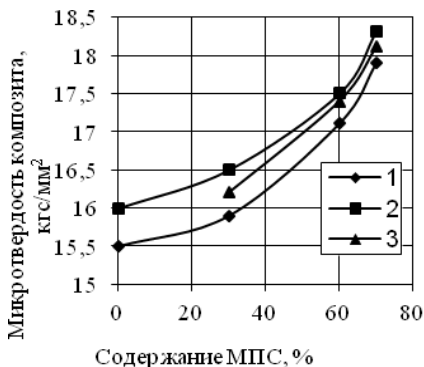


Рисунок 8 – Зависимость микротвердости композита от содержания МПС: 1– до облучения; 2 – после облучения при температуре 20 °С, 3 – после облучения при температуре 125 °С

Для более наглядного представления об уменьшении шероховатости поверхности композитов после обработки вакуумным ультрафиолетом на рисунке 9 представлены топографии и профили поверхности материала до и после облучения при различных температурах.

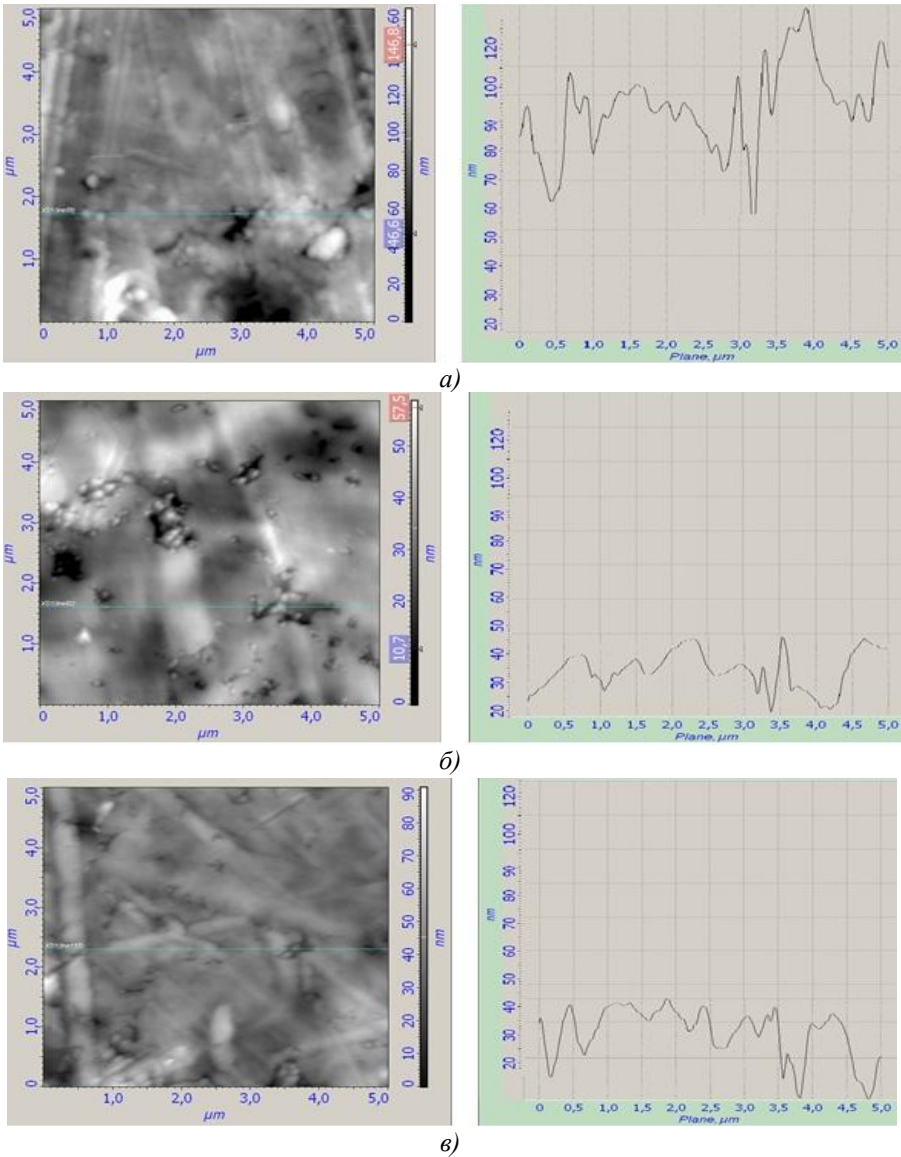


Рисунок 9 – Изображения топографии поверхности участка исходного полистирольного композита (а), а также участков композита, подвергавшихся ВУФ-облучению при температуре 20 °С (б) и 125 °С (в) соответственно

Исследование терморегулирующих свойств полистирольного композита

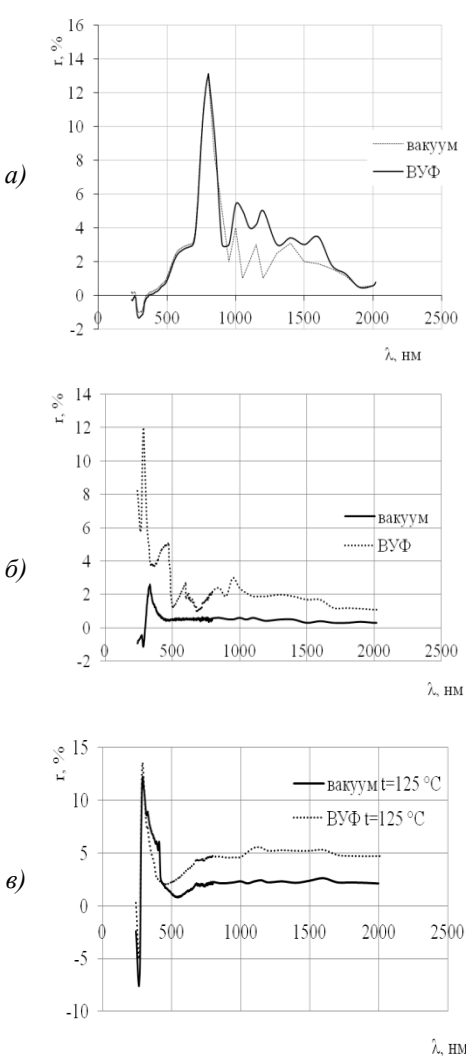


Рисунок 10 – Разностные спектры коэффициентов отражения полистирольного образца после воздействия вакуума и ВУФ (а), полистирольного композита с 60 % содержанием МПС до и после воздействия вакуума и ВУФ при температуре 20 °С (б) и 125 °С (в)

Измерения значений спектрального коэффициента отражения R_s до и после воздействия негативных факторов космического пространства на разработанные композиты проводились в интервале длин волн 240-2020 нм. Анализировали следующие величины: абсолютные значения коэффициентов отражения при фиксированной длине волны (r_λ), разность величин коэффициентов отражения (Δr_λ), получаемые вычитанием коэффициентов отражения после облучения ($r_{\lambda\text{обл.}}$) из коэффициентов отражения до облучения ($r_{\lambda 0}$): $\Delta r_\lambda = r_{\lambda 0} - r_{\lambda\text{обл.}}$.

На рисунке 10 (а) представлены разностные спектры коэффициентов отражения полистирольного образца без наполнителя после воздействия вакуума и ВУФ при температуре 20 °С в интервале длин волн 240-2020 нм.

Из рисунка 10 (а) видно, что разностные спектры коэффициентов отражения полистирольного образца после воздействия вакуума и после воздействия ВУФ практически одинаковы в УФ- и видимой области спектра, но заметно различаются в коротковолновой области ИК-излучения, так как наблюдается небольшой рост светопоглощения.

Также на рисунке 10 представлены разностные спектры коэффициентов отражения композита с 60 % содержанием МПС до и после воздействия вакуума и ВУФ при температуре 20 °С (б) и 125 °С (в).

Кривые разностных спектров коэффициентов отражения полистирольного композита с 60 % содержанием наполнителя до и после воздействия вакуума и ВУФ при температуре 125 °С имеют одинаковый характер, максимальное уменьшение наблюдается УФ области, а минимальное в ИК диапазоне (рис. 10в). Максимальное уменьшение после воздействия негативных факторов при повышенной температуре достигнуто в области 284 нм (12, 66 %) – пик на обоих кривых (рис. 10в).

Таким образом, после воздействия негативных факторов околоземного космического пространства (вакуум, ВУФ и температура) спектральная отражательная способность разработанных композитов значительно снизилась в УФ- и видимой области спектра, что повлияло на уменьшение, в целом, интегрального коэффициента отражения R_s . Это привело к увеличению коэффициента поглощения α_s , поскольку для непрозрачных материалов выполняется соотношение: $\alpha_s = 1 - R_s$.

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

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

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

В таблице 5 представлены рассчитанные интегральные коэффициенты поглощения для композита с различным содержанием сферогеля метилполисилоксана (МПС) до и после воздействия негативных факторов околоземного космического пространства, таких как вакуум, ВУФ и повышенная температура.

Таблица 5 – Интегральные коэффициенты поглощения полистирольного композита

Тип воздействия	Содержание МПС, мас. %	
	30	60
–	0,165	0,093
вакуум (t = 20 °С)	0,183	0,099
ВУФ (t = 20 °С)	0,188	0,103
вакуум (t = 125 °С)	0,194	0,104
ВУФ (t = 125 °С)	0,2	0,107

Арбитражный критерий стойкости к воздействию ВУФ для ТРП в космическом пространстве состоит в увеличении интегрального коэффициента поглощения не более, чем на 25 %. После облучения композита с 30 % содержанием наполнителя при температуре 20 °С коэффициент α_s увеличился на 11,4 %, а при 125 °С – на 20,7 % по сравнению с исходным, что меньше критерия стойкости к ВУФ-излучению. Для композита, содержащего 60 % МПС после облуче-

ния при обычной температуре коэффициент α_s увеличился на 10,3 %, а при 125 °С – на 15,3 % по сравнению с исходным, что также удовлетворяет стандартам нормативных документов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны состав и технология получения полимерного композита на основе полистирольной матрицы и ксерогеля метилполисилоксана (МПС) методом совместной сольватной дисперсии с последующим твердофазным компактированием.

Установлено, что введение высокодисперсного МПС в количествах до 60 мас. % увеличивает температурный интервал эксплуатации полистирольного композита (от -170 °С до +160 °С) по сравнению с чистым полимером.

2. Разработанный полистирольный композит обладает высокой стойкостью к атомарному кислороду, оцениваемой по массовому коэффициенту эрозии. На основании экспериментальных данных построена модель взаимодействия поверхности композита с потоком кислородной плазмы, согласно которой поверхностная эрозия материала со временем значительно замедляется, что сопровождается сглаживанием рельефа, уменьшением эффективной поверхности и уменьшением скорости потери массы в результате образования защитного слоя на основе оксида кремния. Экспериментальные данные подтверждают достоверность модели тем, что максимальная глубина эрозии поверхности, определенная для оптимального состава полистирольного композита при воздействии кислородной плазмы по экспериментальным и теоретическим данным отличается не более чем на 3 %.

3. Облучение полистирольного композита ВУФ приводит к сглаживанию поверхности материала, увеличению микротвердости поверхности (2-5 %), однако снижается спектральная отражательная способность в УФ- и видимой области электромагнитного спектра, и практически не изменяется в ИК-области спектра. Анализ интегральных коэффициентов поглощения композита и данные по кинетики потери массы при разных концентрациях МПС и температурах свидетельствуют о том, что полученный полистирольный композит устойчив к действию ВУФ-излучения.

4. Расширена номенклатура терморегулирующих композитов для космического материаловедения. Разработанный полистирольный композит, в сравнении с известными аналогами типа КартонН, имеет более высокую стойкость к атомарному кислороду (массовый коэффициент композита – $0,39 \cdot 10^{24}$ г/атом О, КартонН – $4,40 \cdot 10^{24}$ г/атом О), более низкое газовыделение (0,44 %, против 0,8 % у КартонН) и более высокую стойкость к ВУФ. Разработанный композит имеет более узкий температурный диапазон эксплуатации (от -170 °С до +160 °), чем у КартонН.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах из списка ВАК

1. Павленко, В.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы / В.И. Павленко, О.Д. Едаменко, **Н.И. Черкашина** и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.

2. Павленко, В.И. Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, **Н.И. Черкашина** и др. // Перспективные материалы. – 2012. – №4. – С. 92–98.

3. Павленко, В.И. Влияние вакуумного ультрафиолета на поверхностные свойства высоконаполненных композитов / В.И. Павленко, В.Т. Заболотный, **Н.И. Черкашина** и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №2. – С.19–24.

4. Павленко, В.И. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, **Н.И. Черкашина** и др. // Перспективные материалы. 2013. – № 3. – С. 14–19.

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. 95–95; URL: <http://www.science-education.ru/106-7840>

В зарубежных рецензируемых журналах

6. Pavlenko, V.I. Experimental and Physicomathematical Simulation of the Effect of an Incident Flow of Atomic Oxygen on Highly Filled Polymer Composites / V.I. Pavlenko, L.S. Novikov, **N.I. Cherkashina** et. al // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – No. 2, pp. 169–173.

Патенты

7. Пат. № 2484546 Российская Федерация, МПК⁷ G21F1/10. Композит для защиты от космического воздействия, способ его получения / В.И. Павленко, **Н.И. Черкашина**, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский, Д.Г. Тарасов; заявитель и патентообладатель Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – № 2012111095/07; заявл. 22.03.2012; опубл. 10.06.2013.

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012614586 от 05.06.2012 г. Программа моделирования взаимодействия пучка высокоэнергетического ионизирующего излучения с веществом / В.И. Павленко, **Н.И. Черкашина**, О.Д. Едаменко.

Материалы международных и всероссийских конференций

9. **Черкашина, Н.И.** Перспективы создания радиационно-защитных полимерных композитов для космической техники в Белгородской области / **Н.И. Черкашина**, В.И. Павленко // Белгородская область: прошлое, настоящее и будущее: материалы областной научно-практической конференции, Белгород, 22 декабря 2010 г.: в 3-х частях / Белгородский государственный технологический

университет им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – Ч.3. – С.192 – 196.

10. **Черкашина, Н.И.** Создание высокодисперсных наполнителей на кремнийорганической основе для полимерных композиционных материалов авиационно-космического назначения / Н.И. Черкашина, Н.А. Четвериков // Труды 2-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы для космической техники»: сб. научн. тр./МИЭМ. – Москва, 2011. – С. 230 – 233.

11. **Черкашина, Н.И.** Воздействие вакуумного ультрафиолета на полимерные нанокомпозиты / Н.И. Черкашина // сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные материалы и технологии», Белгород, 11-12 окт. 2011 г./ Белгор. гос. технолог. ун.-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – Ч.3. – С. 246–249.

12. Едаменко, О.Д. Разработка высоконаполненных полимерных композитов / О.Д. Едаменко, **Н.И. Черкашина** // материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции: «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»: 31 октября – 2 ноября 2011. Под общей ред. Завражина Д.О.–Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011. – С. 205–208.

13. Павленко, В.И. Микроструктура поверхности полимерных композитов, облученных вакуумным ультрафиолетом / В.И. Павленко Г.Г. Бондаренко, **Н.И. Черкашина** и др.// Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 9–14 июля 2012 г.), под редакцией заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г., М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ» – МИЭМ НИУ ВШЭ, 2012. – С. 217–221.

14. **Черкашина, Н.И.** Исследование кинетики газовой выделенности полимерных композитов при вакуумно-тепловом и ультрафиолетовом воздействии /Н.И. Черкашина, В.В. Сухорослова // Труды XIII межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва, 19-20 ноября 2012, С. 59–62.

15. **Черкашина, Н.И.** Разработка перспективных полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения / Н.И. Черкашина// сб. материалов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО «Ваш полиграфический партнер» – 2013. – С. 364.

16. Павленко, В.И. Особенности изменений оптических свойств высоконаполненных полимеров при облучении вакуумным ультрафиолетом / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, **Н.И. Черкашина** // Труды XXIII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 8–13 июля 2013 г.), под редакцией заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г., М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ» – МИЭМ НИУ ВШЭ, 2013, С. 183–187.

ЧЕРКАШИНА НАТАЛЬЯ ИГОРЕВНА

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА И КИСЛОРОДНОЙ
ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО
КОМПОЗИТА С ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Подписано в печать 07.08.2013 г.
Усл. п. л. 1,2 Заказ № 199

Формат 60×84 1/16
Тираж 100 экз.

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом
университете им. В. Г. Шухова

308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, БГТУ им. Шухова