

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

На правах рукописи

Бойков Андрей Анатольевич

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ РАДИО-, И РАДИАЦИОННОЙ
ЗАЩИТЫ

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и
материаловедение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м.н., с.н.с. Чердынцев В.В.

Москва – 2016

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1.1 Применение композитов в качестве защиты от свч излучения	6
1.2 Применение композитов в целях радиационной защиты.....	31
1.3 Использование полимерных нанокомпозитов в космической промышленности.....	41
1.4 Механоактивационное формирование полимерных композитов	47
1.5 Постановка задач исследования.....	71
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	72
2.1 Исходные материалы	72
2.2 Получение объемных композиционных материалов	73
2.3 Электронная микроскопия.....	74
2.4 ИК-спектроскопия	74
2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия	75
2.6 Рентгенофазовый анализ.....	76
2.7 Испытания на растяжение	76
2.8 Микроиндентирование.....	76
2.9 Радиационные испытания.....	77
2.10 Электромагнитные испытания	79
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	80
3.1 Влияние параметров твердофазной деформационной обработки на структуру и свойства композитов	80
3.2 Влияние неорганических наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов.....	88
3.3 Взаимодействие полимерных нанокомпозитов с гамма, нейтронным и свч излучением	99
3.3.1 Взаимодействие с нейтронами	99
3.3.2 Взаимодействие с гамма-квантами	106
3.3.3 Вычисление свинцовых эквивалентов	110
3.3.4 Влияние свч излучения	113
3.4 Влияние нейтронного и гамма излучения на структуру и свойства нанокомпозитов.....	117
3.5 Обобщение результатов диссертационной работы	124
ВЫВОДЫ.....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация предприятий ядерного топливного цикла и ликвидация последствий аварий на них, применение ионизирующих излучений в медицине и технике, развитие космических исследований привели к возникновению проблем, связанных с радиоактивным загрязнением биосферы, попаданием радиоактивных веществ в живые организмы и в среду их обитания (атмосферу, гидросферу, почву). В частности, актуальной задачей является защита персонала, работающего в радиационно-опасных условиях, связанных как с потоками излучения «закрытых» источников (радиоактивные препараты, реакторы, рентгеновские и ускорительные установки), так с радиоактивными веществами от «открытых» радиоактивных источников (отходы ядерной промышленности, «открытые» радиоактивные препараты и т.д.). Широкое применение радиоэлектронных приборов и устройств для контроля за технологическими процессами в поле интенсивных радиационных воздействий не снижает актуальности этой задачи, так как существует необходимость работы обслуживающего персонала с аппаратурой после её пребывания в зоне прямого контакта с радиоактивными продуктами или её активации нейтронным потоком.

Защита от внешних потоков α и β -частиц, которые при взаимодействии со средой быстро теряют энергию и поглощаются, не представляет трудности. Наиболее опасными (проникающими) являются гамма-, жесткое рентгеновское и нейтронное излучения. Гамма- и рентгеновское излучения сильнее поглощаются материалами, содержащими элементы с большими атомными весами (свинец, вольфрам, и др.). В качестве защиты от быстрых нейтронов используют элементы с маленьким атомным весом, которые замедляют их до тепловых энергий (водород), и элементы с большим сечением их поглощения (в том числе бор, содержащий природный изотоп B^{10} , имеющий большое сечение захвата тепловых нейтронов и не обладающий наведенной радиацией после облучения нейтронами). Защита от смешанного излучения в установках ядерного топливного цикла осуществляется материалами, являющимися смесью элементов с малыми и большими атомными весами (железоборные, железосвинцовые, борсвинцовые смеси и др.).

Аэрокосмические аппараты и ускорители заряженных частиц испытывают механические, температурные, электромагнитные, радиационные нагрузки и должны быть изготовлены из материалов, способных защитить от их воздействия аппаратуру и персонал, эксплуатирующий их. В используемых в настоящее время в радио- и радиационно-защитных материалах эффективность защиты сопровождается сравнительно большим весом изделий и значительной толщиной, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

Для решения этой проблемы предполагается использовать дисперсные порошки с радио- и радиационнопоглощающими свойствами для использования их в качестве наполнителя в полимерной матрице что позволяет снизить массу готового изделия и значительно улучшить защитные характеристики полимерных композитов, а также достичь двойного эффекта поглощения электромагнитных и проникающих радиационных излучений. Сопоставимость размеров структурных единиц (частиц) и длины волны излучения (нейтронов, рентгеновских и гамма квантов) приводит к дополнительному рассеиванию излучений и, следовательно, к увеличению эффективной длины пути излучения в нанокompозитах.

Целью диссертационной работы является разработка метода получения полимерных композиционных материалов комбинированной радио- и радиационной защиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного углеродными, борсодержащими и вольфрамсодержащими неорганическими частицами.

Диссертационная работа имеет существенное практическое значение. В результате техногенных катастроф, активного освоения космоса, применения аппаратуры, генерирующей электромагнитные излучения, и использования ускорителей заряженных частиц медицинского и ядерно-энергетического назначения обострилась проблема, связанная с защитой электронной аппаратуры, техники и персонала, ее обслуживающего, от электромагнитных и ионизирующих излучений искусственного и природного происхождения. Задача получения материала комбинированной защиты к настоящему времени удовлетворительного решения не имеет. Основные результаты работы, в частности разработанный метод введения радио-, радиационно-поглощающих наполнителей в термопластичный полимер обладающий высокой вязкостью выше точки плавления, использованы при выполнении соглашения №14.575.21.0041 о предоставлении субсидии от 27 июня 2014 г. в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57514X0041 и используются в научно-исследовательском процессе НИЦКМ НИТУ «МИСиС», а также могут быть полезны для студентов, аспирантов и специалистов, занимающихся исследованиями в области создания и применения полимерных композиционных материалов. По результатам диссертационной работы получены патенты на изобретения: «Способ получения радиационно-защитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенными радиационно-защитными свойствами» (Патент № 2563650 от 26.08.2015 г.), «Радиационно-защитный материал на полимерной основе с повышенными рентгенозащитными и нейтронозащитными свойствами» (Патент № 2561989 от 6.08.2015 г.).

Основными положениями, выносимыми на защиту, являются:

1) Твердофазный деформационный метод формирования композиционных материалов на основе СВМПЭ, обеспечивающий равномерное распределение наполнителей, в том числе нанодисперсных, по объему матрицы и высокий уровень адгезии неорганических наполнителей к матрице.

2) Зависимость процессов механохимической деструкции СВМПЭ от химической природы неорганических наполнителей.

3) Закономерности взаимодействия композиционных материалов с гамма, нейтронным и СВЧ излучением.

4) Закономерности изменения структуры и свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ под воздействием ионизирующего излучения.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение композитов в качестве защиты от СВЧ излучения

В результате жизнедеятельности человечества уровень электромагнитного излучения возрастает на несколько порядков. При этом широкий диапазон частот от единиц Гц до тысяч ГГц такого излучения может влиять на состояние человеческого организма на молекулярном уровне и отражаться на следующих поколениях. В повседневной жизни высокочастотные электромагнитные поля возникают при коммутационных процессах в электрических сетях, устройствах и бытовых приборах. Они представляют серьезную угрозу не только непосредственно пользователям или операторам этих устройств, но и людям, случайно попавшим в опасную зону действия этих излучений. Однако исследований в этой области чрезвычайно мало и однозначных результатов пока не получено.

Электромагнитное поле (ЭМП), частным случаем которого является электромагнитное излучение (ЭМИ), можно рассматривать как форму материи, посредством которой осуществляется взаимодействие между заряженными частицами. ЭМП представляет собой взаимосвязанные переменные электрическое и магнитное поля. Взаимная связь электрического и магнитного полей заключается в том, что всякое изменение одного из них приводит к появлению другого: переменное электрическое поле, возбуждаемое ускоренно движущимися зарядами (источником поля), возбуждает в смежных областях пространства переменное магнитное поле, которое, в свою очередь, возбуждает в прилегающих к нему областях пространства переменное электрическое поле, и т.д. Таким образом, ЭМП распространяется от точки к точке пространства в виде электромагнитных волн (излучений), "бегущих" от источника. Благодаря конечной скорости распространения ЭМП оно может существовать автономно от сформировавшего его источника и не исчезает с устранением источника [1].

ЭМИ представляют собой переменное во времени ЭМП, распространяющееся в пространстве с конечной скоростью, зависящей от свойств среды. Максвеллом была разработана теория, позволяющая единым образом подходить к описанию ЭМИ всего частотного диапазона, начиная от радиоволн, и вплоть до гамма-излучения [2].

ЭМП характеризуется четырьмя векторными величинами: \vec{E} - напряженность электрического поля; \vec{D} - электрическая индукция; \vec{H} - напряженность магнитного поля; \vec{B} - магнитная индукция. Оно предстает как совокупность электрического (векторы \vec{E} , \vec{D}) и магнитного (векторы \vec{H} , \vec{B}) полей, находящихся во взаимной зависимости.

Электромагнитное поле полностью описывается системой уравнений Максвелла:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}; \quad (1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad (2)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \vec{\rho}; \quad (3)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0; \quad (4)$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}; \quad (5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}; \quad (6)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (7)$$

где \vec{j} , - плотность тока проводимости;

$\vec{\rho}$ - объемная плотность заряда;

μ - относительная магнитная проницаемость среды;

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Г/м- магнитная постоянная;

ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2} \approx 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м- диэлектрическая постоянная;

σ - удельная проводимость среды.

Следует отметить, что μ и ε являются комплексными величинами, зависящими от напряженности поля в среде. Электромагнитные волны характеризуются областью распространения, распределением напряженности поля в каждой точке пространства и изменением этих величин во времени. Такие же принципы могут быть положены в основу характеристики источников ЭМП.

Для возбуждения в пространстве совокупности изменяющихся электрического и магнитного полей необходимо существование изменяющегося во времени электрического тока или изменяющих свое положение в пространстве электрических или магнитных зарядов. Магнитное поле может возбуждаться как током проводимости, так и током смещения, т.е. изменением магнитной индукции (формулы (8, 9) [3]:

$$I = \int_S \vec{j} d\vec{S}; \quad (8)$$

$$I^{\text{см}} = \frac{d}{dt} \int_S \vec{D} d\vec{S} \quad (9)$$

Где S – площадь протекания токов;

I – ток проводимости;

$I^{\text{см}}$ – ток смещения.

Появление переменного магнитного поля приведет к появлению переменного электрического поля, и, следовательно, произойдет возбуждение электромагнитной волны (ЭМВ). Можно выделить несколько типов генераторных приборов, однако в большинстве из них возбуждение электромагнитного поля происходит от взаимодействия с потоком электронов: в вакууме (в электровакуумных приборах) или в материале (проводнике, полупроводниковых приборах).

В реальности на живые организмы во многих случаях действуют несколько ЭМП разных частотных диапазонов [4]. Например, при работе с компьютером на оператора воздействуют ЭМП нескольких частотных диапазонов и типов, а именно, низкочастотное магнитное поле, низкочастотное электрическое поле, сумма высокочастотных полей, сумма высокочастотных электромагнитных полей (ВЭМП) светового диапазона, рентгеновское излучение [5]. Такое же сложное воздействие испытывает человек во время солнечных вспышек, когда на него воздействуют сумма ВЭМП, сумма ионизирующих лучей и добавляются на вторые сутки высокочастотные магнитные поля от геомагнитных возмущений [6].

Для выяснения причин кооперативного действия можно рассмотреть механизмы воздействия ЭМП, начиная с давно используемых в физиотерапии постоянных и низкочастотных электрических и магнитных полей [7]. Воздействие магнитных полей изучено значительно меньше воздействия электрических полей, однако использование их в физиотерапии в последнее время позволяет говорить о воздействии на биологические структуры. Предложено несколько моделей действия магнитных полей. Наиболее вероятной моделью можно считать ориентационные последствия. В этом случае микрочастицы, имеющие магнитные свойства за счет ферритных включений или магнитного момента, изменяют свое положение в пространстве. Изменение ориентации будет наблюдаться у молекул с наименьшими размерами, как наиболее подвижными и находящимися в свободном состоянии в жидкости с малым коэффициентом вязкости [6].

Источники электромагнитного излучения характеризуются обычно по нескольким параметрам, из которых наиболее часто используется классификация по частотному диапазону. Все известные диапазоны излучений делятся на радиоволны, инфракрасное излучение, видимый спектр, ультрафиолетовое, рентгеновское и гамма-излучение. Источники радиоволн работают как в пределах одного частотного диапазона или же могут перестраиваться в некоторой полосе радиочастот. С помощью электромагнитных волн передается информация в виде радиосигналов, которая может отличаться по несущей частоте, по ширине частотного спектра, а также шириной и видом спектральной характеристики излучаемого сигнала. Вид и ширина спектра электромагнитного излучения зависит от двух параметров: мгновенное значение напряженности поля и характер изменения ее во времени. Гармонические колебания,

наиболее широко применяемые в современной радиотехнике и удобные для анализа, характеризуются мгновенными значениями амплитуды, частоты и фазы. Следовательно, информационным параметром может быть изменение амплитуды, частоты и фазы. На основании этого выделяют радиосигналы с амплитудной, частотной и фазовой модуляцией [6]. Наиболее распространенные бытовые источники ЭМИ приведены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Источники электромагнитного излучения [6]

Важной характеристикой ЭМВ является поляризация. Поляризация - нарушение симметрии в распределении ориентации векторов напряженности электрического и магнитного полей в электромагнитной волне относительно направления ее распространения. Выделяют источники неполяризованных, частично поляризованных и полностью поляризованных излучений, причем различают вертикальную, горизонтальную, эллиптическую (в частном случае круговую) поляризации [6].

С точки зрения распространения ЭМИ в пространстве можно выделить источники направленного и ненаправленного излучения. Формирование распределения поля в области пространства возможно с помощью антенной системы. Направленные свойства антенны характеризуются диаграммой направленности. Используя способность ЭМВ распространяться в определенном направлении, осуществляют пространственную селекцию радиосигналов [6].

Источники излучений характеризуются мощностью ЭМИ. Излучаемая энергия определяет дальность распространения ЭМВ, особенности взаимодействия их с некоторыми средами и влияния на биологические организмы. Мощность генераторов ЭМИ занимает широкий диапазон - от долей микроватт до нескольких миллионов ватт, в зависимости от назначения источника. Мощностью в несколько мегаватт обладают промышленные генераторы,

радиопередающие устройства систем дальней радиосвязи, телевидения и радиовещания, устройства передачи энергии и радиолокационные системы. Нежелательные излучения таких генераторов осложняют электромагнитную обстановку и вредно влияют на работу менее мощных и более чувствительных устройств [6].

Самый большой вклад в электромагнитную обстановку жилых помещений на частоте 50 ГЦ в основном вносит электротехническое оборудование здания, в том числе кабельные линии, проводящие электричество ко всем квартирам и другим потребителям системы жизнеобеспечения здания, распределительные щиты и трансформаторы. Обычно в помещениях, смежных с помещениями, где располагается оборудование, повышен уровень магнитного поля промышленной частоты, которое вызвано протекающим током. Уровень такого электрического поля не превышает ПДУ, который для населения составляет 500 В/м. Примеры распределения магнитного поля промышленной частоты в помещениях представлен на рисунках 2 - 4 [8].

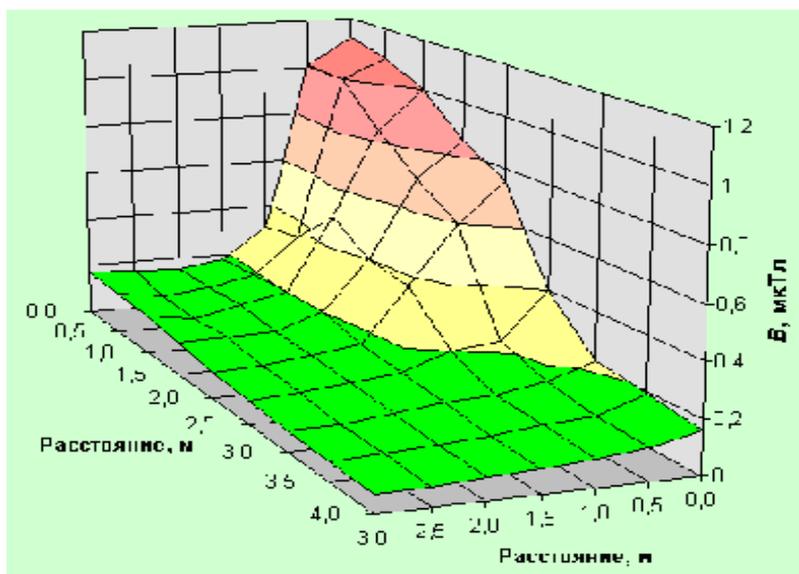


Рисунок 2 - Распределение магнитного поля промышленной частоты в жилом помещении. Источник поля - распределительный пункт электропитания, находящийся в смежном нежилом помещении [8]

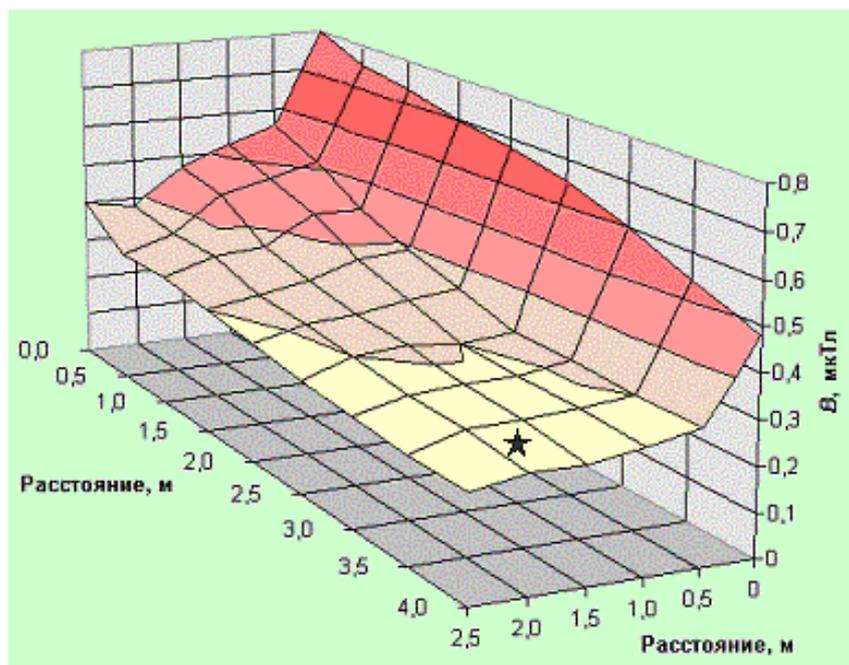


Рисунок 3 - Распределение магнитного поля промышленной частоты в жилом помещении. Источник поля - кабельная линия, проходящая в подъезде по внешней стене комнаты [8]

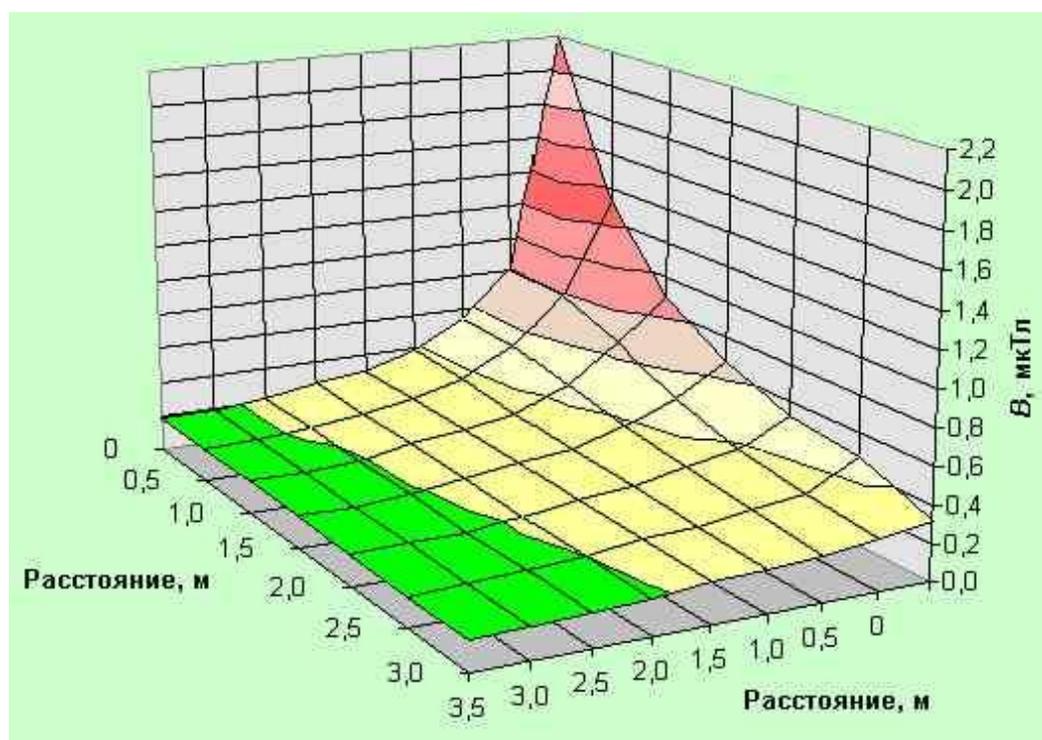


Рисунок 4 - Распределение магнитного поля промышленной частоты в жилом помещении. Источник поля - общий силовой кабель подъезда [8]

В настоящее время результаты выполненных исследований не могут четко обосновать предельные величины или другие обязательные ограничения для продолжительного облучения населения низкочастотными магнитными полями малых уровней [9]. Многие специалисты

считают предельно допустимой величину магнитной индукции равной 0,2-0,3 мкТл. Считается, что развитие заболеваний, прежде всего лейкемии, очень вероятно при продолжительном облучении человека полями более высоких уровней (несколько часов в день, особенно в ночные часы, общей продолжительностью более года) [10].

В большинстве стран с высокой плотностью населения, жилые дома располагаются под линиями электропередач [11]. Принято считать, что основное воздействие ЛЭП обусловлено электрическим полем переменного тока, индуцирующим в теле человека ток смещения (емкостной ток). Отечественный стандарт допускает постоянное пребывание людей в поле напряженности меньше 0,5 кВ/м. При напряженности поля в два-четыре раза выше (1-2 кВ/м) и частоте 50 Гц ток смещения не превышает 1,5-3 десятка микроампер, и у человека не будет возникать никаких неприятных ощущений. Напряжение на проводах высоковольтных воздушных ЛЭП близко к порогу коронного разряда в воздухе. При ненастной погоде возникающий коронный разряд сбрасывает в атмосферу облака ионов разного знака, заряды которых не компенсируют друг друга. Даже вдали от ЛЭП электрическое поле, создаваемое ионным облаком на земной поверхности, может превышать не только естественное электрическое поле Земли, но и предельно допустимые уровни [12].

Источником электромагнитного поля в жилых помещениях является разнообразная электротехника - холодильники, утюги, пылесосы, электропечи, телевизоры, и т.д (рисунок 1). На электромагнитную обстановку квартиры влияют электротехническое оборудование здания, трансформаторы, кабельные линии. Электрическое поле в жилых домах находится в пределах 1-10 В/м, однако могут существовать и точки повышенного уровня [13].

Замеры напряженности магнитных полей от бытовых электроприборов показали, что их кратковременное воздействие может оказаться даже более сильным, чем длительное пребывание человека рядом с линией электропередачи. Если отечественные нормы допустимых значений напряженности магнитного поля для населения от воздействия линии электропередачи составляют 1000 мГц, то воздействие бытовых электроприборов может существенно превосходить эту величину [14].

Принцип работы микроволновой печи основан на электромагнитном поле, которое также называют микроволновым излучением или СВЧ-излучением. Рабочая частота для СВЧ-печей составляет 2,5 ГГц. Однако при работе микроволновки часть электромагнитного поля проникает наружу, особенно интенсивные потери происходят в дальнем нижнем углу от петель дверцы. В России действуют санитарные нормы безопасности для СВЧ-печей (СН № 2606-83). Согласно данным нормам, величина мощности ЭМП не должна превышать 10 мкВт/см² на расстоянии в 50 см от каждой точки печи при разогреве 1 литра воды.

В России действуют санитарные нормы безопасности для СВЧ-печей (СН № 2606-83). Согласно этим санитарным нормам, величина мощности потока энергии электромагнитного поля не должна превышать 10 мкВт/см² на расстоянии 50 см от любой точки корпуса печи при нагреве 1 л воды.

Помимо СВЧ-излучения, при работе микроволновой печи также возникает интенсивное магнитное поле, создаваемое током промышленной частоты 50 Гц. Но в нашей стране и по сей день, уровень магнитного поля промышленной частоты до сих пор не ограничен, несмотря на известное негативное воздействие на живые организмы при длительном облучении. В быту обычное кратковременное включение прибора на несколько минут не оказывает существенного влияния на организм человека. Однако, микроволновые печи приняли широкое распространение в системе общественного питания [15,16] и других производствах, где используемая микроволновая печь работает на продолжительное время [17], и работающий с ней человек попадает в ситуацию хронического облучения магнитным полем промышленной частоты. В таких случаях крайне необходим мониторинг СВЧ-излучения и магнитных полей промышленной частоты [18].

Реально создаваемое ЭМИ в зависимости от конкретной модели и режима работы может сильно различаться среди оборудования одного типа (рисунок 5). Как было отмечено выше, при удалении от потенциального источника ЭМИ уровень поля убывает (рисунок 6). Все нижеприведенные данные относятся к магнитному полю промышленной частоты 50 Гц.

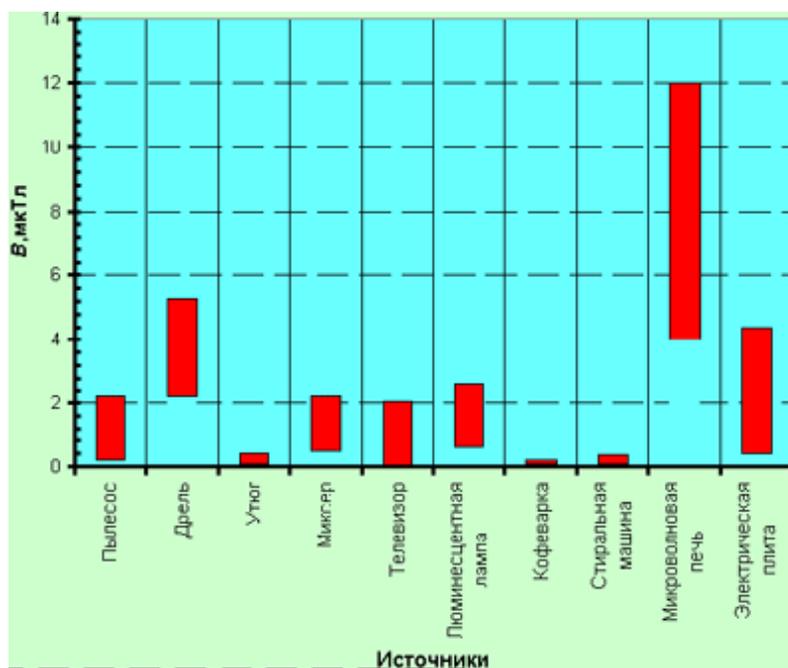


Рисунок 5 - Уровни магнитных полей промышленной частоты на расстоянии 30 см. [13]

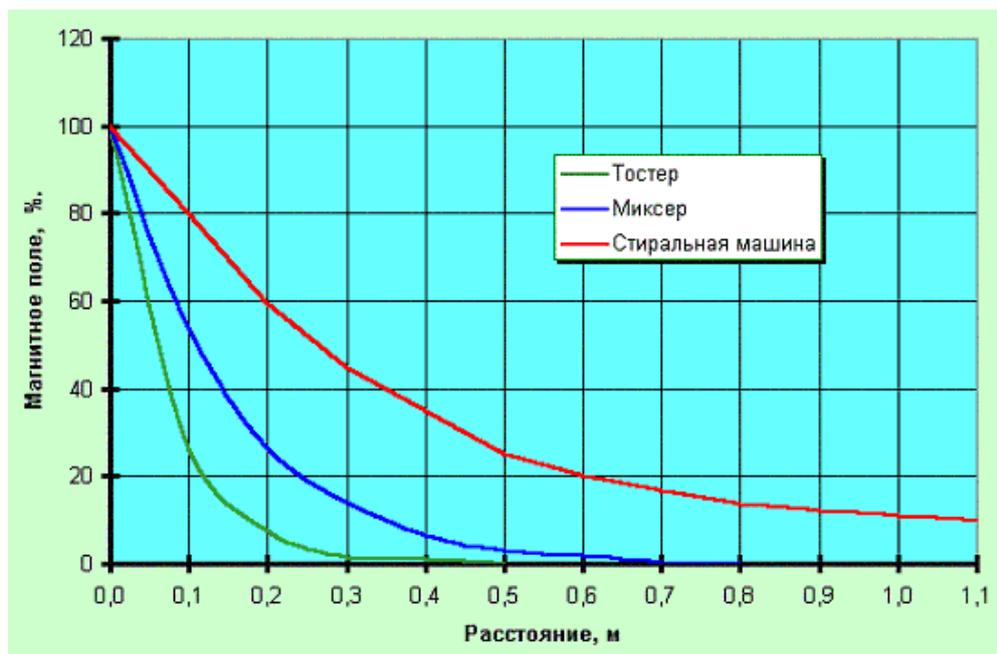


Рисунок 6 - Изменение уровня магнитного поля промышленной частоты бытовых электроприборов в зависимости расстояния [13]

Чем выше мощность прибора, тем выше значения магнитного поля при его работе. Значения электрического поля практически для всех бытовых приборов по значению не превышают нескольких десятков В/м на расстоянии 50 см, что значительно ниже ПДУ 500 В/м [19].

Для защиты от электрических и магнитных полей различных диапазонов применяют комплекс инженерно-технических мер [20]. При защите от электростатического поля (ЭСП) основными мерами уменьшения напряженности ЭСП в рабочей зоне являются:

- экранирование источников поля или рабочего места; применение нейтрализаторов статического электричества; применение антистатических препаратов или увлажнение электризующихся материалов;
- замена, по возможности, легко электризующихся материалов и изделий на не электризующиеся;
- подбор контактирующих поверхностей, исходя из условий наименьшей электризации;
- уменьшение скорости переработки и транспортировки материалов; поддержание оптимальной относительной влажности (не ниже 60 %), ионного состава воздуха рабочих помещений;
- удаление зон пребывания обслуживающего персонала от источников электростатических полей.

В качестве индивидуальных средств защиты следует применять антистатические обувь, халаты и другие средства, обеспечивающие заземление тела человека [21].

Для индивидуальной защиты от электрического поля промышленной частоты необходимо применять индивидуальные экранирующие комплекты, состоящие из электропроводящих куртки (или халата) с капюшоном, рукавиц (перчаток) и ботинок (сапог). Качество спецодежды контролируется с помощью специальных установок и "клетки Фарадея" [22].

Инженерные меры защиты от электромагнитного поля радиочастоты и СВЧ включают в себя экранирование, применение средств индивидуальной защиты, уменьшение напряженности и плотности потока энергии в рабочей зоне за счет уменьшения мощности самого источника (если позволяют технические условия) и посредством использования согласованных нагрузок и поглотителей мощности [23].

В настоящее время для защиты от ЭМИ применяются средства индивидуальной защиты (СИЗ) - радиозащитные костюмы, халаты, комбинезоны, защитные маски, фартуки, очки и др. Ввиду того, что СИЗ стесняют движения работающего и несколько ухудшают гигиенические условия, их используют лишь в особых случаях, например, при ремонтных работах в аварийных ситуациях, во время кратковременных настроечных и измерительных работах с радиотехническим оборудованием и в антенном поле радиотехнических станций. Они изготавливаются из хлопчатобумажной ткани с микропроводом и, по сути, представляют собой сетчатые экраны [24]. В помещениях при защите от внешних излучений применяется оклеивание стен специальными металлизированными обоями, засетчивание окон, применение специальных металлизированных штор и т.п.

Снижение напряженности электромагнитных полей ВЧ и УВЧ на радио- и телестанциях, узлах электро- и радиосвязи достигается экранировкой действующих передатчиков и рациональным размещением отдельных ВЧ и УВЧ блоков в рабочих помещениях либо организацией дистанционного управления передатчиками [25].

Для снижения уровня ЭМП на рабочих местах и в залах передатчиков необходимо:

- Улучшить экранировку шкафов передатчиков, жалюзей и смотровых окон, устранить щели в металлическом корпусе;

- контролировать экранирование фидеров в помещениях и на антенных полях; осуществлять коммутацию электромагнитной энергии с помощью общих антенных коммутаторов, вынесенных в отдельные экранированные помещения. Подключение передатчиков к коммутаторам должно исключать прохождение неэкранированных фидеров в рабочих помещениях;

- обеспечить создание надежного электрического контакта в металлических соединениях устройств схем сложения и разделительных фильтров, и заземление фидерных линий, по которым не происходит передача энергии, для устранения паразитных наводок на них [26].

Для исключения паразитных наводок на провода осветительной сети, отопительные приборы и водопроводные трубы необходимо:

- а) устанавливать фильтры на диапазон частот работающих станций у мест ввода проводов осветительной сети в помещение;
- б) производить электропроводку экранированным проводом с заземленным экраном;
- в) дополнительно заземлять отопительные приборы и водопроводные трубы на обособленное от установки заземление.

Еще одним конструктивным приемом уменьшения паразитных высокочастотных излучений является применение различных дроссельных устройств, через которые необходимо обеспечивать настройку аппаратуры, находящейся в экранируемом пространстве [27].

Принцип действия дросселей заключается в том, что благодаря определенному конструктивному выполнению механического привода электрический контакт размещается в узле стоячей волны тока, при этом требования к качеству контакта значительно снижаются. В длинноволновой части СВЧ диапазона дроссели конструктивно выполняются на сосредоточенных LC элементах и представляют обычные заграждающие фильтры, методы расчета параметров которых хорошо известны [28]. Достижимое значение экранного затухания при наличии дросселей составляет примерно 30-40 дБ.

Экранирование излучателей, помещений и рабочего места является одним из основных способов защиты от ЭМП. При этом используются такие свойства различных материалов, как поглощение и отражение электромагнитной энергии. Поглощение обусловлено тепловыми потерями в толщине материала, а отражение - в основном, различием электромагнитных свойств воздуха и материала экрана. В результате отражения и поглощения электромагнитная энергия частично отражается от поверхности экрана, частично затухает в материале экрана и частично проходит сквозь экран [29]. Отражение и прохождение энергии определяются через коэффициенты отражения $K_{отр}$ и прохождения $K_{прох}$, выражающиеся отношением соответственно отраженной и прошедшей энергии к падающей.

При попадании ЭМП на границу раздела сред, характеризующихся различными свойствами (например, различное волновое сопротивление в металле и в воздухе), электромагнитная энергия частично проходит через нее, продолжая распространяться в новой среде [30], и частично отражается, причем коэффициент отражения зависит от соотношения волновых сопротивлений сред.

Большая отражательная способность металлов в ряде случаев может оказаться нежелательной. Поэтому в зависимости от практической целесообразности материалы для экранирования изготавливаются либо с большим коэффициентом отражения (металлические листы, сетки), либо с малым коэффициентом отражения (различные радиопоглощающие

материалы). В тех случаях, когда имеются только паразитные излучения волн (утечки из щелей в линиях передачи СВЧ энергии, из катодных выводов магнетрона и т.п.) и отражения ЭМИ от стенок экранирующего устройства не оказывают влияния на технологический процесс и режим работы излучателя, экранирование может быть сделано без поглощающих покрытий [31].

Если же производственный процесс основан на непосредственном излучении энергии в пространство (например, при испытании антенных устройств), полное или частичное экранирование источника металлическими экранами может привести к нарушению технологического процесса (изменение режима работы, пробой генераторных ламп передатчиков, изменение его рабочей частоты и т.д.). Кроме того, большая отражательная способность металлических экранов при их применении для экранирования помещения может привести к увеличению интенсивности поля в рабочей зоне. В подобных случаях рационально было бы использовать поглощающие экраны и покрытия.

При разработке радиопоглощающих материалов, подбирая специальные вещества с градиентом электромагнитных характеристик (ϵ , ρ , и α) по толщине материала, добиваются обеспечения наиболее плавного перехода от волновых характеристик воздуха к характеристикам материала экрана (с целью уменьшения отражения) и наиболее полного поглощения электромагнитной энергии в экране [32].

Например, для уменьшения отражения ЭМП от поверхности радиопоглощающих материалов используют следующий способ, материалу придается структура или форма, которая увеличивает его активную поверхность, которая направлена в сторону излучения. Для этого материал изготавливают из волокнистого или пористого материала обладающего сложной, покрытой пирамидами или конусами поверхностью. При попадании на такую поверхность, электромагнитная волна при многократном отражении теряет значительно большее количество энергии, чем при попадании на гладкую, ровную поверхность. Подобного эффекта можно добиться при расположении радиопоглощающего материала (активированный уголь, сажа, порошок карбонильного железа и т.п.) [33] располагают в порядке возрастания плотности по мере удаления от внешней поверхности экрана, либо увеличивают токопроводящие добавки в объеме и дальше от поверхности материала. Данные материалы называют широкополосными, т.к. такие материалы позволяют поглощать электромагнитную энергию в широком диапазоне.

В связи с тем, что большинство радиопоглощающих материалов имеет значительный вес (их толщина пропорциональна длине волны), высокую стоимость, а также некоторые недостатки (чувствительность к воде, пыли, подверженность быстрой эрозии и т.п.), их широкое применения в технике защиты от ЭМП ограничено.

Для защиты информации, обрабатываемой ПЭВМ и циркулирующей в ЛВС, разработаны некоторые специфические методы и средства. Информативный сигнал в сети

электропитания имеет достаточную для перехвата злоумышленником мощность и широкий частотный диапазон, что усложняет задачу защиты информации. Таким образом, при соблюдении определенных энергетических и временных условий может возникнуть электромагнитный канал утечки конфиденциальной информации.

Для минимизации паразитных связей внутри ПЭВМ используются разные схемотехнические решения: применение радиоэкранирующих и радиопоглощающих материалов; экранирование корпусов элементов и оптимальное построение системы электропитания ПЭВМ; установка помехоподавляющих фильтров в цепях электропитания, в сигнальных цепях интерфейсов и на печатных платах ПЭВМ [34]. Для предотвращения паразитной связи через электромагнитное поле совместно пролегающие кабели ЛВС и системы электропитания разносятся на безопасное расстояние. Также применяется фильтрация, прокладка цепей электропитания в экранирующих конструкциях, скрутка проводов электропитания и ДР-

Электромагнитные экраны являются средством ослабления взаимного влияния одних частей устройства на другие; средством защиты различных аппаратов и приборов в целом от воздействия ЭМП, создаваемых посторонними устройствами; средством подавления промышленных помех у источников их возникновения; средством защиты обслуживающего персонала от ЭМИ, создаваемых мощными генераторами. Электромагнитными экранами называют конструкции, предназначенные для ослабления ЭМП [35-37].

Экранированием называется локализация электромагнитной энергии в определенном пространстве за счет ограничения распространения ее всеми возможными способами.

Из этого определения следует, что в понятие экрана входят как детали механической конструкции, так и электротехнические детали фильтрующих цепей и развязывающих ячеек, ибо только их совместное действие дает необходимый результат.

В электромагнитном поле СВЧ некоторые свойства материалов существенно изменяются. За счет поверхностного эффекта уменьшается проводимость металлов и сплавов; за счет явления поляризации изменяется диэлектрическая проницаемость и увеличиваются потери в диэлектриках; за счет гиромангнитного эффекта изменяется магнитная проницаемость ферритов.

Металлические материалы на СВЧ используются в качестве токопроводящих поверхностей, линий передачи, объемных резонаторов, интегральных микросхем и т.д. Поверхностный эффект - уменьшение плотности тока СВЧ в направлении от поверхности внутрь проводника по экспоненциальному закону - определяется глубиной проникновения δ (толщиной поверхностного слоя, в котором плотность тока уменьшается в $e = 2,72$ раза).

Глубина проникновения зависит от длины волны СВЧ поля в свободном пространстве λ_0 , относительной магнитной проницаемости μ_r и удельной проводимости σ :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \cong 0,029 \sqrt{\frac{\lambda_0}{\mu_r \sigma}} \quad (10)$$

Где f – частота ЭМИ.

С ростом частоты тока, магнитной проницаемости и проводимости металла возрастает поверхностный эффект; при этом ток протекает вблизи поверхности проводника, что вызывает увеличение активного сопротивления. Потери энергии СВЧ определяются величиной удельного активного поверхностного сопротивления: $\rho = 1/\delta\sigma$. Значения σ характерных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Удельные проводимости металлов и сплавов при постоянном токе при 293 К [37]

Материал	α , $\times 10^7$ См/м	Материал	α , $\times 10^7$ См/м
Серебро (100 %)	6,17	Бронза фосфатная	0,82-2,52
Медь (100%)	5,97	Вольфрам	1,78
Серебро (10 % Си)	4,96	Тантал	1,55
Золото	4,10	Никель	1,28
Алюминий (100 %)	3,54	Платина	0,91
Латунь отожженная:		Родий	0,66
90 % Cu	2,52	Олово	0,65
80 % Cu	1,88	Свинец	0,45
70 % Cu	1,65	Ртуть	0,10
60 % Cu	1,51		
Хром	2,23	Нихром	0,10
Магний (100 %)	2,18	Титан	0,22
Цинк	1,7	Цирконий	0,23
Магниевые сплавы	0,56 - 1	Инвар	0,14
Молибден	2,1	Графит	0,013

Проводимость зависит не только от физических свойств материала, но и от вида обработки токонесущей поверхности. При выборе способа обработки токонесущей поверхности следует учитывать, что после чистовой механической обработки образуется поверхностный слой толщиной до десятков микрометров с размельченными до 0,001 - 0,01 мкм зернами металла. Такой слой будет иметь меньшее электрическое сопротивление, чем шлифованный или полированный слой металла толщиной не более 0,1 мкм, но с частицами полированной пасты и абразива. Поэтому полирование токонесущей поверхности не всегда приводит к уменьшению потерь, особенно в диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых длин волн. В этом случае необходимо удалять поверхностный слой химическим или электрохимическим путем [38].

Диэлектрические материалы широко используются в качестве заполнителей различных линий передачи, герметизирующих и согласующих вставок, антенных обтекателей, покрытий, поглотителей мощности и т.д. Их диэлектрические и магнитные свойства полностью определяются величинами комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = |\varepsilon|e^{j\delta_e}; \mu = \mu' - j\mu'' = |\mu|e^{j\delta_m} \quad (11)$$

Качество материала определяется тангенсом угла электрических потерь $tg\delta_c = \varepsilon''/\varepsilon'$ и магнитных $tg\delta_m = \mu''/\mu'$. Если $\delta_c = \delta_m = 0$, то среда – без потерь (идеализированная).

Диэлектрическая проницаемость вакуума $\varepsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, магнитная $\mu_0 \cong 1,26 \cdot 10^{-6}$ Г/м. При практических расчетах пользуются относительными значениями $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ и $\mu_r = \mu/\mu_0$. При этом вещественные части ε_r и μ_r характеризуют плотности электрической и магнитной энергии, а мнимые – электрические и магнитные потери.

В таблицах 2 и 3 приведены свойства твердых диэлектриков с $\varepsilon_r \leq 6$ и пенопластов с $\varepsilon_r \leq 2$. Для миниатюризации различных устройств СВЧ (волноводы, полосковые устройства и т.д.) их заполняют пластмассами с наполнением титановыми соединениями, имеющими высокое значение ε_r . Тракты СВЧ могут заполняться газообразными веществами (таблица 4).

При создании различного рода устройств СВЧ, таких, как резонансные вентили (однонаправленные линии передачи), фазовращатели, циркуляторы, переменные аттенюаторы (ослабители), модуляторы, переключатели, ограничители мощности, направленные ответвители, настраиваемые резонаторы, излучатели антенн и т.д. используются ферриты. Ферриты - твердый, хрупкий материал с механическими свойствами, близкими к керамике. По химическому составу ферриты СВЧ можно разделить на группы: никелевые, магниевые ферроалюминаты; никелевые и магниевые феррохромиты, иттриевые ферриты – гранаты.

Таблица 2 - параметры основных твердых диэлектрических материалов $\theta=293$ К ($f=106$ Гц) [37]

Материал	$\rho_e^v, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$	ϵ_r	$\text{Tg}\delta_c \cdot 10^{-4}$	D, г/см ³	$\theta_m, \text{ К}$	$\alpha, \text{ К}^{-1} \cdot 10^{-4}$
Полиэтилен						
ПЭВД (ГОСТ 16337-70)	10^{17}	2,3	3	0,93	358	5,5
ПЭНД (ГОСТ 1638-70)	10^{17}	2,1	5	0,96	358	5,5
ПЭСД	-	2,4	4	0,96	358	-
Полипропилен (МРТУ6- 05-1105-67)	10^{16}	2,2	5	0,9	-	1,1
Полистирол блочный (ГОСТ 9440-60)	10^{14}	2,6	4	1,06	348	0,8
Ударопрочный полистирол (ТУ 6-05- 1604-72)	10^{15}	2,7	7	1,06	358	-
Сополимер стирола (САМ) МРТУ6-05-828- 68	10^{16}	2,6	5	1,1	-	0,8
Фторопласт-4 (ГОСТ 10007-72)	10^{17}	2,2'	1'	2,1	383	1,2
Фторопласт-4Д (ГОСТ 14906-69)	10^{16}	2,2	3	2,2	-	-

Таблица 3 - Параметры некоторых вспененных диэлектриков [37]

Материал	D, кг/см ³	, МПа	$\alpha, \text{ К}^{-1} \cdot 10^{-5}$	$\theta_m, \text{ К}$	Ee, кВ/мм	ϵ_r	$\text{Tg}\delta_c \cdot 10^{-4}$
ПТ-3	и	30	7	353	35	2,8	7
ПТ-5	1,6	30	5	353	27	5,0	8
ПТ-7	1,8	28	4	358	20	7,0	9
ПТ-10	2,1	24	3	358	15	10,0	12
ПТ-16	2,6	18	2	363	10	16,0	20

Таблица 4 - Значения ε_r для газообразных веществ при $\theta=293$ К, $p = 10^5$ Па (~ 76 мм рт.ст) [37]

Вещество	Водород	Кислород	Воздух, свободный от углекислого газа	Азот	Углекислый газ
ε_r	1,000264	1,000530	1,000574	1,000589	1,000988

Помимо радиопоглощающих покрытий (РПП), использующих конструктивные и геометрические особенности, существуют поглотители, обеспечивающие более эффективное поглощение ЭМИ за счет свойств самих материалов. Обычно это материалы со значениями тангенсов углов диэлектрических и магнитных потерь больше 1, что позволяет уменьшить общую толщину РПП. Поэтому при создании РПП большое распространение получили композитные материалы, состоящие из частиц порошкового металлического или металлоподобного материала с определенной проводимостью и магнитными свойствами, которые разделены прослойками из диэлектрической фазы. Наиболее перспективным направлением является использование гетерогенных двух- и более компонентных материалов, но влияние микроструктуры, химического и фазового состава компонентов на электрофизические свойства синтезированных материалов еще практически не изучено.

В порошковых РПП максимального поглощения добиваются при наличии металлической фазы (никель, хром, ниобий, железо, аустенитная сталь) около 40-55 % масс. Отмечается, что при увеличении концентрации металла происходит увеличение коэффициента отражения.

Исследовались образцы композиционных материалов следующих типов: металлический алюминий- Al_2O_3 и железо-парафин. Обнаружено, что возможны варианты параметров материалов с содержанием металлической фазы (рисунок 7), но для уменьшения отражения необходимо, чтобы металлические частицы были разделены диэлектриком.

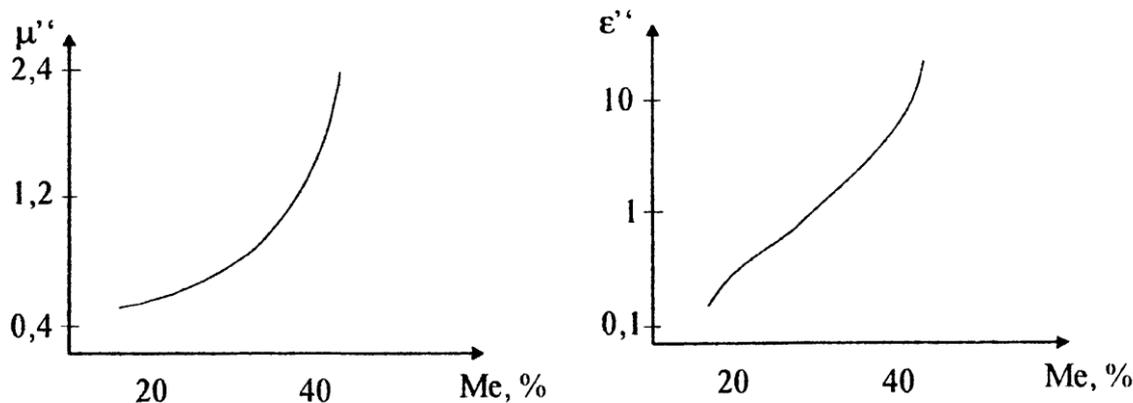


Рисунок 7 - Зависимость электрофизических параметров композиционных материалов металл-диэлектрик в системе железо-парафин от концентрации металлической фазы [40]

Следует учитывать изменение проводящих свойств материалов при нагреве, который возникает при поглощении энергии радиоволн, поэтому не рекомендуется использовать в качестве диэлектриков окислы ванадия (III), (IV) и титана (III), так как они при нагревании могут вести себя как обычный металл.

В случае материалов на основе мелкодисперсных смесей, когда длина волны много больше размеров частиц, среда выступает как однородная изотропная, свойства которой можно оценивать интегральными параметрами:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{v} \int \varepsilon dV = \sum_{i=1}^n (\theta_i \varepsilon_i), \quad (12)$$

Где $\theta_i \varepsilon_i$ – объемное содержание и диэлектрическая проницаемость i -й компоненты.

Для композиционных материалов используют формулу:

$$\sqrt[3]{\bar{\varepsilon}} = \sum_{i=1}^n (\theta_i \sqrt[3]{\varepsilon_i}), \quad (13)$$

Однако все эти формулы не учитывают влияния внутренней структуры композита на его диэлектрические свойства.

Существует несколько способов получения композиционных материалов:

1) Спекание смеси порошков, приводящее к синтезу металлокерамики или керметов.

В качестве керамической составляющей выступают неорганические соединения - оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды, стекла.

2) Смешение неорганической части со смолами, пластмассами, парафинами.

Диэлектрические свойства полученного композита в основном определяются характеристиками связующего и зависят от характера химической связи, поляризуемости ионов и упругих постоянных решетки (таблица 5).

Требуемые значения ϵ могут быть получены комбинациями соединений в виде твердых растворов, механических смесей.

При получении металлокерамики применяются технологии порошковой металлургии, включающие подготовку порошков (дробление и измельчение), уплотнение (прессование, формование) и термическую обработку (спекание), жидкофазное спекание и пропитку пористого тугоплавкого окисного каркаса жидкой металлической связкой.

В [39] предложено изготавливать композитный материал, содержащий микрочастицы диаметром 1 - 500 мкм. Он изготавливается из серебра, никеля, меди, железа, палладия, кобальта, хрома, марганца, кадмия, титана, цинка и их сплавов. Диэлектрическая прослойка обеспечивается продуктами реакции этих элементов с H, P, As, Cl, S, Se, Te, I, B или их смесями. Материал, полученный из частиц, покрытых 10 % масс, серебра и отожженных после смеси с серой, закрепляемых в стекле или керамике в рабочем диапазоне частот 5 - 20 ГГц обеспечивает ослабление отраженного сигнала на -20 дБ по сравнению с алюминиевой пластиной.

Таблица 5 - Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от типа связующего [37]

Диапазон значений ϵ	$\epsilon \leq 10$	$\epsilon = 10-300$	$\epsilon > 500$
Тип связи	Ионная или ковалентная связь	Ионно-ковалентный характер связей	Доменная структура и ионно-ковалентный тип связей
Типы соединений	Силикаты, алюмосиликаты, окислы элементов II и III групп	Силикаты, алюмосиликаты, окислы элементов IV-VI групп	Сложные оксиды перовскитовой структуры
Примеры	MgO, корунд Al_2O_3 , цельзиан $(BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$, шпинель $MgAl_2O_4$ и т.д.	Рутил $TiO_2 \cdot MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $CrTiO_3$, $Pb_2Nb_2O_7$	$BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и т.д.

Подавление отраженной волны может быть произведено с помощью ультра легкого композиционного материала [40], который является не воспламеняющимся за счет использования углеродных волокон (углеродистого графита) и синтетического связующего. Рабочий диапазон частот составляет 30-1000 МГц.

Воздействие ЭМИ может стать причиной сбоя или выхода из строя высокочувствительного оборудования. Электромагнитный экран, изготовленный на основе термоустойчивого композиционного материала, позволяет устранить это явление [41]. Выполняется путем прессования, вспенивания композиции или ее экструдирования в различные структуры. Композиционный материал представляет собой комбинацию проводящего металлического слоя (25-40 %), стекловолокна (4-8 %) и угольного порошка (3-10%), связующим является термопластичный полимер, в качестве металлического слоя используется один из следующих металлов: Ag, Al, Ni, Cu. Эффективность экранирования такого экрана достигает порядка 50 дБ в частотном диапазоне 0,5-1000 МГц.

Многослойный поглотитель для решения проблемы электромагнитной совместимости (ЭМС) различных радиоэлектронных средств описан в работе [42]. Первый слой представляет собой композиционный материал с распределенными в нем ферромагнитными Mn-Zn частицами размером 1-50 мкм (рисунок 8). Вторым следует термопроводящий слой, выполненный из нитрида алюминия, нитрида бора, кремниевого нитрида или карбида. Третий слой аналогичен первому. Такой материал позволяет достигнуть значения ослабления 20 дБ в частотном диапазоне 10-1000 МГц.

В целях защиты от ЭМИ корпус бытовых приборов, средств связи и различного рода радиоэлектронных устройств может быть покрыт поглощающим материалом, рассматриваемым в работе [43]. В качестве поглотителя предлагается использовать покрытие, состоящее из 50 % многоанилина ($C_6H_5NH_2$), который является электропроводным полимером, и 50 % добавок (отвердитель, растворитель и т.д.)



Рисунок 8 – Схема многослойного поглотителя [42]

Существуют полимерные композиционные материалы способные поглощать СВЧ излучение. Сама матрица способна пропускать электромагнитную волну, но при столкновении с проводящими углеродными частицами возникают блуждающие токи (токи Фуко). Из-за

высокого электросопротивления материала, происходит переход из электрической энергии в тепловую энергию[44].

Конструкция СВЧ-поглощающих материалов требует контроля свойства материалов, таких как проводимость и комплексная диэлектрическая проницаемость. Поглощающие материалы включают в себя проводящие добавки или наполнители в изолирующей матрице (связующем), где матрица работает как конденсатор. Эффективность поглотителя зависит от проводимости наполнителя и степени его дисперсии в матрице. Присадочные материалы, используемые в поглощающих СВЧ композитах, обычно включают в себя металлы, такие как железо или никель, а также сажу или углеродные волокна [44]. Металлические наполнители, которые применяют для производства компактов, имеют тенденцию к коррозии и работают только в узком диапазоне волн [45]. Перспективным направлением создания СВЧ-поглощающих материалов является наполнение диэлектрических матриц углеродными нанотрубками (УНТ) или мелкодисперсной сажой.

Углеродные нанотрубки представляют значительный интерес благодаря низкой удельной массе и отличным электрическим, тепловым и механическим свойства [46]. Эти материалы представляют собой графит в виде одно- или многослойных структур. Однослойные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой полые бесшовные трубы графита с фуллереноподобными концами, в то время как многослойные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких концентрически расположенных однослойных.

Нанокompозиты, которые сочетают УНТ и проводящие полимеры, в последнее время привлекают значительный интерес исследователей [47 - 49]. Полианилин является самым универсальным из всех проводящих полимеров благодаря своей относительно низкой стоимости термической и химической стабильности, управляемой проводимости и высокой проводимости в диапазоне сверхвысоких частот [50]. Полианилин имеет также высокое химическое сродство к поверхности углеродных нанотрубок. Полианилин – УНТ материалы были синтезированы химическим способом и способом электрохимического окисления анилина в присутствии углеродных нанотрубок. Нанокompозитные пленки были также подготовлены методом *ex situ*, путем диспергирования УНТ в растворе полианилина, с последующим выпариванием растворителя [51, 52]. Методом *ex situ* получают нанокompозиты, которые обладают повышенными электрическими, термическими и механическими свойствами по отношению к полианилину или УНТ, обладающие высоким потенциалом для применения как компонентов в микро/нано электронике, приводах, датчиках, оптоэлектронных устройствах и электрохимических конденсаторах. Полианилин-УНТ нанокompозиты были предложены для защиты от электромагнитных помех, хотя их СВЧ свойства до сих пор не изучены [53].

Легированный полианилин был синтезирован при помощи обычной окислительной полимеризации анилина с APS в присутствии кислотного/легирующего элемента (рисунок 9).

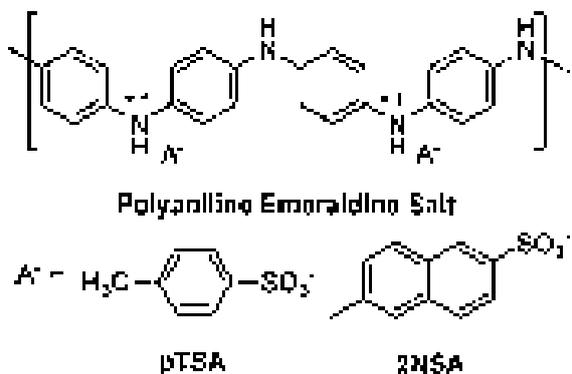
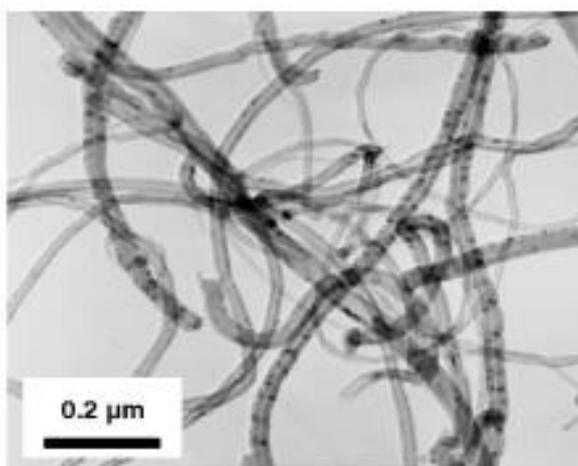
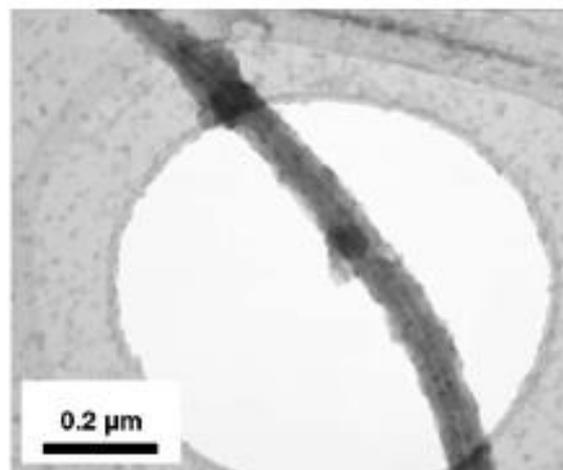


Рисунок 9 – Схема получения полианилина [53]

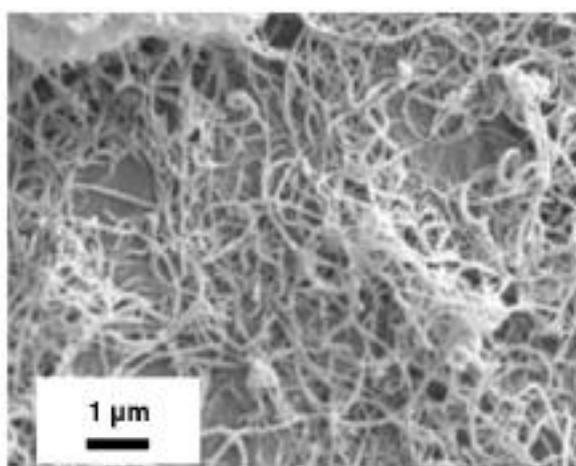
На рисунке 10 представлено изображение электронной микроскопии МУНТ до и после полимеризации. Изображение подтверждает наличие поверхностного покрытия полианилин-паратолуолсульфокислота (ПАНИ-пТСК) слоев на поверхности МУНТ с образованием нанокомпозита. СЭМ изображения нанотрубок в ПАНИ-пТСК слоев МУНТ показывают утолщения и неровности по сравнению с ровной и гладкой поверхностью чистых МУНТ. Изображением подтверждается наличие поверхностного покрытия ПАНИ-пТСК на МУНТ (рисунок 10б), который отсутствует на не покрытом материале, диаметр МУНТ до обработки 31 нм и с слоем ПАНИ-пТСК 44 нм. Отсутствие свободных частиц ПАНИ-пТСК является свидетельством высокого химического сродства между покрытием и поверхностью МУНТ [54].



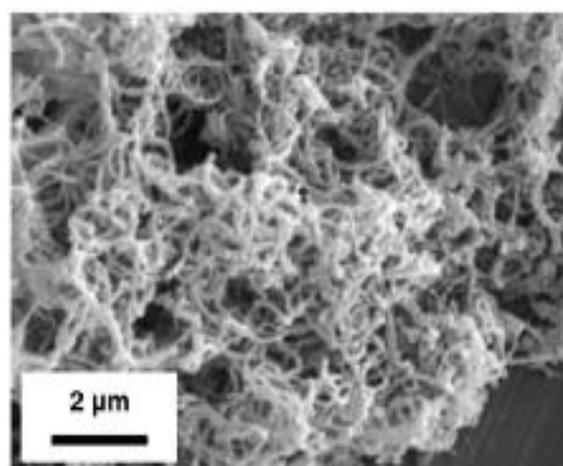
А



Б



В



Г

Рисунок 10 - Электронные микрофотографии ПАНИ-пТСК-МУНТ и без покрытия УНТ. ПЭМ изображения: А) без покрытия УНТ, Б) ПАНИ-пТСК-УНТ. СЭМ изображения: В) без покрытия МУНТ и Г) ПАНИ-пТСК-МУНТ [54]

На рисунке 11 представлена проводимость (σ_{dc}) ПАНИ-пТСК-МУНТ гранул в зависимости от концентрации МУНТ. ПАНИ-пТСК, синтезированный в этаноле, имел проводимость 2,5 Ом/см.

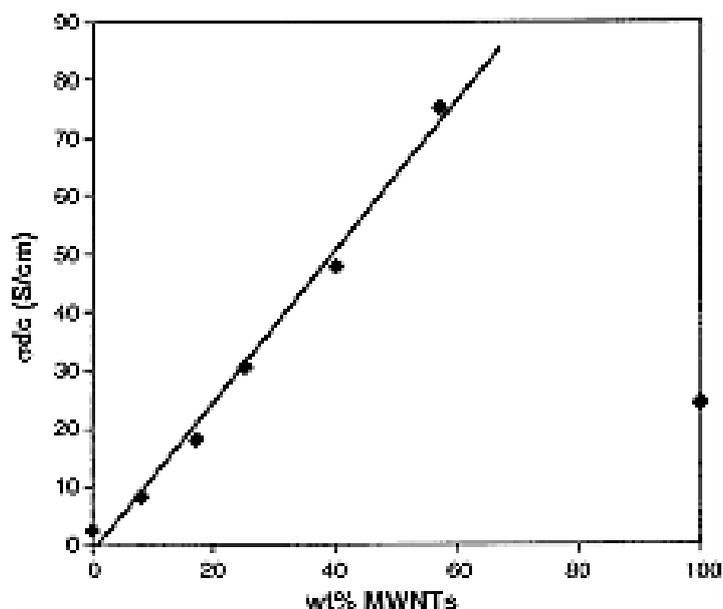


Рисунок 11 – Зависимость сопротивления нанокompозита в зависимости от концентрации МУНТ [54]

Проводимость композита при заданных концентрациях наполнителя из-за сочетания с внутренней проводимостью наполнителя возрастает, появляется межчастичное контактное сопротивление и туннельное сопротивление. Проводимость чистых слоев МУНТ значительно ниже, чем проводимость МУНТ в матрице, оттого, что частицы МУНТ без покрытия содержат неупорядоченные механически запутанные МУНТ массы, межтрубочный перенос электронов при этом происходит, вероятно, с помощью туннельного эффекта через тонкие слои воздуха [55]. Для ПАНИ-пТСК слоев МУНТ нанокompозитов, покрытие ПАНИ-пТСК способствует межтрубочным электронным переносам за счет сокращения межтрубочного зазора и, соответственно, и туннельного сопротивления. Область между наноструктурными покрытиями должна быть больше, чем непокрытая МУНТ из-за увеличения диаметра трубки и размягчения покрытия, которые могут деформироваться при гранулировании. Контакты между цепочками ПАНИ-пТСК на поверхности контактирующих нанотрубок могут также вызвать короткое замыкание между нанотрубками через полимер, при отсутствии таких контактов возникает туннельный эффект в воздушных прослойках [56]. Схема экранирования ЭМИ таким материалом представлена на рисунке 12.

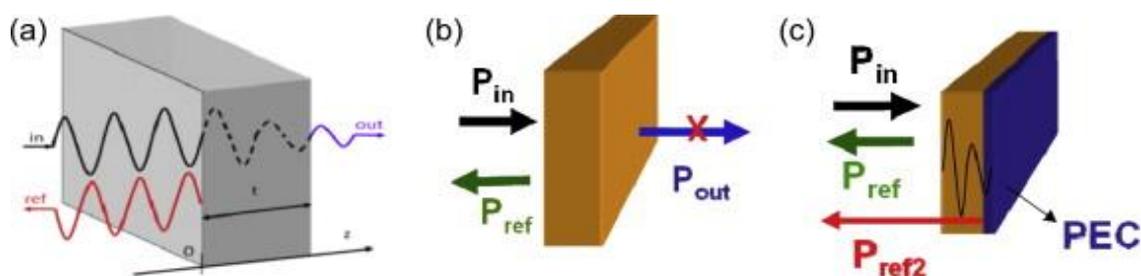


Рисунок 12 – ЭМИ экранирование плит состоящих из проводящего композита (a) распространение и отражение; (b) определение входящей, отраженной и передаваемой мощности для эффективного экранирования; (c) полное отражение [56]

Данные композиты пригодны для применения в качестве защитных экранов для микро и наноэлектроники, проводящая составляющая полимерной матрицы способствует лучшему отводу электронов от нанотрубок и переходу из электрической энергии в тепловую.

Все рассмотренные материалы обладают маленьким спектром поглощения электромагнитного излучения по частоте, при этом данные материалы не способны поглощать как нейтронное, так и гамма излучение. В качестве поглотителей электромагнитного излучения используются дорогостоящие добавки (углеродные нанотрубки, фуллерены и т.д.), использование которых нерационально для создания радиопоглощающего материала.

Из рассмотренных материалов наиболее подходящим по своим качествам является токопроводящего технического углерода, который по своей себестоимости ниже чем, рассмотренные выше материалы.

1.2 Применение композитов в целях радиационной защиты

Применение полимерных материалов и композитов на их основе для защиты от различных видов излучений получило достаточно широкое распространение. Пробег бета-частиц в воздухе довольно велик: даже при энергии 0,5 МэВ он превышает 1 м, а при энергии 3 МэВ превышает 10 м [57]. Таким образом, открытые источники бета-излучения представляют опасность и требуют мер защиты. Активность свыше нескольких десятков микроюри необходимо экранировать всегда, когда это возможно. Экранировку лучше всего производить материалами с малым атомным номером с тем, чтобы уменьшить генерирование рентгеновских лучей при торможении бета-частиц (тормозное излучение). Для этих целей используются различные пластмассы. Обычные сорта органических пластмасс при толщине слоя 3 мм задерживают бета-излучение с энергией до 1МэВ, а при толщине 25 мм – вплоть до 4МэВ. Для защиты от больших активностей требуется дополнительная экранировка материалом,

содержащим тяжелые элементы, в частности, полимерными композитами, поглощающими тормозное излучение.

С точки зрения защиты от гамма-излучения композитные материалы на основе полимеров считаются перспективными для изготовления средств индивидуальной защиты: накладок, фартуков, манжет и др. [58]. Подобные изделия широко используются при проведении медицинской диагностики и лечении, в частности при проведении рентгеноскопии и рентгенографии в рентгенодиагностических кабинетах для снижения дозовой нагрузки на пациентов и медицинский персонал. Технологии создания рентгенозащитных полимерматричных композитов базируются на введении в полимерную матрицу частиц материалов, обладающих высокими коэффициентами поглощения гамма-квантов (напр. Pb, W и их соединения) [59].

Подобные материалы востребованы также в таких областях как ядерная медицина, научные исследования, эксплуатация и ремонт радиационно-опасных объектов. Так, в ядерной медицине, использующей радиоизотопную диагностику и терапию, остро стоит проблема снижения потенциального риска при проведении процедур, связанных с применением радиоактивных препаратов и уменьшением лучевых нагрузок на пациента и персонал. Постоянно расширяющееся использование в медицине методов радиологии, потребовало разработать план мероприятий, в котором должны быть предусмотрены: замена устаревшего оборудования, внедрение новых методов диагностики, обеспечивающих минимальную лучевую нагрузку, приобретение аппаратуры для учета доз облучения пациентов [60].

Анализ данных медицинской статистики свидетельствует о том, что острая лучевая болезнь протекает намного легче, если дополнить существующие средства индивидуальной защиты (СИЗ) одеждой из материала, в состав которого включены добавки из тяжёлых металлов [61]. Расчёты и испытания показали, что одежда изолирующего типа с экранирующим эффектом защищает от бета-лучей, а как средство, дополняющее фактор времени, защищает также и от высоко поглощаемого компонента гамма-излучения (энергии до 200 КэВ). При общей поверхностной плотности материала 1 г/см^2 , по содержанию свинца - $0,5 \text{ г/см}^2$ вес СИЗ составляет около 20 кг [62, 63]. Такая одежда в условиях радиоактивного заражения типа чернобыльского предотвращает лучевой ожог и снижает дозу проникающего облучения примерно в два раза, а степень поражения снижает на единицу. Новые полимерматричные нанокompозитные материалы и селективные методы защиты могут снизить вес защитной одежды и повысить её функциональность [64].

В настоящее время разрабатываются новые полимерные нанокompозиты, в которых размер частиц рентгенозащитного материала составляет от 10 до 200 нм. Нанометрический размер внедрённых кластеров обеспечивает, по сравнению с микрометрическими частицами,

более высокую адгезию и пространственную однородность распределения наполнителя. Это приводит к тому, что такие материалы обладают улучшенными механическими свойствами для использования в предлагаемых областях применения (например, устойчивость на разрыв, влаго- и газонепроницаемость).

Комбинируя состав полимерной матрицы и химический состав внедрённых частиц можно создавать различные типы материалов, отвечающие различным потребностям и критериям защиты при различных эксплуатационных воздействиях – от элементов рентгенозащитной одежды до изготовления деталей и корпусов приборов и оборудования.

Наиболее эффективным средством защиты от быстрых нейтронов является их замедление, так как чем меньше энергия нейтронов, тем выше допустимый их порог [65]. Для этих целей весьма эффективны парафин, вода, полимерные материалы – вещества с высоким содержанием водорода. Примерно десять сантиметров этих веществ снижают дозу быстрых нейтронов в десять и более раз. Для поглощения медленных нейтронов часто используется (n,γ) реакция радиационного захвата нейтронов изотопом бора ^{10}B . Содержание изотопа бора ^{10}B в естественной смеси изотопов составляет 19.8%. Введение бора в полимер осуществляется в форме различных борсодержащих соединений. При значительном ослаблении нейтронных потоков становится важным экранирование от гамма-лучей, образующихся в результате захвата нейтронов [66].

Разработаны и выпускаются промышленностью плиты и блоки из борированного полиэтилена, предназначенные для замедления и поглощения нейтронов [67]. Плиты и блоки применяются в конструкциях, работающих при температуре до 130°C и относительной влажности воздуха до 100 %, а также в условиях реакторного облучения. Допускается использование плит в воде, в том числе морской, при температурах от -2°C до $+35^\circ\text{C}$. Плиты борированные изготавливаются из смеси полиэтилена высокого давления с бором аморфным. В зависимости от процента содержания бора выпускаются плиты следующих марок [68]:

ПБ-3	(3%)
ПС-5	(5%)
ПС-7	(7%)
ПС-8	(8%)
ПС-10	(10%)
ПС-20-5Б	(с добавлением бора 5% и полистирола 20%)

Основные типоразмеры: 700x500 мм, 1000x500 мм, толщина от 10 до 70 мм.

Зачастую борированный полиэтилен входит в качестве элемента в комбинированную защиту различных объектов. Плиты с добавлением бора предназначены для защиты персонала от радиоактивного излучения в научных и медицинских учреждениях, атомных станциях, в конструкциях защиты ядерных установок подводных лодок и надводных кораблей, а также используются в качестве элементов детекторов нейтронного излучения.

Борированный полиэтилен используется для создания низкофоновых камер для проведения целого ряда экспериментов, имеющих целью поиск очень редких ядерных распадов и электро-слабых процессов, оборудуемых в подземных лабораториях. Низкофоновые камеры Лаборатории низкофоновых исследований БНО ИЯИ РАН расположены на глубине 660, 1000 и 5000 метров водного эквивалента.

Благодаря использованию ультраосновной горной породы - дунита и низкофонового бетона - в качестве защитных материалов, радиационный фон уранового и ториевого рядов в помещении лаборатории снижен более чем в 200 раз относительно уровня фона окружающей горной породы. Размещенные в этих лабораториях сцинтилляционные, полупроводниковые и газовые ультранизкофоновые детекторы окружаются дополнительными слоями пассивной защиты из свинца, меди, вольфрама и борированного полиэтилена. Используется также активная сцинтилляционная защита от проникающей компоненты космических лучей. На рисунке 13 представлена низкофоновая камера лаборатории. Схематически показаны слои пассивной защиты, включающей борированный полиэтилен.

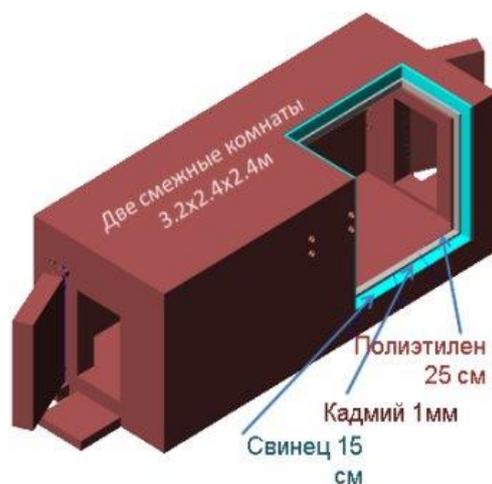


Рисунок 13 - Низкофоновая камера Лаборатории низкофоновых исследований БНО ИЯИ РАН [71]

Борированный полиэтилен используется в экспериментальных работах по нейтринной физике на Калининской атомной станции (КАЭС), начатых десять лет назад, в качестве пассивного элемента комбинированной защиты.

Задачей современной физики элементарных частиц является изучение свойств нейтрино. В этом направлении на сегодняшний день было достигнуто много важных открытий. Анализ полученных данных в экспериментах по поиску осцилляций солнечных, атмосферных и реакторных нейтрино были сделаны выводы о существовании конечной нейтринной массы, а также было определено большинство параметров нейтринных состояний. Но многие фундаментальные свойства нейтрино остаются неизвестными, так неизвестна величина магнитного момента нейтрино (ММН), не известно, имеет ли нейтрино античастицу (Дираковский тип нейтрино) или все же является истинно нейтральной частицей (Майорановское нейтрино).

Экспериментальная физика нейтрино неразрывно связана с ядерными реакторами, где мощные потоки антинейтрино образуются при бета-распадах осколков деления. Реактор с тепловой мощностью 3 ГВт генерирует $\sim 6 \cdot 10^{20}$ антинейтрино в секунду [69, 70]. В ИТЭФ было предложено использовать в измерениях ММН низкофоновый германиевый спектрометр (НГС). Эта идея была реализована в 1998 году в рамках программы GEMMA (Germanium Experiment on the measurement of Magnetic Moment of Antineutrino). Одним из достоинств НГС является низкий уровень собственных шумов и практическое отсутствие радиоактивных примесей. Сочетание этих качеств позволяет проводить измерения, начиная с энергии в несколько КэВ [71].

Измерения ММН в эксперименте GEMMA проводятся на втором блоке Калининской атомной станции. В качестве спектрометра используется детектор из сверхчистого германия весом 1.5 кг, окруженный многослойной защитой от всех видов внешнего излучения - радиационного, нейтронного и космического. Комбинированная защита состоит из активных и пассивных элементов (рисунок 14) [72]. В качестве пассивных элементов защиты используются: (3) медный слой, (4) - борированный полиэтилен, (5) - слой свинца. Использование комбинированной защиты позволило уменьшить фон внешних источников излучения почти в миллион раз (рисунок 15).

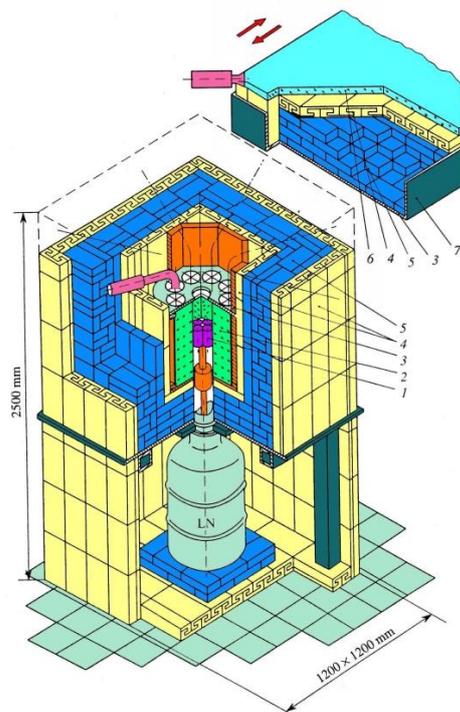


Рисунок 14 - Устройство спектрометра GEMMA I: (1) - германиевый кристалл, (2) - сцинтилляционный счетчик NaI(Tl), (3) - медный слой пассивной защиты, (4) - борированный полиэтилен, (5) - слой свинца, (6) - внешний сцинтилляционный счетчик, (7) верхняя подвижная часть защиты [72]

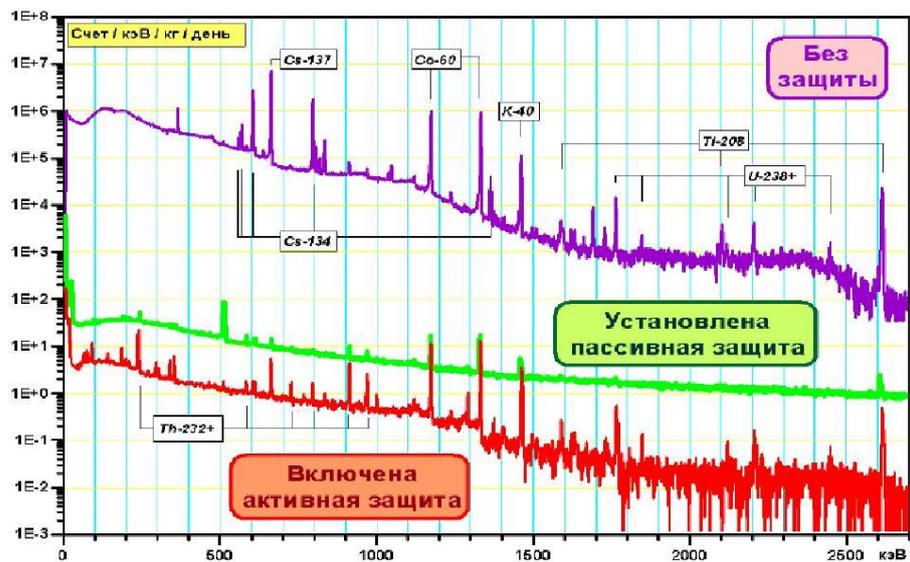


Рисунок 15 - Спектр низкофонового Ge-NaI спектрометра измеренный без защиты, только с пассивной защитой и с пассивной + активной защитой.

Фактор подавления фона в области низких энергий превышает пять порядков [72]

Установка располагалась на расстоянии 14 м от центра активной зоны реактора с тепловой мощностью 3.0 ГВт. При этом плотность потока антинейтрино на детекторе достигал $2.7 \cdot 10^{13}$ антинейтрино на квадратный сантиметр в секунду. Набор данных проводился при работающем ("on") и заглушенном реакторе ("off") в течение четырех лет, начиная с августа 2005 года. Продолжительность измерений в режимах "on" и "off" составила 19000 и 4600 часов, соответственно. По результатам обработки данных было поставлено ограничение на величину ММН - $\mu_\nu < 3.2 \cdot 10^{-11} \mu_B$. Это лучший результат в мире за более чем тридцатилетнюю историю проведения подобных экспериментов [73].

Как правило, на определенном этапе развития фундаментальной науки появляется возможность использовать накопленные знания в прикладных целях. Именно это наблюдается сейчас в "реакторном" разделе нейтринной физике. В результате появилась принципиальная возможность поставить обратную задачу, использовать детекторы антинейтрино для дистанционной диагностики работы реактора. Измерения параметров реактора с помощью детектора антинейтрино основаны на строгой зависимости между тепловой мощностью реактора и плотностью потока антинейтрино, а также между формой спектра антинейтрино и составом ядерного топлива.

Проект детектора антинейтрино (ДАН) DANSS (Detector Anti Neutrino from Solid Scintillator) является развитием этого направления. Впервые для регистрации РА будет использован твердый сцинтиллятор (ТС). DANSS будет представлять собой сцинтилляционный пластмассовый детектор объемом 1 м^3 , разбитый на 2500 ячеек и на десять самостоятельных секций, по 250 ячеек в каждой (Рисунок 16).

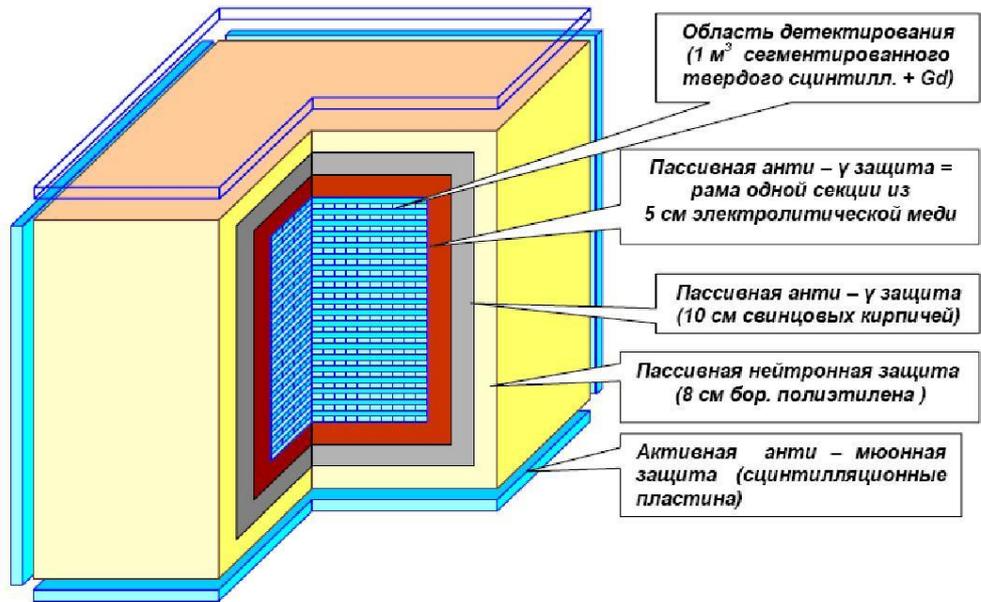


Рисунок 16 - Общий вид спектрометра DANSS. Детектор может быть использован для измерения параметров стандартного водо-водяного реактора (например, ВВЭР-1000) и реакторов на быстрых нейтронах (БН800, БН1000). Ожидаемая скорость счета антинейтрино около 10000 событий в сутки, что соответствует статистической точности измерений 1 % [73]

Исходные данные DANSS позволяют в реальном масштабе времени решать следующие задачи: измерять тепловую мощность реактора с точностью $\sim 2\%$ за одни сутки; определять композитный состав топлива и скорость наработки ^{239}Pu с точностью $\sim 5\%$; обеспечивать томографию реакторного блока. Помимо этого, детектор антинейтрино позволяет осуществлять контроль за регламентом извлечения стержней, обогащенных ^{239}Pu . Тем самым, могут решаться задачи по нераспространению продуктов ядерного деления и несанкционированным производством оружейного плутония.

Борированный полиэтилен применяется при изготовлении средств дозиметрического контроля. На рисунке 17 показан индивидуальный дозиметр нейтронного и фотонного излучения ДВНГ-М. Предназначен для регистрации индивидуального эквивалента дозы нейтронного излучения $\text{Hr}(10)$. Дозиметр состоит из крышки с клипсой и корпуса из борированного полиэтилена, внутри которого размещаются термолюминесцентные детекторы и фильтр.



Рисунок 17 - Индивидуальный дозиметр нейтронного и фотонного излучения ДВНГ-М [73]

Известны работы, в которых сообщается о получении полимерных композитов с хорошим поглощением рентгеновского и γ -излучений [74]. В работе [75] керамические порошки BaPbO_3 вводились в полимерную матрицу в количестве 60 масс %. В работах [76, 77] сообщается о синтезе оптических смол, содержащих ионы Pb^{2+} . Однако механические свойства подобных композиционных материалов зачастую не показывают высоких значений, кроме того, содержание тяжелых элементов, которые и обеспечивают защиту от излучения, относительно мало.

В работе [78] были получены соединения полиакриловой кислоты со свинцом радиационнозащитного назначения. Диметилакрилат свинца ($\text{Pb}(\text{MA})_2$) был синтезирован и сополимеризован со стиролом и метакриловой кислотой, в результате чего получились оптические смолы, содержащие ионы Pb^{2+} . Было показано, что добавление Pb^{2+} в оптические смолы не только обеспечивает высокие показатели поглощения рентгеновского излучения, но и хорошую оптическую прозрачность, а также способствует повышению температуры стеклования и показателя преломления полимерного материала. В таблице 6 приведена зависимость степени поглощения рентгеновского излучения с энергией $E_X=8.04$ кэВ.

Таблица 6 - Зависимость степени поглощения рентгеновского излучения от содержания диметилкарилата [78]

Pb(MA) ₂ (wt%)	Trans. (%)	Density (g/cm ³)	X-ray absorbance (%)
0	89.4	1.116	73.1
5	85.1	1.165	97.2
10	80.6	1.217	99.7
15	86.6	1.269	99.8
20	83.2	1.329	99.9
25	87.1	1.378	100

В работе [79] были синтезированы сшитые полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол с добавлением бария диметакрилата [Ba(MA)₂] в качестве сшивающего агента. Результаты показали, что сшитые полимеры, содержащие барий диметакрилата имеют более высокие механические свойства по сравнению с чистым ПММА. В работе исследовалась зависимость радиационно-защитных свойств от содержания бария диметакрилата. Показано увеличение рентгенозащитных свойств при увеличении содержания бария.

В работе [80] для получения материалов защиты от медленных нейтронов использовался композиционный материал на основе полиэтилена, наполненный карбидом бора. Композиционный материал изготавливался традиционными способами переработки полимеров. Показано, что добавление карбида бора в виде частиц и нанопорошка, увеличивает механические свойства. Добавка всего 2% карбида бора заметно улучшает защитные свойства от медленных нейтронов.

В работе [81] получили нейтронозащитный материал на основе СВМПЭ наполненный наночастицами карбида бора, покрытых оболочкой из поливинилового спирта. Наночастицы карбида бора покрывались поливиниловым спиртом, используя технику механического синтеза. Затем, используя ту же технику, формировался композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и частиц карбида бора, покрытых оболочкой. В работе [82] сообщалось о получении композиционного материала на основе полиэтилена высокой плотности, наполненного наночастицами В₂О₃ покрытыми оболочкой из поливинилового спирта. Модифицирование наночастиц поливиниловым спиртом применялось для получения лучшей адгезии на границе полимерная матрица-наполнитель, а также для уменьшения агломерирования наночастиц в полимерной матрице.

Об использовании СВМПЭ в качестве нейтронозащитного материала также сообщалось в работе [83], где в качестве нейтронозащитного компонента в состав СВМПЭ вводили Sm₂O₃. Для увеличения адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, проводилась дополнительная технологическая операция силанирования порошка наполнителя. Однако было показано, что увеличение содержания наполнителя уменьшает прочность композита и оптимальным значением является приблизительно 40 весовых процентов наполнителя.

Полиэтилен благодаря наличию в нем большого количества атомов водорода является хорошим замедлителем быстрых нейтронов. Вводя дополнительно в полиэтилен вещества, которые имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов, возможно создать эффективный нейтронозащитный материал [84].

Из литературы видно, что в качестве поглотителя нейтронного излучения в основном используются полимерные или металлические материалы, наполненные борсодержащими компонентами. Поэтому в настоящей работе было решено опробовать ряд борсодержащих соединений в качестве наполнителей для полимерной матрицы.

В качестве поглотителей гамма-квантов используют тяжелые металлы, такие как свинец, вольфрам и т.д. Использование свинца в качестве СИЗ неприемлемо из-за его токсичности. Можно считать целесообразным использовать в создаваемых композитах вольфрам как в чистом виде, так и в виде соединений.

1.3 Использование полимерных нанокompозитов в космической промышленности

Полимерные нанокompозиты относят к числу перспективных материалов для применения в космической технике. Возможность создания легких полимерных нанокompозитов, обладающих высокой прочностью и термостойкостью, а также необходимыми электрическими, оптическими и другими характеристиками, делает их пригодными для применения в качестве как конструкционных, так и функциональных материалов космических аппаратов (КА) [85]. Одним из главных требований, предъявляемых к материалам КА, является сохранение ими исходных параметров при длительной эксплуатации в условиях космического пространства. В полете КА подвергается воздействию обширного комплекса факторов космического пространства: потоков электронов и ионов высокой энергии, плазмы, солнечного электромагнитного излучения, метеорных частиц и т. д. В результате такого воздействия в материалах и элементах оборудования КА протекают разнообразные физико-химические процессы, приводящие к ухудшению их эксплуатационных параметров [86].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований воздействия на полимерные нанокompозиты потока атомарного кислорода (АК), являющегося основным повреждающим фактором для материалов поверхности низкоорбитальных КА, и заряженных частиц высокой энергии, входящих в состав космического излучения [87-89].

Атомарный кислород является основным компонентом верхней атмосферы Земли в интервале высот $\sim 200 - 800$ км, где осуществляются, в частности, пилотируемые полеты на орбитальных станциях (350-400 км) и космических кораблях, а также функционируют многие

КА прикладного назначения. Температура верхней атмосферы на указанных высотах близка к 103 К, ей соответствует средняя энергия теплового движения частиц $\sim 0,1$ эВ. Однако по отношению к КА, движущемуся со скоростью около 8 км/с, кинетическая энергия атомов набегающего потока кислорода составляет около 5 эВ. Высокая окислительная способность АК, усиленная указанной дополнительной энергией, является причиной его интенсивного разрушающего воздействия на полимерные материалы, находящиеся на внешней поверхности КА. Для них уменьшение толщины слоя после года эксплуатации в указанных условиях может достигать нескольких десятков и даже сотен микрометров [90]. В этой связи уделяется большое внимание повышению стойкости полимеров, что может достигаться путем введения в приповерхностные слои наноразмерных частиц, и созданию специальных полимерных нанокомпозитов, устойчивых к воздействию АК и других факторов космического пространства.

Результаты исследований показали, что при изготовлении модифицированных образцов полимерной пленки во многих случаях наблюдается эффект объединения наночастиц в округлые конгломераты диаметром $\sim 0,1—5$ мкм, которые отчетливо видны после травления пленки потоком АК (рисунки 18 и 19).

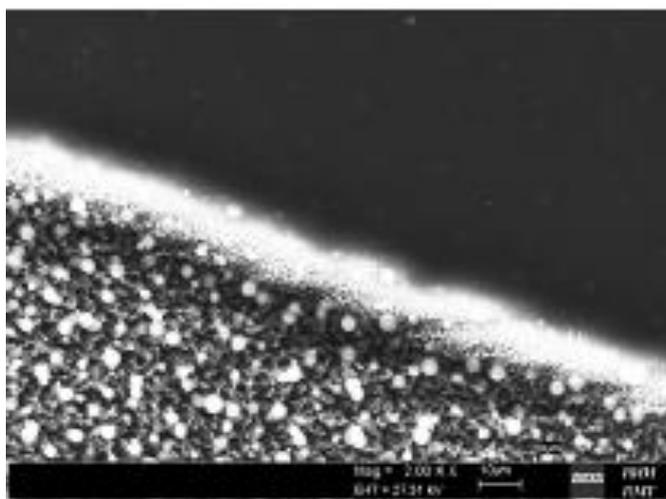


Рисунок 18 – Образец полиимидной пленки: слева внизу – после воздействия потока АК; справа вверху - поверхность, закрытая от воздействия АК [90]

На рисунке 19 хорошо видно, что образующиеся округлые микрочастицы защищают области полимера, находящиеся под ними, от растравливания АК. На основании полученных экспериментальных данных было найдено, что в результате такой модификации потери массы полимеров при воздействии АК снижаются в 3-4 раза при содержании частиц модификатора в образце около 56 вес.%.

Для обеспечения более высоких уровней защиты полимеров необходимо стремиться к равномерному распределению вводимых частиц наполнителя в полимерной матрице. Процесс

диспергирования наночастиц в полимере определяется соотношением интенсивностей взаимодействия наночастицами между собой и наночастиц с полимерной матрицей. Например, если взаимодействие между наночастицами доминирует, они стремятся объединяться в конгломераты и равномерного распределения их по объему полимера достигнуть не удастся.

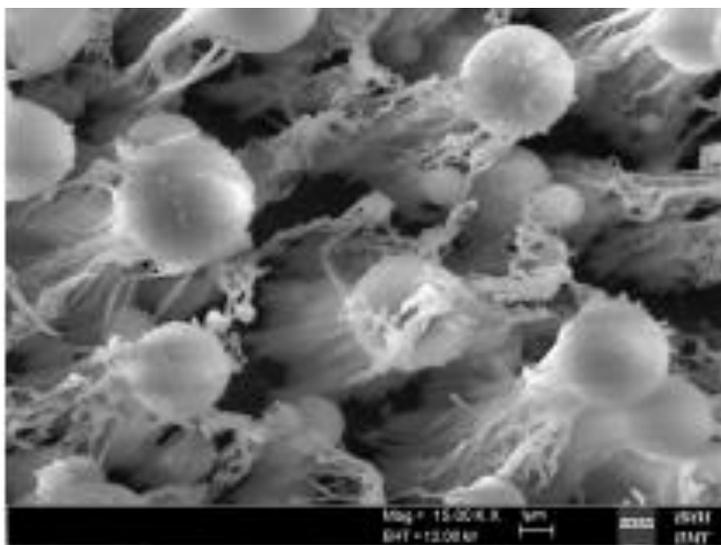


Рисунок 19 – Структура модифицированного полиимида после воздействия потока АК [91]

Методом диссипативной динамики частиц (dissipative particle dynamics, DPD), в рамках которого фрагменты молекул, сами молекулы или группы молекул объединяются в так называемые «бусинки» (beads), взаимодействующие друг с другом [91], в настоящей работе было выполнено математическое моделирование распределения наночастиц наполнителя в полимерной матрице. Результаты моделирования показывают, что при определенных параметрах взаимодействия наночастицы объединяются в сферические конгломераты (рисунок 20), подобные показанным на рисунке 19.

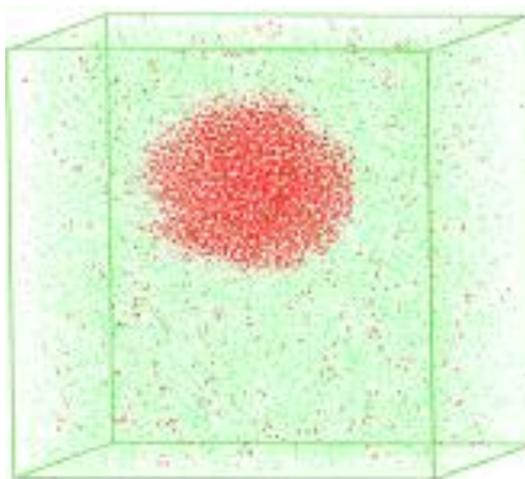


Рисунок 20 – Формирование в полимерной матрице сферического образования из наночастиц [91]

Развитие современных космических технологий немислимо без использования полимерных материалов (ПМ). Полимеры используются при создании конструкционных изделий (баков, трубопроводов, надувных и разворачиваемых конструкций и др.), в качестве терморегулирующих покрытий (в составе эмалей, а также в виде металлизированных пленок), экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ), в изделиях электротехнического назначения (кабельной изоляции, деталях электронных схем и др.), в виде тканей и нитей для облицовки и крепления матов ЭВТИ, клеев, герметиков, заливочных компаундов и т. п [92].

К числу наиболее используемых в чистом виде или в составе композиций полимерных систем относятся ароматические полиимиды, полиамиды, поликарбонат, полиэтилентерефталат (ПЭТ), полисилоксаны, углеводородные каучуки, полиакрилаты, полиэтилен (ПЭ), сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и этиленом (Ф-4МБ, Ф-40), поливинилхлорид (ПВХ), эпоксидные и фенолформальдегидные смолы и др.

Общим недостатком ПМ, накладывающим ограничения на их применение в составе изделий космической техники, является высокая чувствительность к воздействию ионизирующих излучений (ИИ). Структурные изменения при облучении полимеров приводят к изменению всего комплекса макроскопических свойств. Наибольшим изменениям подвержены физико-механические характеристики: прочность, удлинение при разрыве, ползучесть, в несколько меньшей степени модуль упругости и др. Механические характеристики полимера напрямую связаны со структурными параметрами (кристалличностью, молекулярным весом, спектром молекулярной релаксации и др.), изменяющимися при воздействии излучений [93]. Влияние ИИ на другие свойства полимера (оптические, электрофизические, теплофизические) носит более сложный опосредованный характер. За редким исключением изменения механических характеристик полимеров до 30% и выше наблюдаются при поглощенных дозах

в интервале 107-108 рад, что на несколько порядков ниже соответствующих значений для неорганических материалов. Указанный интервал поглощенных доз приблизительно соответствует усредненной дозе, поглощаемой материалом на геостационарной орбите (ГСО) в течение 1-10 лет.

Повышение требований к стойкости материалов, а также создание новых устройств на фоне общей тенденции к увеличению сроков активного существования КА требуют развития методов радиационных испытаний, прогнозирования радиационной стойкости, учета особенностей условий эксплуатации полимеров в космосе. Достаточно полную сводку экспериментальных данных по радиационной стойкости органических и полимерных материалов, накопленных до 1985 г., можно найти в справочнике Милинчука В.К. с соавторами [94], а некоторые научные и практические аспекты проблемы радиационной стойкости проанализированы в монографии тех же авторов [95]. В настоящей главе основной упор сделан на экспериментальные данные, полученные при исследовании полимеров, которые представляют наибольший практический интерес с точки зрения их использования на КА, а также на новые экспериментальные данные, полученные в последнее десятилетие.

С точки зрения радиационных эффектов принципиальными особенностями эксплуатации полимеров в околоземном космическом пространстве являются: наличие ИИ различной природы, широкое распределение ионизирующих частиц по энергии, комплексный характер воздействия частиц и широкий диапазон изменения температуры материала.

На поверхности КА полимерные материалы (ЭВТИ, терморегулирующие покрытия и др.) подвержены прямому воздействию всего спектра ИИ космического пространства: протонов (20-103 МэВ), электронов (0,05 МэВ), тормозного излучения (0,05 МэВ), солнечного рентгеновского (1-10 нм) и вакуумного ультрафиолетового излучений; а для орбит, пересекающих радиационные пояса Земли, - электронов (0,02-5 МэВ), протонов (0,01-60 МэВ) и тормозного излучения (0,02-5 МэВ). Обширные сведения о физико-химических процессах взаимодействия излучений разных видов с веществом, в том числе с ПМ, содержатся в [96 - 99].

Немоноэнергетичность частиц космической радиации приводит к неоднородному распределению поглощенной дозы по глубине материала. На рисунке 21 представлено распределение мощности дозы, возникающее в поверхностном слое полимера при воздействии трех видов ИИ: мягкого рентгеновского излучения, спектра заряженных частиц на ГСО и вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) Солнца [100]. Оценки показывают, что суммарная поверхностная доза на ГСО существенно превысит 10^7 Гр·год⁻¹. Такой уровень поглощенной дозы является чрезвычайно высоким, способным привести к полной деградации полимера и его уносу. Однако усредненная по глубине материала доза оказывается существенно ниже, поскольку значительную долю в общем спектре излучений составляет

низкоэнергетическая часть ИИ (рентгеновское и ВУФ-излучения, электроны и протоны с энергиями менее 0,050 и 1 МэВ соответственно). На глубине 10 мкм величина поглощенной дозы снижается приблизительно на порядок [101].

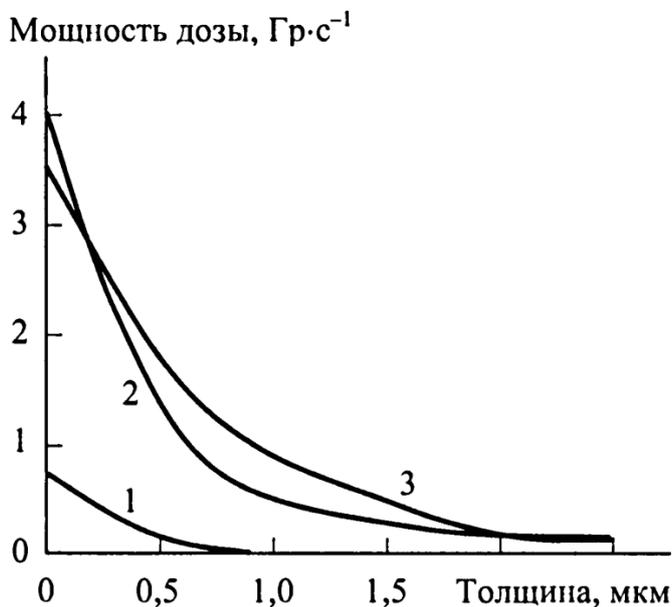


Рисунок 21 – Распределение мощности поглощенной дозы по толщине пленки сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф-4МБ):

- 1 - мягкое рентгеновское излучение,
- 2 - заряженные частицы на ГСО,
- 3 - вакуумный ультрафиолет [100]

Необходимо отметить, что основной массив экспериментальных данных по радиационной стойкости ПМ, содержащийся в справочниках и монографиях, например [102], получен при воздействии моноэнергетических потоков ионизирующих частиц (электронов, гамма-квантов) в условиях макроскопически равномерной по объему ионизации материала. При этом величины поглощенных доз редко выходят за верхнюю границу, которую можно определить как 0,5-107 Гр, что соответствует дозе на ГСО в течение 10 лет за слоем защиты — 0,01 г·см⁻² (около 25 мкм по алюминию). В то же самое время величина дозы, поглощаемой за год поверхностным слоем материала на этой орбите, в несколько раз выше. Характер влияния сверхвысоких поверхностных доз на макроскопические свойства полимеров в течение длительного срока эксплуатации в космическом пространстве изучен пока недостаточно, и соответствующие требования к проведению наземных испытаний не сформулированы. Наиболее сложными и до конца не решенными при проведении наземных испытаний остаются также вопросы, связанные с моделированием (или имитацией) энергетического распределения

частиц по энергии, комплексного (совместного) действия ионизирующих частиц различной природы и моделированием радиационных эффектов в условиях термоциклирования.

Одним из решений проблемы моделирования энергетического спектра ИИ является использование нескольких моноэнергетических пучков, создающих по глубине материала профиль поглощенной дозы, близкий к таковому в условиях эксплуатации. Необходимость проведения таких испытаний следует из зависимости свойств материала от вида распределения дозы по глубине, а не ее усредненной величины. Так, например, достаточно очевидно, что изменение характеристик будет существенно отличаться в зависимости от того, произошло ли поглощение энергии в тонком поверхностном слое или равномерно по глубине материала. Дозовые зависимости свойств полимеров, как правило, нелинейны. Поэтому использовать усредненные по глубине значения дозы при оценке радиационной стойкости некорректно [98].

Температура полимера на поверхности КА может изменяться в интервале $\pm 150^\circ\text{C}$. Это тот интервал температур, в пределах которого физическое состояние полимеров меняется от стеклообразного до высокоэластичного и столь же сильно изменяется характер радиационно-химических процессов: при низких температурах доминируют первичные процессы, затем увеличивается вклад вторичных процессов (сшивания и деструкции полимерных цепей) и при высоких температурах преобладает терморadiационная деструкция. Учет температурного режима эксплуатации для оценки радиационной стойкости полимера имеет принципиальное значение. Универсальные подходы к описанию даже одинаковых по природе радиационных процессов в полимерах (например, деструкции или переноса индуцированных зарядов) неприменимы в силу специфики их протекания в каждом из полимеров. Она проявляется в характере зависимости свойств полимера от поглощенной дозы и температуры облучения и, в конечном счете, является следствием особенностей структуры, морфологии, молекулярной динамики и дефектности (неоднородности) полимера [100].

Так как исследуемый материал предполагается использовать в качестве базовой несущей конструкции для плат бортовых электронных микросхем космических аппаратов, то необходимо выяснить перспективность использования полимерных композиционных материалов в космосе. Из литературных источников видно, что использование полимерных композиционных материалов в конструкциях бортовых систем космических аппаратов является целесообразным.

1.4 Механоактивационное формирование полимерных композитов

Цель создания композиционных материалов (КМ) заключается в оптимальном использовании свойств матрицы и наполнителя и взаимодействия между ними. В итоге КМ

приобретают принципиально новые свойства по сравнению с составляющими их компонентами [103]. Важнейшим фактором, определяющим характер деформации и разрушения композита и его механические свойства, является взаимодействие наполнителя и матрицы. Это взаимодействие зависит, во-первых, от чисто топологических условий (формы и размера частиц наполнителя, их взаимного расположения и т.п.), во-вторых – от собственно сил взаимодействия на границе фаз, точнее, в переходном слое между ними. Локальные напряжения и деформации, условия возникновения микродефектов зависят от обоих этих факторов.

КМ можно разделить на два класса: композиты на металлической основе, где основой (матрицей) служат металлы или сплавы, а также на неметаллической основе, где в качестве матрицы выступают полимеры, углеродные материалы и керамика. Для волокнистых КМ распространена классификация КМ по типу матрицы: полиматричные (рисунок 22, а) и полиармированные (рисунок 22, б).

Равномерно распределенные в матрице компоненты – наполнители играют главную роль в упрочнении КМ [104]. Свойства КМ зависят от схемы армирования. Сами же наполнители разделяют на три основные группы (рисунок 23, а): нуль-мерные (б), одномерные (в), двумерные (г). По форме наполнителя КМ разделяют на дисперсно-упрочненные, слоистые и волокнистые. Подробная классификация КМ по типам наполнения и схемам армирования представлена на рисунках 23 и 24, и детально описана в монографии [103].

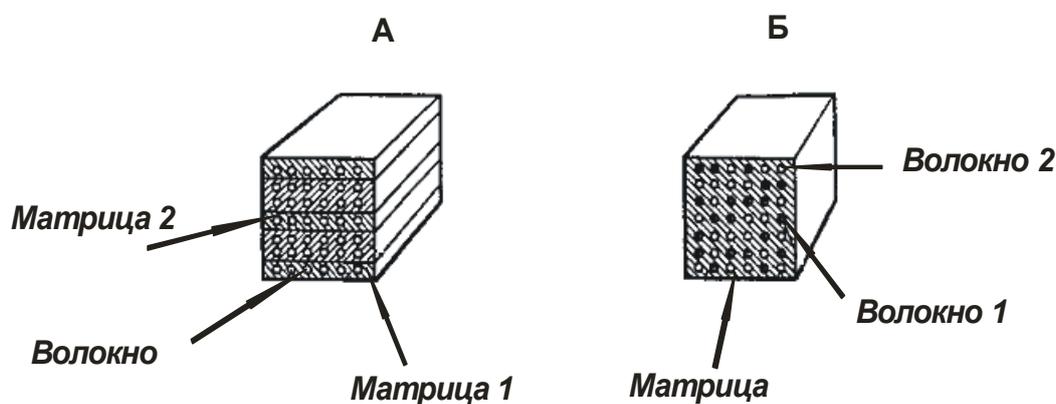


Рисунок 22 - Схемы полиматричного (а) и полиармированного (б) композиционных материалов [103]

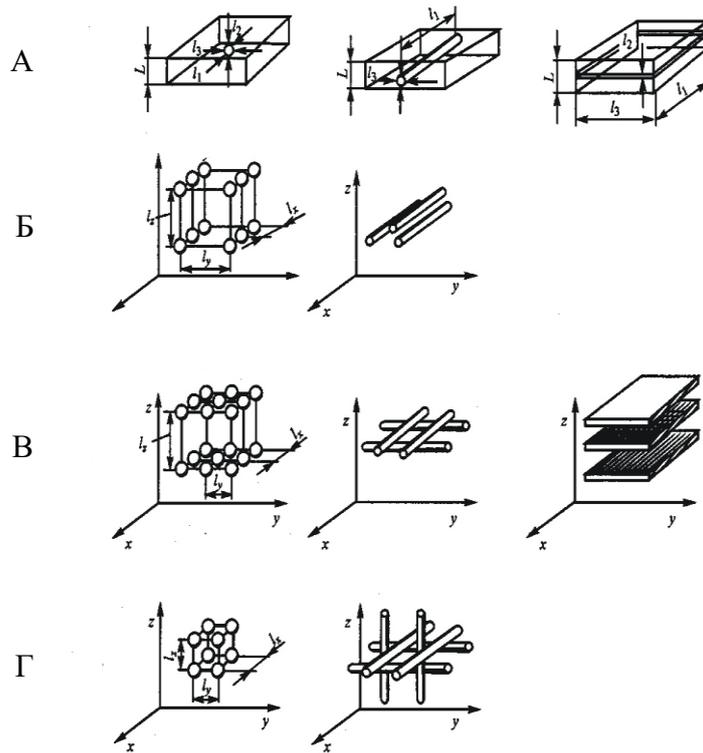


Рисунок 23 - Формы наполнителя (а) и схемы армирования (б – г) композитных материалов [103]

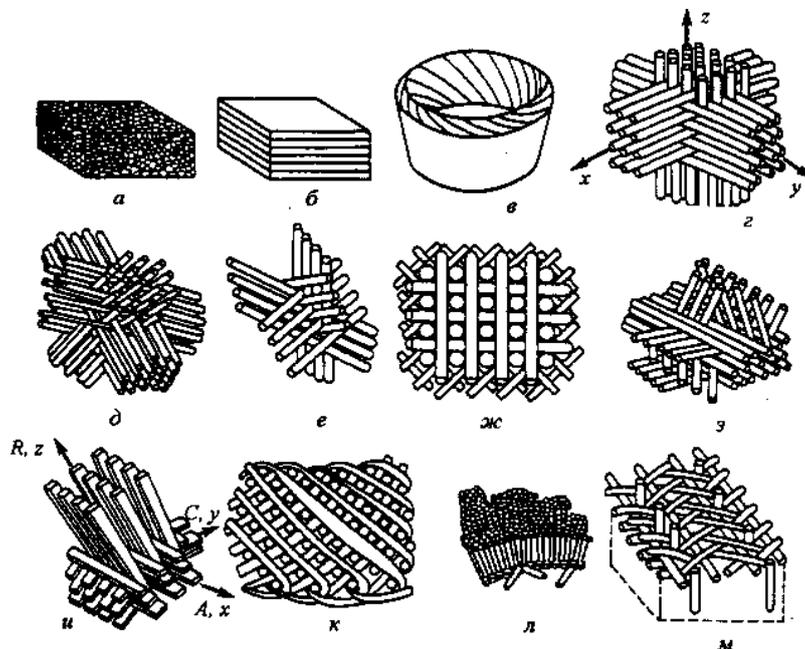
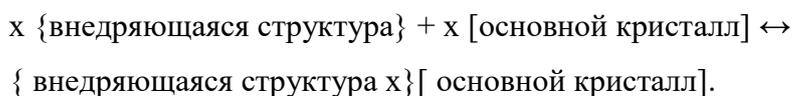


Рисунок 24 - Схемы армирования: а – хаотическая; б – слоистая; в – розеточная; г-з – ортогональные; и – аксиально-радиально-окружная; к – аксиально-спиральная; л – радиально-спиральная; м – аксиально-радиально-спиральная [103]

Полимерные нанокомпозиты – это полимеры, наполненные частицами, которые имеют хотя бы один из размеров в нанометровом диапазоне. В зависимости от того, какой из размеров имеет нанометровый масштаб, различают три типа нанокомпозитов. Когда все три размера имеют размер порядка нанометра, мы имеем дело с изоразмерными наночастицами, такими, как сферические силикатные наночастицы, полученные in-situ золь-гель технологией [105, 106] или полимеризацией на их поверхности, к нульмерным наночастицам можно отнести также полупроводниковые нанокластеры [107,108], магнитные кластеры и др. Когда два размера имеют нанометровый масштаб, а размеры третьего больше, вследствие чего формируется удлиненная структура, мы можем говорить о нанотрубках или вискерах как, например, углеродные нанотрубки или вискеры из целлюлозы [109, 110], которые широко изучаются как упрочняющие наноуполнители, дающие материалы с исключительными свойствами. Третий тип нанокомпозитов характеризуется только одним размером, лежащим в нанометровом диапазоне. В этом случае наполнитель представляет собой слои, толщиной от одного до нескольких нанометров и длиной в сотни, а то даже и в тысячи нанометров. Семейство этих нанокомпозитов может быть объединено под названием полимерно-слоистые нанокомпозиты. Эти материалы почти всегда получают путем интеркаляции (внедрения) полимера (или мономера, впоследствии полимеризованного) в межслоевые пространства кристалла-хозяина (основного кристалла).

Необходимо отметить, что в настоящее время термин интеркаляция используется для описания процесса внедрения подвижных атомов, молекул, ионов или макромолекул в кристаллическую решетку вещества. Такая решетка должна содержать либо незанятые узлы, либо пустые пространства между слабо связанными молекулярными слоями. Тогда процесс интеркаляции в общем виде можно описать следующим уравнением:



Как показывает это уравнение, процессы интеркаляции в основном обратимы, таким образом, они могут характеризоваться, как топохимические процессы, поскольку структурная целостность основного кристалла сохраняется. Такого рода интеркалированные материалы представляют особый интерес из-за того, что, в зависимости от выбранных компонентов, «гость» и «хозяин» подвергаются заметному изменению их химических свойств и геометрических параметров.

Перспективными полимерными матрицами оказались термопластичные полимеры. Наряду с хорошими технологическими свойствами, термопластичные полимеры обладают в ряде случаев уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик: легкостью, стойкостью к действиям агрессивных сред, отличными диэлектрическими, оптическими,

фрикционными свойствами. Это обуславливает широкое использование термопластичных полимеров в производстве деталей и изделий, в том числе и конструкционного назначения [111].

Нанообъекты характеризуются малыми размерами, сложной внутренней организацией, способностью к очень плотной упаковке, сильными латеральными (боковыми) взаимодействиями, а также очень высоким соотношением площади к объему. Химические, каталитические и физические свойства наноструктурных материалов отличаются от свойств, как отдельных атомов, так и макроскопических порций обычных материалов [112].

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля растет с уменьшением размера частиц. Эта зависимость продемонстрирована рисунке 25 [113].

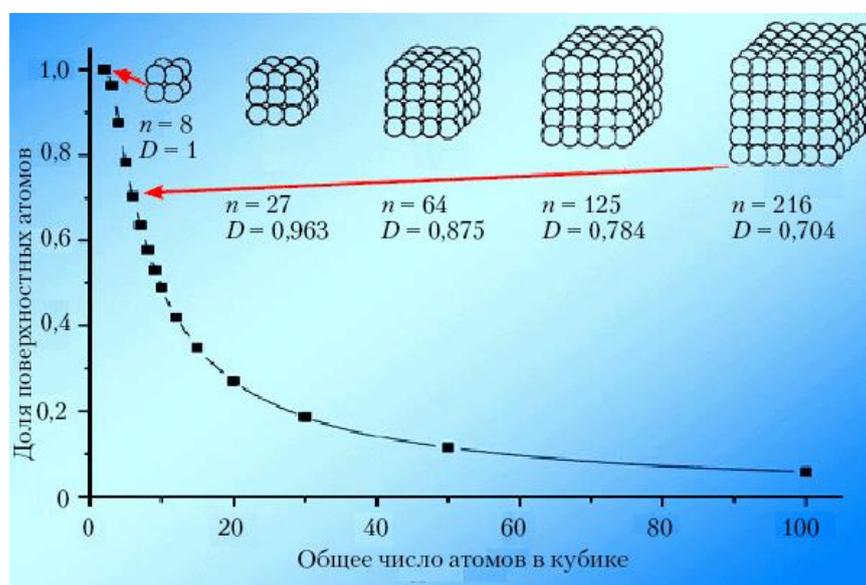


Рисунок 25 - Зависимость средних размеров наночастицы и доли атомов, находящихся в поверхностном слое (зависит от формы наночастицы) от числа атомов в ней (штриховой линией показана условная граница области наночастиц, за которой доля «поверхностных» атомов падает ниже нескольких процентов) [113]

Соответственно, увеличивается вклад поверхностных атомов в энергию системы. Дополнительные особенности появляются в окрестности атомов, находящихся на краях атомных террас, уступов и впадин, там, где координационные числа значительно ниже, чем в объеме и на гладкой поверхности. На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамики малых частиц можно утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Чем меньше размер частиц, тем ниже термодинамическая устойчивость наноматериала. Размер частицы можно

рассматривать как эквивалент температуры. Это означает, что с наномасштабными частицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. [114].
Переход к наноструктурным материалам может сделать отношение прочность/пластичность значительно больше, чем у современных конструкционных материалов.

Для создания нанокompозитов разработчики нанокompозиционных материалов вводят в полимерную матрицу материалы, состоящие из неорганических наночастиц (металлов [115], оксидов железа, оксида цинка, оксида алюминия, оксида титана, оксида графита, оксида кремния, карбоната кальция [116]), углеродных наночастиц (фуллеренов, фуллереноподобных структур, нанотрубок [117], ультрадисперсных агрегатов углерода, ультрадисперсных алмазов). Большой интерес исследователи проявляют к органоглинам, особенно к органофицированному монтмориллониту в качестве элемента нанотехнологии и носителя наноструктуры.

Авторы статьи [118] отмечают, что анализ различных публикаций, посвященных получению нанокompозитных материалов, показал возможность использования в качестве матрицы практически всех разновидностей полимеризационных и поликонденсационных полимерных материалов: полиакрилатов, полиамидов, полибензоксазола, полибутилентерефталата, поликарбоната, полидиметилметакрилата, полипропилена, полистирола, полисульфонов, полиэтилентерефталата, полиимидов, эпоксидов, полиуретанов [119-124].

В работе [125] были исследованы технологические приемы получения антифрикционного композиционного материала марки Ф4К20 на основе ПТФЭ. Исследовались следующие приемы: активация ПТФЭ под воздействием центробежных сил; предварительная активация ПТФЭ с последующим смешением с коксом в лопастном смесителе; совместная активация полимера и наполнителя; введение наномодификаторов (НМ) в композит. Определено, что:

- воздействие центробежных сил на ПТФЭ приводит к повышению деформационных свойств на 40% при сохранении прочностных и триботехнических показателей на уровне исходного Ф4К20. Оптимальное время активации ПТФЭ - 5 мин;

- совмещение механоактивированного ПТФЭ и кокса привело к увеличению относительного удлинения при разрыве на 65%, износостойкости в 3 раза по сравнению с Ф4К20;

- введение в Ф4К20 дополнительного наномодификатора (шпинели магния) в количестве 2 масс.% привело к повышению значений деформационных характеристик в 2,5 раза, уменьшению скорости изнашивания в 5 раз по сравнению с Ф4К20.

Сделан вывод о том, что активирование компонентов композита усиливает процессы формирования межфазных слоев, увеличивает скорость кристаллизации, приводящую к более плотной упаковке структурных элементов.

Литературные данные [124] свидетельствуют о том, что введение нанонаполнителей в низких концентрациях, в отличие от микрочастиц, явно способствует повышению значений физико-механических, трибологических характеристик, теплостойкости, защитных свойств от воздействия УФ- и ИК-излучения полученных композитов.

Задача оптимизации функциональных характеристик композитов требует равномерного распределения наполнителя в объеме матрицы. Применительно к СВМПЭ задача осложняется тем, что его переработка жидкофазными методами (литье, экструзия) практически невозможна, так как выше температуры плавления он не переходит в вязкотекучее состояние, что характерно для термопластов, а лишь высокоэластическое [126-131].

Изучение механохимических процессов в первую очередь связано с металлическими системами, а не с полимерными материалами [132-143]. Острая потребность в тонкодисперсных порошках металлов, интерметаллидов и сплавов дала импульс в развитии механохимии [144]. Тем не менее, в последние два десятилетия также наблюдается рост интереса к работам из области механохимии полимеров (а не деструкции полимеров в результате механических нагрузок). Это связано с возможностью формировать новые кристаллические фазы и ближнеупорядоченные аморфные области в процессе механической обработки, а также формировать композиционные материалы.

В работе [145] исследовалась структура и свойства полиэтилена высокой плотности после обработки в барабанной мельнице. С помощью гель-хроматографии была определена зависимость значения среднечисловой молекулярной массы $\langle M_n \rangle$ от времени помола, см. рисунок 26. Механическая обработка приводит к разрыву цепочек мономеров, снижая тем самым среднюю молекулярную массу полимера. Эти данные подтверждаются реологическими испытаниями, которые указывают на увеличение индекса течения расплава.

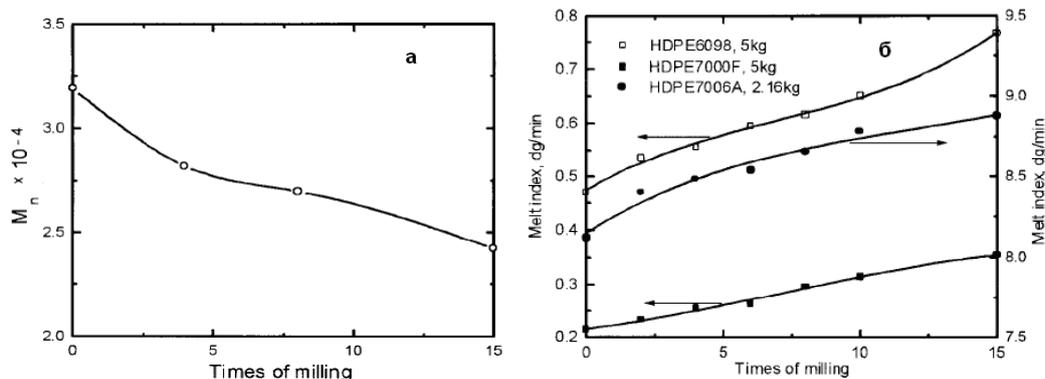


Рисунок 26 - Влияние времени механической обработки на (а) молекулярную массу и (б) индекс течения расплава полиэтилена высокой плотности (приведено несколько марок) [145]

Результаты исследования показали, что средняя величина размера макромолекулы линейно зависит от времени обработки в мельнице. С разрывом цепочек также увеличивается и химическая активность макромолекул, что должно приводить к образованию новых радикалов и функциональных групп. Это подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выявившей увеличение количества групп, содержащих кислород, и инфракрасной спектроскопией с Фурье-преобразованием, указавшей на присутствие кислородосодержащих групп. Обработка проводилась на воздухе, и появление групп $C(=O)-O$, $C=O$, $C-O$ было предсказуемо. Общее содержание этих групп в образцах увеличилось на 4%.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выявила незначительное изменение температуры плавления и степени кристалличности полиэтилена. При этом кристалличность сначала уменьшается, а затем начинает возрастать с увеличением времени обработки. Первоначальное падение кристалличности составляет 1,7%, а следующее за ним увеличение – 4,1%.

Проведенный рентгенофазовый анализ подтверждает предположения о структурных изменениях и результатах ДСК анализа. Длительная механическая обработка увеличивает степень кристалличности на 4%, но на начальном ее этапе происходит незначительная аморфизация кристаллической фазы. Стабильная орторомбическая фаза [$P_{\text{nam}}(D_{2h}^{16})$] с размером ячейки $a=7,417$ А, $b=4,945$ А, $c=2,547$ А, имеет два отдельных дифракционных пика при $2\theta=21,4^\circ$ (110, $d_{110}=4,1$ А) и $2\theta=23,65^\circ$ (200, $d_{200}=3,715$ А) и хорошо отображается на рентгенограмме. Но в результате сильных сдвиговых напряжений она трансформируется в метастабильную моноклинную фазу [$C2/m(C_{2h}^3)$] с размерами ячейки $a=8,09$ А, $b=2,53$ А, $c=4,79$ А и дифракционными пиками при $2\theta=19,5^\circ$ (001, $d_{001}=4,55$ А), $2\theta=14,1^\circ$ (110, $d_{110}=6,276$ А) и $2\theta=17,1^\circ$ (040, $d_{040}=5,180$ А) (рисунок 27).

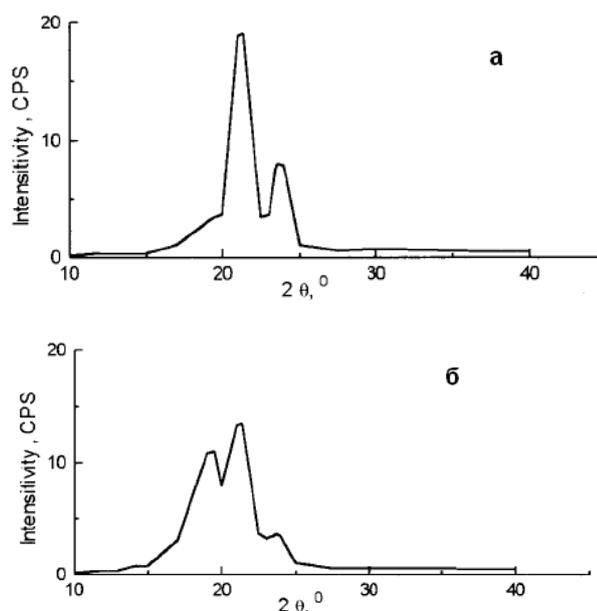


Рисунок 27 - Рентгенограмма (а) необработанного и (б) обработанного полиэтилена [145]

Моноклинная фаза после механической обработки составляет 2/5 кристаллической структуры (рисунок 28). Соотношение моноклинной и орторомбической фаз кристаллической части было определено разделением пиков Гауссовской функцией. Есть предположение, что часть ближнеупорядоченной структуры аморфной фазы также переходит в моноклинную фазу.

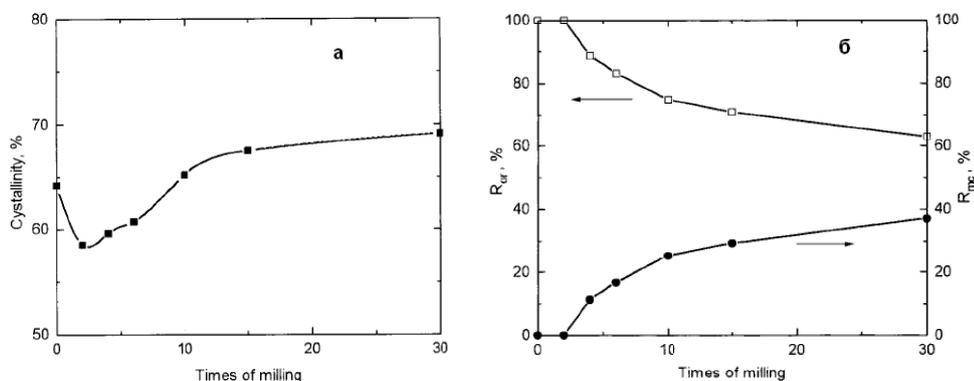


Рисунок 28 - Зависимость (а) степени кристалличности и соотношения моноклинной и (б) орторомбической фаз кристаллической части структуры от времени обработки [145]

Обработка в барабанной мельнице оказала значительное влияние на структуру полимера и, как следствие, его механические свойства. Отпрессованные при 190⁰С образцы показали увеличение модуля упругости и предела прочности при разрыве (таблица 7). Это явление связано с появлением моноклинной фазы и увеличением областей с кристаллической и ближнеупорядоченной аморфной структурами.

Таблица 7 – Механические свойства исходного и обработанного полиэтилена [144]

Время обработки (циклы)	Предел прочности (МПа)	Модуль Юнга (МПа)	Относительное удлинение, %
0	17.29	1038	827.3
2	18.20	1003	865.2
4	19.41	1019	885.4
6	18.10	1131	836.9
8	18.34	1171	812.2
10	18.94	1194	784.9
15	19.03	1243	776.6

Основной проблемой, возникающей после механической обработки, является сохранение приобретенной структуры, обеспечивающей более высокие механические свойства полимера. Интересная работа была проведена с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), прошедшим обработку в шаровой планетарной мельнице [144]. Главной задачей работы было определение стабильности трансформированной в процессе обработки кристаллической фазы полимера.

Орторомбическая фаза полиэтилена высокой плотности с сильными пиками при $2\theta=21,6^{\circ}$ (110) и 24° (200) после помола частично трансформировалась в метастабильную моноклинную фазу с пиком при $2\theta=19,6^{\circ}$ (110) (рисунок 29).

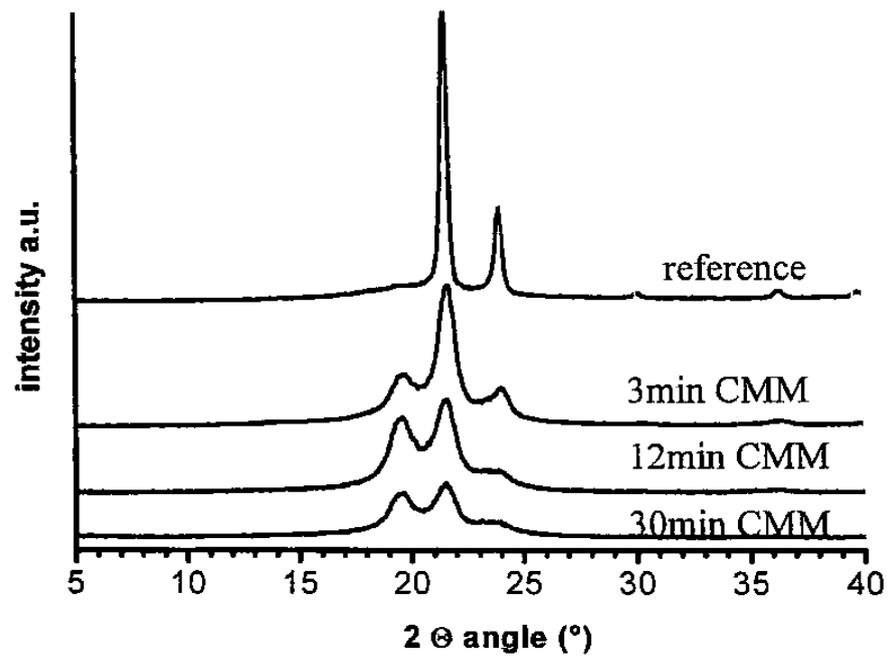


Рисунок 29 – Рентгенофазовый анализ необработанного и обработанного ПЭВП [146]

Чтобы убедиться в стабильности (или нестабильности) структуры обработанного полиэтилена, образцы порошка отжигались при различных температурах в районе часа. Следующий за отжигом рентгенофазовый анализ показал, что уже при 90°C моноклинная фаза превращается обратно в орторомбическую (рисунок 30).

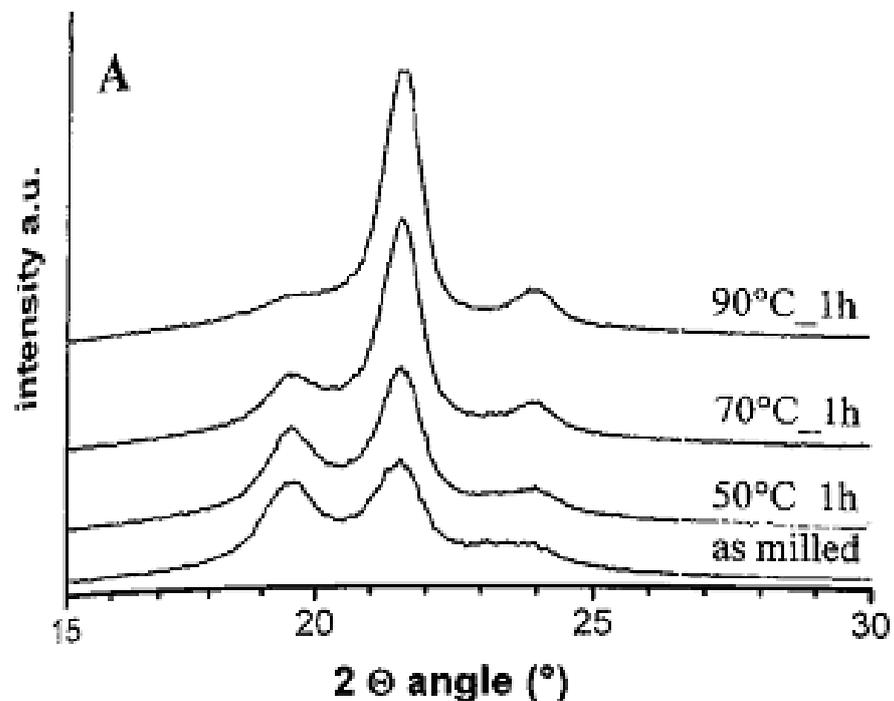


Рисунок 30 - Рентгенофазовый анализ образцов ПЭВП после 30 мин и последующего отжига при различных температурах [146]

Интересно отметить, что в этой же работе аналогичное исследование проводилось и с другим полимером – поливинилденфторидом. Результаты этого исследования подтвердили предположение о возможности образования метастабильной фазы в результате механической обработки. У поливинилденфторида α -фаза в процессе помола трансформируется в β -фазу, исчезающую после отжига.

Нестабильность приобретенной в процессе помола структуры наблюдается и у ряда других полимеров. Аморфная структура полиэтенэтенкетона, образующаяся в процессе механической обработки, после отжига превращается в кристаллическую, о чем свидетельствуют экзотермические пики рекристаллизации при ДСК анализе. Рекристаллизация была обнаружена по экзотермическим пикам в районе 430 и 610 К [147].

РФА анализ обработанного полипропилена говорит о практически полной аморфизации – исчезают дифракционные пики α -фазы. Данные об аморфизации подтверждаются результатами ДСК – снижение энтальпии плавления. При этом четкие пики плавления (при любом времени помола) остаются, а значит остается и кристаллическая структура. Возможно, происходит трансформация сферолитной морфологии α -фазы в нанокристаллическую, состоящую только из коротких участков ламели [148].

Проведенные исследования указывают на возможность резких изменений в структуре обработанного полимера под воздействием внешних факторов. Поэтому следует тщательно подходить к выбору полимера и процессу его обработки.

Есть и другие данные по механической обработке поливинилденфторида [149]. В этой работе исследуется структура обработанных образцов до и после горячего прессования. В процессе длительного помола наблюдается превращение $\alpha \rightarrow \beta$, полностью исчезает пик при $2\theta = 27,8^\circ$ (111) и ослабевает интенсивность остальных у α -фазы. При этом появляется пик при $2\theta = 20,8^\circ$ (110), что свидетельствует о появлении β -фазы. Общая интенсивность кристаллических составляющих падает и происходит уширение пиков в районе $2\theta = 20^\circ$ – аморфизация полимера. Однако, в отличие от прошлой работы горячее прессование при 150°C ($T < T_m$) не приводит к исчезновению метастабильной β -фазы [150].

Механическая активация сильно влияет на размер и форму частиц. У поливинилденфторида наблюдается разрушение и фрагментация исходных сферических частиц (рисунок 31).

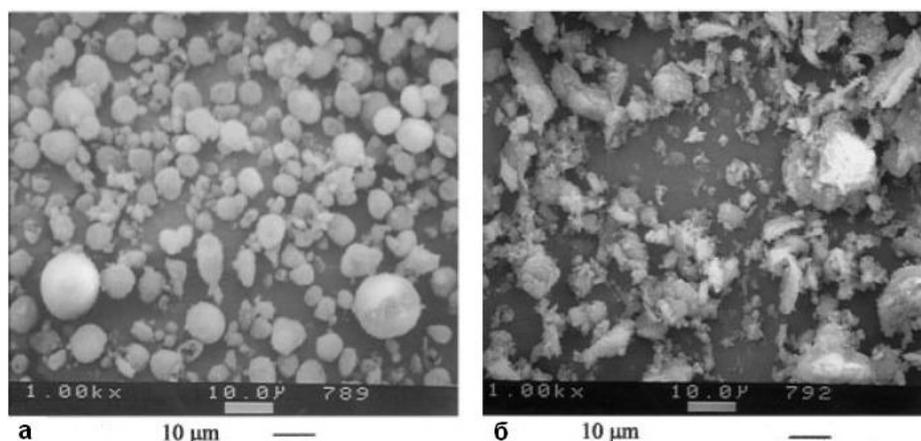


Рисунок 31 - СЭМ: микрофотографии (а) исходного и (б) обработанного порошка [150]

Сложные процессы зародышеобразования и роста кристаллов можно изучать с помощью оптической поляризационной микроскопии [151]. На примере поливинилденфторида было выявлено влияние механической обработки на процесс изотермической кристаллизации. У порошка, прошедшего механоактивацию, значительно возрастает количество образуемых сферолитов и их скорость роста по сравнению с исходным полимером (рисунок 32).

Таким образом, механическая обработка приводит к повышенной плотности зародышеобразования и ускоренному росту кристаллов. Это хорошо согласуется с ДСК-анализом, который показал увеличение температуры стеклования (T_g) и снижение степени кристалличности. Рост полимерного кристалла определяется конфигурацией и конформацией объединяющихся макромолекул и напрямую зависит от средней молекулярной массы (длины полимерной цепи) и количества дефектов. В процессе механической активации полимера происходит разрыв цепочек и, как следствие, возрастает скорость роста кристаллов.

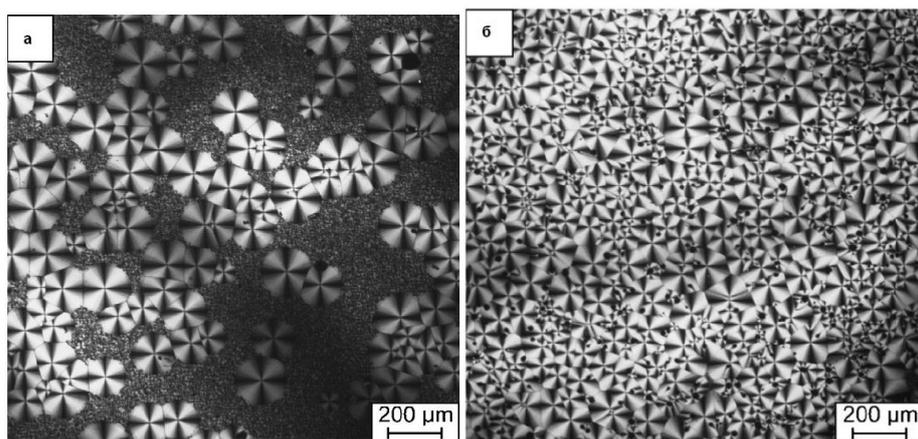


Рисунок 32 – ПОМ: изотермическая кристаллизация при 150°C в течение 2 часов: (а) исходный и (б) обработанный порошок [151]

Широко распространенный конструкционный полимер полиамид 6, имеющий достаточно высокую температуру плавления, легко измельчается в барабанной мельнице [152]. С помощью лазерного анализатора размера частиц было выявлено уменьшение среднего диаметра частиц с 3 мм до 1 мкм за 45 мин помола. При этом частицы обработанного полиамида состоят из множества агломерированных частиц меньшего размера (<100 нм), которые можно наблюдать в ПЭМ (рисунок 33).

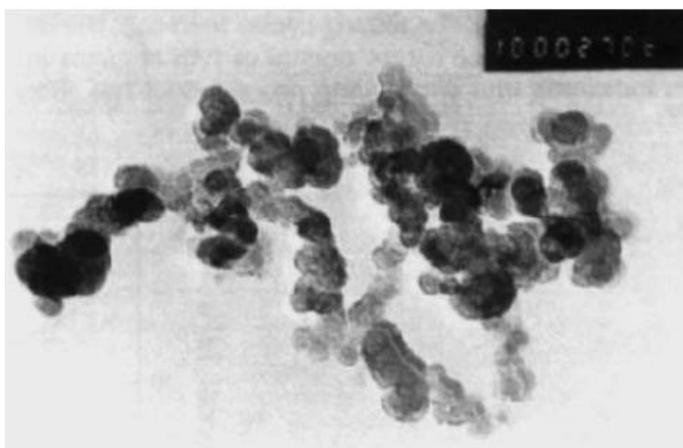


Рисунок 33 – ПЭМ: микрофотография обработанного полиамида 6 [152]

Механическая обработка приводит к снижению молекулярной массы и изменению кристаллической структуры полимера. Полностью исчезает дифракционный пик α -фазы при $2\theta=20,1^{\circ}$ (200) после 30 минут помола и значительно увеличивается ширина пика на полувысоте, что свидетельствует об аморфизации полиамида 6. Механическая активация не приводит к появлению новых фаз, но толщина микрокристаллов β -фазы (202) падает с 90,27 до 57,98 Å за 30 минут обработки. ДСК анализ также указывает на аморфизацию структуры –

изменение энтальпии плавления. У образцов, полученных горячим прессованием обработанного порошка, наблюдается сохранение приобретенной структуры.

Очень часто результаты рентгенофазового и ДСК анализов сильно разнятся – не совпадает определенная с их помощью степень кристалличности. В одной из работ, где исследуется влияние механической обработки на структуры высококристаллического полиэтилентерефталата (ВК-ПЭТ) и низкокритсалического полиэтилентерефталата (НК-ПЭТ), предпринимается попытка объяснить расхождение полученных результатов [153].

Из рентгенофазового анализа следует, что ВК-ПЭТ в процессе помола становится практически полностью аморфным, а с помощью ДСК у того же образца выявляется степень кристалличности порядка 30%. Чтобы определить причину такой разницы, образцы обработанного порошка отжигались при температуре 200⁰С в течении 30 минут. После подобной термообработки проводились повторные исследования структуры полимера, которые показали высокую степень кристалличности, определенную с помощью рентгенофазового анализа, при этом ДСК выявил лишь незначительное 8% увеличение кристалличности. Отсюда следует, что ДСК анализ не всегда дает четкую картину структуры.

Причиной такого поведения обработанного полимера явилось образование локально ориентированных макромолекул или, так называемой, ориентированной аморфной морфологии (ОАМ). Дело в том, что связи в элементарной триклинной ячейке ВК-ПЭТ имеют разную природу – в плоскости (100) ковалентные, а в плоскости (010) ван-дер-ваальсовы и водородные. Именно последние связи разрушаются в первую очередь, что приводит к параллельному сдвигу цепочек в плоскости (010). Смещение пика в плоскости (010) говорит об увеличении пространства между фенильными кольцами и возможным разупорядочением за счет вращения молекул вокруг своей оси. Образованные ориентированные макромолекулы очень близки к кристаллам. На рисунке 34 схематически представлено влияние механической обработки на структуру и связанную с ней морфологию кристаллов ПЭТ, а также энтальпии кристаллизации и трансформации из неориентированной в ориентированную аморфную морфологию.

У ПЭТ, как и остальных полимеров, механическая обработка приводит к сильному измельчению исходных частиц вплоть до 400 нм и аморфизации кристаллической структуры. При этом, как уже отмечалось ранее, только очень длительная механическая активация может приводить к разрыву ковалентной связи фенильных колец в плоскости (100). Падает и средняя молекулярная масса, что является очень важным фактором при зародышеобразовании и формировании кристаллов.

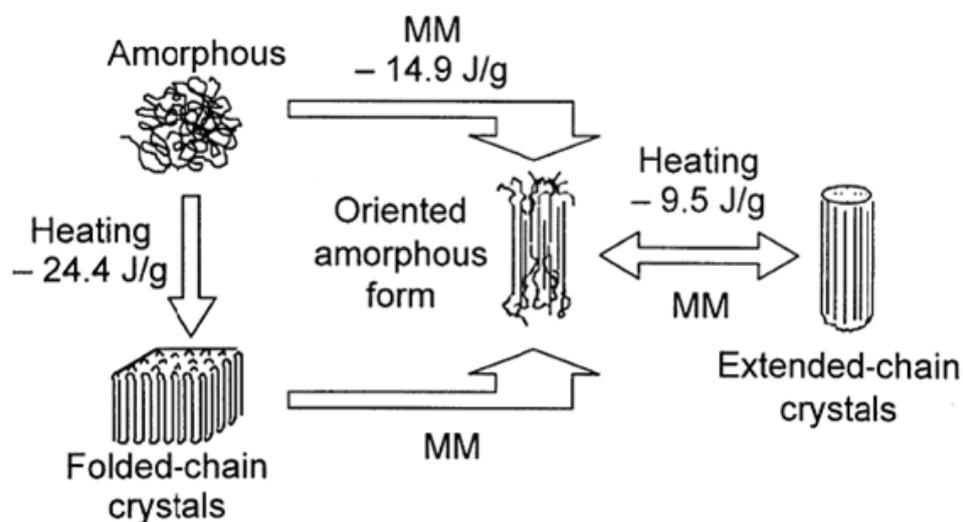


Рисунок 34 - Морфология структурной трансформации (с энтальпией) при механической обработке ПЭТ [153]

В анализе были опущены моменты, касающиеся некоторых параметров обработки: температуре, виду и силе прикладываемых напряжений. Было выявлено, что сдвиговые напряжения оказывают большее влияние на структуру полимера, чем нормальные, а низкие температуры обработки позволяют достигать больших эффектов при измельчении и трансформации морфологии.

В итоге можно выделить основные направления, реализуемые в процессе механохимических реакций в полимере:

- значительное уменьшение размера частиц;
- разрыв полимерных цепочек и, как следствие, снижение среднечисловой и средневзвешенной молекулярной массы и вязкости расплава;
- трансформация кристаллической и аморфной структур (зависит от природы полимера);
- появление ориентированных аморфных областей.

Ранее было рассмотрено влияние механохимических процессов, протекающих во время помола, на изменения в структуре полимера. Тогда изучению подвергались только обрабатываемые полимерные материалы. В работе внимание акцентируется на возможности создания композитов, т. е. исследование процессов механохимического синтеза органической матрицы и наполнителя становятся первостепенной задачей. В этом подразделе внимание уделяется исследованиям в области механохимического синтеза полимеров и разного рода наполнителей.

На примере политетрафторэтилена (ПТФЭ) и дисперсных порошков Cu и Ni (50-100 мкм) в качестве наполнителей исследуется характер протекания механохимического синтеза. В результате совместной механической обработки в вибрационной мельнице у композитных

порошков ПТФЭ/Cu и ПТФЭ/Ni было выявлено формирование слоистой структуры частиц в первые 30 мин помола (оптическая микроскопия). Дальнейшая обработка приводит к значительному уменьшению размеров частиц. При этом содержание металлического порошка сильно влияет на скорость и конечный результат измельчения (рисунок 35).

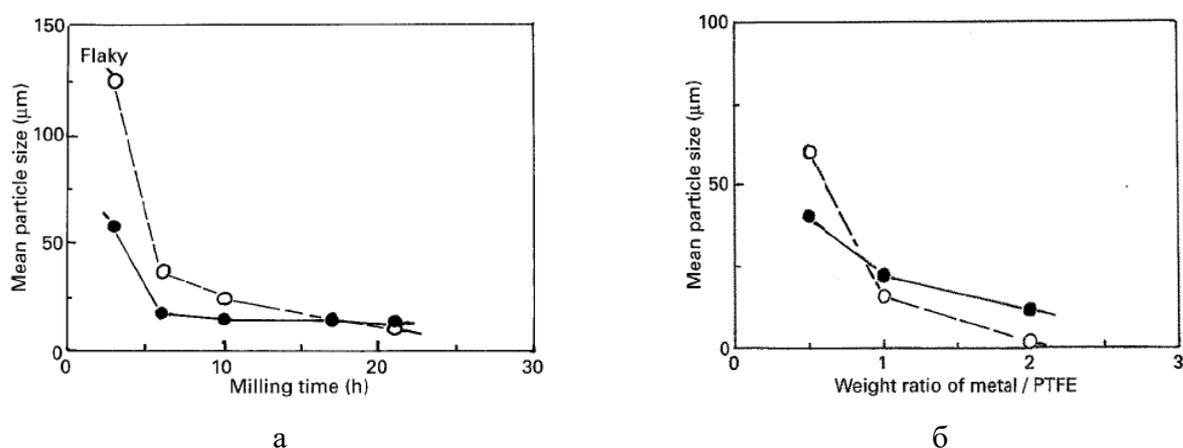
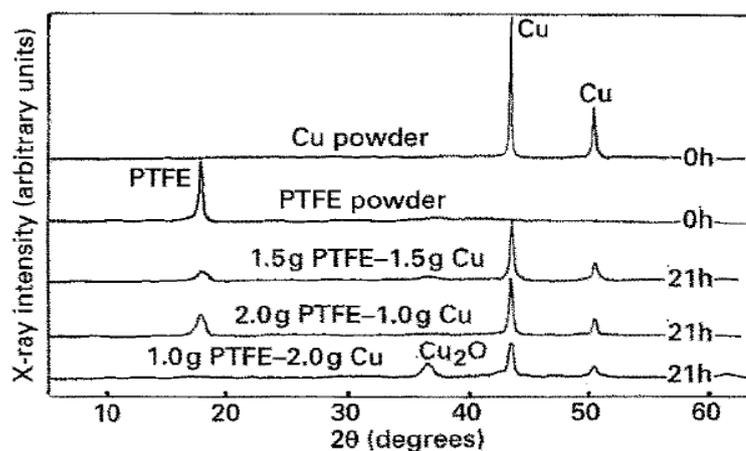
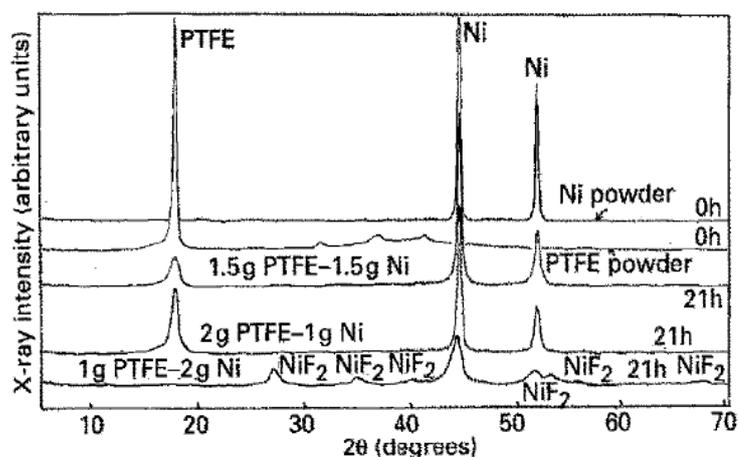


Рисунок 35 - Влияние (а) времени помола и (б) соотношения полимер/металл на средний размер частиц системы ПТФЭ/металл [154]

В системе ПТФЭ/Cu наблюдается постепенная аморфизация кристаллической структуры с увеличением времени обработки. После шести часов помола рентгенофазовый анализ показывает наличие широкого и расплывчатого пика Cu_2O , что говорит о взаимодействии металла с кислородом воздуха. У системы ПТФЭ/Ni помимо аморфизации наблюдается появление NiF_2 , косвенно указывающего на деградацию ПТФЭ. На процесс разрушения кристаллической структуры влияет и массовое соотношение полимер/металл, чем оно меньше, тем больше интенсивнее аморфизация (рисунок 36).



a



б

Рисунок 36 - Влияние механической обработки и массового соотношения полимер/металл на дифракционные картины (а) ПТФЭ/Cu и (б) ПТФЭ/Ni [154]

В работе было выявлено значительное влияние вида наполнителя и его количества на протекающие в результате механического синтеза процессы [154].

Более подробно процесс механосинтеза рассмотрен на примере полиэтилентерефталата (ПЭТ) и оксида кремния SiO₂. Механическое сплавление проходило в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице при температуре -150⁰С, максимальное время помола составило 10 часов. Частицы ПЭТ имеют средний размер порядка 300 мкм, а наполнитель SiO₂ представляет из себя агломераты (~3 мкм), состоящие из наночастиц (~30 нм). Количество наполнителя – 10 об.% (16,7 масс. доля, %).

В первые два часа помола происходит значительное уменьшение размеров частиц обрабатываемых материалов – частицы ПЭТ становятся хлопьевидными и уменьшаются до нескольких десятков мкм, а у SiO₂ агломераты распадаются, покрывая полиэтилентерефталат.

Дальнейшее увеличение времени помола приводит к агломерации хлопьевидного ПЭТ (при этом уменьшается сам размер хлопьев) и снижению количества частиц SiO₂ на поверхности полимера (рисунок 37). В итоге после 10 часов обработки у системы ПЭТ/SiO₂ образуется слоистая структура, с размером частиц порядка 400 нм (рисунок 38).

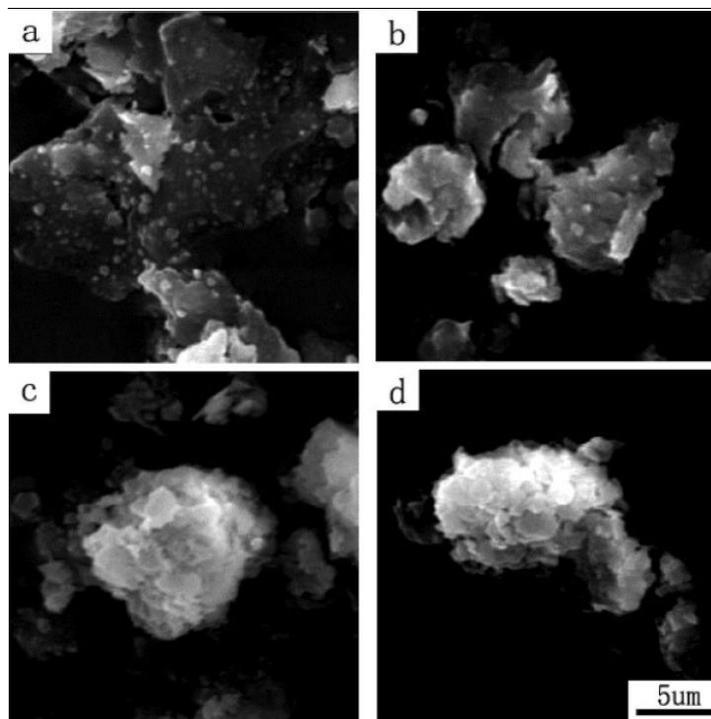


Рисунок 37 - СЭМ: зависимость морфологии частиц системы ПЭТ/SiO₂ от времени помола: (а) 2 часа, (b) 5 часов, (с) 8 часов, (d) 10 часов [154]

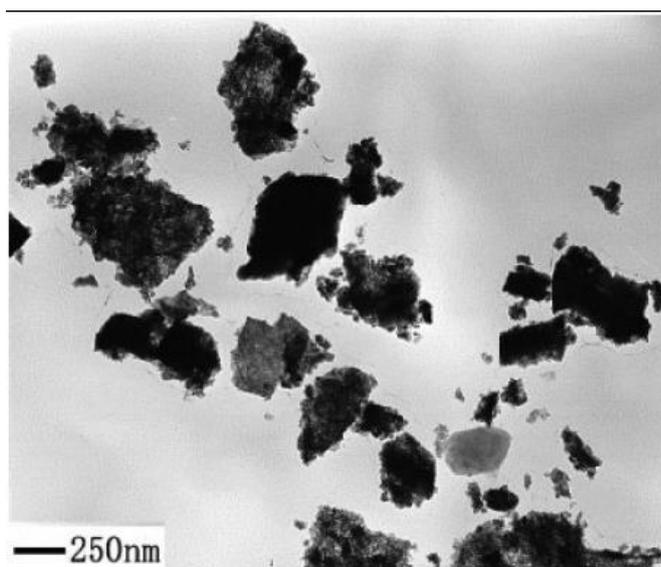


Рисунок 38 - ТЭМ: частицы системы ПЭТ/SiO₂ после 10 часов помола [154]

Чтобы определить зависимость распределения частиц наполнителя в матрице были сделаны снимки поверхности хрупкого разрушения композитов системы ПЭТ/SiO₂ (рисунок 39). Для этого полученные в ходе механического синтеза порошковые композиты прессовались при температуре 265⁰С и давлении 100 МПа.

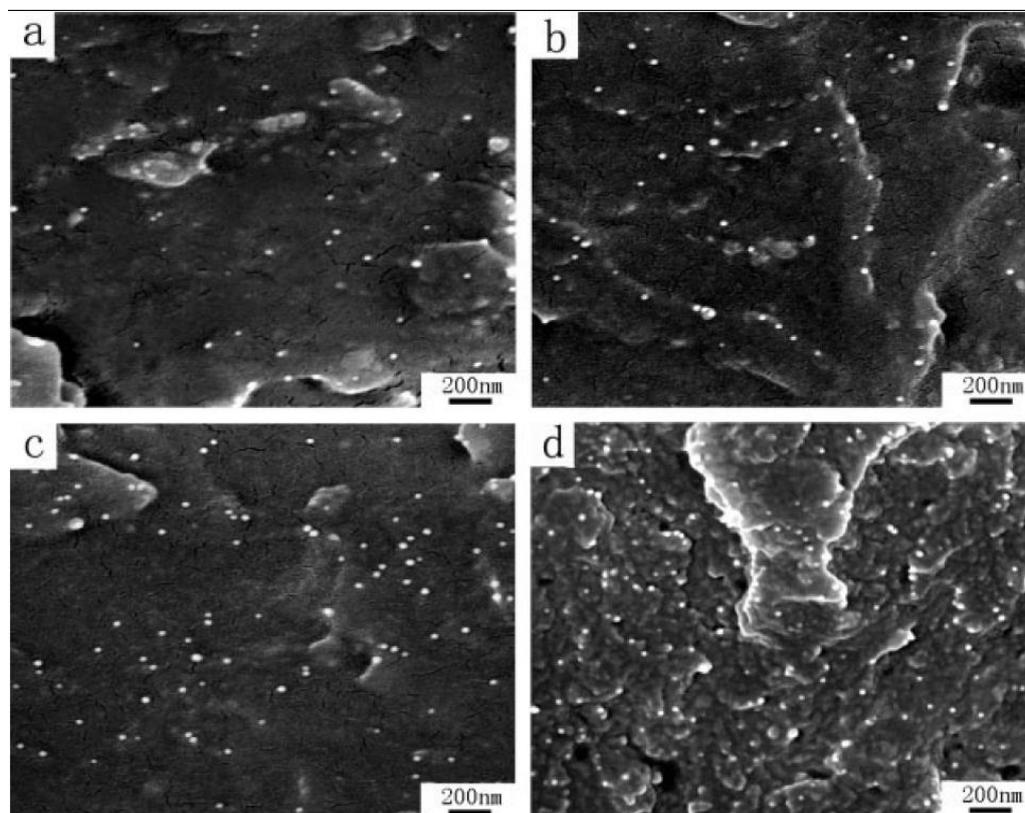


Рисунок 39 - СЭМ: поверхность хрупкого разрушения массивных образцов системы ПЭТ/SiO₂, полученных механическим синтезом. Время обработки: (a) 2 часа, (b) 5 часов, (c) 8 часов, (d)10 часов [154]

Стоит отметить, что эффективность механического синтеза сравнима с традиционным методом получения полимерных композитов – смешением в экструдере. В анализируемой работе [154] для этих целей использовался лабораторный вискозиметр компании Нааке. При жидкофазном смешении нанопорошки SiO₂ остаются преимущественно в агломерированном состоянии и неравномерно распределяются в матрице. Оценка результатов показала, что даже двухчасовая механическая обработка в мельнице приводит к лучшей гомогенизации частиц SiO₂ и лучшему распределению их в полимерной матрице по сравнению со смесями, не подвергнутыми механоактивации.

Для выявления изменений в структуре полимера и наполнителя были проведены рентгенофазовый анализ (РФА) и дифференциальная сканирующая калориметрия. Исходный

ПЭТ имеет полукристаллическую структуру (степень кристалличности ~30%), а SiO₂ полностью аморфный.

Чтобы выявить зависимость влияния наполнителя на структурные изменения в полимере, механической обработке в таких же условиях подвергался и чистый ПЭТ. Десятичасовая обработка приводит к полной аморфизации полиэтилентерефталата в системе ПЭТ/SiO₂ (обработка чистого полимера также приводит к аморфизации). Процесс помола сопряжен с разрушением молекулярных цепочек, приводящим к необратимому падению молекулярной массы и снижению вязкости расплава. Падение молекулярной массы полимера в системе ПЭТ/SiO₂ после 10 часов обработки составило 29,3%, что в два раза превышает аналогичное значение при обработке чистого ПЭТ. Эти данные позволяют говорить о разрушающем влиянии SiO₂ на молекулярные цепочки полимера, т. е. применение твердых и высококомодульных наполнителей может негативно влиять на структуру полимера при механоактивации [155].

ДСК анализ обработанных образцов в диапазоне 20-280 °С выявил необычную экзотерму в интервале 70-120 °С. Подобная экзотерма может быть вызвана рекристаллизацией ориентированной аморфной структуры при нагреве и релаксацией накопленных напряжений. Для определения точной причины такого поведения был проведен нагрев обработанных образцов до 100 °С, 130 °С, 160 °С и 200 °С с последующим резким охлаждением (ДСК анализ). Далее проводился рентгенофазовый анализ с целью выявления изменений в кристалличности. Дифракционные пики появлялись у образцов нагретых до 130 °С и выше, что говорит о начале процессов кристаллизации аморфной фазы. Результаты (РФА) показали, что необычная экзотерма соответствует релаксации напряжений, полученных при механической обработке [155].

Было также установлено увеличение степени кристалличности у обработанных образцов системы ПЭТ/SiO₂, хотя чистый ПЭТ при идентичных условиях помола показал снижение кристалличности. Наклон пика, ширина пика на полувысоте, температура пика и его площадь – параметры анализа экзотермических пиков при охлаждении, которые характеризуют степень кристалличности и скорость зародышеобразования (рисунок 40). Увеличение кристалличности (после охлаждения из расплава) говорит о роли механической обработки, которая способствует большей молекулярной мобильности вследствие разрыва цепочек, и наполнителя, который является центром зародышеобразования кристаллических областей [155].

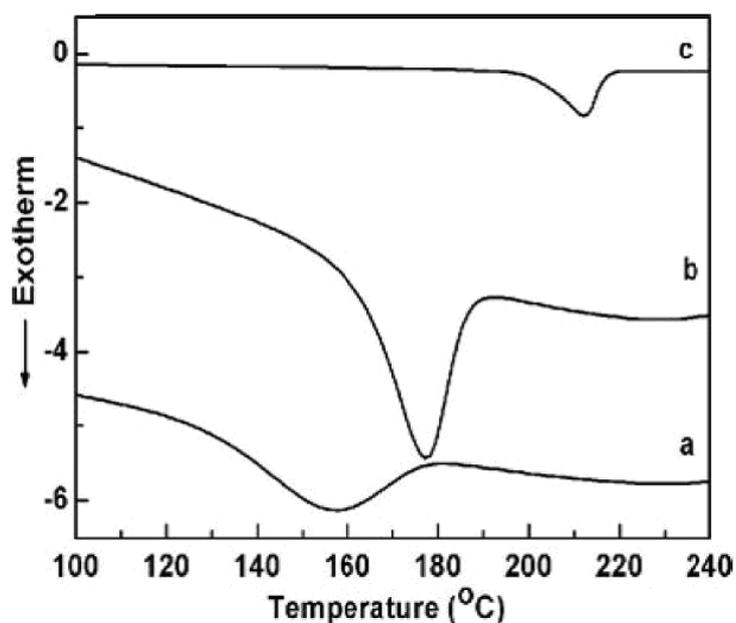


Рисунок 40 - ДСК: охлаждение из расплава: (a) исходный ПЭТ, (b) обработанный ПЭТ и (c) обработанный ПЭТ/SiO₂ [155]

Механические свойства композитов, полученных механохимическим синтезом, будут сильно отличаться от таковых у композитов с традиционным методом получения. В работе [156] работ на примере системы ПЭТ/Na⁺-монтмориллонит исследуется зависимость механических свойств композитного материала от способа его получения. Порошок полиэтилентерефталата смешивался с Na⁺-монтмориллонитом (Cloisite) в массовом соотношении 50/50 в мельнице барабанного типа в течение 60 минут. Полученный прекурсор порошкового композита жидкофазно (в экструдере) смешивался с необработанным ПЭТ. Для сравнения также проводили только жидкофазное смешение ПЭТ и монтмориллонита. Образцы для механических испытаний получали литьем под давлением. Массовое содержание наполнителя в массивных образцах не превышало 4,5% .

Сканирующая электронная микроскопия поверхностей разрушения композитов показала наличие крупных частиц наполнителя и их плохое распределение в матрице у образцов, полученных только жидкофазным смешением. У образцов, которые прошли предварительную механическую обработку, наблюдается обратная картина: большинство частиц менее 1 мкм равномерно распределяется в объеме полимера. Это значит, что механохимическое сплавление позволяет значительно уменьшать размер частиц наполнителя и гомогенизировать структуру материала, тем самым, определяя механические свойства композиционного материала.

Дифференциальная сканирующая калориметрия выявила изменения в кривых нагрева и охлаждения у наполненных образцов по сравнению с чистым ПЭТ. Наполнение полимера увеличивает температуру стеклования, что говорит об аморфизации структуры и увеличении

мобильности полимерных цепочек. При этом падает температура холодной кристаллизации при нагреве, косвенно подтверждающая увеличение числа зародышей кристаллизации и скорости их роста. Второй нагрев дает увеличение температуры первичной кристаллизации у наполненных полимеров и, следовательно, увеличивается степень совершенства кристаллов и толщина первичных ламелей. Эти явления наиболее выражены у образцов, полученных механохимическим синтезом [156].

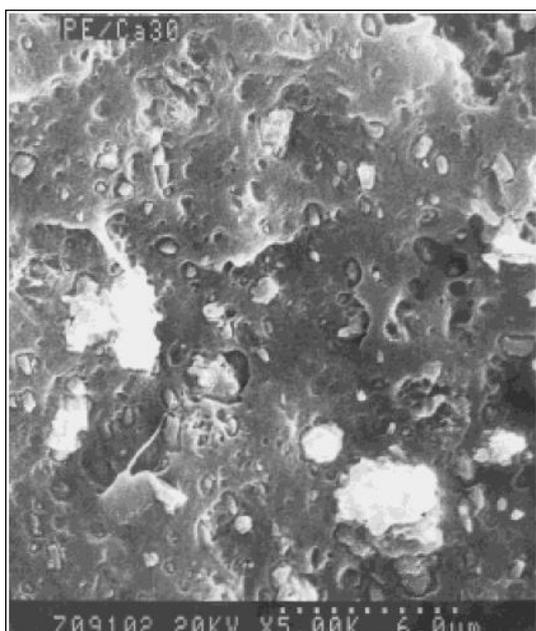
Механические испытания на растяжение показали более высокие свойства образцов композитов, прошедших предварительный механохимический синтез, чем у образцов, полученных традиционным методом. При 4,5% наполнении прочность на разрыв у обработанного композита выше на 13% по сравнению с исходным ПЭТ и на 9% по сравнению с композитом, полученным с помощью жидкофазного смешения.

Прочность композита будет во многом определяться силой взаимодействия наполнителя с матрицей. Каким образом механохимический синтез влияет на адгезию полистирола (ПС) с наполнителем TiO_2 изучается в работе.

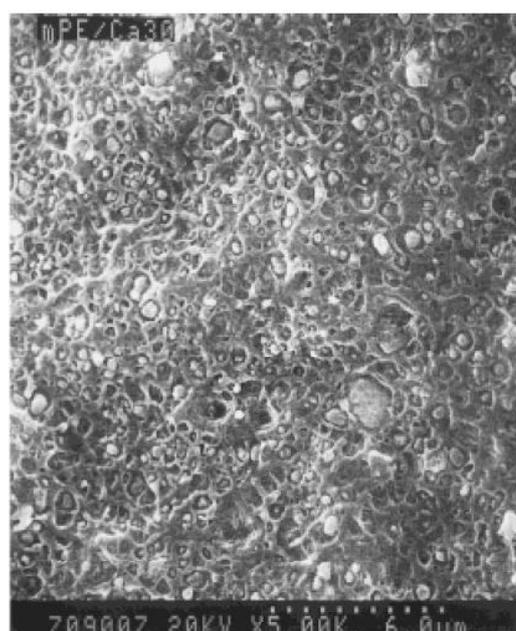
Механосинтезированный композит системы ПС/ TiO_2 сравнивался с композитом, полученным жидкофазным смешением, и чистым полистиролом. Механическая обработка ПС совместно с наполнителем приводит к значительному измельчению первого. Из СЭМ порошкового композита следует, что частицы TiO_2 равномерно распределяются на поверхности полимера. В процессе механической обработки у композита ПС/ TiO_2 значительно (18%) падает коэффициент термического расширения по сравнению с чистым полистиролом, хотя при жидкофазном смешении уменьшения практически не наблюдается.

Ударная стойкость объемных композитов системы ПС/ TiO_2 выше у образцов, полученных именно механохимическим сплавлением. И чем больше концентрация наполнителя, тем выше ударная стойкость. Характер разрушения образцов также имеет ряд отличий – на поверхности у образцов, полученных жидкофазным смешением, наблюдается отслоение частиц TiO_2 от полистирола. Из исследований, проведенных в работе видно, что механохимический синтез увеличивает адгезионную связь полимер-наполнитель.

Механические испытания композитов также проводились на системе ПЭВП/ $CaCO_3$, где концентрация наполнителя доходила до 10, 20 и 30 масс. доля, %. Разрушение компактированных образцов в жидком азоте показало, что обработка в мельнице приводила к существенному уменьшению размеров $CaCO_3$ и увеличению равномерности его распределения в полимере (рисунок 41).



а



б

Рисунок 41 - СЭМ: поверхности разрушения образцов системы ПЭВП/СаСО₃ (30%) в жидком азоте: (а) жидкофазное смешение и (б) механохимический синтез [157]

Исследование компактированных образцов после испытаний на растяжение показало, что механообработанные композиты в отличие от необработанных имеют волокнистую структуру поверхности разрушения. Это говорит о сильном взаимодействии наполнителя и матрицы. У таких композитов возрастает прочность и относительное удлинение при разрыве.

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием выявила увеличение интенсивности пиков, отвечающих за кислородсодержащие группы, у механообработанных образцов, что указывает на разрушение молекулярных цепочек ПЭВП и образование активных свободных радикалов, вступающих в реакцию с кислородом [157].

1.5 Постановка задач исследования

В результате анализа научно-технической литературы, по теме диссертации были рассмотрены композиционные материалы для защиты от электромагнитного и ионизирующего излучения, а также композиционные материалы на полимерной основе применяемые в аэрокосмической промышленности. Также были рассмотрены твердофазные методы обработки композиционных материалов на полимерной основе. Показано, что применение твердофазной деформационной обработки является привлекательной альтернативой жидкофазному смешению. Поскольку используемый в настоящей работе СВМПЭ обладает высокой вязкостью расплава, то твердофазный метод является практически единственным возможным способом получения композиционных материалов с высоким уровнем физико-механических свойств и функциональных характеристик.

Анализ литературных данных показал, что разработка полимерных композитов для целей как радио-, так и радиационной защиты является актуальным направлением, активно развивающимся в настоящее время. Данных по разработке композиционных материалов комбинированной защиты в литературе не обнаружено, что служит дополнительным подтверждением актуальности выбранного направления исследования.

Для достижения цели исследований, состоящей в разработке метода получения полимерных композиционных материалов комбинированной радио- и радиационной защиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного углеродными, борсодержащими и вольфрамсодержащими неорганическими частицами, в диссертационной работе необходимо было решить следующие задачи:

- 1). Исследовать влияние параметров твердофазной деформационной обработки на структуру и свойства композиционных материалов на основе СВМПЭ;
- 2). Исследовать влияния неорганических наполнителей на структуру СВМПЭ и свойства получаемых композиционных материалов;
- 3). Исследовать взаимодействие композиционных материалов на основе СВМПЭ материала с гамма, нейтронным и СВЧ излучением;
- 4). Исследовать влияние нейтронного и гамма излучения на структуру и свойства композиционных материалов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные материалы

В качестве основы для разрабатываемых композиционных материалов выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4120 производства Ticona (Германия) в виде порошка со средней молекулярной массой 4×10^6 г/моль и со средним размером частиц 120 мкм. Физико- механические свойства полимерной матрицы представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Механические свойства СВМПЭ GUR 4120

	Плотность, г/см ³	Растяжение (10 мм/мин)		
		Предел текучести, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ GUR 4120	0.93	17,5	0,7	>300

Выбор матричного полимера обусловлен тем, что СВМПЭ обладает рекордно большой для полиэтиленов молекулярной массой, и, соответственно, высокой плотностью, что обеспечивает максимальное содержание атомов водорода на единицу объема. Водород, как известно, обладает большим сечением захвата быстрых нейтронов (энергия быстрых нейтронов от 0,1 МэВ) и затормаживает их до тепловых (энергия тепловых нейтронов ~0,025 эВ). Кроме того, СВМПЭ обладает оптимальным набором физико-механических и эксплуатационных характеристик, по сравнению с другими марками.

В качестве поглотителей тепловых нейтронов использовались борсодержащие наполнители, такие как нитрид бора гексогональной модификации (BN), карбид бора (B₄C) и пентаборид дивольфрама (W₂B₅). Бор поглощает нейтроны очень эффективно: сечение поглощения тепловых нейтронов 3837 барн, в то время как сечение поглощения нейтронов большинством элементов – порядка единиц барн.

Для поглощения гамма-квантов требуется использование материалов с большим атомным весом. Гамма-кванты могут образовываться в результате взаимодействия нейтронов с материалом композита, так называемая наведенная радиоактивность. Поэтому в качестве поглотителя гамма квантов использовался нанопорошок вольфрама (размер частиц 50-100 нм) и порошок пентаборида дивольфрама. Использование нанопорошков обусловлено тем, что когерентное рассеивание гамма излучения на ультрадисперсных частицах приводит к

увеличению оптической длины пути гамма-квантов в ультрадисперсных средах и к их дополнительному поглощению по сравнению с обычными микронными частицами.

Для того, чтобы разрабатываемые материалы обладали радиозащитными свойствами, необходимо придать им электропроводящие свойства, так как СВМПЭ является диэлектриком и проницаем для электромагнитных волн. Поэтому в композиционные материалы вводили электропроводный технический углерод марки УМ-76 с размером частиц 5-10 нм. Технический углерод производится термоокислительным разложением высокоароматизированного сырья и гранулируется мокрым способом, размер гранул 10-20 мкм.

2.2 Получение объемных композиционных материалов

Для обеспечения максимально равномерного распределения наночастиц вольфрам, технического углерода и микронных частиц карбида бора по объему материала в работе использован метод твердофазной деформационной обработки. Жидкофазные методы изготовления полимерных композиционных материалов не способны обеспечивать равномерное распределение наполнителей в матрице из-за почти всегда наблюдаемой неизбежной агломерации частиц неорганического наполнителя, особенно субмикронных и наноразмерных. Кроме того, СВМПЭ при плавлении не переходит в текучее состояние, сохраняя вязкую резиноподобную консистенцию, что делает обычно применяемые жидкофазные методы введения наполнителя в расплав неприменимыми к этому полимеру. Поэтому, с точки зрения задач настоящей работы представляется целесообразным использовать твердофазное деформационное (механоактивационное) формирование композиционных полимерных материалов.

Для твердофазной деформационной обработки использовали мельницы двух типов: планетарную шаровую FRITSCН Pulverisette 5 со стальными мелющими телами и барабанами, и ножевую ИКА М20 со стальными ножами и контейнером.

Введение неорганических наполнителей в полимерную матрицу с использованием планетарной мельницы FRITSCН Pulverisette 5 осуществляли в атмосфере воздуха, со скоростью вращения водила 370 об/мин в режиме «5 минут работы – 10 минут охлаждения», причем при каждом следующем цикле работы водило вращалось в сторону, противоположную направлению вращения в предыдущем цикле. Коэффициент загрузки барабанов (отношение суммарного объема загружаемых шаров к рабочему объему барабана) составлял 0,4, отношение массы материала к массе шаров было равно 1:10. Масса порошка, засыпаемого в каждый из барабанов, составляла 50 г.

Обработку в ножевой мельнице ИКА М20 также проводили в воздушной атмосфере, скорость вращения ножей составляла 20000 об/мин в режиме «5 минут работы – 5 минут охлаждения». Масса материала, загружаемого в контейнер мельницы, составляла 30 г.

Термопрессование проводили при температуре 170 °С и давлении 40 МПа. При данных параметрах компактирования достигаются оптимальные механические свойства СВМПЭ, дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительным процессам в полимерной матрице, а снижение давления приводит к неполному контакту между отдельными частицами СВМПЭ, из за чего в объеме образуются макро- и микропоры, что отрицательно сказывается на механических свойствах материала [158]. Выдержка при температуре 170°С производилась в течении 1,5 часов, охлаждение материала производилось в пресс-форме на открытом до комнатной температуры. По данной технологии были получены лопатки для испытания на растяжение по ГОСТ 11262-80, диски диаметром 52 мм и толщиной $3\pm 0,5$ мм.

2.3 Электронная микроскопия

Исследование дисперсных компонентов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Jeol Jem 2100, позволяющим получать электронно-микроскопические изображения и электронограммы. Исследования исходных компонентов и полученных композитов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронных микроскопах Tescan Vega 3 в режиме детектирования вторичных электронов и Hitachi TM-1000 в режиме детектирования упруго-отраженных электронов. Для проведения исследований проводился отбор проб композиционных порошков, а для исследования объемных композиционных материалов от образцов отрезался фрагмент для исследования поверхности разрыва и исследования среза. Для стока электрического заряда с поверхности образцов при исследовании в микроскопе Tescan Vega 3 поверхность полимерных композитов покрывалась слоем платины толщиной 10-20 нм на установке магнетронного напыления JFC-1600.

2.4 ИК-спектроскопия

Исследование химических связей порошковых композиций и пластин исходных и облученных композиционных образцов проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 со спектральным диапазоном, составляющем 4000-450 см^{-1} , разрешением 0,9 см^{-1} , точностью по волновому числу 0,01 см^{-1} .

Путем исследования ИК-спектров можно установить строение молекул полимерной матрицы. По числу, виду и положению пиков в ИК-спектрах поглощения можно проводить качественный анализ, а по интенсивности полос поглощения – количественный анализ.

В ИК-спектрах полимеров выделяются три основные области [159]:

- 4000 – 2500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H;

- 2500 – 1500 см^{-1} . Область валентных колебаний кратных связей X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N;

- 1500 – 500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H.

Эта область также называется «областью отпечатков пальцев», так как положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

Для проведения качественного анализа был использован метод нарушенного полного внутреннего отражения. Этот метод основан на переходе световой волны из среды 1, более плотной оптически, с показателем преломления n_1 , в среду 2 с показателем преломления n_2 , оптически менее плотную, на глубину, отвечающую порядку длины световой волны при условии полного внутреннего отражения, или, говоря иными словами, при падении света на границу раздела сред под углом $q > q_{\text{кр}}$, где $q_{\text{кр}} = \arcsin n_2/n_1$. Явление нарушенного полного внутреннего отражения состоит в том, что коэффициент отражения R принимает значения меньше единицы из-за поглощения света в слое, в который проникает падающая на отражающую среду волна. Величина ослабления $A = 1 - R$ отражённой волны определяется поляризацией падающей волны, кроме того, величина A пропорциональна показателю поглощения среды 2.

2.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

При обработке в планетарной и ножевой мельницах СВМПЭ подвергался деформационному воздействию, которое может оказывать влияние на его структуру и свойства [160]. Для исследования влияния деформации на деструкцию и кристалличность СВМПЭ был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные теплофизические характеристики сравнивались с кривыми ДСК полученными для исходного не обработанного СВМПЭ.

Измерения теплофизических характеристик проводились согласно методикам ASTM D 3417-83, D 3418-82 на приборе NETSCH DSC 204 F1 в алюминиевых тиглях в токе инертного газа (аргона). Масса навески составляла 5 мг., исследования проводились в следующем температурном режиме: нагрев от 35 °C до 180 °C со скоростью 10 °C/мин, выдержка образца при 180 °C в течение 5 минут, затем происходило охлаждение до 35 °C со скоростью 10 °C/ мин,

выдержка образца при 35 °С в течение 5 минут, затем снова осуществляли нагрев от 35 °С до 180 °С со скоростью 10 °С/ мин.

Относительная степень кристалличности для композиционных образцов рассчитывалась

по формуле
$$I_{\text{ст.кр.}} = \frac{H_{\text{об.}}}{(1 - M_{\text{нап.}}) \cdot H_{100\%}} \cdot 100$$
, где $I_{\text{ст.кр.}}$ – относительная степень кристалличности, $H_{\text{об.}}$ – энтальпия образца, $H_{100\%}$ – энтальпия СВМПЭ со 100% степенью кристалличности, $M_{\text{нап.}}$ – массовая доля наполнения композита.

2.6 Рентгенофазовый анализ

Для рентгеноструктурного анализа исходных порошков неорганических наполнителей и СВМПЭ, а также полученных твердофазной деформационной обработкой композиционных материалов использовали многофункциональный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (CoK α -излучение, длина волны 1,5178 Å). Фазовый анализ проводился по стандартной методике [161]. Съёмку проводили со скоростью два градуса в минуту.

2.7 Испытания на растяжение

Исследование физико-механических характеристик при растяжении экспериментальных образцов осуществлялись при помощи универсальной разрывной машины Zwick Z010, скорость перемещения активного захвата составляла 10 мм/мин, деформация определялась с помощью внешнего шупового датчика деформации Multiextens, образцы закреплялись в захватах тисочного типа, реализующих постоянное усилие поджатия образцов. Класс точности оборудования составляет 0,5, однако, проведенные калибровки показывают фактические погрешности измерения силы не более 0,1 % измеряемой величины, погрешность измерения деформации равна 0,07 % измеряемой величины.

2.8 Микроиндентирование

Исследования микротвердости проводились на микротвердомере CSM Micro Indentation Tester. Данный прибор производит измерения по методу Виккерса, заключающийся во вдавливании в материал четырехгранной алмазной пирамидки с углом 136° между противоположными гранями. При нагрузках 0,1-30 Н, максимальная глубина 200 мкм, а разрешение по глубине 0,3 нм.

2.9 Радиационные испытания

Исследования взаимодействия композиционных материалов проводилось на базе НИЦ «Курчатовский институт».

Радиационные испытания на нейтронном пучке были выполнены на горизонтальном экспериментальном канале № 7 (ГЭК-7) реактора ИР-8 НИЦ "Курчатовский институт". Этот канал является касательным к активной зоне реактора. Источником нейтронов является бериллиевый блок (рассеиватель), установленный в канале напротив активной зоны реактора. Благодаря такому устройству прямое гамма-излучение из активной зоны реактора в канал не попадает. Гамма-излучение на выходе канала создается гамма-квантами, рассеянными в бериллиевом блоке и на конструкционных материалах. Это сопутствующее гамма-излучение на несколько порядков меньше прямого излучения из активной зоны реактора.

Схема экспериментального стенда, на котором были выполнены измерения с нейтронами приведена на рисунке 44.

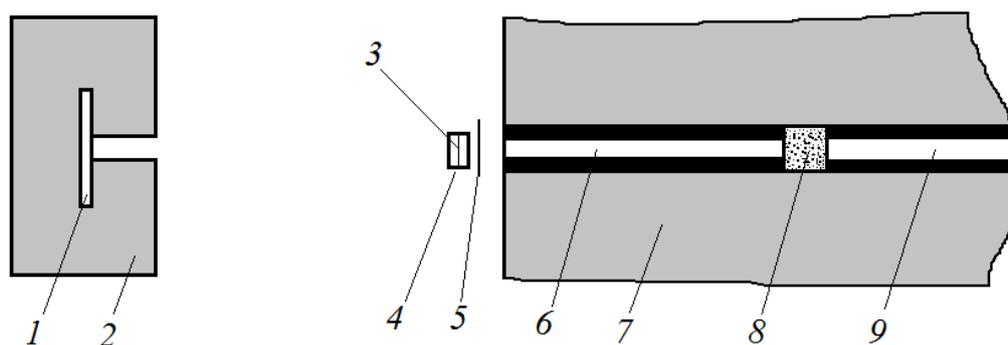


Рисунок 44 - Схема экспериментального стенда "ГЭК-7-нейтрон":

1 – детектор тепловых нейтронов СМ-18; 2 – комбинированная защита детектора, состоящая из кадмия и борированного полиэтилена; 3 – испытываемый образец; 4 - кассета крепления образца; 5 – кадмиевая заслонка; 6 – выходной коллиматор; 7 – защита ГЭК-7; 8 – фильтр из графитового порошка; 9 – коллиматор ГЭК-7

Фильтр на основе порошка графита за счет упругого рассеяния нейтронов обеспечивал приемлемую для работы детектирующей системы интенсивность нейтронного потока. Система коллиматоров ГЭК-7 формировала нейтронный пучок, близкий к параллельному. Кассета крепления образца обеспечивала одинаковое положение образца при всех измерениях и не загромождала проходящий нейтронный пучок. Кадмиевая заслонка, в соответствии с методикой измерений, перекрывала нейтронный пучок или удалялась из пучка.

В состав штатного оборудования ГЭК-7 входит время пролетный спектрометр, который позволяет определять спектр нейтронов сформированного пучка. Измерение нейтронного спектра – это самостоятельная задача, которая была выполнена перед началом работы с образцами. Элементы время пролетного спектрометра затем демонтировались, чтобы освободить место для работы с образцами.

Схема экспериментального стенда "Гамма-МД", предназначенного для определения коэффициента ослабления пучка гамма-квантов при прохождении сквозь исследуемые образцы, представлена на рисунке 45. На рисунке 45 позициями с 5 по 9 обозначены элементы гамма-спектрометра производства фирмы Canberra (США). Высокое разрешение спектрометра и защита из свинца обеспечили измерения практически без фонов.

Для проведения радиационных испытаний на исследованных образцах использовали диапазон гамма-квантов от 121 кэВ до 1,4 МэВ. Источниками служили изотопы ^{152}Eu и ^{60}Co , которые позволили провести измерения с гамма-квантами следующих энергий: $E_\gamma = 121$ кэВ, $E_\gamma = 244$ кэВ, $E_\gamma = 344$ кэВ, $E_\gamma = 779$ кэВ, $E_\gamma = 964$ кэВ, $E_\gamma = 1112$ кэВ, $E_\gamma = 1173$ кэВ, $E_\gamma = 1332$ кэВ и $E_\gamma = 1408$ кэВ.

Коэффициенты ослабления пучка K_γ для каждой из гамма-линий определяли по формуле:

$$K_\gamma = \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

где I_0 и I - скорости счета детектора в выбранной гамма-линии без образца и с образцом соответственно

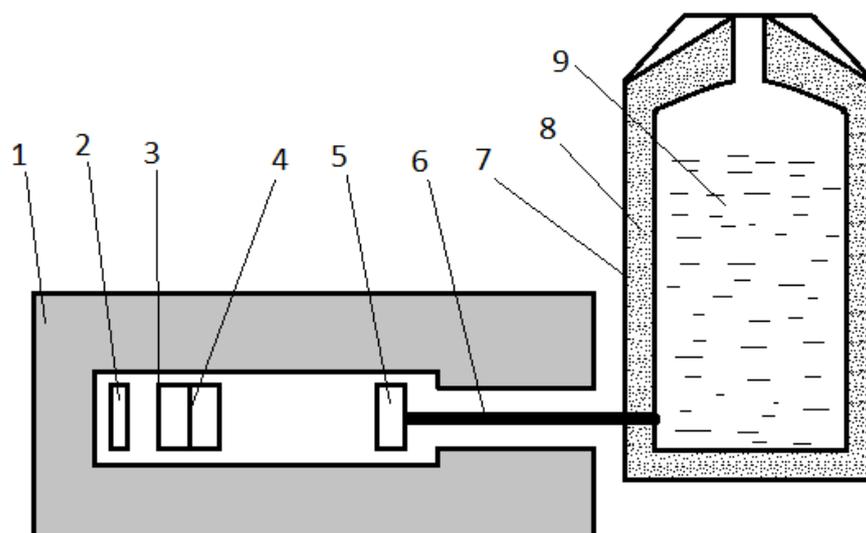


Рисунок 45 - Схема измерения коэффициента ослабления пучка гамма-квантов при прохождении сквозь исследуемые образцы. 1 – защита из свинца; 2 – источник γ -квантов; 3 – держатель образца; 4 – образец; 5 – охлаждаемый кристалл из сверхчистого Ge; 6 – хладагент; 7 – сосуд Дьюара; 8 – вакуумная оболочка с сорбентом; 9 – жидкий азот

2.10 Электромагнитные испытания

Исследования взаимодействия композиционных материалов электромагнитным излучением проводилось на базе Центра «Радиозащита» АО «ИМЦ концерн «Вега», Москва.

Были проведены измерения радиофизических характеристик наполненных радио- и радиационно-защитными наполнителями полимерных композиционных материалов до и после их облучения гамма- и нейтронным излучением.

На измерителе КСВН и ослабления панорамном Р2-113 на частоте 4 ГГц были измерены: коэффициенты ослабления ЭМИ образцами ПКМ, а также коэффициенты отражения с применением согласованной нагрузки и короткозамыкателя (металлической пластины). Погрешность методики измерений $\pm 2,5$ дБ.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Влияние параметров твердофазной деформационной обработки на структуру и свойства композитов

Твердофазная деформационная обработка материалов, включая обработку порошков в мельницах (механоактивационная, механохимическая обработка) получила к настоящему времени широкое распространение. [162-165]. Для формирования полимерных материалов композитов часто применяется предварительная механоактивационная обработка исходных материалов – матричного полимера и неорганических наполнителей. Имеются сведения, что механоактивационная обработка может обеспечивать повышение адгезии наполнителя к матрице [166;167]. Кроме того, механоактивационная обработка может сопровождаться уменьшением размера и изменением формы частиц полимера и приводить к разрыву полимерных цепочек, трансформации кристаллической и аморфной структур полимера и формированию ориентированных аморфных областей [168].

Для твердофазного введения неорганических наполнителей использовались два вида мельниц, высокоскоростная ножевая мельница ИКА М20, скорость вращения ножей до 20000 об./мин в режиме 5 минут помола, 5 минут «отдых», смешение проводили в течение 30 минут, данное время определялось исходя из обора проб в ходе помола, шаровая планетарная мельница Fritsch Pulverisette 5 со скоростью вращения водила 370 об./мин в режиме 5 минут помола, 10 минут «отдых», время обработки составило 1 час, время обработки определялось исходя из отбора проб (при увеличении времени обработки изменений в материале не происходило). Компоненты наполнителей вводились в полимерную матрицу ступенчато, для начала добавляется углеродный компонент, для создания пространственной токопроводящей сетки, затем вводятся бор- и вольфрамсодержащие компоненты.

Исходные частицы порошка СВМПЭ имеют сферическую форму со средним размером частиц 150 мкм (рисунок 46). Исследование влияния режимов механической обработки проводилось на составе СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.% В₄С + 5масс.% С.

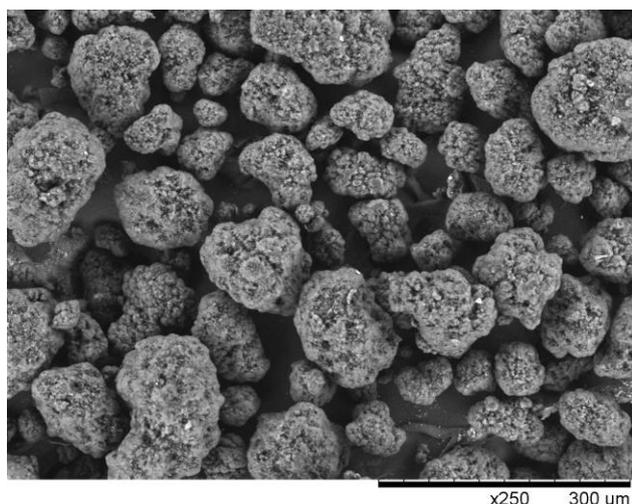


Рисунок 46 – Микрофотография исходного порошка СВМПЭ

В результате твердофазного механического смешения в ножевой мельнице (рисунок 47) происходит измельчение частиц как наполнителей, так и СВМПЭ, при этом форма частиц полимера не меняется, при обработке происходит только нанесение равномерного покрытия из частиц нановольфрама и технического углерода на поверхность порошка СВМПЭ. Вольфрам хорошо виден в сканирующем электронном микроскопе в режиме обратного рассеяния электронов.

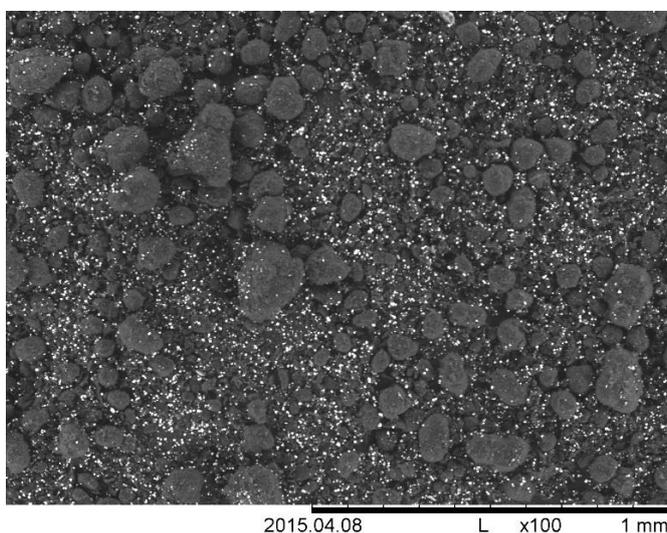


Рисунок 47 – Микрофотография порошковой композиции СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.% В₄С + 5 масс.% С в результате обработки в ножевой мельнице ИКА М20

По данным сканирующей электронной микроскопии можно предположить, что обработка в ножевой мельнице не является оптимальной. В результате такой обработки не происходит проникновения частиц наполнителя внутрь частиц полимера, наполнитель

распределяется по внешней поверхности частиц СВМПЭ. Более того, значительная часть наполнителя располагается в свободном объеме, что может приводить к расслоению композиционного порошка при хранении и транспортировке. Можно предположить, что чисто ударное воздействие, которому подвергается материал при обработке в ножевой мельнице, не позволяет обеспечить достаточной адгезии неорганических наполнителей к полимерной матрице.

В результате обработки в шаровой планетарной мельнице происходит изменение морфологии частиц СВМПЭ (рисунок 48), исходно сферические частицы приобретают пластинчатую форму, средний размер которых достигает 500 мкм. Под воздействием ударно-сдвиговой деформации наполнитель проникает в полимерные частицы, а также располагается на их поверхности.

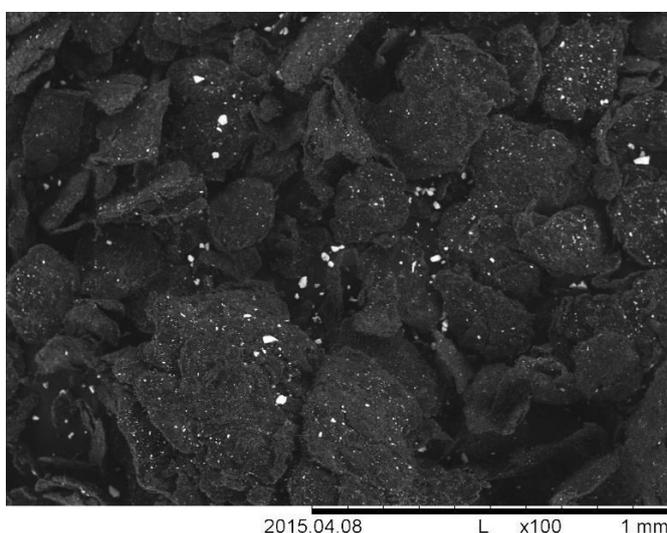


Рисунок 48 - Микрофотография порошковой композиции СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.% В₄С + 5 масс.% С в результате обработки в шаровой планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5

Исследования полученных порошков с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 49) показывает, что в результате обработки в ножевой мельнице частицы неорганического наполнителя полностью покрывают поверхность сферических частиц полимера, поэтому на спектре присутствует широкое гало, в отличие от порошка, обработанного в шаровой планетарной мельнице, на ИК-спектре отсутствуют пики, характерные для СВМПЭ, такие, как дуплет 2914 см^{-1} и 2847 см^{-1} , соответствующий симметричным и ассиметричным колебаниям связи С-Н, дуплет, отвечающий за деформационные колебания С-Н при 1471 см^{-1} и 1462 см^{-1} и полосы кристалличности при 729 см^{-1} и 717 см^{-1} .

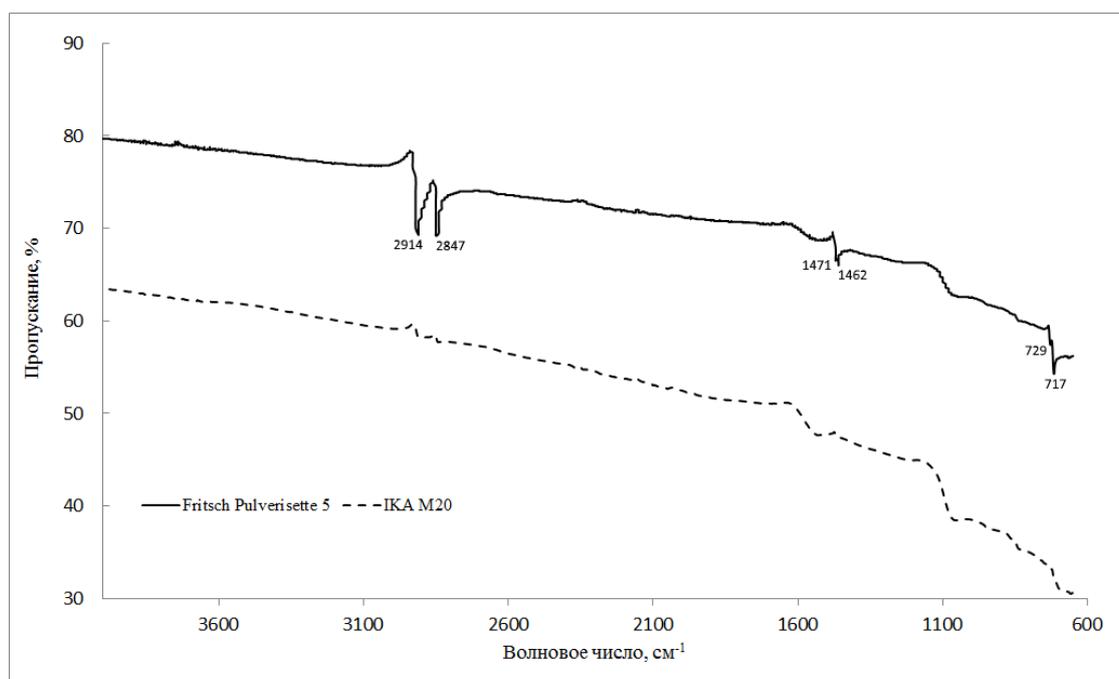


Рисунок 49 - ИК-Спектры порошковых композиций СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.% В₄С + 5масс.% после обработки в ножевой и планетарной мельницах

Оба использованных вида твердофазной деформационной обработки не сопровождаются деструкцией полимерной матрицы, о чем говорит отсутствие кетонных групп на ИК-спектрах.

Сравнение теплофизических характеристик композитов, полученных в различных мельницах, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунках 50 и 51 представлены кривые ДСК исследуемых порошков.

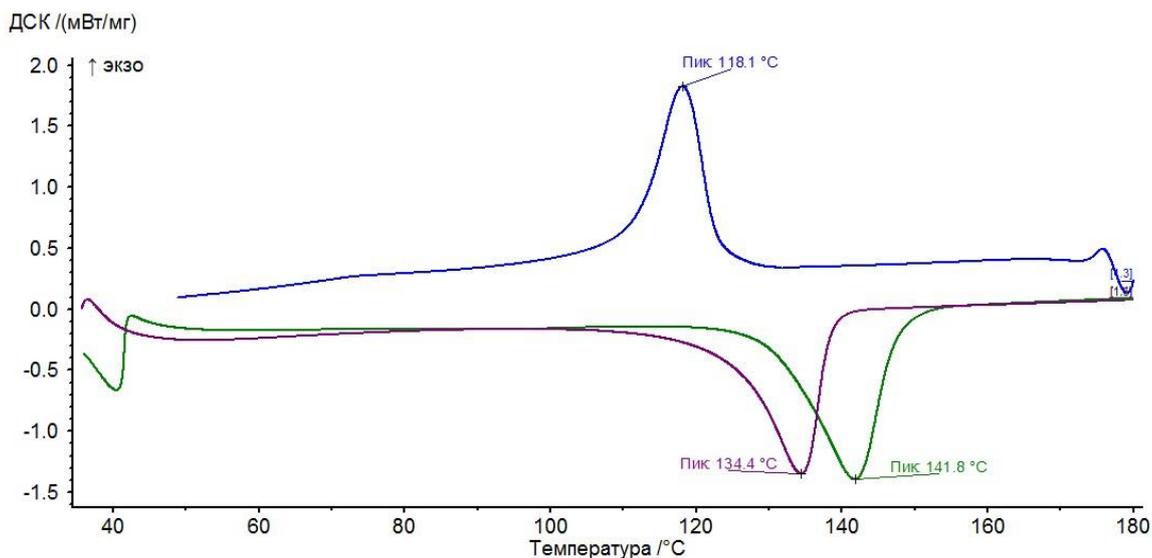


Рисунок 50 – Кривые ДСК для композита СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.%B₄C + 5масс.%C в результате обработки в шаровой планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5

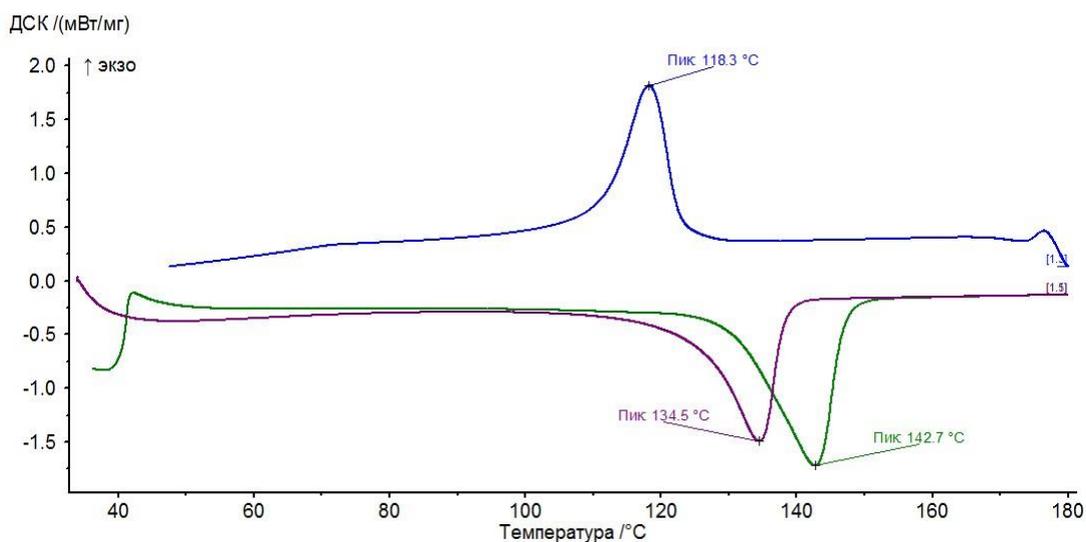


Рисунок 51 – Кривые ДСК для композита СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.%B₄C + 5масс.% C в результате обработки в ножевой мельнице ИКА М20

По кривым ДСК определяли температуру плавления СВМПЭ $T_{пл}$. Для исходного СВМПЭ $T_{пл} = 146,4$ °C, после механической обработки в ножевой мельнице $T_{пл} = 142,7$ °C, а после обработки в шаровой планетарной мельнице $T_{пл} = 141,8$ °C. Наблюдаемое снижение температуры плавления СВМПЭ в результате деформационного воздействия может быть результатом уменьшения толщины ламелей в кристаллической области СВМПЭ [158].

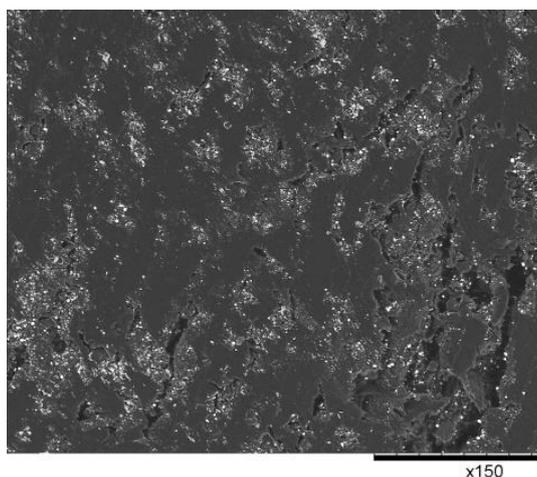
Относительная степень кристалличности χ рассчитывалась как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к доле СВМПЭ в композите, умноженной на

тепловой эффект 100 % кристаллического СВМПЭ, который составляет 288 Дж/г [169]. В результате расчётов было установлено, что относительная степень кристалличности для исходного порошка СВМПЭ $\chi = 70$ %, для композиции обработанной в ножевой мельнице 54 %, а для композиции обработанной в шаровой мельнице 48 %. Таким образом, при твердофазной деформационной обработке наблюдается частичная аморфизация СВМПЭ, что должно приводить к ускорению процессов диффузии в ходе спекания счет того, что макромолекулы диффундируют преимущественно через аморфную фазу [160].

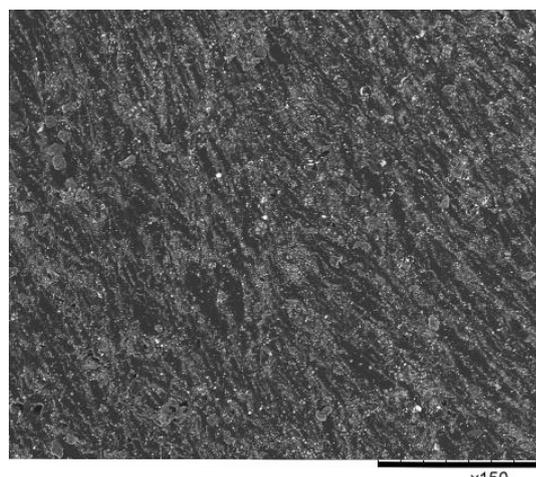
Полученные порошковые композиции помещались в пресс-форму для последующего компактирования. В результате термопрессования при температурах, выше температуры плавления предыстория, заданная механообработкой СВМПЭ, стирается. Моноклинная фаза при температурах выше 100 °С исчезает, трансформируясь в более устойчивую орторомбическую фазу [170]. За счет эффекта памяти формы [171] пластинчатые частицы СВМПЭ после сопровождающего процесс компактирования нагрева приобретают исходную сферическую форму.

На рисунке 52 представлены микрофотографии поверхности среза композиционных материалов. На рисунке 52а представлен срез объемного образца, полученного в результате термопрессования порошковой композиции, обработанной в ножевой мельницей. Видно, что наполнитель распределен в объеме полимерной матрицы неравномерно, заметна сильная пористость, связанная с низкой когезией частиц СВМПЭ из-за того, что процессу спекания при компактировании в данном случае препятствуют частицы наполнителей, которые обволакивают частицы СВМПЭ.

Микрофотография среза образца, полученного компактированием порошка, обработанного в планетарной шаровой мельнице, представлена на рисунке 52б. Видно, что в этом случае материал имеет однородную структуру, неорганические наполнители равномерно распределены по объему полимерной матрицы.



а



б

Рисунок 52 – микрофотографии поверхности среза композиционного материала полученного в результате обработки в ножевой мельнице (а) и в результате обработки в шаровой планетарной мельнице (б)

Полученные образцы объемных композиционных материалов подвергались физико-механическим испытаниям на растяжение. Как видно из диаграммы растяжения (рисунок 53), деформация для композита, полученного обработкой в ножевой мельнице, имеет хрупкий характер, что связано с его неоднородной, пористой структурой. Относительное удлинение при разрыве для этого образца на порядок ниже, чем для образца, полученного обработкой в планетарной мельнице. Кроме того, предел текучести для образца, полученного с помощью ножевой мельницы, заметно ниже, чем для полученного в планетарной.

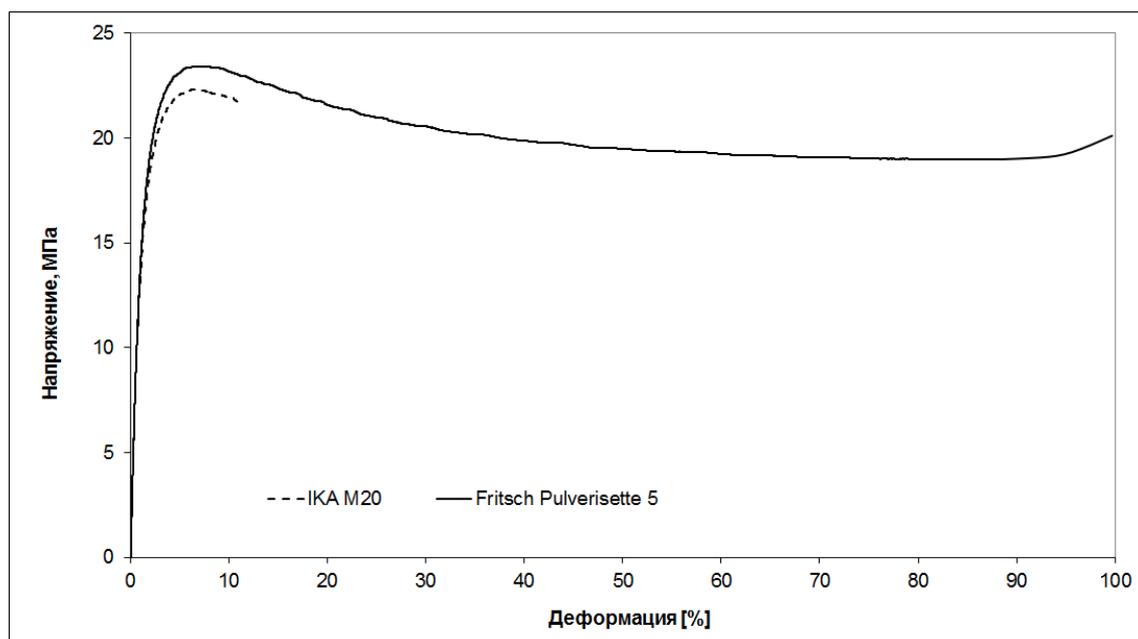


Рисунок 53 - Диаграмма растяжения композиционных материалов СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% V_4C_5 +5масс.% С при обработке в мельницах разных типов

Из вышесказанного следует, что механическая обработка в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 5 является предпочтительным методом получения разрабатываемых нанокомпозитов, так как она позволяет достигать равномерного распределения наполнителей в объеме полимерной матрицы, обеспечивает лучшую спекаемость частиц полимера при термопрессовании и обеспечивает более высокий уровень физико-механических свойств материала. В дальнейших исследованиях для получения композитов использовалась обработка в планетарной шаровой мельнице.

3.2 Влияние неорганических наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов.

Разработку оптимальных составов полимерных нанокомпозитов для комплексной радио- и радиационной защиты от электромагнитных и ионизирующих излучений осуществляли с учетом того, что для достижения максимальной защиты требуются большие степени наполнения полимера, которые обеспечиваются радио- и радиационно-защитными свойствами наполнителей. СВМПЭ не теряет своей пластичности даже при высоких и очень высоких степенях наполнения. Критическая степень наполнения, то есть степень наполнения, при которой удлинение при разрыве падает до практически нулевого значения и происходит переход к хрупкому разрушению, достигается при весьма высоких степенях наполнения композита.

Установлено, что для эффективной работы углеродного компонента, как поглотителя электромагнитных излучений СВЧ-диапазона, требуется не менее 5 % масс [172;173], но не более 20 % масс., так как при дальнейшем увеличении содержания углеродного компонента композиты не повышают свою эффективность как радиозащитный материал. Анализ литературы показывает, что для практически полного поглощения тепловых нейтронов требуется вводить в полимерные композиты до 25 % масс. карбида или нитрида бора [174], но в случае водородсодержащего полимера, каковым является СВМПЭ, концентрация борсодержащих соединений может быть снижена до 20 % масс. Для поглощения около половины быстрых нейтронов при наличии водородсодержащего полимера требуется вводить в композит около 25 % масс. карбида или нитрида бора.

С целью эффективного снижения коэффициента пропускания гамма излучения полимерные композиты необходимо наполнять тяжелыми металлами (свинец, вольфрам, уран и др.) или их химическими соединениями. Поскольку свинец и уран обладают высокими токсическими и другими опасными свойствами, то их применение не целесообразно. Поэтому наиболее подходящим радиационнозащитным тяжелым металлом является вольфрам, причем в ультрадисперсном состоянии и в концентрации 15-20 % масс. его эффективность по снижению коэффициента пропускания увеличивается на 15-30 % [175]. В качестве комбинированного материала, способного поглощать как нейтроны, так и гамма-кванты, в настоящей работе предложен пентаборид дивольфрама.

С учетом вышесказанного в данной работе были использованы три варианта композиционных материалов на основе СВМПЭ:

Композиция 1: нанодисперсный вольфрам в пределах 15-20 масс. %, нитрид бора 15-20 масс. %, углеродный компонент 5-20 масс. %.

Композиция 2: нанодисперсный вольфрам в пределах 15-20 масс. %, карбид бора 15-20 масс. %, углеродный компонент 5-20 масс. %.

Композиция 3: борид вольфрама 20-30 масс. %, углеродный компонент 5-20 масс. %.

Конкретные составы в рамках вышеперечисленных композиций представлены в таблице 9.

Таблица 9. Содержание наполнителей в композиционных материалах

№ Образца	Состав образцов, % масс.					
	W	BN	C	W _n	B ₄ C	W ₂ B ₅
1	18	20	5			
2		20	10	18		
3		20	20	18		
4		20	20	20		
5			5	18	20	
6			5	18	15	
7			10	18	20	
8			20	18	20	
9			20	20	20	
10			5			30
11			10		20	
12			10			30
13			20			30

Используемый в работе карбид бора представляет собой черные кристаллы, производится по ГОСТ 5744-85. Карбид бора используется как поглотитель нейтронов в ядерных реакторах. На рисунке 54 представлена микрофотография исходного порошка карбида бора, средний размер частиц равен 5-10 мкм.

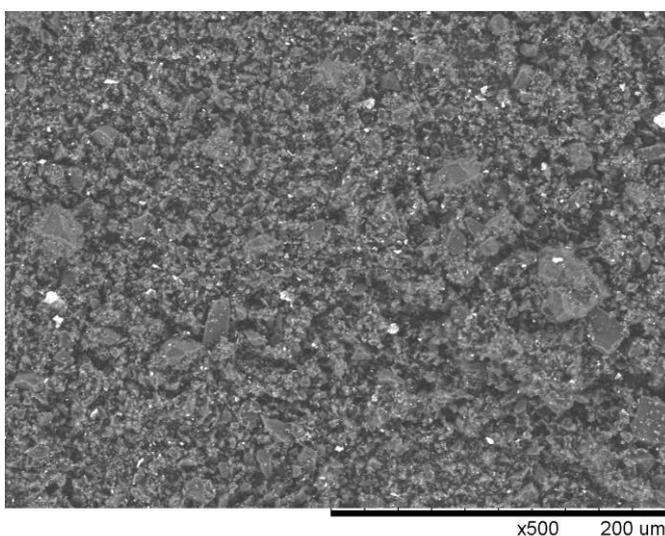


Рисунок 54 – Микрофотография исходного порошка карбида бора B₄C

Также в качестве поглотителя нейтронов использовался порошок гексогонального нитрида бора. Гексогональный нитрид бора состоит из графитоподобных сеток, расположенных, в отличие от структуры графита, точно одна под другой с чередованием атомов бора и азота по оси Z. На рисунке 55 представлены микрофотографии исходного порошка нитрида бора, средний размер частиц равен 10-20 мкм.

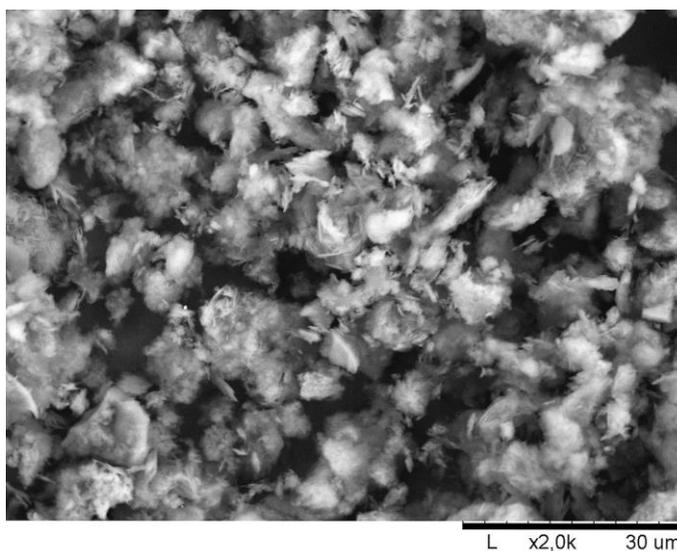


Рисунок 55 – Микрофотография исходного порошка нитрид бора BN

Пентаборид дивольфрама представляет собой неорганическое соединение вольфрама и бора W_2B_5 . На рисунке 56 представлена микрофотография исходного порошка пентаборида дивольфрама.

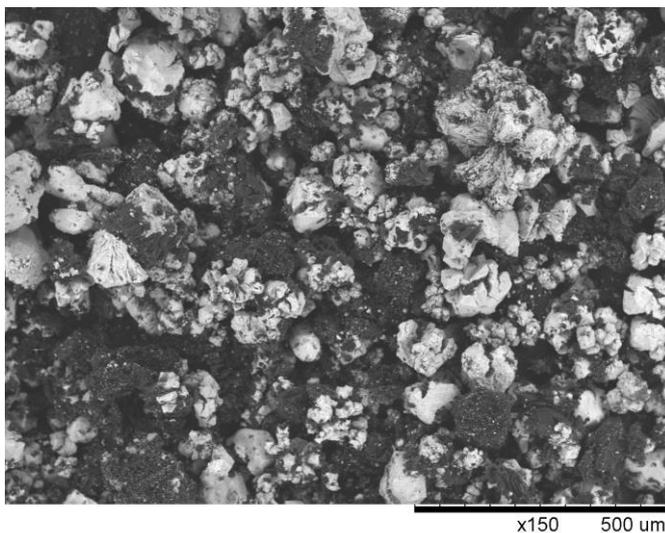


Рисунок 56 – Микрофотография исходного порошка пентаборида дивольфрама W_2B_5

Изготовление нанопорошка вольфрама осуществляется в следующей последовательности: вольфрамовая кислота в порошковом виде отжигается при температуре 500° С в течении двух часов в среде аргона, затем производится высокоинтенсивный помол порошка в течение 20 мин. до наноразмерной величины; производится восстановление вольфрама по режиму: один час нагрева до 500 °С в водороде, два часа выдержки при 500 °С в водороде, 1 час нагрева до 800 °С в водороде, полтора часа выдержки при 800 °С в водороде, затем охлаждение в аргоне до комнатной температуры. На рисунке 57 представлены микрофотографии исходного нанопорошка вольфрама, средний размер частиц равен 50-100 нм.

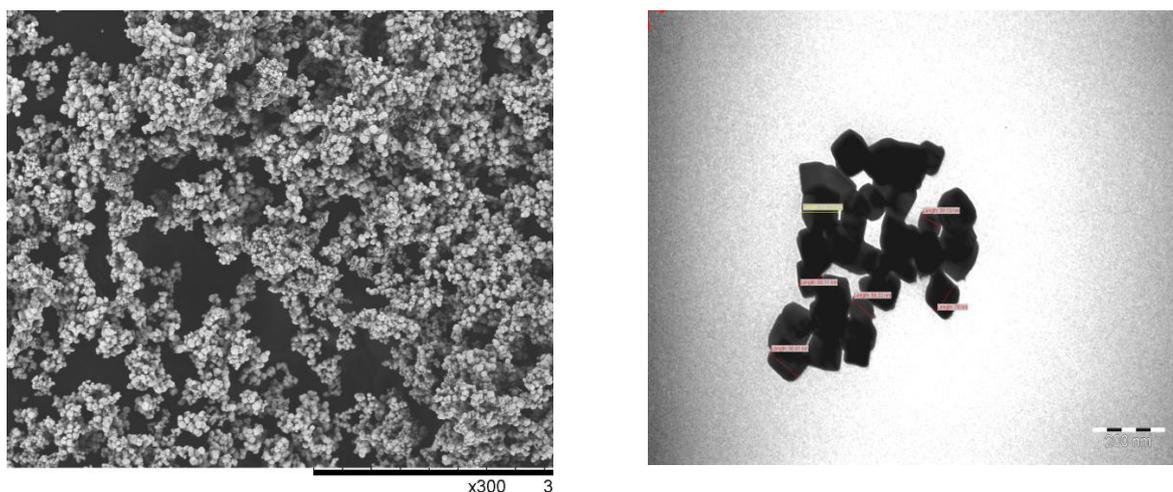


Рисунок 57 – Микрофотографии исходного нанопорошка вольфрама

В качестве углеродного компонента был выбран активный технический углерод с большой удельной поверхностью, активированной частицами с некомпенсированными электрическими зарядами. Данный углерод используется при создании и производстве радиозащитных материалов радиочастотного и СВЧ-диапазона. На рисунке 58 представлены микрофотографии исходного порошка технического углерода марки УМ-76, средний размер частиц равен 20-30 нм.

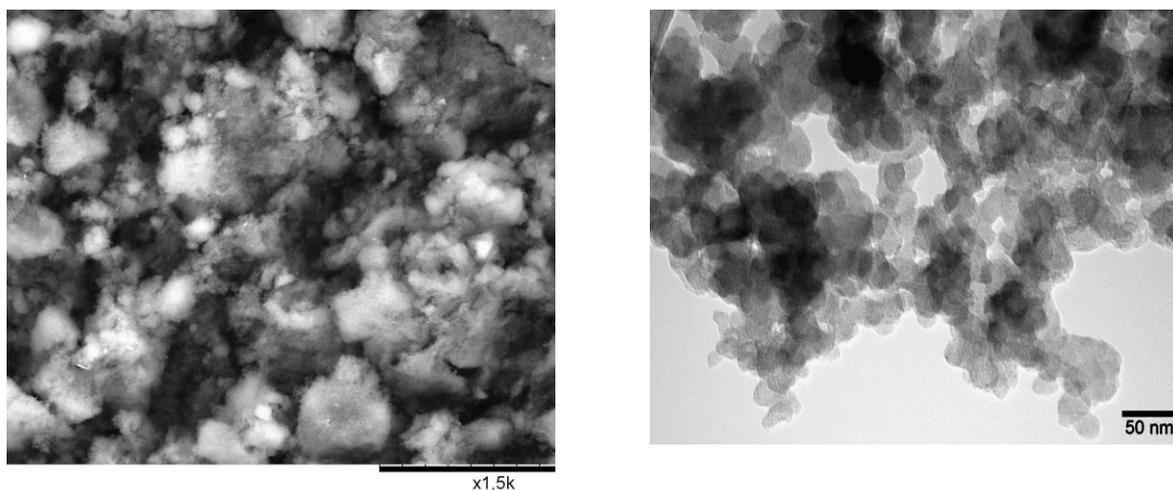


Рисунок 58 – Микрофотографии исходного порошка технического углерода

Образцы составов, перечисленных в таблице 15, были получены обработкой в планетарной шаровой мельнице с последующим термопрессованием. Термопрессование проводили в следующем режиме, нагрев до 170 °С, по достижению температуры прикладывается нагрузка 40 МПа, далее выдержка при температуре и давлении 1,5 часа, с последующим охлаждением до комнатной температуры под нагрузкой. Для определения фазовых превращений в порошках композиционных материалов при термопрессовании был проведен рентгеновский дифракционный анализ компактированных образцов. Было обнаружено, что моноклинная фаза СВМПЭ, образующаяся при деформационной обработке, в процессе термопрессования полностью исчезает. Моноклинная фаза в СВМПЭ является метастабильной, и компактирование при температурах, превышающих температуру плавления, приводит к ее полному исчезновению и переходу в исходную орторомбическую фазу [176].

Вводимые в полимер наполнители играют роль дополнительных центров кристаллизации, что ведет к увеличению доли кристаллической фазы полимера в наполненных композитах. Следует отметить, что этот эффект более существенен в случае введения в СВМПЭ вольфрама, что может быть связано с нанодисперсными размерами частиц используемого в работе вольфрамового порошка. В таблице 10 представлены сравнительные данные по степени кристалличности объемных образцов для композитов состава СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В₄С+5масс.% С и СВМПЭ+30 масс.% W₂B₅+10масс.% С. Увеличение степени наполнения также влияет на степень кристалличности, причем в большей степени для композитов наполненных дисперсными порошками, это связано с тем, что в одинаковом объеме, количество дисперсных частиц численно превышает количество микронных.

Таблица 10 – Степень кристалличности объемных композитов

Образец	Степень кристалличности, %
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B_4C +5масс.% С	59
СВМПЭ+30 масс.% W_2B_5 +10масс.% С	53

На рентгеновских дифрактограммах (рисунки 59 - 61) присутствуют только пики, соответствующие фазам вводимых в полимерную матрицу наполнителей, что говорит о том, что фазовых превращений в результате изготовления образцов не происходит.

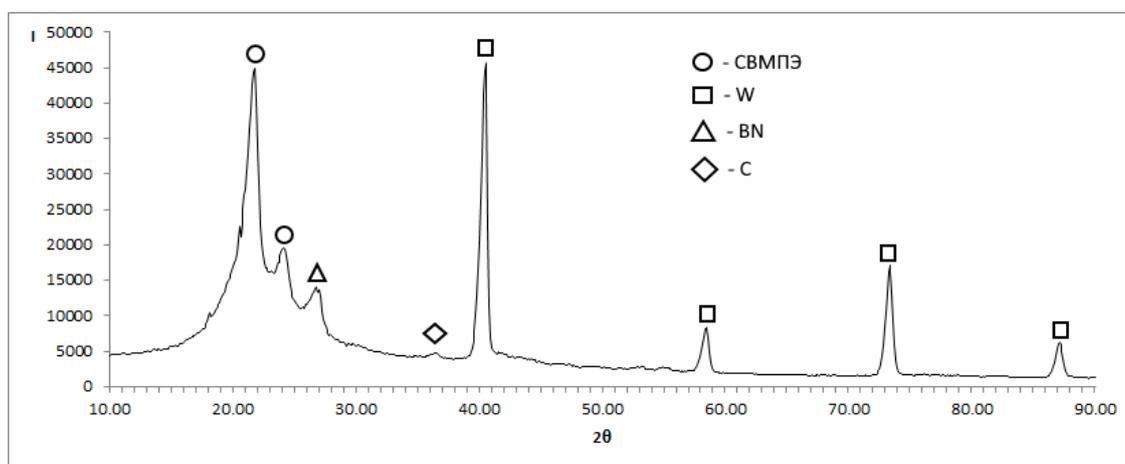


Рисунок 59 – Рентгенограмма СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

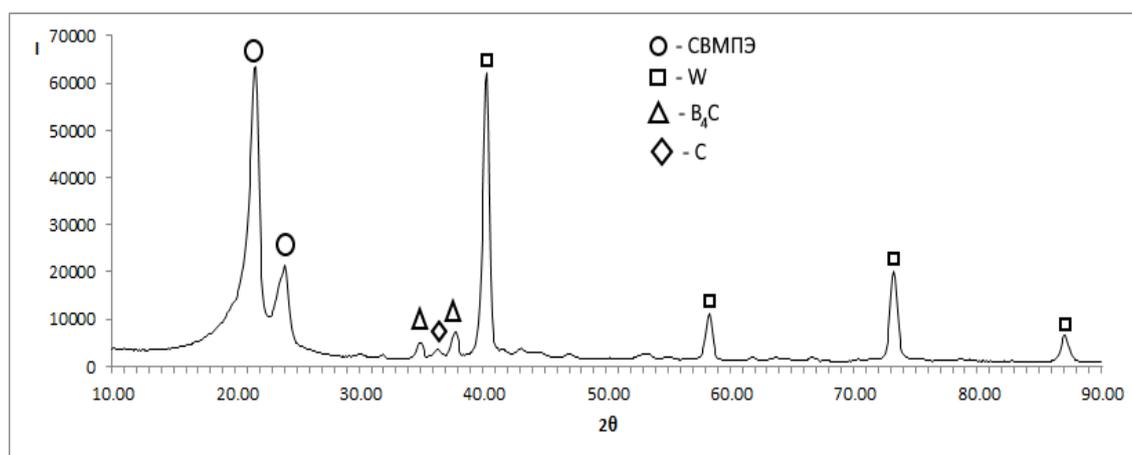


Рисунок 60 – Рентгенограмма СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B_4C +5масс.% С

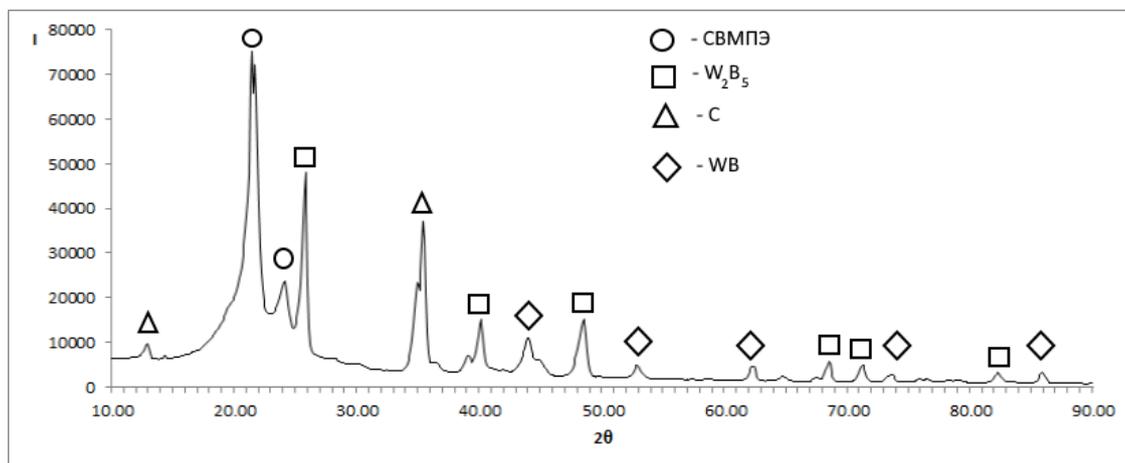


Рисунок 61 – Рентгенограмма СВМПЭ+30 масс.% W₂B₅+10масс.% С

На рисунке 62 представлены изображения структуры среза композиционных материалов после компактирования. Видно, что наполнитель распределен по матрице равномерно. Отсутствие в материале видимых дефектов структуры (поры, микротрещины и т.п.) говорит об образовании достаточно хорошего межфазного взаимодействия между полимерной матрицей и выбранными наполнителями. Независимо от вида наполнителя при обработке в планетарной мельнице образцы композитов получают морфологически однородными.

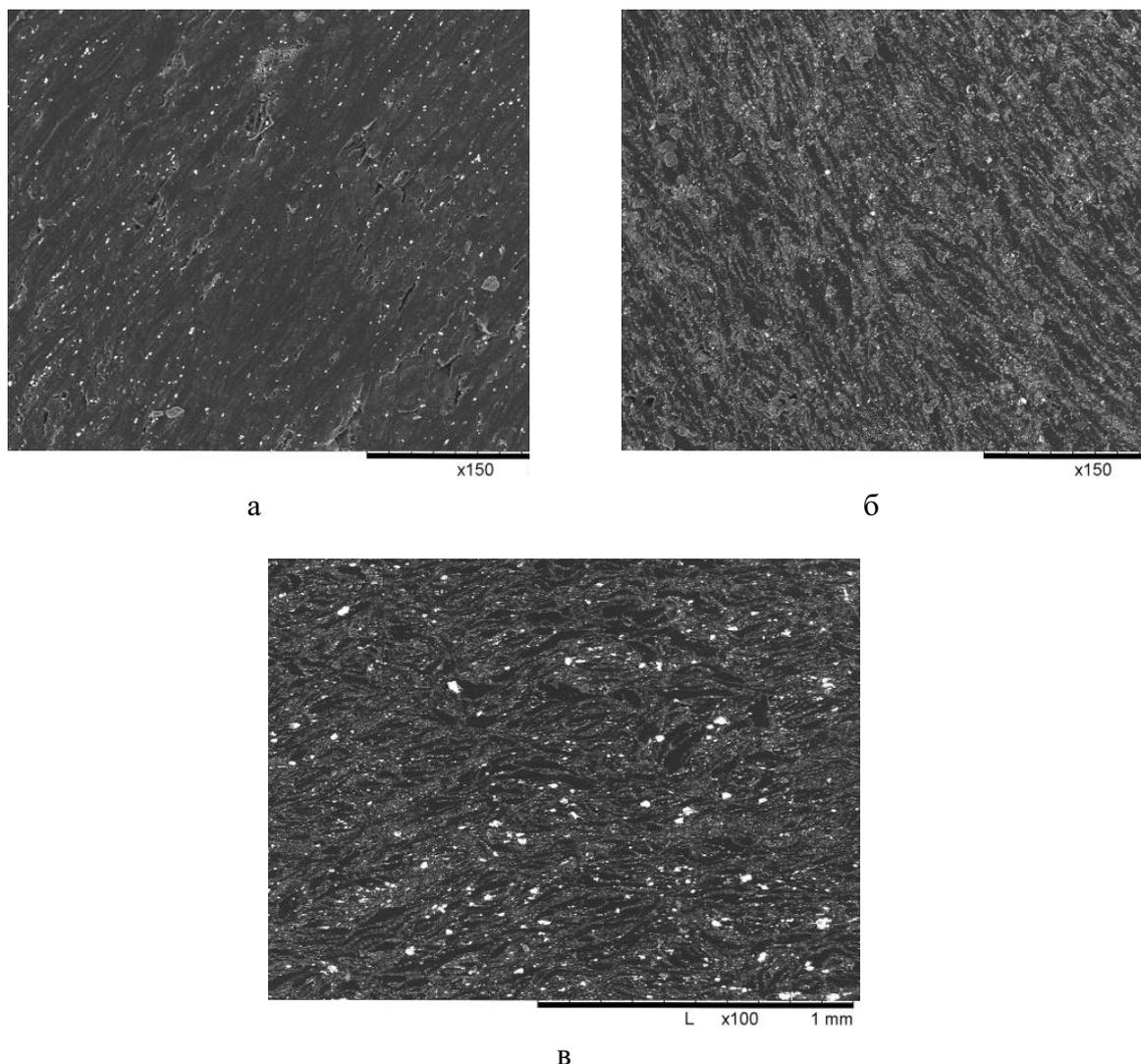


Рисунок 62 – Микрофотографии срезов композиционных образцов:

а) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

б) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B₄C+5масс.% С

в) СВМПЭ+30 масс.% W₂B₅+10масс.% С

При исследовании химических связей с помощью ИК-спектроскопии были выявлены различия в зависимости от вида наполнителя. Для композитов, содержащий нитрид бора, при обработке в планетарной мельнице происходит механохимический деструкция СВМПЭ. Как видно из рисунка 63, помимо линий, характерных для СВМПЭ, на спектре появляется полоса 1355 см^{-1} характерная для третичных спиртов. Образование третичных спиртов связано с тем, что в результате ударных нагрузок происходит разрыв молекулярных цепочек СВМПЭ с образованием свободных радикалов и низкомолекулярных полимерных цепочек. Поскольку деформационная обработка проводится в воздушной атмосфере, влажность которой может составлять до 70%, то к образованным радикалам в результате высоких температур и давления

в пятне контакта присоединяется ОН группа. Кроме того, на ИК-спектре данного образца появляется полоса при 803 см^{-1} , характерная для алкенов.

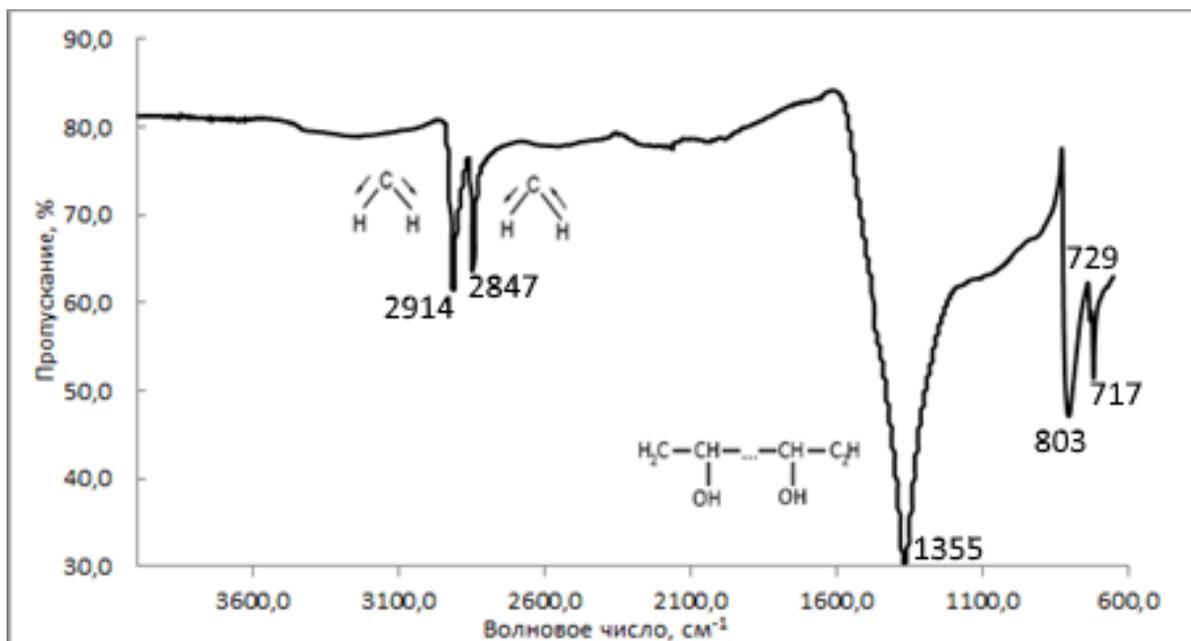


Рисунок 63 – ИК-спектр СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

Для композитов наполненных карбидом бора и пентаборидом дивольфрама в ходе обработки образования новых связей не образуется. Отличие в пропускаемости сигнала между материалами (рисунок 64) связано с размерами частиц наполнителя, дисперсный порошок вольфрама более плотно облегает поверхность частиц СВМПЭ по сравнению с микронными частицами пентаборида дивольфрама.

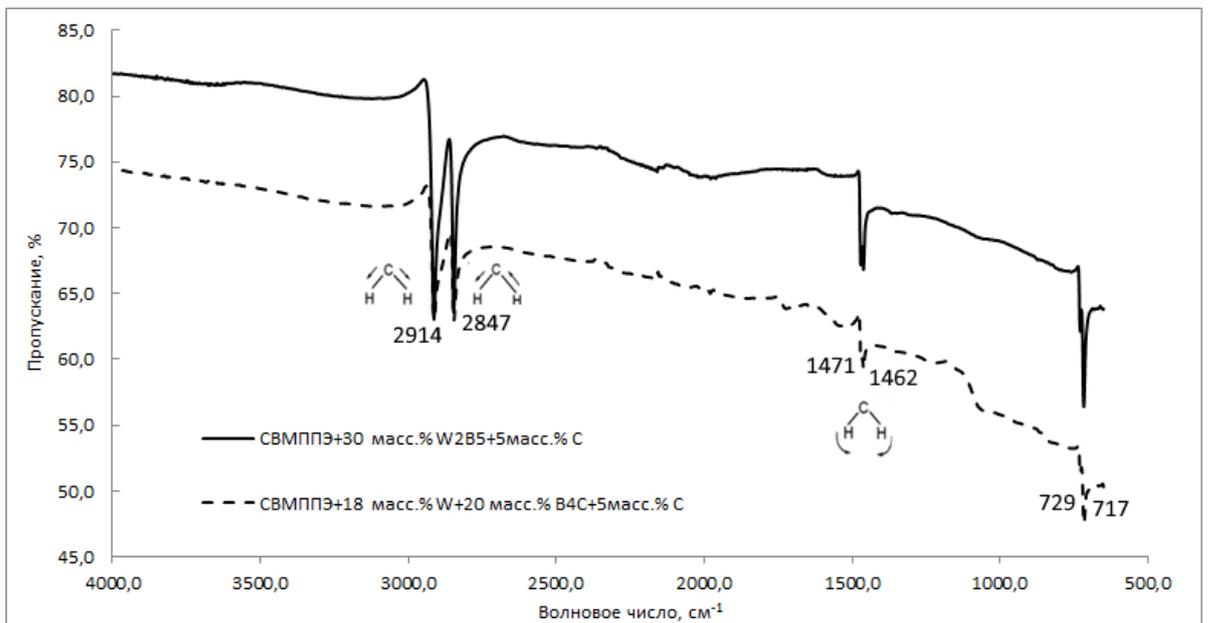


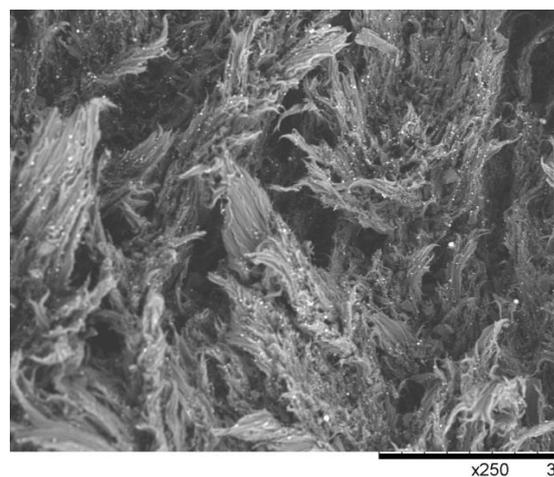
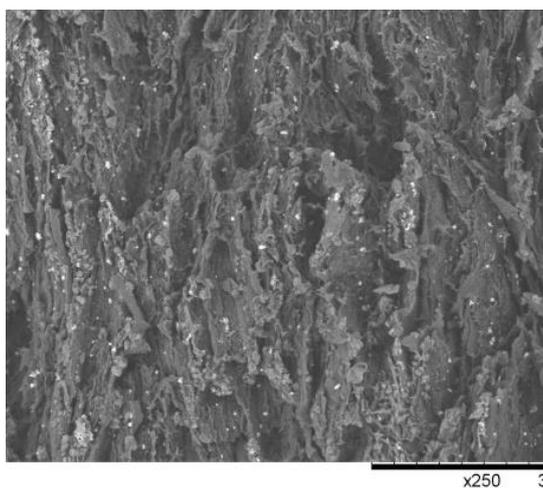
Рисунок 64 – ИК-спектр СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В₄С+5масс.% С и СВМПЭ+30 масс.% W₂B₅+10масс.% С

В результате исследования физико-механических исследований было выявлено, что образцы СВМПЭ+W+BN+С имеют хрупкий характер разрушения. Это как раз связано с процессами деструкции полимерной матрицы. При растяжении объемных образцов композиционных материалов СВМПЭ+W+В₄С+С и СВМПЭ+W₂B₅+С наблюдается однородное течение композита без образования шейки. С увеличением содержания наполнителей в композитах заметно падение относительного удлинения, модуль упругости и предел текучести при этом, наоборот, возрастают, это связано с высоким адгезионным взаимодействием на границе фаз полимер-наполнитель. В таблице 11 представлены результаты физико-механических испытаний на растяжение для полученных композитов и чистого СВМПЭ.

Таблица 11 – результаты физико-механических исследований

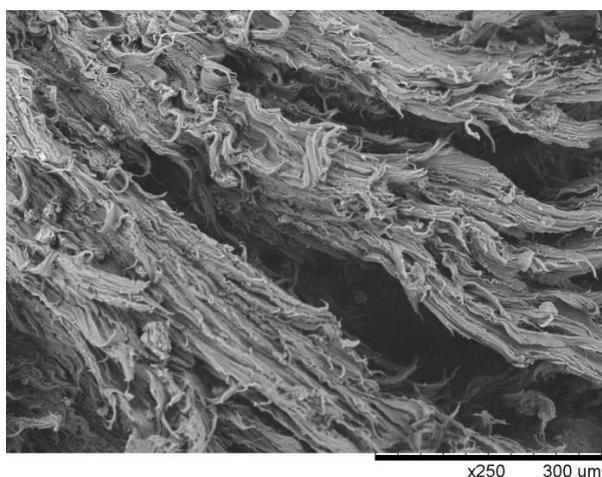
Образец	Предел текучести, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	17,5	0,7	320
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% C	23,7	1,4	15
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+10масс.% C	23,9	1,5	12
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% C	24,5	1,9	8
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% C	24,8	2,0	5
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+5масс.% C	20,7	1,4	144
СВМПЭ+18 масс.% W+15 масс.% B ₄ C+5масс.% C	20,2	1,2	190
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+10масс.% C	21,1	1,8	123
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+20масс.% C	21,8	2,1	98
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+20масс.% C	22,3	2,3	89
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +5масс.% C	20,0	1,1	315
СВМПЭ+20 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% C	19,8	1,0	320
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% C	20,2	1,3	289
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +20масс.% C	20,5	1,5	275

На рисунке 65 представлены микрофотографии поверхности разрыва композиционных материалов. Композиты состава СВМПЭ+W+BN+C (рисунок 65а) имеют квази-хрупкий излом, это связано со слоистой структурой композита что говорит о низкой когезии частиц полимера. Заметно вытягивание частиц СВМПЭ связанных друг с другом только за счет межфазного взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей. Такая структура имеет ряд недостатков, например, более быстрое убывание механических свойств композита с увеличением степени наполнения. Для композитов, содержащих карбид бора и пентаборид дивольфрама (рисунки 65б и 65в) наблюдается характерный вязкий излом, рельеф имеет волокнистую структуру, что связано с вытяжкой макромолекул. Также заметны вкрапления частиц наполнителя, что говорит о хорошей адгезии неорганического наполнителя к полимерной матрице.



а

б



в

Рисунок 65 – СЭМ поверхности разрыва композиционных материалов:

а) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

б) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B₄C+5масс.% С

в) СВМПЭ+30 масс.% W₂B₅+10масс.% С

3.3 Взаимодействие полимерных нанокompозитов с гамма, нейтронным и свч излучением

3.3.1 Взаимодействие с нейтронами

Радиационные испытания на нейтронном пучке были выполнены на горизонтальном канале экспериментальном канале № 7 (ГЭК-7) реактора ИР-8 НИЦ "Курчатовский институт".

Нейтронные испытания проводили на пучке тепловых нейтронов реактора, максимально очищенном от примеси быстрых нейтронов и сопутствующего гамма-излучения. Диапазон энергий нейтронов от 0.0017 эВ до 0.5 эВ.

Ослабление пучка тепловых нейтронов при прохождении через исследуемые образцы происходит вследствие процессов поглощения и рассеяния нейтронов на ядрах образца.

Если обозначить скорость счета детектора без образца через J_0 , то с образцом скорость счета детектора J будет определяться выражением [177]:

$$J = J_0 \exp(-d \sum_i n_i \sigma_i) \quad (1)$$

где d – толщина образца, n_i – число ядер сорта i в единице объема образца, σ_i – сумма сечений поглощения и рассеяния нейтронов на ядрах сорта i , $\sum_i n_i \sigma_i$ – макроскопическое сечение.

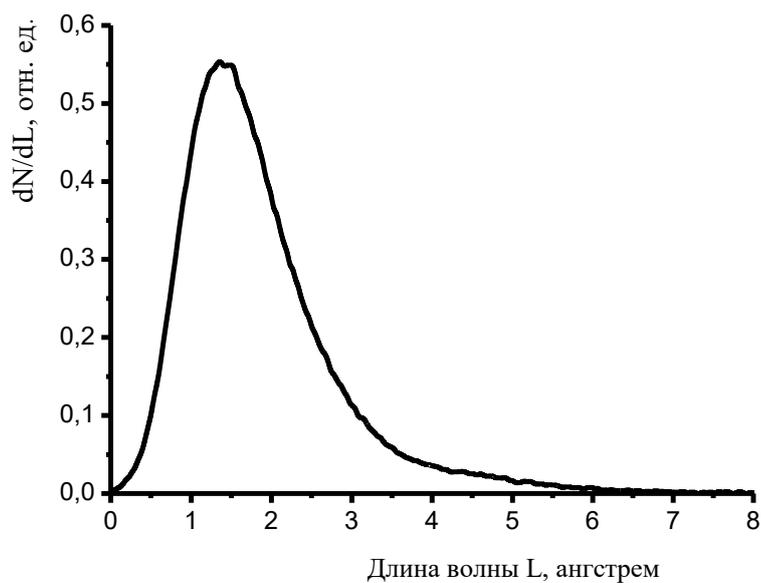
Выражение (1) справедливо для моноэнергетических нейтронов. При широком спектре нейтронов для теоретических расчетов выражение (1) необходимо проинтегрировать по реальному спектру. При интегрировании учитывается, что вдали от резонансов в сечении поглощения, $\sigma_i \sim \frac{1}{\sqrt{E_n}}$, где E_n – энергия нейтрона.

Ослабление нейтронного потока при прохождении сквозь образец определялось путем сравнения скорости счета детектора без образца и с образцом.

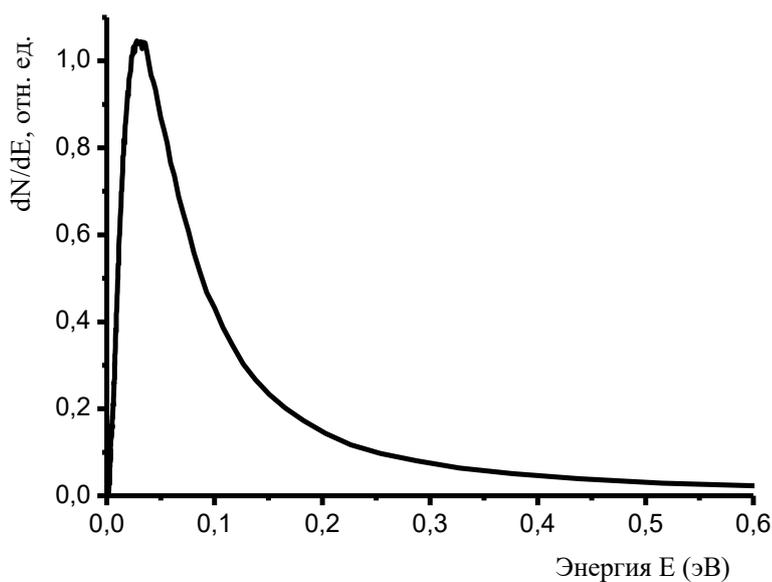
На рисунке 66 приведен сформированный нейтронный спектр в волновом и энергетическом представлениях. Методика измерений позволяла учитывать небольшой вклад нейтронов с энергией $E > 0.5$ эВ путем использования заслонки из Cd. Изотоп ^{113}Cd , имеет резонанс с энергией 0.176 эВ, быстро спадающий со стороны больших энергий. Вне резонанса сечение захвата обратно пропорционально корню квадратному из энергии нейтронов. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что кадмий практически полностью поглощает нейтроны с энергией меньше 0.5 эВ и пропускает нейтроны с большей энергией.

Коэффициент ослабления K_n пучка тепловых нейтронов, проходящего сквозь образец, определялся по формуле:

$$K_n = \frac{N - N_{Cd}}{N^* - N_{Cd}^*} \quad (2)$$



а



б

Рисунок 66 - Дифференциальный нейтронный спектр экспериментального стенда ГЭК-7:
а) в волновом представлении, б) в энергетическом представлении

Здесь N – скорость счета детектора без образца и без кадмиевой заслонки; N_{Cd} - скорость счета детектора без образца, но пучок перекрыт кадмиевой заслонкой; N^* - скорость счета детектора с образцом и без кадмиевой заслонки; N_{Cd}^* - скорость счета детектора с образцом, пучок перекрыт кадмиевой заслонкой. Статистическая погрешность ΔK_n коэффициента K_n определяется выражением:

$$\delta K_n = K_n \sqrt{\frac{N + N_{Cd}}{(N - N_{Cd})^2} + \frac{N^* + N_{Cd}^*}{(N^* - N_{Cd}^*)^2}} \quad (3)$$

N_{Cd} и N_{Cd}^* - это скорости счета быстрых нейтронов ($E > 0.5$ эВ) без образца и с образцом соответственно. Поэтому числитель выражения (2) дает скорость счета тепловых нейтронов без образца, а знаменатель скорость счета тепловых нейтронов с образцом.

В таблице 17 приведены значения K_n и δK_n для всех исследованных образцов. Из приведенных данных видно, что коэффициенты ослабления пучка значительно отличаются друг от друга даже в пределах одной группы с одинаковым составом ингредиентов. Такое отличие является следствием того, что образцы заметно отличаются друг от друга по толщине. Сравнение образцов внутри одной группы может быть сделано по величине $\sum_i n_i \sigma_i$ (см. формулу 1), которая может быть легко получена из уже имеющихся экспериментальных данных. Действительно, для каждого образца толщиной d коэффициент ослабления пучка равен:

$$K_n = \frac{N - N_{Cd}}{N^* - N_{Cd}^*} = \exp\left(d \sum_i n_i \sigma_i\right) \quad (4)$$

Из выражения (4) имеем:

$$\sum_i n_i \sigma_i = \frac{\text{Ln} K_n}{d} \quad (5)$$

Статистическая погрешность величины $\sum_i n_i \sigma_i$ равна:

$$\delta\left(\sum_i n_i \sigma_i\right) = \frac{\text{Ln} K_n}{d} \sqrt{\frac{1}{(\text{Ln} K_n)^2} \left(\frac{\delta K_n}{K_n}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2} \quad (6)$$

Величины $\sum_i n_i \sigma_i$ и $\delta\left(\sum_i n_i \sigma_i\right)$ приведены также в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты исследования взаимодействия композитов с нейтронным пучком

Образец	K_n	δK_n	d , см	$\sum_i n_i \sigma_i$	$\delta \left(\sum_i n_i \sigma_i \right)$
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С	8.31	0.21	0.31	6.83	0.23
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+10масс.% С	12.73	0.39	0.375	6.78	0.20
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	11.73	0.31	0.37	6.65	0.19
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	12.00	0.34	0.36	6.90	0.21
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+5масс.% С	19.70	0.26	0.34	8.77	0.26
СВМПЭ+18 масс.% W+15 масс.% В ₄ С+5масс.% С	15.56	0.15	0.40	6.86	0.17
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+10масс.% С	19.38	0.27	0.335	8.85	0.27
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+20масс.% С	21.91	0.34	0.35	8.82	0.26
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+20масс.% С	27.70	0.49	0.405	8.20	0.21
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +5масс.% С	8.32	0.14	0.40	5.30	0.14
СВМПЭ+20 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% С	9.02	0.23	0.46	4.78	0.12
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% С	7.04	0.14	0.37	5.27	0.15
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +20масс.% С	6.36	0.13	0.38	4.87	0.14

Практический интерес представляет зависимость K_n от содержания в образцах поглотителей нейтронов: BN, В₄С и W₂B₅. Но K_n имеет зависимость от толщины образца d . Однако, следующая процедура, использующая имеющиеся экспериментальные данные, позволяет получить желаемую зависимость. Для каждого состава из таблицы 2 найдем средневзвешенное значение $\langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle$ величины $\sum_i n_i \sigma_i$ и его погрешность $\delta \langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle$. Эти вычисления производятся по обычным формулам математической статистики [167.]:

$$\bar{x} = \frac{\sum p_i x_i}{\sum p_i}, \quad \delta \bar{x} = t \sqrt{\frac{\sum p_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1) \sum p_i}}, \quad p_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (7)$$

В формулах (7) для простоты написания введены следующие обозначения: $\bar{x} \equiv \langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle$, $x_i \equiv \sum_i n_i \sigma_i$, $\sigma_i \equiv \delta \left(\sum_i n_i \sigma_i \right)$, $n = 4$ – число образцов в каждой группе, t – коэффициент Стьюдента. Для $n = 4$ и доверительной вероятности 0.7 коэффициент $t = 1.2$.

Теперь для каждого состава можно вычислить средневзвешенное значение $\langle K_n \rangle$ формуле:

$$\langle K_n \rangle = \exp \left(d \langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle \right) \quad (8)$$

положив для определенности толщину образца, например, 0.35 см. Погрешность величины $\langle K_n \rangle$ считается по формуле:

$$\delta(\langle K_n \rangle) = d \langle K_n \rangle \delta(\langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle) \quad (9)$$

В результате мы получаем значения коэффициента (таблица 13) не зависящего от толщины образца.

Таблица 13 - Зависимость коэффициента ослабления нейтронного пучка от содержания борсодержащих соединений

Образец	Содержание борсодержащих соединений, масс. %	$\langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle$	$\delta(\langle \sum_i n_i \sigma_i \rangle)$	$\langle K_n \rangle$ для $d = 0.35$ см	$\delta(\langle K_n \rangle)$
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С	BN, 20%	6.68	0.05	10.36	0.18
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+10масс.% С	BN, 20%	6.60	0.07	10.07	0.25
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	BN, 20%	6.55	0.07	9.90	0.24
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	BN, 20%	6.78	0.07	10.73	0.26
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+5масс.% С	В ₄ С, 20%	8.27	0.19	18.07	1.20
СВМПЭ+18 масс.% W+15 масс.% В ₄ С+5масс.% С	В ₄ С, 15%	6.76	0.04	10.65	0.15
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+10масс.% С	В ₄ С, 20%	8.62	0.21	20.43	1.50
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+20масс.% С	В ₄ С, 20%	8.34	0.18	18.52	1.17
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% В ₄ С+20масс.% С	В ₄ С, 20%	8.01	0.09	16.50	0.52
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +5масс.% С	W ₂ B ₅ , 30%	5.05	0.14	5.86	0.29
СВМПЭ+20 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% С	W ₂ B ₅ , 20%	4.48	0.11	4.80	0.19
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% С	W ₂ B ₅ , 30%	5.18	0.08	6.13	0.17
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +20масс.% С	W ₂ B ₅ , 30%	4.64	0.11	5.07	0.20

Как видно из таблицы 18 (пятая и шестая колонки) для композитов, которые содержат 20% нитрида бора, значения $\langle K_n \rangle$ статистически не противоречивы. Это означает, что

небольшие изменения содержания других соединений, входящих в состав образцов, с точностью лучше 3% не изменяют коэффициент ослабления нейтронного потока. Аналогичный вывод можно сделать относительно образцов 20% карбид бора и 30% пентаборида дивольфрама.

Зависимость изменения коэффициента ослабления нейтронного пучка от содержания в образце борсодержащих соединений наглядно продемонстрирована на рисунке 67.

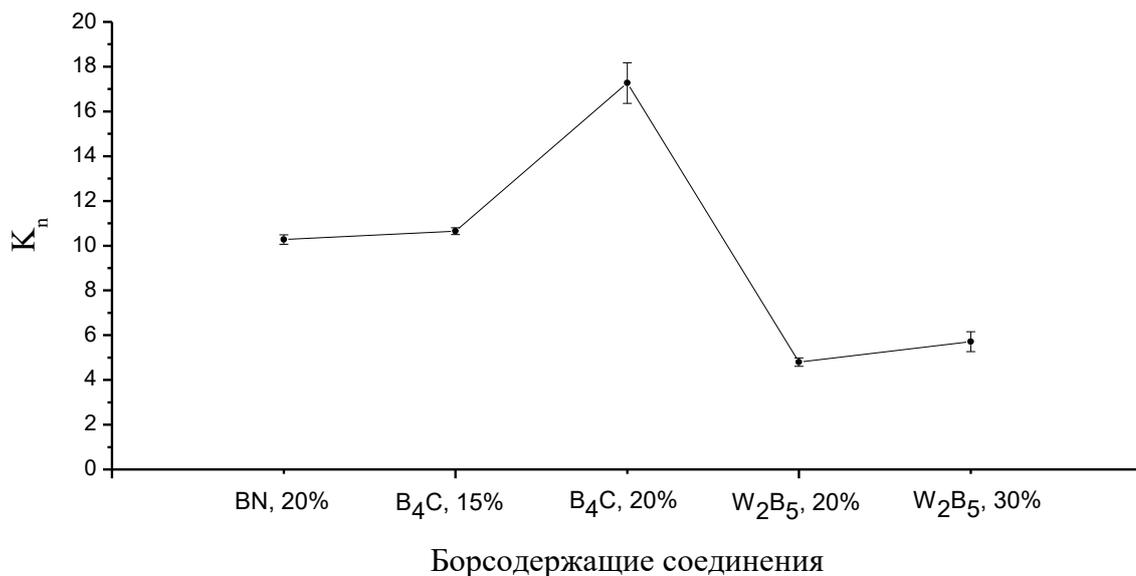


Рисунок 67 – Изменения коэффициента ослабления нейтронного пучка в зависимости от содержания борсодержащих соединений в образце

На рисунке 68 показаны изменения коэффициента поглощения K_n от содержания всех радиационно-поглощающих наполнителей. Из этого рисунка наглядно видно, что с увеличением содержания борсодержащих наполнителей коэффициент поглощения тепловых нейтронов значительно повышается и достигает значения 25. При этом в наибольшей степени поглощение тепловых нейтронов происходит наполнителями из карбида бора и нитрида бора.

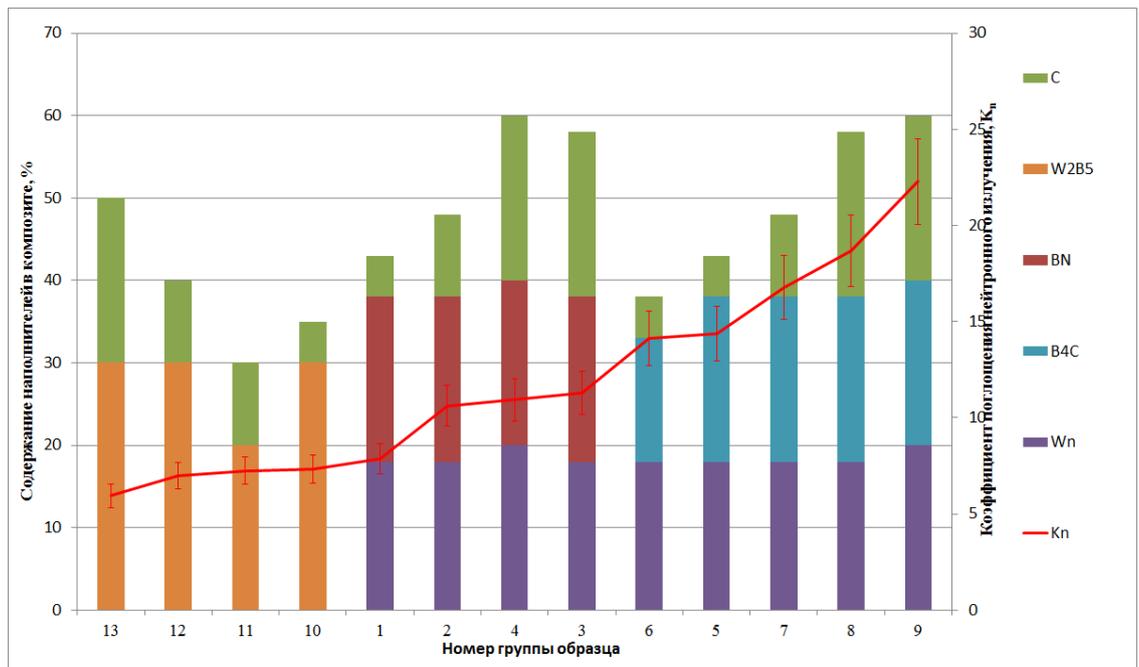


Рисунок 68 – Зависимость коэффициента поглощения нейтронного излучения от состава образца и содержания поглотителей нейтронов

Можно заключить, что в наибольшей степени ослабляют поток тепловых нейтронов наноконпиты, которые имеют в своем составе 20 масс. %х процентов карбида бора. Материал с таким составом является эффективной защитой от нейтронного излучения. Причем не только от тепловых нейтронов, но и от быстрых нейтронов при толщине защитного материала в несколько сантиметров, так как быстрые нейтроны в результате упругого рассеяния на водороде полиэтилена будут сбрасывать энергию до тепловых значений и поглощаться бором. Изменения содержания других наполнителей, входящих в состав образцов, не меняют заметным образом величину коэффициента K_n .

3.3.2 Взаимодействие с гамма-квантами

Ослабление пучка гамма-квантов при прохождении через исследуемые образцы происходит за счет трёх процессов: фотоэффекта, Комптон-эффекта и рождения электрон-позитронных пар [178]. Формула, описывающая прохождение пучка гамма-квантов через образец, аналогична формуле (1):

$$I = I_0 \exp(-d \sum_i \mu_i) = I_0 \exp(-d \sum_i n_i \omega_i) \quad (10)$$

Здесь I_0 и I – интенсивности пучка гамма-квантов без образца и с образцом соответственно, μ_i – суммарный (за счет всех трех процессов) коэффициент поглощения гамма-квантов на ядрах сорта i , ω_i – суммарное сечение взаимодействия гамма-квантов с ядрами образца сорта i .

Фотоэффект является определяющим при малых энергиях гамма-квантов (единицы и десятки кэВ), сечение его пропорционально Z^5 (Z – атомный номер элемента), то есть очень сильно растет при переходе к тяжелым элементам. С ростом энергии гамма-квантов сечение процесса резко падает и при энергиях порядка 100 кэВ преобладающим механизмом поглощения становится Комптон-эффект. Коэффициент поглощения гамма-квантов за счет комптоновского рассеяния пропорционален числу электронов в единице объема вещества, а значит пропорционален Z . Процесс рождения электрон-позитронных пар в кулоновском поле ядра является пороговым процессом и возникает при энергии гамма-кванта $E_\gamma > 1.02$ МэВ. Сечение процесса пропорционально Z^2 , быстро растет с увеличением E_γ и при энергиях несколько МэВ становится преобладающим.

Из изложенного ясно, что коэффициент поглощения гамма-квантов для всех трёх процессов растет с увеличением Z , а значит, для эффективного ослабления потока гамма-квантов в образцах необходимо наличие тяжелых элементов.

В качестве поглотителя гамма квантов используется нанопорошок вольфрама. Соизмеримость размеров ультрадисперсных частиц (~ 50 - 100 нм) и длины волны излучения λ ($\sim 0,2$ нм) обуславливает эффективное когерентное рассеяние гамма излучения дисперсными частицами, что можно рассматривать как проявление специфического механизма взаимодействия гамма излучения с ультрадисперсными средами в дополнение к трем вышеописанным механизмам. Эффективный угол θ_1 однократного когерентного рассеяния на неоднородности размером a определяется как $\theta_1 \sim \lambda/a \ll 1$. После рассеяния на N случайно расположенных неоднородностях угол отклонения излучения от начального направления $\theta_N \sim \theta_1 N^{1/2}$ может достигать значительной величины в случае большой концентрации рассеивателей. Когерентное рассеивание гамма излучения на ультрадисперсных частицах приводит к увеличению оптической длины пути гамма-квантов в ультрадисперсных средах и к их дополнительному поглощению по сравнению с обычными микронными частицами.

Ослабление гамма-излучения в ультрадисперсной среде вследствие механизма когерентного рассеяния гамма-квантов на дисперсных частицах является дополняющим к всегда присутствующим механизмам когерентного и некогерентного рассеяния излучения на атомах вещества, все приведенные рассуждения применимы и к обычным поликристаллическим материалам. Однако поскольку средняя величина зерен D в поликристаллическом образце порядка сотен микрон, угол рассеяния гамма-квантов на отдельных зернах и концентрация зерен значительно меньше, чем в дисперсной среде.

Для определения коэффициента ослабления пучка гамма-квантов использовали следующий диапазон энергий от 121 кэВ до 1,4 МэВ. Источниками служили изотопы ^{152}Eu и ^{60}Co , которые позволили провести измерения с гамма-квантами следующих энергий: $E_\gamma = 121$

кэВ, $E_\gamma = 244$ кэВ, $E_\gamma = 344$ кэВ, $E_\gamma = 779$ кэВ, $E_\gamma = 964$ кэВ, $E_\gamma = 1112$ кэВ, $E_\gamma = 1173$ кэВ, $E_\gamma = 1332$ кэВ и $E_\gamma = 1408$ кэВ.

Коэффициенты ослабления пучка K_γ для каждой из гамма-линий определяли по формуле:

$$K_\gamma = \frac{I_0}{I} \quad (11)$$

где I_0 и I - скорости счета детектора в выбранной гамма-линии без образца и с образцом соответственно (см. формулу (10)).

Коэффициент ослабления пучка гамма-квантов K_γ определяется выражением (10), где величина μ_i , называемая также макроскопическим сечением, определяется тремя процессами: комптоновским рассеянием, фотоэффектом и рождением электрон-позитронных пар. Сечение комптоновского рассеяния медленно уменьшается с увеличением энергии гамма-квантов. Для тяжелых элементов величина его в несколько раз больше, чем для легких элементов. Сечение фотоэффекта резко падает в интервале энергий от примерно 0.1 до 1.0 МэВ. Но для одной и той же энергии гамма-квантов его величина для тяжелых элементов во много раз больше, чем для легких элементов. Так, например, для $E_\gamma = 0.2$ МэВ макроскопическое сечение фотоэффекта для свинца равно 4 см^{-1} , а для алюминия только 0.02 см^{-1} . Сечения рождения пар начинают расти с энергий гамма-квантов больших 2-3 МэВ и для тяжелых ядер они на порядок больше, чем для легких.

Из описанного ясно, что для эффективного ослабления пучка гамма-квантов, необходимо использовать материалы с большим атомным номером и заметной толщиной. Так для ослабления в e раз пучка гамма-квантов с энергией 1 МэВ необходима пластина из свинца толщиной 1 см.

На рисунках 69 и 70 приведены типичные зависимости коэффициента K_γ ослабления пучка гамма-квантов, для остальных образцов зависимости имеют аналогичный вид. Видно, что композиты могут существенно ослаблять лишь потоки гамма-квантов с энергиями до 0,122 МэВ. Увеличение количества тяжелых металлов приводит к увеличению коэффициента ослабления при низких энергиях (0,122 МэВ) до величины 1,5.

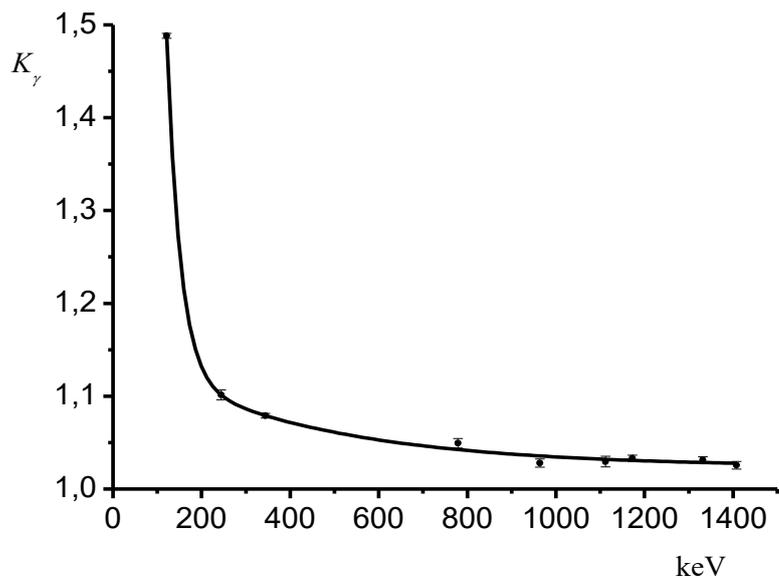


Рисунок 69 – Зависимость коэффициента ослабления потока гамма-квантов K_γ от энергии гамма-излучения для композита СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% В₄С+20масс.% С

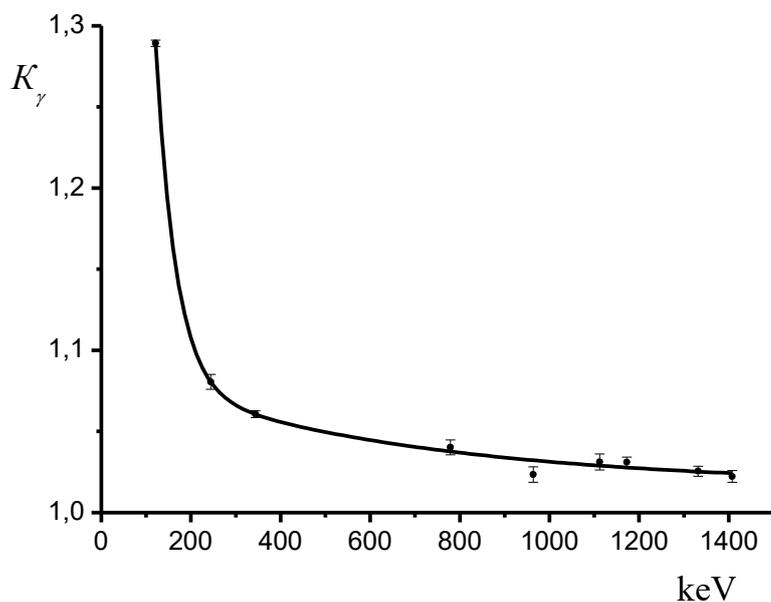


Рисунок 70 - Зависимость коэффициента ослабления потока гамма-квантов K_γ от энергии гамма-излучения для композита СВМПЭ+30масс.% W2B₅+20 масс.% С

На рисунке 71 представлена зависимость коэффициента ослабления гамма-излучения K_γ от состава наполнителей в образцах. На этом рисунке наглядно показано, что при низких энергиях гамма-квантов коэффициент ослабления значительно увеличивается и достигает

величины 1.5. При высоких энергиях гамма-квантов коэффициент ослабления не превышает значения 1.04.

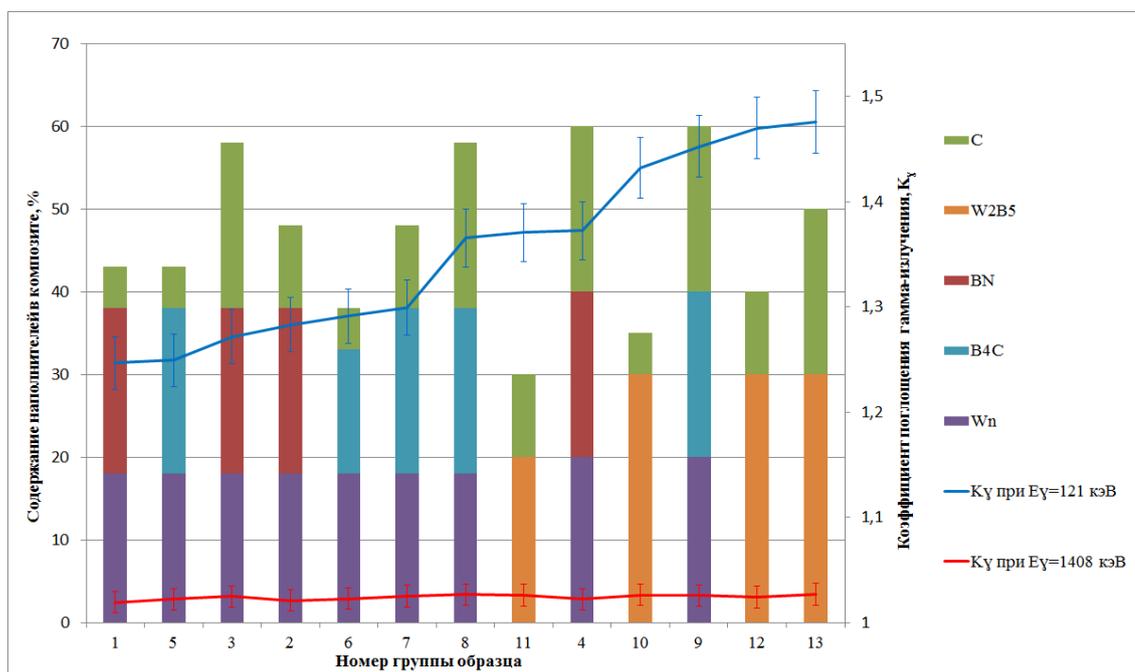


Рисунок 71 – Зависимость коэффициента поглощения гамма-излучения от состава и содержания наполнителей в образце

3.3.3 Вычисление свинцовых эквивалентов

Для определения эффективности радиационной защиты иногда используют свинцовый эквивалент. Свинцовый эквивалент – это толщина свинцовой пластины, которая ослабляет узкий направленный γ -пучок определенного энергетического состава в той же мере, что и исследуемый образец.

Коэффициент ослабления пучка γ -квантов K_γ при прохождении сквозь свинцовую пластину толщиной d_{Pb} определяется выражением [179]:

$$K_\gamma = \text{EXP}(\mu * d_{Pb}), \quad (12)$$

где μ - линейный коэффициент ослабления.

Результаты приведены в таблице 19. В скобках указана методическая погрешность определения величины μ . Для всех энергетических групп, кроме первых двух, погрешность имеет величину около 10 процентов. Большая погрешность величины μ для $E_\gamma = 121$ и 244 кэВ связана с резкой зависимостью μ от E_γ в этой области энергий.

Таблица 14 – Результаты определения линейного коэффициента ослабления

E_γ , кэВ	121	244	344	779	964	1112	1173	1332	1408
μ , см ⁻¹	39.04 (7.90)	6.21 (1.33)	3.27 (0.38)	1.00 (0.11)	0.79 (0.08)	0.69 (0.06)	0.66 (0.05)	0.60 (0.04)	0.58 (0.04)

Из формулы (12) следует, что

$$d_{pb} = \text{Ln}(K_\gamma) / \mu. \quad (13)$$

Ошибка определения величины d_{pb} дается выражением:

$$\Delta(d_{pb}) = d_{pb} \sqrt{\frac{1}{(\text{Ln}K_\gamma)^2} \left(\frac{\Delta K_\gamma}{K_\gamma} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu} \right)^2} \quad (14)$$

В таблице 15 приведены результаты расчетов для всех образцов. В скобках указаны погрешности вычисления. Большие величины погрешностей легко объясняются при анализе формулы (14). Величины K_γ при энергии $E_\gamma > 300$ эВ близки к единице. Соответственно $\text{Ln}(K_\gamma)$ близок к нулю и резко меняется в этой области, а значит, член $1/(\text{Ln}(K_\gamma))^2$ является фактором, который сильно увеличивает погрешность $\Delta(d_{pb})$. Большие погрешности приводят к наблюдаемому в некоторых местах таблицы 15 разбросу величин d_{pb} , однако, статистически не противоречивому.

Таблица 15 – Результаты вычисления свинцовых эквивалентов

Образец	Толщина, мм	$E_{\gamma=}$ 121 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 244 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 344 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 779 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 964 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 1112 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 1173 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 1332 кэВ, d_{Pb} , мм	$E_{\gamma=}$ 1408 кэВ, d_{Pb} , мм
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% C	2.85	0.053 (0.011)	0.087 (0.020)	0.143 (0.018)	0.286 (0.058)	0.300 (0.069)	0.287 (0.075)	0.389 (0.053)	0.346 (0.054)	0.308 (0.087)
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+10масс.% C	3.35	0.063 (0.013)	0.104 (0.024)	0.172 (0.022)	0.325 (0.068)	0.313 (0.081)	0.358 (0.104)	0.359 (0.065)	0.444 (0.071)	0.240 (0.087)
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% C	3.60	0.061 (0.012)	0.121 (0.027)	0.195 (0.023)	0.363 (0.056)	0.411 (0.074)	0.386 (0.078)	0.492 (0.058)	0.493 (0.059)	0.392 (0.057)
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% C	3.35	0.077 (0.016)	0.133 (0.030)	0.210 (0.025)	0.411 (0.066)	0.362 (0.072)	0.386 (0.091)	0.521 (0.071)	0.557 (0.074)	0.392 (0.073)
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+5масс.% C	3.40	0.061 (0.012)	0.125 (0.028)	0.181 (0.022)	0.392 (0.065)	0.288 (0.068)	0.442 (0.080)	0.463 (0.056)	0.428 (0.056)	0.375 (0.072)
СВМПЭ+18 масс.% W+15 масс.% B ₄ C+5масс.% C	3.80	0.061 (0.012)	0.115 (0.026)	0.158 (0.020)	0.344 (0.069)	0.151 (0.077)	0.244 (0.088)	0.404 (0.066)	0.330 (0.069)	0.392 (0.088)
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+10масс.% C	3.20	0.067 (0.014)	0.128 (0.029)	0.184 (0.023)	0.373 (0.071)	0.374 (0.094)	0.485 (0.107)	0.448 (0.068)	0.525 (0.073)	0.308 (0.087)
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+20масс.% C	3.50	0.082 (0.017)	0.153 (0.033)	0.215 (0.026)	0.383 (0.057)	0.288 (0.057)	0.442 (0.080)	0.507 (0.058)	0.493 (0.059)	0.426 (0.058)
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% B ₄ C+20масс.% C	4.05	0.098 (0.020)	0.172 (0.037)	0.238 (0.029)	0.497 (0.079)	0.362 (0.082)	0.513 (0.108)	0.507 (0.070)	0.557 (0.074)	0.493 (0.090)
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +5масс.% C	3.80	0.093 (0.019)	0.146 (0.033)	0.221 (0.027)	0.431 (0.074)	0.300 (0.080)	0.259 (0.088)	0.477 (0.069)	0.509 (0.073)	0.493 (0.090)
СВМПЭ+20 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% C	4.50	0.080 (0.016)	0.133 (0.029)	0.210 (0.025)	0.402 (0.065)	0.435 (0.075)	0.315 (0.076)	0.550 (0.061)	0.525 (0.073)	0.459 (0.074)
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +10масс.% C	3.90	0.101 (0.020)	0.149 (0.033)	0.233 (0.028)	0.431 (0.082)	0.460 (0.097)	0.330 (0.103)	0.477 (0.069)	0.525 (0.088)	0.459 (0.090)
СВМПЭ+30 масс.% W ₂ B ₅ +20масс.% C	3.80	0.099 (0.020)	0.152 (0.033)	0.224 (0.027)	0.402 (0.073)	0.337 (0.081)	0.187 (0.087)	0.536 (0.071)	0.476 (0.072)	0.0476 (0.075)

3.3.4 Влияние СВЧ излучения

Экранированием называется локализация электромагнитной энергии в пределах определенного пространства. Локализация достигается преграждением распространения электромагнитной энергии различными способами. Определение степени экранирования электрической цепи или аппаратуры, так же как и определение достаточности того или иного вида экрана, рассчитать практически невозможно. Для определения рациональной конструкции экрана проводят эксперименты [180].

Эффект экранирования проявляется из-за многократного отражения ЭМВ от поверхности экрана и затухания энергии волн в его токопроводящей структуре. Отражение электромагнитной энергии обусловлено несоответствием волновых характеристик диэлектрика, в пределах которого расположен экран, и материала экрана. Чем больше несоответствие и отличие волновых сопротивлений экрана и диэлектрика, тем интенсивней частичный эффект экранирования, определяемый отражением ЭМВ, поэтому эффективность экранирования можно определить как создаваемое экраном уменьшение напряженностей магнитного и (или) электрического полей, выраженное в децибелах [181].

Были проведены измерения радиофизических характеристик наполненных радио- и радиационно-защитными наполнителями полимерных композиционных материалов до и после их облучения гамма- и нейтронным излучением.

Измерение проводилось на частоте 4 ГГц, интерес представляли коэффициенты ослабления и отражения ЭМИ, погрешность при этом составляла $\pm 2,5$ дБ.

Коэффициент ослабления - отношение прошедшей через исследуемый образец мощности электромагнитной волны к падающей. Коэффициент ослабления A , дБ, вычисляют по формуле:

$$A = 10 \cdot \lg(A_1/A_0), \quad (15)$$

где A_1 – мощность прошедшей электромагнитной волны, дБ;

A_0 - мощность падающей электромагнитной волны, дБ.

Коэффициент отражения, КСВН – это отношение отраженной от исследуемого образца мощности (напряжения) электромагнитной волны к падающей. Коэффициент отражения, КСВН, R , дБ, вычисляют по формуле:

$$R = 20 \cdot \lg(V_1/V_0), \quad (16)$$

где V_1 – напряжение отраженной волны;

V_0 – напряжение падающей волны.

Измерение коэффициента отражения с короткозамыкателем позади испытуемого образца позволяет смоделировать экранирующие свойства ПКМ в случае применения его в

качестве покрытия металлического основания, которое полностью отражает ЭМИ (например, радио- и радиационно-защитные корпуса для электроники).

Измерение коэффициента отражения с применением согласованной нагрузки позволяет оценить экранирующие свойства образца в качестве самостоятельного конструктивного элемента.

Результаты радиофизических характеристик до и после радиационного облучения приведены в таблице 16. Как видно, коэффициент ослабления ЭМИ напрямую зависит от состава образца и его толщины. Поэтому дополнительно было посчитано удельное ослабление на 1 см толщины.

Удельное ослабление, $A_{уд}$, -дБ/см, рассчитано по формуле:

$$A_{уд} = A/h,$$

где h – толщина образца в мм.

Таблица 16 – Результаты измерений коэффициентов ослабления (поглощения) и отражения ЭМИ на частоте 4 ГГц образцами из полимерного композиционного материала до и после радиационного облучения

Образец	Содержание наполнителей, масс. %	Толщина, см	Измеренные результаты до облучения				Измеренные результаты после облучения			
			Ослабление, дБ	Отражение, дБ	Удельное ослабление, дБ/см	Потери на отражение, %	Поглощение, дБ	Отражение, дБ	Удельное ослабление, дБ/см	Потери на отражение, %
СВМПЭ		0,36	-0,8	-0,2	0,2	5,3	-	-	-	-
СВМПЭ/W/BN/C	18/20/5	0,30	-4,4	-0,7	14,67	16,27	-4,2	-0,97	14,00	23,09
СВМПЭ/W/BN/C	18/20/10	0,36	-10,8	-4,3	30,00	39,81	-10,2	-3,92	28,33	38,43
СВМПЭ/W/BN/C	18/20/20	0,36	-29,0	-1,2	80,56	4,13	-27,6	-1,3	76,67	4,71
СВМПЭ/W/BN/C	20/20/20	0,35	-27,3	-1,2	78,00	4,39	-26,0	-1,35	74,29	5,19
СВМПЭ/W/B ₄ C/C	18/20/5	0,33	-20,4	-1,9	61,82	9,31	-19,2	-2,4	58,18	12,5
СВМПЭ/W/B ₄ C/C	18/15/5	0,40	-26,0	-1,3	65,00	5,00	-24,5	-1,6	61,25	6,53
СВМПЭ/W/B ₄ C/C	18/20/10	0,33	-35,0	-0,5	106,10	1,42	-33,8	-0,8	102,42	2,36
СВМПЭ/W/B ₄ C/C	18/20/20	0,35	-45,7*	-0,5	130,6	1,09	-36,5*	-0,5	104,29	1,36
СВМПЭ/W/B ₄ C/C	20/20/20	0,35	-45,7*	-0,5	130,6	1,09	-36,4*	-0,5	-104	1,37
СВМПЭ/W ₂ B ₅ /C	30/5	0,42	-10,4	-4,0	24,76	38,46	-9,8	-4,4	-23,33	44,89
СВМПЭ/W ₂ B ₅ /C	20/10	0,45	-18,3	-3,1	40,67	16,93	-17,2	-3,3	-38,22	19,18
СВМПЭ/W ₂ B ₅ /C	30/10	0,38	-16,9	-3,2	44,47	19,75	-16,6	-3,32	-43,68	20,00
СВМПЭ/W ₂ B ₅ /C	30/20	0,38	-26,0	-1,4	68,42	5,38	-25,6	-1,39	-67,37	5,42

На рисунке 72 графически представлены результаты ослабления электромагнитного излучения. Из приведенной статистики видно, что увеличение содержания технического углерода до 20 масс.% приводит к значительному увеличению поглощающих свойств. Другие наполнители в свою очередь тоже влияют на поглощающие свойства, с увеличением например пентаборида дивольфрама, коэффициент снижается, это говорит о том, что из-за своих микронных размеров он перекрывает токопроводящую сеть внутри композиционного материала. Наиболее эффективными для ослабления ЭМИ являются образцы с высоким содержанием электропроводного технического углерода, нановольфрама и карбида бора

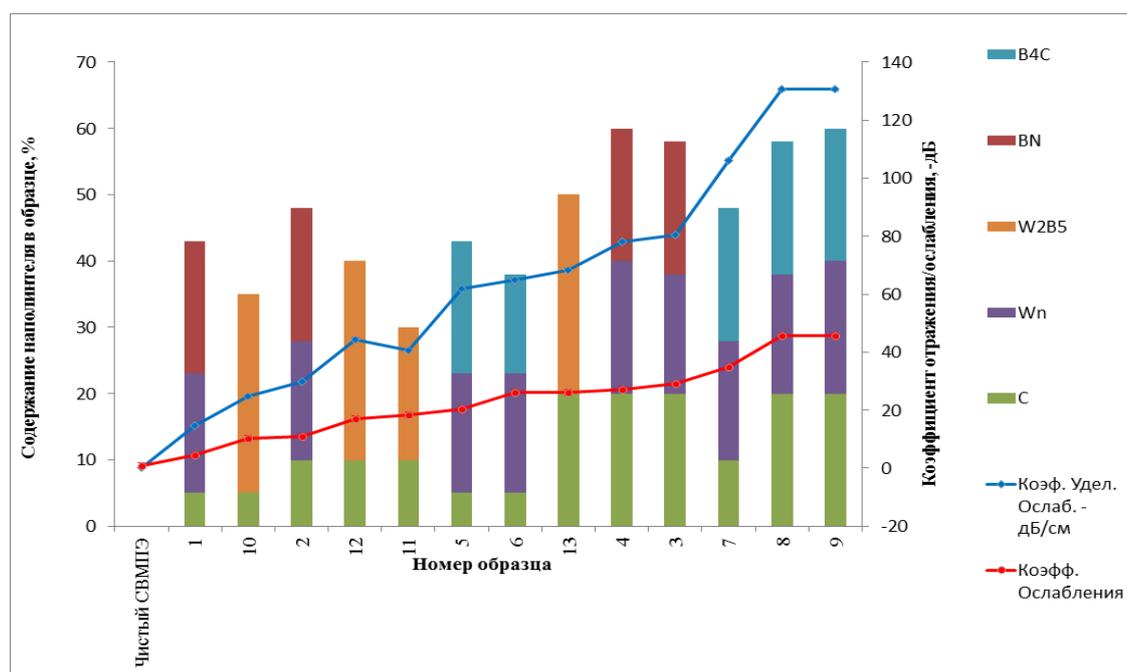


Рисунок 72 – Зависимость коэффициента поглощения ЭМИ на частоте 4 ГГц

3.4 Влияние нейтронного и гамма излучения на структуру и свойства нанокompозитов

В таблице 16 представлены результаты исследования радиопоглощающих свойств после воздействия композита ионизирующего излучения с дозой 5 Мрад. Незначительное отклонение свойств до и после облучения лежит в пределах величины погрешности используемой методики измерений. Облучение испытуемых образцов пучком гамма- и нейтронного излучения не вызывает разрушения токопроводящей структуры композита, а, следовательно, не влияет на его экранирующие свойства.

Когда полимер подвергается облучению, в нем могут проходить две основные химические реакции – разрыв цепи и сшивание. Разрыв цепи инициируется бомбардировкой высокоэнергетическими частицами, а сшивка между соседними цепочками индуцируется свободными радикалами, образованными при разрыве связей С-Н. Сшивание и реакция разрыва цепи не являются независимыми и влияют друг на друга. Они конкурируют между собой, и разрыв цепи, как правило, сопровождает реакцию сшивания. Механизм процесса зависит от многих факторов, в том числе, от средней молекулярной массы, степени кристалличности, концентрации свободных радикалов, окисления и т.д.

На рисунках 73-75 представлены ИК-спектры облученных образцов. На всех спектрах появляются линии характерные для эстеров 1241см^{-1} , 1208 см^{-1} , 1207 см^{-1} , 1156 см^{-1} , 1152 см^{-1} . Образование сложных эфиров говорит о том, что в результате ионизирующего воздействия происходит деструкция и последующее окисление композиционных материалов. Также на спектрах композитов СВМПЭ+W+В₄С+С и СВМПЭ+W₂В₅+С появляется линия при 1367 см^{-1} , характерная для алкенов. Образование двойной связи говорит о том, что в результате ионизирующего излучения в структуре композита образуются поперечно сшитые структуры.

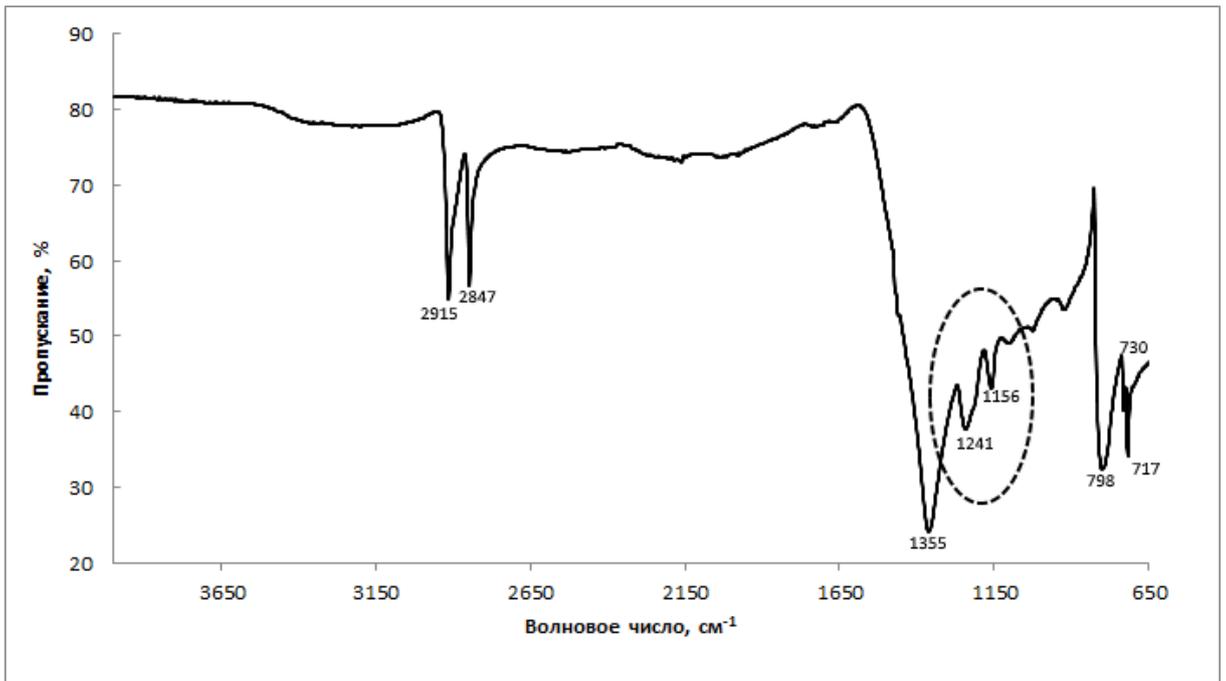


Рисунок 73 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

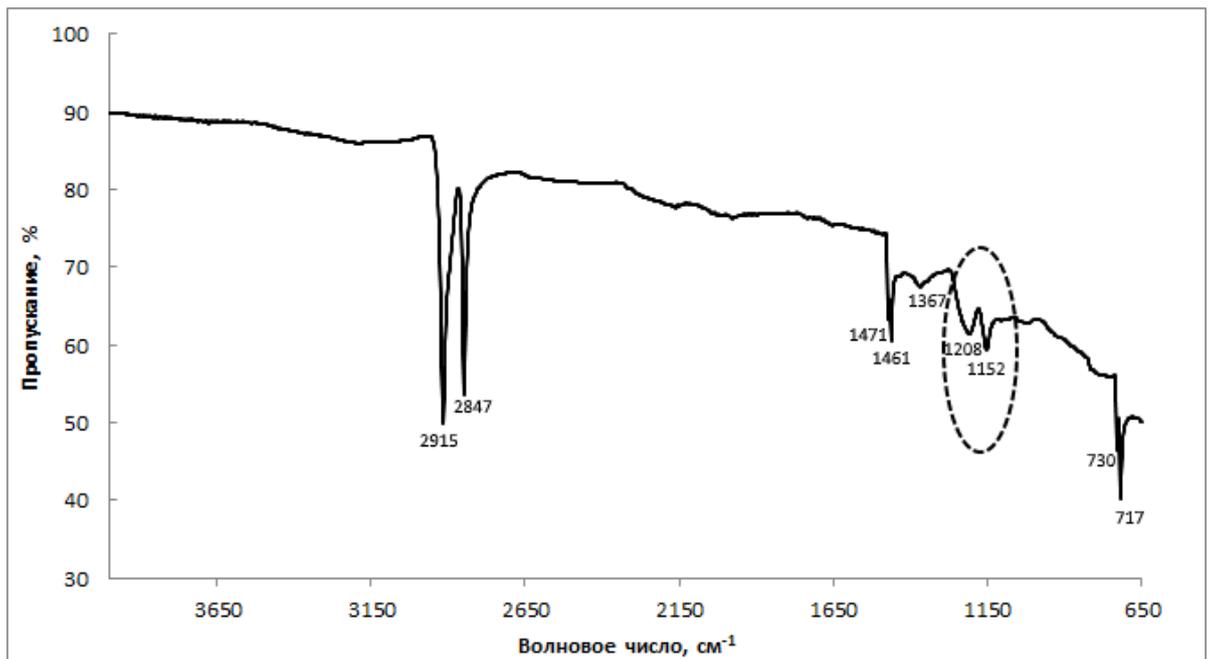


Рисунок 74 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В₄С+5масс.% С

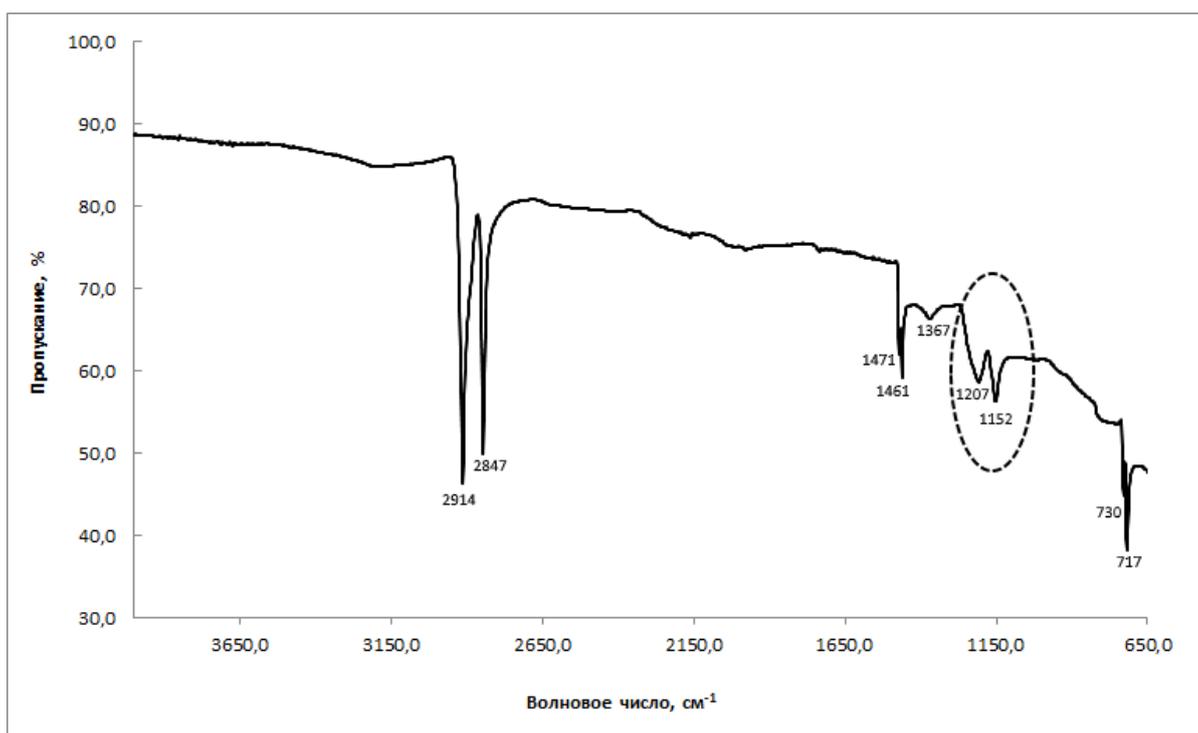


Рисунок 75 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+30 масс.% W_2B_5 +10масс.%

Образцы, подвергнутые облучению, имеют более высокий предел текучести и модуль упругости, а удлинение при испытаниях на растяжение немного ниже, чем для необлученных образцов. Изменение механизма деформации говорит о происходящих изменениях в структуре композита после облучения. Это можно объяснить образованием в структуре полимера поперечных связей (поперечно-сшитых структур), которые делают полимер более жестким, т.к. жесткость коррелирует со степенью сшивания, в то время как прочность – с кристаллической морфологией. Для образцов предел текучести практически не изменяется в процессе облучения, что может свидетельствовать о неизменности морфологии и степени кристалличности полимера.

Для всех облученных композитов заметно увеличение модуля упругости (рисунок 76), что связано с образованием поперечно-сшитой структурой и увеличением степени кристалличности полимерной матрицы, из-за чего происходит снижение пластичности композитов.

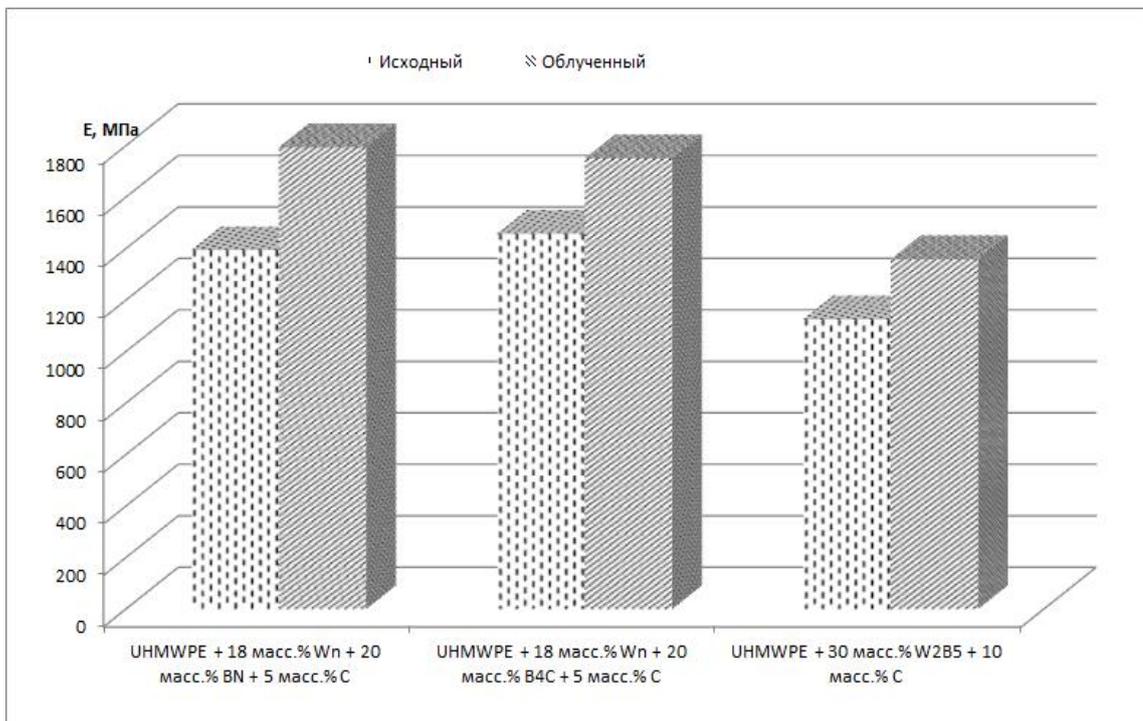


Рисунок 76 – Гистограмма изменения модуля упругости композитов после облучения

Фрактографический анализ показал изменения в морфологии композиционных материалов после облучения. На рисунках 77-79 представлены микрофотографии прошедших радиационные испытания образцов композиционных материалов, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа марки Tescan Vega 3. Съемка производилась в режиме детектирования вторичных электронов, что позволяет с большим разрешением (до 1 нм) получать топографическое изображение поверхности.

Как видно из рисунка 77, заметно выкрашивание частиц наполнителя, что свидетельствует о недостаточной адгезии между наполнителем и полимерной матрице. В тоже время поверхность композита обладает фибриллярной структурой, что является одним из проявлений анизотропии энергетических характеристик волокнообразующих полимеров, к которым относится СВМПЭ. В тоже время на поверхности заметна чешуйчатая структура характерная для гексагонального нитрида бора, которого в составе композита 20%, данная структура сильно влияет на механические свойства.

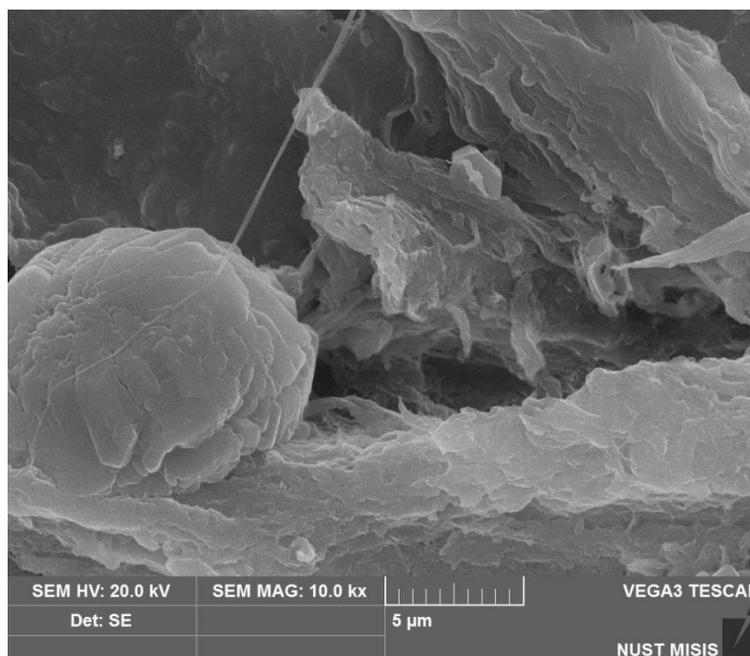


Рисунок 77 – Микрофотография поверхности разрыва облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

На рисунке 78 представлена поверхность разрыва композита состава СВМПЭ + 18 масс.% W + 20 масс.% B_4C + 5 масс.% С. Выкрашивания частиц наполнителя не происходит, что говорит о хорошей адгезии между частицами наполнителя и полимерной матрицей, в тоже время на поверхности заметны тонкие нити наночибрилл. Образование такого рода структур подтверждает адгезию между наполнителем и матрицей. Прочность этих связей превышает предел текучести полимера, и при приложении нагрузки на композит не происходит разрушения межфазной границы, что наблюдалось бы в случае плохой адгезии, а начинается деформация микрообъемов полимера и в результате образуются тонкие волокнистые структуры – наночибриллы, в какой-то момент происходит отрыв фибрилл от основного объема материала матрицы, но связи с наполнителем не разрываются, вследствие чего на поверхности частиц наполнителя остается структура из наночибрилл.

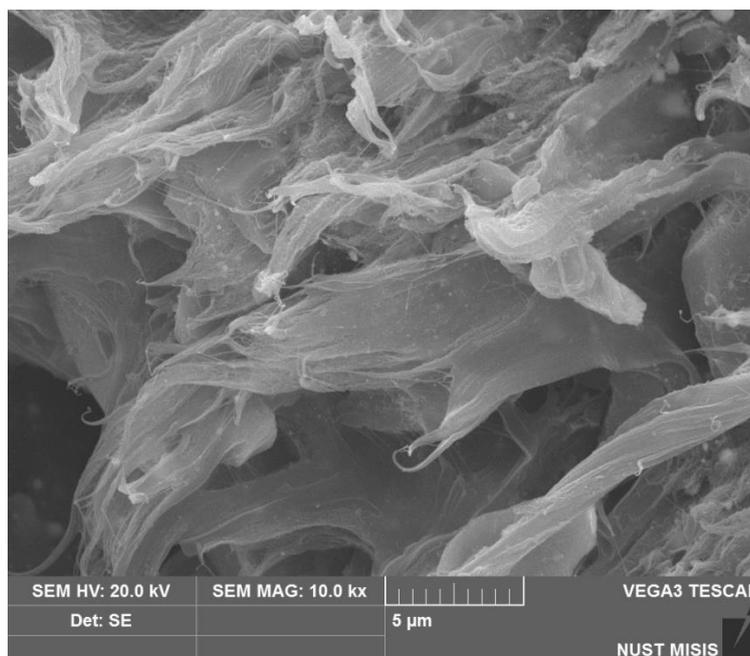


Рисунок 78 – Микрофотография поверхности разрыва облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В₄С+5масс.% С

На рисунке 79 представлена микрофотография поверхности разрыва композиционного материала СВМПЭ + 30% W₂B₅ + 5% С. Выкрашивания частиц наполнителя не происходит, фибриллярной структуры не заметно, это говорит о том, что механические свойства композиционного материала должны быть схожи со свойствами чистого полимера, что подтверждается проведенными механическими испытаниями на растяжение.

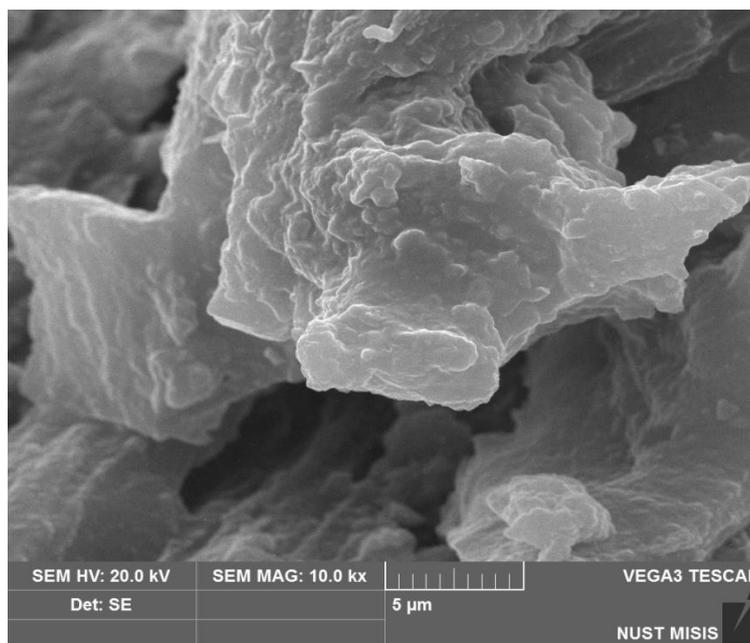


Рисунок 79 – Микрофотография поверхности разрыва облученного композита СВМПЭ+30 масс.% W_2B_5 +10масс.% С

Микротвердость в результате облучения для нанокомпозитов возрастает, на рисунке 80 представлены гистограммы изменения микротвердости в результате облучения.

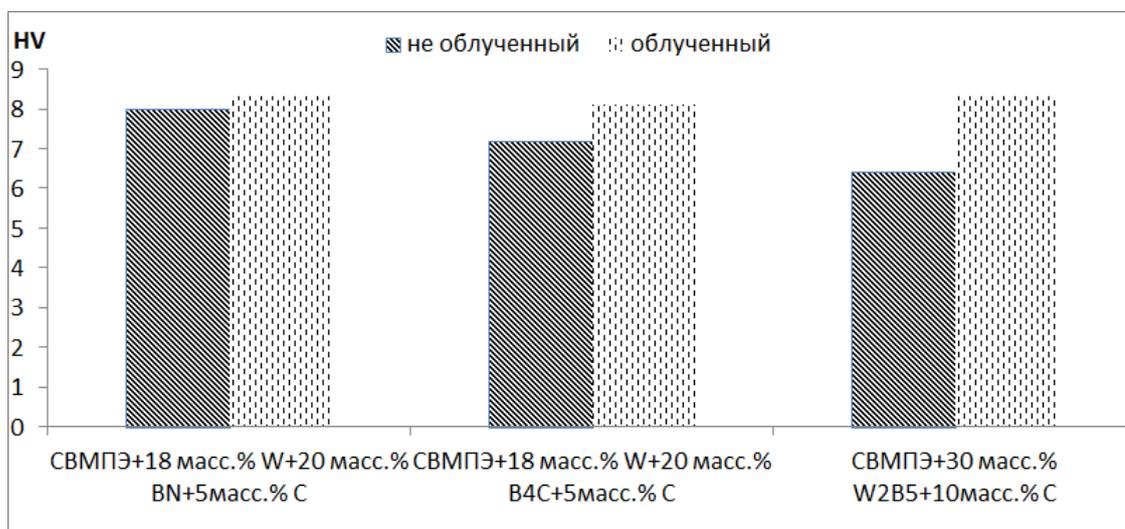


Рисунок 80 – Гистограмма микротвердости композиционных материалов

Это можно объяснить следующим образом, во-первых концентрация свободных радикалов пропорциональна дозе облучения [182], что означает, чем выше доза, тем ближе радикалы расположены друг к другу. В результате чего, сразу множество радикалов вступает в реакцию с кислородом, тем самым предотвращая проникновение кислорода в объем композита. Во-вторых согласно исследованиям Ошини [183] тип радиационно-индуцированных свободных

радикалов связано с дозой радиации. Его исследования показали, что полиэнильнильные радикалы, которые более склонны к образованию конъюгированных двойных связей, образуются при более высоких дозах (>1000 кГр), в то время как алильные и алкильные радикалы образуются на промежуточных ($100-1000$ кГр) и низких дозах (<100 кГр). Тем самым объясняется что при наших дозах облучения 5 Мрад, что соответствует 50 кГр не происходит окисления полимерной матрицы, что снизило бы показатели микротвердости.

3.5 Обобщение результатов диссертационной работы

Показано, что твердофазное деформационное введение неорганического наполнителя в матрицу СВМПЭ является эффективным методом создания композиционных материалов нового поколения на полимерной основе для радио- и радиационной защиты. Установлено, что для обеспечения равномерного распределения наполнителей, в том числе нанодисперсных, по объему матрицы и высокого уровня адгезии неорганических наполнителей к матрице, необходимо использовать технологические режимы, обеспечивающие не чисто ударное, а ударно-сдвиговое воздействие на материал.

Исследовано влияние неорганического наполнителя на полимерную матрицу в результате твердофазного деформационного синтеза и в результате термической обработки полученных порошковых композиций. Показано, что среди используемых наполнителей влияние на свойства и структуру полимерной матрицы оказывает только нитрид бора. Совместная твердофазная деформация СВМПЭ и нитрида бора сопровождается механохимической деструкцией СВМПЭ, что ведет к катастрофическому снижению физико-механических свойств композитов, содержащих нитрид бора. Для композитов, не содержащих нитрид бора, процессы механохимической деструкции не наблюдали

Показано, что использование нанопорошка вольфрама дисперсностью $50-100$ нм приводит к значительному увеличению коэффициента поглощения гамма-квантов. Установлено, что оптимальные нейтроннозащитные свойства обеспечиваются введением в СВМПЭ карбида бора, обладающего большим сечением захвата тепловых нейтронов. Использование пентаборида дивольфрама в качестве наполнителя приводит к наименьшему изменению физико-механических свойств полимерной матрицы, при этом композиционный материал обладает как гамма-, так нейтронно-поглощающими свойствами. Введение в матрицу СВМПЭ до 20 масс. % технического углерода приводит к повышению радиопоглощающих свойств вплоть до полного поглощения с низким коэффициентом потерь на отражение.

Образцы композитов, прошедшие радиационные испытания, имеют более высокий модуль упругости, а удлинение при испытаниях на растяжение немного ниже, чем для

необлученных образцов. Это связано с образованием в структуре полимера поперечно-сшитых структур, которые делают полимер более жестким. При этом, однако, предел текучести практически не изменяется в результате облучения, что может свидетельствовать об относительной стабильности морфологии и степени кристалличности СВМПЭ.

Полученные результаты указывают на перспективность применения накомпозитов на основе СВМПЭ, наполненного неорганическими наполнителями, для комплексной радио-, и радиационной защиты в изделиях для защиты персонала и техники, работающих в условиях повышенного фона ионизирующего и электромагнитного излучения.

ВЫВОДЫ

1) Разработан метод и технологические режимы твердофазного деформационного синтеза наноструктурных композиционных материалов на основе СВМПЭ, содержащих углеродные, вольфрам- и борсодержащие неорганические наполнители. Показано, что формирование однородной структуры полимерных композитов достигается комбинированными ударно-сдвиговыми нагрузками, обеспечиваемыми обработкой в планетарной мельнице, тогда как чисто ударное воздействие при обработке в ножевой мельнице ведет к образованию неоднородной, легко расслаивающейся структуры.

2) Установлено, что процессы механохимической деструкции СВМПЭ в локальных областях композитов на поверхности раздела фаз обуславливаются химической природой неорганических наполнителей. Использование нитрида бора в качестве наполнителя ведет к разрыву полимерных цепочек при твердофазной деформационной обработке с образованием третичных спиртов и алкенов, что сопровождается охрупчиванием полимерной матрицы. Использование других борсодержащих наполнителей (карбид бора или пентаборид дивольфрама) не сопровождается изменениями в структуре СВМПЭ.

3) Показано, что наноструктурные композиты, содержащие карбидом бора, технический углерод и нанодисперсный вольфрам имеют повышенные относительно чистого СВМПЭ значения модуля упругости и предела текучести без заметного снижения пластичности.

4) Сочетание в одном материале водородсодержащего полимера и карбида бора позволяет обеспечить эффективную радиационную защиту не только от тепловых нейтронов, но и от быстрых нейтронов, так как быстрые нейтроны в результате упругого рассеяния на водороде полиэтилена сбрасывают энергию до тепловых значений и поглощаются бором.

5) Установлено, что использование в качестве поглотителя гамма-квантов нанопорошка вольфрама приводит к увеличению гамма-поглощающих свойств на энергиях 0,122 МэВ.

6) Показано, что наноструктурирование композиционных материалов на основе СВМПЭ, наполненных техническим углеродом, позволяет эффективно поглощать электромагнитное излучение на частоте 4 ГГц

7) Установлено, что воздействие ионизирующего излучения на композиционные материалы на основе СВМПЭ приводит к структурным изменениям, сопровождающимся увеличением модуля упругости, при этом наблюдаемые изменения не являются критическими с точки зрения потери механической прочности при облучении до дозы 5 Мрад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruobing Zhang, Nanchen Zheng, Guohua Guo, Xian Fu, Yuze Jiang, Effect of pollution severity class and service year on corona characteristics and electromagnetic environment degradation of aged conductors // *Journal of Electrostatics*, Volume 77, October 2015, Pages 1-7
2. Robert Holliday, Ryan McCarty, Balthazar Peroutka, Kirill Tuchin, Classical electromagnetic fields from quantum sources in heavy-ion collisions // *Nuclear Physics A*, Volume 957, January 2017, Pages 406-415
3. A.I. Arbab, Is the electromagnetic field in a medium a fluid or a wave? // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Volume 130, February 2017, Pages 154-161
4. Алексеев А.Г., Холодов Ю.А., Электромагнитная безопасность // *Вести. СПбО РАЕН*. - 1997. - N 1. - С.49-54.
5. Терлецкий В.А., О пользе и вреде излучения для жизни. // М.: Изд-во УРСС, 2001.-66 с.
6. Бабушкин В.Е. Влияние электромагнитных излучений на здоровье человека // *День Земли: экология и образование в Алтайском регионе: Матер. IV межвуз. конф.* - Бийск: БиГПИ, 1998. - С. 196-197.
7. Y Lerman, A Caner, R Jacubovich, J Ribak, Electromagnetic fields from shortwave diathermy equipment in physiotherapy departments // *Physiotherapy*, Volume 82, Issue 8, August 1996, Pages 456-458
8. Стожаров, А. Н.. Медицинская экология // учебное пособие А. Н. Стожаров, Минск : Выш. шк. — 368 с.. 2008
9. Аношин О. А., Кужекин И.П., Максимов Б.К., Никитин О. А., Влияние электрических и магнитных полей низкой частоты на организм человека // *Электромагнитные поля и здоровье человека: Материалы 2-й междунар. конф. "Пробл. электромагн. безопасности человека. Фундамент, и прикл. исслед. Нормирование ЭМП: философия, критерии и гармонизация"*, 20-24 сент. 1999 г., Москва. - М., 1999. -С.79.
10. Paweł Sowa, Joanna Rutkowska-Talipska, Urszula Sulkowska, Krzysztof Rutkowski, Ryszard Rutkowski, Electromagnetic radiation in modern medicine: Physical and biophysical properties // *Polish Annals of Medicine*, Volume 19, Issue 2, August–December 2012, Pages 139-142
11. Бородин А.С., Колесник А.Г., Колесник С.А., Анализ состояний организма человека в условиях естественного электромагнитного фона характерного для городской промышленной зоны и загородного полигона // *Мониторинг окружающей среды и проблемы солнечно-земной физики: Тез. докл. междунар. симп.* -Томск, 1996.-С. 19-20.

12. М.Ю. Маслов, М.Ю. Сподобаев, Ю.М. Сподобаев, Электромагнитный мониторинг мегаполиса // «Труды НИИР» №4 от 2013 г.
13. Tomohide Yonemura, Junjiroh Koyama, Yoshiro Sakai, Keiko Morinaga, Ryouzuke Kurosaki, Yasuyuki Araki, Yosin Kawano, Masayoshi Nozoe, Shinji Tayama, Toshihiro Honda, Koichi Nakao, Electromagnetic Interference with Cardiac Implantable Devices by Household and Industrial Appliances // Journal of Arrhythmia, Volume 27, Issue 1, 2011, Pages 49-56
14. Nicola Paone, Lorenzo Scalise, George Stavrakakis, Anastasios Pouliezos, Fault detection for quality control of household appliances by non-invasive laser Doppler technique and likelihood classifier? // Measurement, Volume 25, Issue 4, June 1999, Pages 237-247
15. Shixiong Liu, Yoshiko Ogiwara, Mika Fukuoka, Noboru Sakai, Investigation and modeling of temperature changes in food heated in a flatbed microwave oven // Journal of Food Engineering, Volume 131, June 2014, Pages 142-153
16. Krishnamoorthy Pitchai, Jiajia Chen, Sohan Birla, David Jones, Jeyamkondan Subbiah, Modeling microwave heating of frozen mashed potato in a domestic oven incorporating electromagnetic frequency spectrum // Journal of Food Engineering, Volume 173, March 2016, Pages 124-131
17. Remedios Guzmán-Guillén, Ana I. Prieto, Isabel Moreno, M Eugenia Soria, Ana M. Cameán, Effects of thermal treatments during cooking, microwave oven and boiling, on the unconjugated microcystin concentration in muscle of fish (*Oreochromis niloticus*) // Food and Chemical Toxicology, Volume 49, Issue 9, September 2011, Pages 2060-2067
18. Jamil Anwar, Umer Shafique, Waheed-uz-Zaman, Rabia Rehman, Muhammad Salman, Amara Dar, Jesus M. Anzano, Uzma Ashraf, Saira Ashraf, Microwave chemistry: Effect of ions on dielectric heating in microwave ovens // Arabian Journal of Chemistry, Volume 8, Issue 1, January 2015, Pages 100-104
19. Белинский С.О., Результаты исследований в области защиты персонала от низкочастотных электрических и магнитных полей объектов тягового электроснабжения // Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии 2015. С. 9-25.
20. Черников С.В., Нейман В.Г., Устройство контроля защиты от электромагнитного поля // патент на изобретение RUS 2254584 26.11.2003
21. M. Ben Yakir-Blumkin, Y. Loboda, L. Schächter, J.P.M. Finberg, Neuroprotective effect of weak static magnetic fields in primary neuronal cultures // Neuroscience, Volume 278, 10 October 2014, Pages 313-326
22. ЛМ. Лыньков, Т.В. Борботько, В.А. Богуш, Н.В. Колбун. Конструкции гибких поглотителей электромагнитной энергии СВЧ диапазона // Доклады БГУИР. 2003. Т. 1, № 1.-С. 92-101.

23. Лыньков Л.М., Борботько Т.В. Широкодиапазонные экраны энергии ЭМИ для защиты биологических объектов // “Медэлектроника-2002”. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии: Мат. Межд. науч.-техн. конф. / Минск, 2002. С. 70-73.
24. Krzysztof Lewandowski, Protection of the Smart City against CME // Transportation Research Procedia, Volume 16, 2016, Pages 298-312
25. Xiaolong Chang, Shanghe Liu, Menghua Man, Weihua Han, Jie Chu, Liang Yuan, Bio-Inspired Electromagnetic Protection Based on Neural Information Processing // Journal of Bionic Engineering, Volume 11, Issue 1, January 2014, Pages 151-157
26. Yunyun Shen, Ruohong Xia, Hengjun Jiang, Yanfeng Chen, Ling Hong, Yunxian Yu, Zhengping Xu, Qunli Zeng, Exposure to 50Hz-sinusoidal electromagnetic field induces DNA damage-independent autophagy // The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, Volume 77, Part A, August 2016, Pages 72-79
27. Трушина О.В., Назаров Д.В., Исследование проблем электромагнитной совместимости приемо-передающего блока // Радиолокация, навигация, связь XX Международная научно-техническая конференция. 2014. С. 1971-1983.
28. Roger Carrillo, Bob Stevenson, Does the recent proliferation of new high power emitters pose a EMI safety risk for pacemaker and ICD patients? // Heart Rhythm, Volume 2, Issue 5, Supplement, May 2005, Page S322
29. Xiao-Sai Hu, Yong Shen, Li-Hui Xu, Li-Ming Wang, Li-sha Lu, Ya-ting Zhang, Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding applications // Applied Surface Science, Volume 385, 1 November 2016, Pages 162-170
30. Mohammed H. Al-Saleh, Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites // Synthetic Metals, Volume 205, July 2015, Pages 78-84
31. Jean-Michel Thomassin, Christine Jérôme, Thomas Pardoën, Christian Bailly, Isabelle Huynen, Christophe Detrembleur, Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials // Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 74, Issue 7, July 2013, Pages 211-232
32. Л.М. Лыньков, В.П. Глыбин, В.А. Богуш, Т.В. Борботько. Структура кобальтсодержащих материалов, полученных на основе модифицированного полиакрилонитрила // Доклады НАН РБ. - 2002. - Т. 46, № 3. - С. 120-122.
33. Amarjeet Kaur, Ishpal, S.K. Dhawan, Tuning of EMI shielding properties of polypyrrole nanoparticles with surfactant concentration // Synthetic Metals, Volume 162, Issues 15–16, September 2012, Pages 1471-1477

34. Халяпин Д.Б., Шерстнева Ю.А. Защита информации, обрабатываемой ПЭВМ и ЛВС, от утечки по сети электропитания // Системы безопасности. 1999. № 28. С. 70-71.
35. Борботько Т.В. Гибкие радиопоглощающие материалы как средство локализации побочных электромагнитных излучений и наводок // Использование информационных ресурсов и сетевых технологий: Мат. Республ. науч.-практ.конф., Минск, 2002. С. 98-99.
36. Акимов В.И., Семенов Н.С. Методы и средства защиты информации от утечки по каналам ПЭМИН // Системы безопасности. 1999. № 28. С. 76-77.
37. Шапиро Д.Н. Основы теории электромагнитного экранирования. // Л.: Энергия, 1975. - 112 с.
38. Yoon-Seok Choi, Yun-Ha Yoo, Jung-Gu Kim, Sang-Ho Kim, A comparison of the corrosion resistance of Cu–Ni–stainless steel multilayers used for EMI shielding // Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 6, 4 December 2006, Pages 3775-3782
39. Wayne Laval Gindrup, Rebecca Reeves Vinson, Christofer Richard Sutter (США), Пат. 5892476 США, МПК H 01Q 17/00. Electromagnetic radiation absorptive composition containing inorganic microparticles // Spectra Dynamics Systems. № 681767; Заявл. 8.04.91; Оpubл. 6.04.99; НПК 342/1. С. 4.
40. Larry Rupprecht, Conductive Thermoplastic Compounds for EMI/RFI Applications // Conductive Polymers and Plastics, 1999, Pages 143-152
41. Goran Stojanović, Mirjana Damnjanović, Ljiljana Živanov, Temperature dependence of electrical parameters of SMD ferrite components for EMI suppression // Microelectronics Reliability, Volume 48, Issue 7, July 2008, Pages 1027-1032
42. Takako Maeda, Mitsuhiro Fujimoto (Япония), Пат. 6284363 США, МПК B32B 005/16. Electromagnetic wave absorbing thermoconductive silicone gel molded sheet and method for producing the same // Fuji Polymer Industries Company. № 267049; Заявл. 12.03.1999; Оpubл. 4.09.2001; НПК 428/328.-8 с.
43. Jin Ouk Jang, Jin Woo Park (Корея), Пат. 6355707 США, МПК B05D 001/10. Coating material for shielding electromagnetic waves // Samhwa Paints Industries Company: № 604941; Заявл. 27.06.2000; Оpubл. 12.03.2002; НПК 523/137.-17 с.
44. E.F. Knott, J.F. Shaeffer, M.T. Tuley, in: E.F. Knott (Ed.), Radar Cross Section, Artech House Inc., Norwood, 1993, L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse, in: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers // John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1997., P. Annadurai, A.K. Mallick, D.K. Tripathy, J. Appl. Polym. Sci. 83 (2002) 145.
45. M.S. Pinho, M.L. Gregori, R.C.R. Nunes, B.G., Performance of radar absorbing materials by waveguide measurements for X-and Ku-band frequencies Soares // European Polymer Journal 38 (2002) 2321.

46. Yanping Zhang, Aibo Zhang, Lichao Ding, Honglong Lu, Yaping Zheng, The effect of polymer spatial configuration on the microwave absorbing properties of non-covalent modified MWNTs // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 81, February 2016, Pages 264-270
47. Jean-Michel Thomassin, Christine Jérôme, Thomas Pardoën, Christian Bailly, Isabelle Huynen, Christophe Detrembleur, Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 74, Issue 7, July 2013, Pages 211-232
48. J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Chang, Z. Pan, S. Xie, Synthesis and properties of carbon nanotube-polypyrrole composites // *Synthetic Metal* 102 (1999) 1266; 49.
49. I. Musa, M. Baxendale, G.A.J. Amaratunga, W. Eccleston, Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites // *Synthetic Metal* 102 (1999) 1250
50. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers // Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, first ed., Kluwer Academic Publishers, London, 1999
51. P.C. Ramamurthy, W.R. Harrell, R.V. Gregory, B. Sadanadan, A.M. Rao, Electronic Properties of Polyaniline/Carbon Nanotube Composites // *Synthetic Metal* 137 (2003) 1497
52. S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, P. Bernier, Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy // *Synthetic Metals* 100 (1999) 13.
53. Pragati Gahlout, Veena Choudhary, Tailoring of polypyrrole backbone by optimizing synthesis parameters for efficient EMI shielding properties in X-band (8.2–12.4 GHz) // *Synthetic Metals*, Volume 222, Part B, December 2016, Pages 170-179
54. Myoungcho Pyo, Eun Gyoung Bae, Younkyung Cho, Youn Su Jung, KyuKwan Zong, Composites of low bandgap conducting polymer-wrapped MWNT and poly(methyl methacrylate) for low percolation and high transparency // *Synthetic Metals*, Volume 160, Issues 19–20, October 2010, Pages 2224-2227
55. Yian Chen, Qi Yang, Yajiang Huang, Xia Liao, Yanhua Niu, Influence of phase coarsening and filler agglomeration on electrical and rheological properties of MWNTs-filled PP/PMMA composites under annealing // *Polymer*, Volume 79, 19 November 2015, Pages 159-170
56. Limeng Chen, Behic K. Goren, Rahmi Ozisik, Linda S. Schadler, Controlling bubble density in MWNT/polymer nanocomposite foams by MWNT surface modification // *Composites Science and Technology*, Volume 72, Issue 2, 18 January 2012, Pages 190-196
57. Inna B. Korzeneva, Svetlana V. Kostuyk, Elizaveta S. Ershova, Elena N. Skorodumova, Veronika F. Zhuravleva, Galina V. Pankratova, Irina V. Volkova, Elena V. Stepanova, Lev N. Porokhovnik, Natalia N. Veiko, Human circulating ribosomal DNA content significantly increases

while circulating satellite III (1q12) content decreases under chronic occupational exposure to low-dose gamma- neutron and tritium beta-radiation // Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, Volumes 791–792, September–October 2016, Pages 49-60

58. Филатов В.Н., Перспективы создания средств защиты от ионизирующих и электромагнитных излучений, В сб.: Радиационные поражения и перспективы развития средств индивидуальной защиты от ионизирующих излучений // Материалы второй конференции - М.: ЦНИИТЭлегпром. - 1999. С. 6 – 14

59. Johanna Lizbeth Rodriguez-Ibarra, Pablo Luis Hernandez-Adame, Hector Rene Vega-Carrillo, Teodoro Rivera, X-ray spectra and doses // Applied Radiation and Isotopes, Volume 117, November 2016, Pages 32-35

60. Iris Bruchmann, Bastian Szermerski, Rolf Behrens, Lilli Geworski, Impact of radiation protection means on the dose to the lens of the eye while handling radionuclides in nuclear medicine // Zeitschrift für Medizinische Physik, Volume 26, Issue 4, December 2016, Pages 298-303

61. Шевцов И.П. Композиционные материалы радиационно-защитного назначения с высокодисперсными металло-силикатными наполнителями // Автореф. дис. канд. техн. наук. - Белгород, 1997. - 17 с

62. G. Rosace Functional Finishes for Textiles, Improving Comfort, Performance and Protection // A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles, 2015, Pages 487–512

63. K.A. Watson, S. Ghose, D.M. Delozier, J.G. Smith, J.W. Connell Transparent, flexible, conductive carbon nanotube coatings for electrostatic charge mitigation // Polymer, 46 (7) (2005), pp. 2076–2085

64. U. Turaga, R.J. Kendall, V. Singh, M. Lalagiri, S.S. Ramkumar, 12 - Advances in materials for chemical, biological, radiological and nuclear (CBRN) protective clothing // Advances in Military Textiles and Personal Equipment, 2012, Pages 260-287

65. M.H. Kharita, S. Yousef, M. AlNassar, Review on the addition of boron compounds to radiation shielding concrete // Prog. Nucl. Energy 53 (2011) 207–211.

66. Zahra Soltani, Amirmohammad Beigzadeh, Farhood Ziaie, Eskandar Asadi, Effect of particle size and percentages of Boron carbide on the thermal neutron radiation shielding properties of HDPE/B₄C composite: Experimental and simulation studies // Radiation Physics and Chemistry, Volume 127, October 2016, Pages 182-187

67. D. Sarıyer, R. Küçer, N. Küçer, Neutron Shielding Properties of Concretes Containing Boron Carbide and Ferro – Boron // Procedia - Social and Behavioral Sciences, Volume 195, 3 July 2015, Pages 1752-1756

68. Ishida T., Tamaru S., Mechanical alloying of polymer/metal systems // Journal of Materials Science Letters.– 1993.– V. 12.– P. 1851-1853.

69. A.G. Beda (A.S. Starostin) et al., Upper Limit on the Neutrino Magnetic Moment from Three Years of Data from the GEMMA Experiment. // arXiv:1005.2736v2[hep-ex] Oct 2010.(submitted to Nuclear Physics A).
70. V.B. Brudanin et al., Antineutrino Detector for On-Line Monitoring of Nuclear Reactor Parameters // arXiv
71. A.S. Starostin et al., Low-Background Ge – NaI Spectrometer for Measurement of the Neutrino Magnetic Moment // Phys. of Atomic Nucl., Vol. 61, No 1(1998) pp. 66 – 73.
72. A.G. Beda(A.S. Starostin) et al., GEMMA Experiment: Three Years of the Search for the Neutrino Magnetic Moment. // Phys. Of Particles and Nuclei Letters, 2010,v.7. No.6, pp. 406 – 409.
73. A.G. Beda (A.S. Starostin) et al., The First Result of the Neutrino Magnetic Moment Measurement in the GEMMA Experiment. // Phys. of Atomic Nucl., Vol. 70, No 11(2007) pp.1873 – 1884
74. Lin Q, Yang B, Li J. Synthesis, characterization and property studies of Pb²⁺-containing optical resins // Polymer 2000;41:8305–9.
75. Feng YJ, Sun XJ, Sun LX. Electronic structure and X-photon absorption ability of BaPbO₃ // Chin J Inorg Chem 2002;18:342–6.
76. Liu L, He L, Yang C. In situ reaction and radiation protection properties of Gd (AA) 3/NR composites // Macromol Rapid Commun 2004;25:1197–202.
77. An Jun, Wu Haixia, Xin Yinchang. Preparation and research of Resin/Nano-Lead composite for high energy radiation protection // Engineering Plastics Application (in Chin.), 2004, 32(12): 1
78. Zhang, Y., Dai, Y.-D., Chang, S.-Q., Kang, B. The synthesis of polyacrylic acid lead as radiation-protection composite materials and its radiation shielding properties // Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica Volume 58, Issue 9, September 2009, Pages 6604-6608
79. Xu, Wenying, Cui, Jingrong, Wang, Yuesheng, Pei, Zhonghua Synthesis and characterization of Ba-crosslinked polymer anti-radiation materials // Chinese Journal of Polymer Science (English Edition) Volume 8, Issue 1, 1990, Pages 93-96
80. Courtney Harrison, Eric Burgett, Nolan Hertel, Eric Grulke, Polyethylene/Boron Composites for Radiation Shielding // Applications AIP Conf. Proc. 2008, Volume 969, pp. 484-491
81. Young Rang Uhm, Jaewoo Kim, Jinwoo Jung, Chang Kyu Rhee Preparation and characterization of nano-B₄C/PVA particles and ultra high molecular weigh polyethylene composites // Korean J. Chem. Eng. 27(4), 1338-1342 (2010)

82. Sanjeev Sharma, Jayashree Bijwe, Stephane Panier, Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE // Composites Part B: Engineering, Volume 99, 15 August 2016, Pages 312-320
83. Xiaozhou CAO, Xiangxin XUE, Tao JIANG, Zhefu LI, Yuefeng DING, Yong LI, He YANG, Mechanical properties of UHMWPE/Sm₂O₃ composite shielding material // Journal of Rare Earths, Volume 28, Supplement 1, December 2010, Pages 482-484
84. José Antonio Puértolas, Steven M. Kurtz, 21 - UHMWPE Matrix Composites // UHMWPE Biomaterials Handbook (Third Edition), 2016, Pages 369-397
85. Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Перспективы применения наноматериалов в космической технике // М.: Университетская книга, 2008. -188 с.
86. Новиков Л.С., Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. - 2010. - 4. С. 25.
87. P. Balakrishnan, M.J. John, L. Pothen, M.S. Sreekala, S. Thomas, 12 - Natural fibre and polymer matrix composites and their applications in aerospace engineering // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering, 2016, Pages 365-383
88. A.J. Brunner, 8 - Fracture mechanics characterization of polymer composites for aerospace applications // Polymer Composites in the Aerospace Industry, 2015, Pages 191-230
89. S. Rana, R. Figueiro, 1 - Advanced composites in aerospace engineering // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering, 2016, Pages 1-15
90. Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении // М.: Университетская книга, 2008. -90 с.
91. Espanol, P. and Warren, P., Statistical mechanics of dissipative particle dynamics // Europhys. Lett. v30 i4. 191-196.
92. U.A. Khashaba, A.I. Khair, Open hole compressive elastic and strength analysis of CFRE composites for aerospace applications // Aerospace Science and Technology, Volume 60, January 2017, Pages 96-107
93. Athanasios Baltopoulos, Vassilis Kostopoulos, Chapter 14 - Multifunctional carbon nanotube-based nano-composites for aerospace applications // Multifunctionality of Polymer Composites, 2015, Pages 448-490
94. Милинчука В.К., Туликова В.И., Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. // М.: Энергоатомиздат, 1986. 171 с.
95. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Туликов В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов // М.: Энергоатомиздат, 1994. 251 с.

96. Feldman V.I. Selective localization of primary radiation-chemical events in solid aliphatic hydrocarbons and related polymers as evidenced by ESR // *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, v. 47, No 11, pp. 1497-1501.
97. Фельдман В.И. Основы селективности радиационно-химических процессов в полимерных системах // *Росс. Хим. Журнал*, 1996, т. 40, № 6, с. 90-97.
98. И. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты // М.: Наука, 1987, 448 с.
99. Козлов Л.В., Нусинов М.Д., Акишин А.И., Залетаев В.М., Козелкин В.В. Моделирование тепловых режимов космических аппаратов // М.: Машиностроение, 1971, 225 с.
100. Toupikov V. I., Briskman B.A., Khatipov S.A. Proc. the Workshop «Methodologies for Ground Simulation of the Space Environment» // Southampton, Great Britain, 1996, pp. 11-17.
101. Zhemin Jia, Hei-lam Ma, Lai-Kwan Cheng, Kin-tak Lau, David Hui, Guoqing Yuan, Stress transfer properties of carbon nanotube reinforced polymer composites at low temperature environments // *Composites Part B: Engineering*, Volume 106, 1 December 2016, Pages 356-365
102. Victor Giurgiutiu, Chapter 5 - Damage and Failure of Aerospace Composites // *Structural Health Monitoring of Aerospace Composites*, 2016, Pages 125-175
103. Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др., *Материаловедение: Учебник для вузов.*, 3-е изд., переработ. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с.
104. A.S. Yanyushkin, D.A. Rychkov, D.V. Lobanov, Rationalization of Polymer Composite Materials Processing by Improving Production Efficiency // *Procedia Engineering*, Volume 150, 2016, Pages 942-947
105. Feller J.F., Bruzaud S., Grohens Y., Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite // *Mater. Lett.* 2004. 58, №5, с.739-745.
106. Wu Tzlong-Ming, Lien Yi-Hsin, Hsu Sung-Fu. Effect of bentonite on the physical properties and drug-release behavior of poly (AA-co-PEGMEA)/bentonite nanocomposite hydrogels for mucoadhesive // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. 94, №5, с. 2196-2204.
107. Tong Wan, Ling Chen, Yang Choo Chua, Xuehong Lu. Crystalline Morphology and Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate), Clay Nanocomposites // *J. Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 94, P. 1381-1388
108. Tang Yong, Hu Yaun, Song Lei, Zong Ruowen, Ghen Zuyao, Fan Weicheng., Preparation and thermal stability of polypropylene/ montmorillonite nanocomposites // *Polym. Degrad. and Stab.* 2003. 82, №1, с.127-131
109. Someya Yoshihiro, Nakazato Toshiyuki, Teramoto Naozumi, Shibata Mitsuhiro // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. 91, №3, с. 1463-1475.

110. Е.М. Антипов, М.А. Гусева, В.А. Герасин, Ю.М. Королев, А.В. Ребров, Н.Р. Fisher, И.В. Разумовская, *Высокомолекулярные соединения*, т.45, №11, с.1874-1885, 2003.
111. N.Tz. Dintcheva, S. Al-Malaika, E. Morici, Novel organo-modifier for thermally-stable polymer-layered silicate nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*, Volume 122, December 2015, Pages 88-101
112. Р. Д. Максимов, С. Гайдуков, М. Калнинь, Э. Плуме, *Механические свойства и влагопро-ницаемость полимерного нанокомпозита на основе немо-дифицированной глины // Пластические массы*, № 2. - 2007. -С. 39-44.
113. Ye, Y., Chen, H., Wu, J., & Ye, L., Nanocomposite alternative to traditional PP // *Plast., Addit. and Compound*. 2003. 5, №3, с. 13.
114. W. Al-Lafi, J. Jin, M. Song, Mechanical response of polycarbonate nanocomposites to high velocity impact // *European Polymer Journal*, Volume 85, December 2016, Pages 354-362
115. Yasser Zare, A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles // *Polymer*, Volume 72, 18 August 2015, Pages 93-97
116. Guilhem P. Baeza, Julian Oberdisse, Angel Alegria, Kay Saalwächter, Marc Couty, Anne-Caroline Genix, Depercolation of aggregates upon polymer grafting in simplified industrial nanocomposites studied with dielectric spectroscopy // *Polymer*, Volume 73, 2 September 2015, Pages 131-138
117. Yasser Zare, Modeling of tensile modulus in polymer/carbon nanotubes (CNT) nanocomposites // *Synthetic Metals*, Volume 202, April 2015, Pages 68-72
118. Z. Wang, R.J. Oelkers, K.C. Lee, F.T. Fisher, Annular Coated Inclusion model and applications for polymer nanocomposites – Part I: Spherical inclusions // *Mechanics of Materials*, Volume 101, October 2016, Pages 170-184.
119. Z. Wang, R.J. Oelkers, K.C. Lee, F.T. Fisher, Annular Coated Inclusion model and applications for polymer nanocomposites – Part II: Cylindrical inclusions // *Mechanics of Materials*, Volume 101, October 2016, Pages 50-60
120. V. Melnig, M.O. Apostu, V. Tura, C. Ciobanu, Optimization of polyurethane membranes: Morphology and structure studies // *Journal of Membrane Science*, Volume 267, Issues 1–2, 15 December 2005, Pages 58-67
121. Yanlin Zhang, Wenjuan Cai, Churu Xie, Honghai Wu, Visible-light-responsive γ -Fe₂O₃/PMMA/S-TiO₂ core/shell nanocomposite: Preparation, characterization and photocatalytic activity // *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 48, 15 June 2016, Pages 45-51

122. Rui Zhang, Yuan Hu, Jiayan Xu, Weicheng Fan, Zuyao Chen, Flammability and thermal stability studies of styrene-butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposite // *Polymer Degradation and Stability*, Volume 85, Issue 1, July 2004, Pages 583-588
123. V.A. Kargin, T.I. Sogolova, T.K. Shaposhnikova, N.I. Korshunova, Modification of the supermolecular structure and mechanical behaviour of “caprolon” by physical means // *Polymer Science U.S.S.R.*, Volume 12, Issue 3, 1970, Pages 729-738
124. Yen-Chang Chiu, Chien-Lin Huang, Chi Wang, Rheological and conductivity percolations of syndiotactic polystyrene composites filled with graphene nanosheets and carbon nanotubes: A comparative study // *Composites Science and Technology*, Volume 134, 6 October 2016, Pages 153-160
125. Охлопкова А. А., Слепцова С. А., Соколова М. Д., Петрова П. Н., Создание полимерных композиционных материалов для обеспечения надежности транспортной техники в условиях холодного климата // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*, Выпуск № 3, том 3, 2006
126. Р.В.Торнер. Основные процессы переработки полимеров // Госхимиздат, Москва. 1972г.
127. Э.Бернхардт. Переработка термопластичных материалов // Госхимиздат, Москва, 1965 .
128. З.А.Роговин, М.Л.Кербер Новое в переработке полимеров // Изд-во «Химия», Москва, 1969 г.
129. Э.Л.Калинчев, М.Б.Саковцева. Свойства и переработка термопластов // Изд-во «Химия», Ленинград, 1983г.;
130. Н.И.Басова, В. Броя Техника переработки пластмасс // Изд-во «Химия», Москва. 1985г.
131. В.К.Завгородний. Новое оборудование для переработки пластмасс // Изд-во «Химия», Москва, 1967г.
132. Ajay Kumar P., Devinder Yadav, Chandra S. Perugu, Satish V. Kailas, Influence of particulate reinforcement on microstructure evolution and tensile properties of in-situ polymer derived MMC by friction stir processing // *Materials & Design*, Volume 113, 5 January 2017, Pages 99-108
133. M. Zalaznik, M. Kalin, S. Novak, Influence of the processing temperature on the tribological and mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer // *Tribology International*, Volume 94, February 2016, Pages 92-97
134. Deborah D.L. Chung, 3 - *Polymer-Matrix Composites: Structure and Processing // Carbon Composites (Second Edition)*, 2017, Pages 161-217

135. John N. Karadelis, Yougui Lin, Flexural strengths and fibre efficiency of steel-fibre-reinforced, roller-compacted, polymer modified concrete // *Construction and Building Materials*, Volume 93, 15 September 2015, Pages 498-505
136. Keita Kondo, Aya Kato, Toshiyuki Niwa, Development of a novel pelletization technique through an extremely high-shear process using a mechanical powder processor to produce high-dose small core granules suitable for film coating // *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 483, Issues 1–2, 10 April 2015, Pages 101-109
137. L. Casettari, G. Bonacucina, M. Cespi, D.R. Perinelli, M. Micheli, I. Cacciatore, A. Di Stefano, G.F. Palmieri, Effect of manufacturing temperature and molecular weights on compression, mechanical and dissolution properties of PEO matrix tablets // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Volume 32, Part B, April 2016, Pages 236-240
138. Libo Yang, Gopi Venkatesh, Reza Fassihi, Compaction simulator study of a novel triple-layer tablet matrix for industrial tableting // *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 152, Issue 1, 13 June 1997, Pages 45-52
139. M. Athimoolam, T.V. Moorthy, Polymer Nanocomposite Materials and Shape Memory Applications-A Review // *Procedia Engineering*, Volume 38, 2012, Pages 3399-3408
140. William G. Frizelle, 10 - Injection Molding Technology // *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*, 2017, Pages 191-202
141. S.M.R. Kazmi, R. Das, K. Jayaraman, Sheet forming of flax reinforced polypropylene composites using vacuum assisted oven consolidation (VAOC) // *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 214, Issue 11, November 2014, Pages 2375-2386
142. C.O. Phillips, D.C. Bould, T.C. Claypole, D.T. Gethin, Finite element modelling of low temperature forming of polymer films with application in in-mould decoration // *Materials & Design*, Volume 30, Issue 3, March 2009, Pages 537-550
143. Rainer Haug, Markus Weinmann, Joachim Bill, Fritz Aldinger, Plastic forming of preceramic polymers // *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 19, Issue 1, January 1999, Pages 1-6
144. Huang H., Structure development and property changes in high density polyethylene during pan-milling // *Journal of Applied Polymer Science*.– 2000.– V. 78.– № 11.– P. 2016-2024.
145. Stranz M., Koster U., Katzenberg F., Stress induced formation of stable and metastable phases in semi-crystalline polymers during cryogenic mechanical milling // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*.– 2005.– V. 24-25.– P. 463-466.
146. Fonta J., Muntasell J., Cesari E., Cold-crystallization of poly (ether-ether-ketone) amorphized by ball milling // *Materials Research Bulletin*.– 2001.– V. 36.– P. 1665-1673.

147. Stranz M., Koster U., Irreversible structural changes in cryogenic mechanically milled isotactic polypropylene // *Colloid and polymer science.*– 2004.– V. 282.– № 4.– P. 381-386.
148. Esterly D., Love B., Phase transformation to -poly(vinylidene fluoride) by milling // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*– 2004.– V. 42.– № 1.– P. 91-97.
149. Stranz M., Koster U., Accelerated crystal growth in cryogenic mechanically milled polymers and polymer blends // *Journal of Alloys and Compounds.*– 2007.– V. 434-435.– P. 447-450.
150. Xing Yang, Rong Wang, Lei Shi, Anthony G. Fane, Marcin Debowski, Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process // *Journal of Membrane Science*, Volume 369, Issues 1–2, 1 March 2011, Pages 437-447
151. Chen Z., Liu C., Wang Q., Solid-phase preparation of ultra-fine PA6 powder through pan-milling // *Polymer Engineering and Science.*– 2004.– V. 41.– № 7.– P. 1187-1195.
152. Bai C., Spontak R., Koch C. e.a. Structural changes in poly(ethylene terephthalate) induced by mechanical milling // *Polymer* 2000 - V. 41- P. 7147-7157
153. Zhu YG, Li ZQ, Zhang D. e.a., Structural changes in PET induced by cryomilling and ambimilling // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*– 2006.– V. 44.– № 6.– P. 986-993.
154. Wang G., Chen Y., Wang Q., Structure and properties of poly(ethyleneterephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S3M) method // *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics.*– 2008.– V. 46.– № 8.– P. 807-817.
155. G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, K. Chrissafis, Non-isothermal crystallization kinetic of poly(ethylene terephthalate)/fumed silica (PET/SiO₂) prepared by in situ polymerization // *Thermochimica Acta*, Volume 510, Issues 1–2, 20 October 2010, Pages 103-112 .
156. Huang H., Structure Development and Property Changes in High Density Polyethylene/Calcium Carbonate Blends During Pan-Milling // *Journal of Applied Polymer Science.*– 1999.– V. 74.– № 6.– P. 1459-1464.
157. Alexandrov Yu.K., Central Design Bureau for Special Radiomaterials, Moscow, Russia, etc. Materials for biological safety through electromagnetic shielding // *J. Mater. Eng. Perf.* 9(3), 350-354 (2000)
158. A.V. Maksimkin, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, D.I. Chukov, I.V. Shchetinin “Effect of high-energy ball milling on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene” // *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, V. 130, P. 2971–2977
159. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. 327 с

160. F.S. Senatov, A.A. Baranov, D.S. Muratov, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev “Microstructure and properties of composite materials based on UHMWPE after mechanical activation” // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, V. 615, P. S573-S577
161. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Наука, 1961; Рябошапка К.П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами // Киев: Наукова думка, 1993
162. Болдырев В.В., Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ // Новосибирск: Наука, 1983.
163. Бутягин П.Ю. // *Успехи химии*. - 1994. - Т. 63. С. 1031 - 1043.
164. Бобков С.П. // *Известия Вузов. Химия и химическая технология*. - 1992. - Т. 35(3). С. 3 – 14; 148.
165. Ishida T., Tamaru S., Mechanical alloying of polymer/metal systems // *J. Mater. Sci. Lett.*-1993.-V.12.-P.1851-1853.
166. Wang G., Chen Y., Wang Q., Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S3M) method // *J. Polym. Sci.*-2008.-V. B46.-N 8.-P. 807-817.
167. Huang H., Structure Development and Property Changes in High Density Polyethylene/Calcium Carbonate Blends During Pan-Milling // *J. Appl. Polym. Sci.*-1999.-V. 74.-V. 6.-P. 1459-1464.
168. Stranz M., Koster U., Katzenberg F., Stress Induced Formation of Metastable Phases in Semi-Crystalline Polymers During Cryogenic Mechanical Milling // *J. Metastable and Nanocrystalline Mater.*-2005.-V. 24-25.-P. 463–466.
169. Wunderlich, B.; Cormier, C. M., Heat of fusion of polyethylene // *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.* 1967, 5, 987
170. D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, A.V. Maksimkin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, K.V. Kuskov, V.I. Bugakov “ Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites” // *Composites Part B: Engineering*, 2015, V. 76, P. 79-88
171. A. Maksimkin, S. Kaloshkin, M. Zadorozhnyy, V. Tcherdyntsev “Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state” // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, V. 586, P. S214-S217.
172. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Александров Ю.К., Поливкин В.В. Радиозащитные строительные материалы // *Наукоемкие технологии*. 2014. №3, т.15. С.17-25.
173. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В., Радио и радиационно-защитные композиционные материалы с наноструктурными наполнителями // *Известия Волгоградского*

Государственного Технического университета. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении», выпуск 10 (137), 2014.

174. В.Н. Гульбин, В.А. Михеев, Н.С. Колпаков, В.В. Чердынцев., Разработка и исследование радио- и радиационно-защитных материалов // Журнал Ядерная физика и инжиниринг. Том 4, №6, февраль 2013. С.597-604.

175. Артемьев В.А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // ГНИИ Технологии материалов. Письма в ЖТФ, 1997, том 23, №6.

176. D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, A.V. Maksimkin, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, K.V. Kuskov, V.I. Bugakov “ Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites” // Composites Part B: Engineering, 2015, V. 76, P. 79-88

177. С.С. Арзуманов, Л.Н. Бондаренко, П. Гельтенборт и др. Измерение сечений неупругого рассеяния холодных нейтронов для металлов и полимеров методом (n,γ)-анализа // Ядерная физика, том 71, вып. 11, 2008, стр. 1910-1916.

178. Ю.М. Широков, Н.П. Юдин. Ядерная физика // М:Наука, 1972, 671 с.

179. В.Ф. Козлов. Справочник по радиационной безопасности // М., Энергоатомиздат. 1987.

180. D. Micheli, A. Vricella, R. Pastore, A. Delfini, R. Bueno Morles, M. Marchetti, F. Santoni, L. Bastianelli, F. Moglie, V. Mariani Primiani, V. Corinaldesi, A. Mazzoli, J. Donnini, Electromagnetic properties of carbon nanotube reinforced concrete composites for frequency selective shielding structures // Construction and Building Materials, Volume 131, 30 January 2017, Pages 267-277

181. Антясов И.С., Войтович Н.И., Соколов А.Н., Комплексное экранирование альтернативной измерительной площадки для проведения специальных исследований технических средств // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника, Выпуск № 2 / том 14 / 2014

182. T.A. Blanchet, B.R. Burroughs, Numerical oxidation model for gamma radiation-sterilized UHMWPE: consideration of dose-depth profile // J Biomed Mater Res, 58 (2001), pp. 684–693

183. S.I. Ohnishi, S.I. Sugimoto, I. Nitta, Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers. IIIA. Results for polyethylene and some general remarks // J Polym Sci A: Gen Pap, 1 (1963), pp. 605–623