

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)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2017

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Физической химии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Чердынцев Виктор Викторович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор ФГАОУВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

**Петрунин Вадим Федорович**

кандидат технических наук, начальник лаборатории ФГУП «РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»

**Дорофеев Андрей Алексеевич**

Ведущая организация: **Акционерное общество «Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов»**

Защита состоится: «17» марта 2017 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета: Д 212.132.12 при ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Горшенков М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы.

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  $\alpha$  и  $\beta$ -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 массами (свинец, вольфрам, и др.). В качестве защиты от быстрых нейтронов используют элементы с маленькими атомными массами, которые замедляют их до тепловых энергий, например водород, и элементы с большим сечением их поглощения, в том числе бор, содержащий природный изотоп  $^{10}\text{B}$ , 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 массами, такие как 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 эффективная защита сопровождается сравнительно большим весом изделий и значительной толщиной, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

В настоящей работе предлагается использовать наноразмерные порошки с радио- и радиационнопоглощающими свойствами в качестве наполнителей для полимерной матрицы, что позволит снизить массу защитных материалов и обеспечить одновременное поглощение электромагнитных и проникающих радиационных излучений.

### Цель работы.

Разработка метода получения полимерных нанокпозиционных материалов комбинированной радио- и радиационной защиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного наноразмерными углеродными, вольфрамсодержащими и борсодержащими неорганическими частицами.

### Задачи работы.

- 1). Исследовать влияние параметров твердофазной деформационной обработки на структуру и свойства композиционных материалов на основе СВМПЭ;
- 2). Выявить роль наноразмерных наполнителей при формировании структуры и свойств получаемых нанокпозиционных материалов;
- 3). Исследовать взаимодействие композиционных материалов на основе СВМПЭ с гамма-, нейтронным и СВЧ излучением и изучить влияние нанонаполнителей на радио- и радиационно-поглощающие свойства;

4). Исследовать влияние нейтронного и гамма излучения на структуру и свойства композиционных материалов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

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 наноразмерных наполнителей.

3) Закономерности взаимодействия композиционных материалов с гамма-, нейтронным и СВЧ излучением, и влияние нанонаполнителей на радио- и радиационно-поглощающие свойства.

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

#### **Научная новизна.**

Установлены механизмы, обеспечивающие формирование полимерных композиционных материалов с равномерным распределением неорганических наполнителей по объему полимерной матрицы и с высоким уровнем адгезии неорганических наполнителей к матрице при твердофазной деформационной обработке. Впервые проведены комплексные структурные и физико-механические исследования и исследования радио- и радиационнозащитных свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ, наполненного наноразмерными углеродными, вольфрамсодержащими и борсодержащими неорганическими частицами. Впервые показана связь механохимической деструкции полимера при твердофазной деформационной обработке с химической природой неорганических наполнителей. 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.

#### **Практическая значимость.**

1) Разработан твердофазный деформационный метод формирования сложнонаполненных нанокomпозиционных материалов на основе СВМПЭ, армированного наноразмерными углеродными, вольфрамсодержащими и борсодержащими неорганическими частицами.

2) Установлены технологические режимы изготовления и составы нанокomпозиционных материалов, обеспечивающие оптимальное сочетание физико-механических и радио- и радиационно-защитных характеристик.

3) Разработанные композиционные материалы могут быть рекомендованы для изготовления средств индивидуальной защиты персонала и защитных кожухов для электронного оборудования для работы в зонах повышенного ионизирующего и электромагнитного излучения.

4) Основные результаты работы использованы при выполнении соглашения № 14.575.21.0041 о предоставлении субсидии от 27 июня 2014 года, в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (уникальный идентификатор RFMEFI57514X0041).

5) По результатам диссертационной работы получены патенты на изобретение «Способ получения радиационно-защитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенными радиационно-защитными свойствами» (патент РФ №2563650 от 17.07.2014), «Радиационно-защитный материал на полимерной основе с повышенными рентгенозащитными и нейтронозащитными свойствами» (патент РФ №2561989 от 17.07.2014), «Материал на полимерной основе для комбинированной радио- и радиационной защиты» (патент РФ № 2605696 от 17.11.2015).

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты исследований по теме диссертации были предложены на Шестой международной конференции «Кристаллофизика деформационное поведение перспективных материалов» посвященной 90-летию со дня рождения проф. Ю.А. Скакова, 26-28 мая 2015 года, Москва; 22 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 13-17 July 2015, France, Paris; VIII-й Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2016", 19-21 апреля 2016 года, Москва; 13-th International conference on nanosciences & nanotechnologies 5-8 July 2016, Greece, Thessaloniki; 23 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 3-8 July 2016, Japan, Nara.

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых Web Of Science и Scopus, и тезисы 5 докладов.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы из 183 наименований. Объем диссертации 141 с., включая 80 рисунков, 16 таблиц.

#### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** обоснована актуальность темы работы и ее практическая значимость. Сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации, особое внимание уделено композиционным материалам, применяемым в качестве защиты от СВЧ излучения, композиционным материалам применяемым в целях радиационной защиты, перспективам использования полимерных нанокомпозитов в космической промышленности, и механоактивационному формированию полимерных композитов.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследований. В качестве матрицы использовался порошок СВМПЭ Ticona GUR 4120 (Германия) с молекулярной массой  $4 \times 10^6$  г/моль, средний размер гранул порошка составляет 150 мкм. В качестве поглотителя гамма-квантов использовался нанопорошок вольфрама с размером частиц 50-100 нм, полученный путем восстановления в токе водорода из вольфрамовой кислоты, в качестве поглотителей тепловых нейтронов использовались порошки карбида бора и нитрида бора с размером частиц 10-20 мкм. Кроме того, в качестве наполнителя был использован пентаборид дивольфрама с размером частиц 50 мкм, обеспечивающий одновременно поглощение гамма и нейтронного излучения. Для поглощения СВЧ-излучения использовался порошок электропроводного технического углерода марки УМ-76 с размером гранул 10-20 мкм.

Для определения оптимального способа твердофазного деформационного введения неорганических наполнителей в полимерную матрицу на примере композиции СВМПЭ+W+B<sub>4</sub>C+C использовались шаровая планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5, со стальными барабанами и шарами в качестве мелющих тел и лабораторная ножевая мельница ИКА М20. Обработка в шаровой планетарной мельнице проводилась в следующем режиме: 5 минут обработки при скорости вращения водила 350 об/мин и 10 минут перерыва для снижения температуры в объеме барабанов. Общее время обработки составляло 40 минут. Режим обработки в ножевой мельнице был следующим: 5 минут работы, скорость вращения ножей 20 000 об/мин, 10 минут «отдыха» для снижения температуры в рабочем объеме барабанов, общее время обработки составляло 30 минут.

Объемные образцы композиционных материалов изготавливались методом термического прессования на вулканизационном прессе АПВМ-904 с выдержкой при температуре 170°C и давлении 20 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры под нагрузкой.

Механические свойства на растяжение исследовались на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 020 в соответствии с российскими стандартами измерений (ГОСТ 11262-80) скоростью растяжения 10 мм/мин. Для исследования использовались исходные и облученные объемные образцы композиционных материалов.

Исследование структуры порошковых композиций, а также объемных композиционных материалов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 в режиме детектирования вторичных электронов и Hitachi TM-1000 в режиме детектирования упруго-отраженных электронов.

Исследование химических связей в механически активированных порошках композиционных материалов на основе СВМПЭ проводилось методом ИК-Фурье спектроскопии в режиме ATR с помощью Nicolet 380 FT-IR спектрометра (Thermo Scientific, США) в режиме отражения.

Исследование радиопоглощающих свойств проводилось на базе Центра «Радиозащита» АО «ИМЦ концерн «Вега», Москва, на стенде, выполненном на основе прибора «Измеритель КСВН панорамный Р2-113». Методика позволяет определять коэффициент ослабления и коэффициент отражения, КСВН (коэффициент стоячей волны по напряжению) электромагнитного поля (ЭМП) в диапазоне частот от 3,94 до 5,64 ГГц при прохождении через радиопоглощающие и немагнитные радиоэкранирующие материалы, выполненные в виде покрытий, листов и композиций.

Радиационные испытания на нейтронном пучке были проведены в НИЦ КИ на экспериментальном стенде "ГЭК-7-нейтрон", а испытания на пучке гамма-квантов были проведены в НИЦ КИ на экспериментальном стенде "Гамма-МД" на основе НР(Ge) гамма-спектрометра и источников гамма-квантов <sup>152</sup>Eu и <sup>60</sup>Co.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований композиционных материалов и обсуждение полученных результатов.

**В разделе 3.1** приводятся результаты влияния параметров твердофазной деформационной обработки на структуру и свойства композиционных материалов. Для твердофазного введения неорганических наполнителей в СВМПЭ использовали высокоскоростную ножевую и планетарную шаровую мельницы. Наполнители вводились в полимерную матрицу ступенчато: сперва, для создания пространственной токопроводящей сетки, вводился наноразмерный технический углерод, обработка проводилась в течении 10 минут (для ножевой и планетарной мельницы), а затем вводились бор- и вольфрамсодержащие компоненты, время обработки составляло 30 минут (для шаровой мельницы) и 20 минут (для ножевой мельницы).

Исходные частицы порошка СВМПЭ имеют сферическую форму с размером частиц 150 мкм. При обработке в ножевой мельнице (рисунок 1а) происходит измельчение наполнителей и полимерной матрицы, при этом форма частиц полимера не меняется. Наполнитель частично локализован на поверхности частиц, но большая часть наполнителя располагается в свободном объеме, из-за чего при хранении и транспортировке происходит расслоение композиционного порошка. При обработке в шаровой планетарной мельнице происходит изменение морфологии частиц СВМПЭ (рисунок 1б), исходно сферические частицы приобретают пластинчатую форму, средний размер которых достигает 500 мкм. В результате ударно-сдвиговых деформаций наполнитель проникает в полимерные частицы, а также располагается на их поверхности.

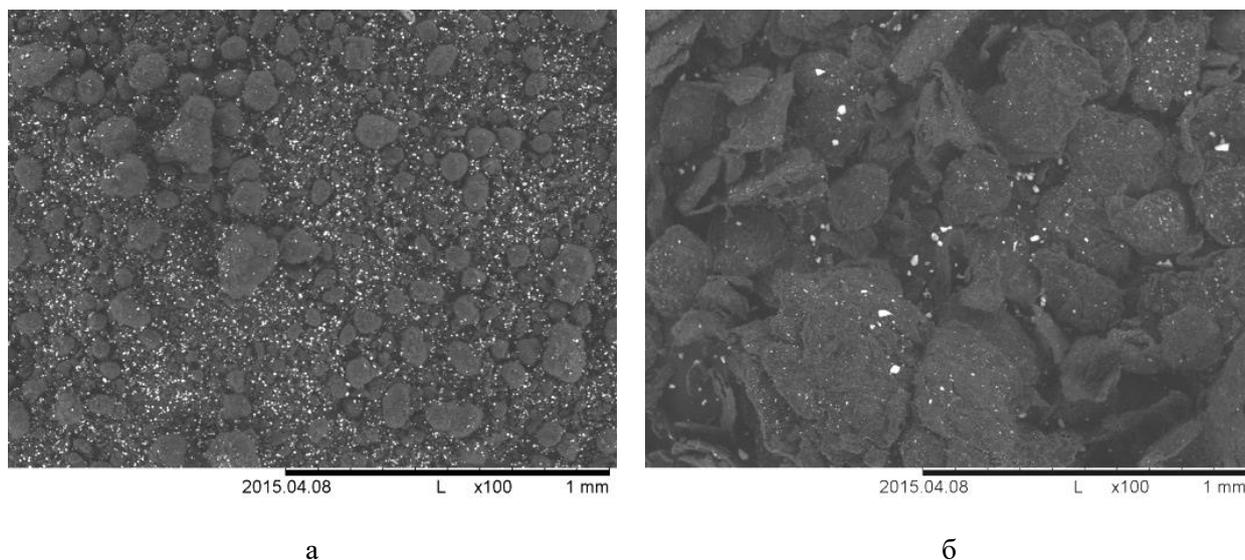


Рисунок 1 – Порошковая композиция СВМПЭ+W+В<sub>4</sub>С+С обработанная в ножевой мельнице ИКА М20 (а) и в шаровой планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5(б)

Исследования порошковых композиций с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 2) подтверждают, что в результате обработки в ножевой мельнице частицы неорганического наполнителя полностью покрывают поверхность сферических частиц полимера. На спектре, отвечающем этому образцу, в отличие от спектра порошка, обработанного в шаровой планетарной мельнице, отсутствуют пики, характерные для СВМПЭ, такие, как дуплет при  $2914\text{ см}^{-1}$  и  $2847\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за симметричные и ассиметричные колебания С-Н, дуплет отвечающий за деформационные колебания С-Н при  $1471\text{ см}^{-1}$  и  $1462\text{ см}^{-1}$ , и полосы кристалличности  $729\text{ см}^{-1}$  и  $717\text{ см}^{-1}$ .

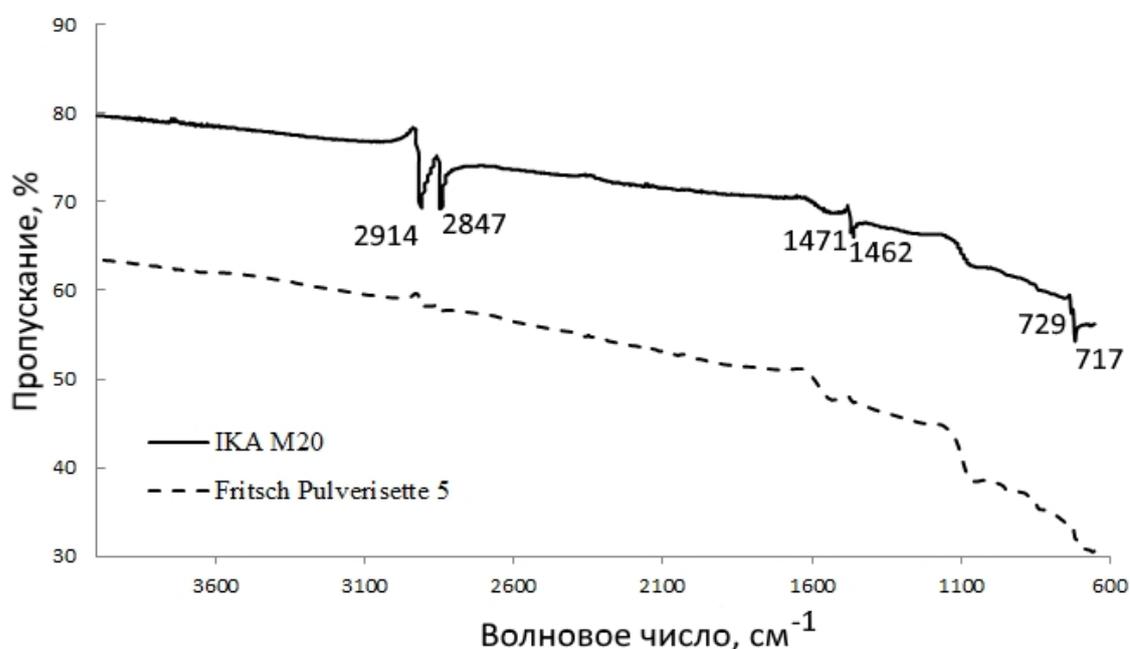


Рисунок 2 – ИК-Спектры порошковых композиций СВМПЭ+W+В<sub>4</sub>С+С при обработке в различных мельницах

На рисунке 3а представлена микрофотография среза объемного образца полученного термопрессованием порошковой композиции, полученной обработкой в ножевой мельнице. Видно, что наполнитель распределен в объеме полимерной матрицы неравномерно, заметна

сильная пористость, связанная с низкой когезией частиц СВМПЭ. Это связано с тем, что частицы неорганических наполнителей, обволакивающие частицы СВМПЭ, препятствуют протеканию диффузионных процессов на границе раздела. Композиционный материал, полученный с использованием планетарной шаровой мельницы, после термопрессования имеет более однородную структуру (рисунок 3б), неорганические наполнители равномерно распределены по объему полимерной матрицы.

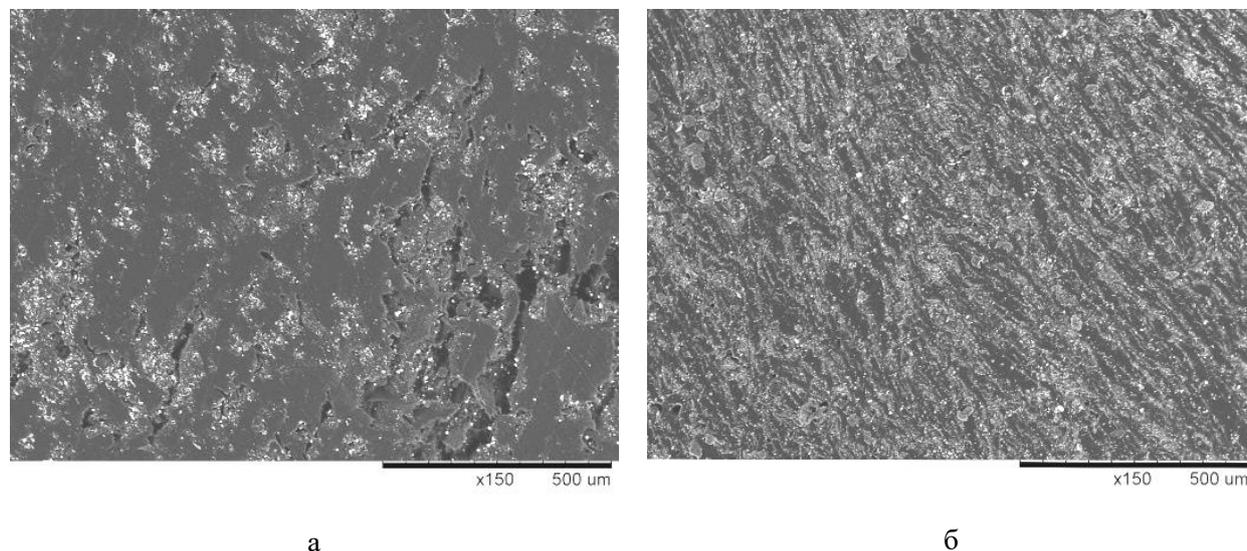


Рисунок 3 – микрофотографии поверхности среза композиционного материала полученного в результате обработки в ножевой мельнице (а) и в результате обработки в шаровой планетарной мельнице (б)

Физико-механические испытания показали, что образцы, полученные обработкой в ножевой мельнице, имеют низкие прочностные характеристики. Как видно на диаграмме растяжения (рисунок 4), деформация для этих образцов мельнице имеет хрупкий характер, что связано со структурой композита. Относительное удлинение (10-15%) на порядок ниже, чем у композитов, полученных обработкой в планетарной мельнице (100-120%). Кроме того, для нанокомпозитов, полученных путем смешения в ножевой мельнице, предел текучести на 10 % ниже, чем у полученных обработкой в планетарной мельнице. Таким образом, предпочтительным способом формирования композитов на основе СВМПЭ является обработка в планетарной шаровой мельнице.

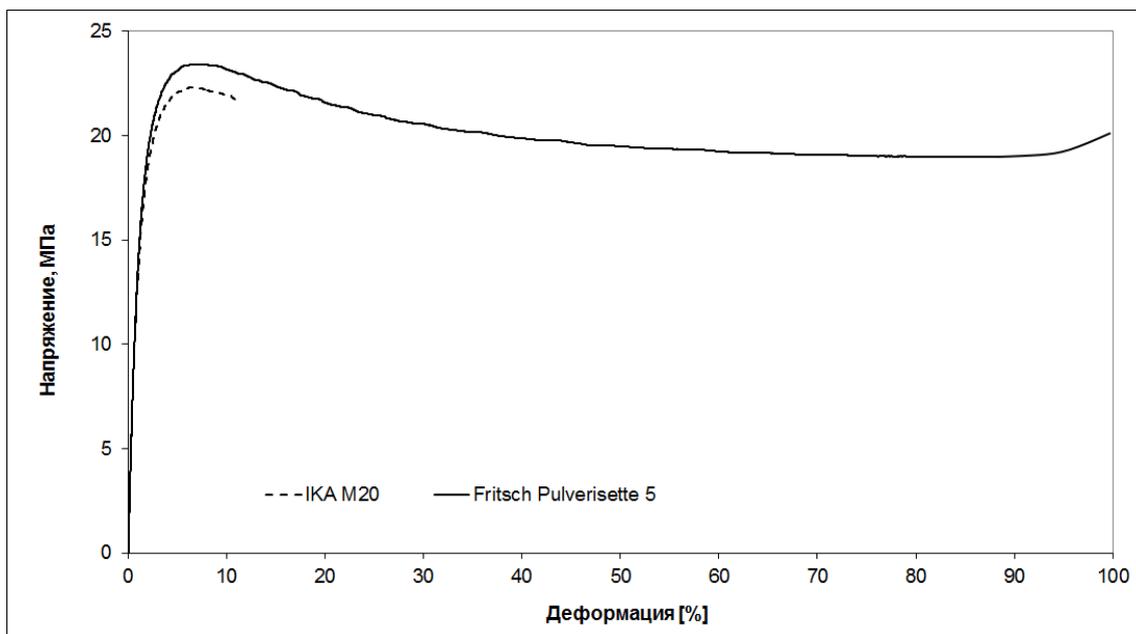


Рисунок 4 – Диаграмма растяжения композиционных материалов СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В<sub>4</sub>С+5масс.% С при обработке в мельницах разных типов

В разделе 3.2 приведены результаты исследования структуры и физико-механических свойств полимерных композитов, приготовленных обработкой в планетарной шаровой мельнице. На рисунке 5 представлены микрофотографии поверхности среза композиционных материалов, где видно, что вне зависимости от химической природы наполнителя материал имеет гомогенную структуру.

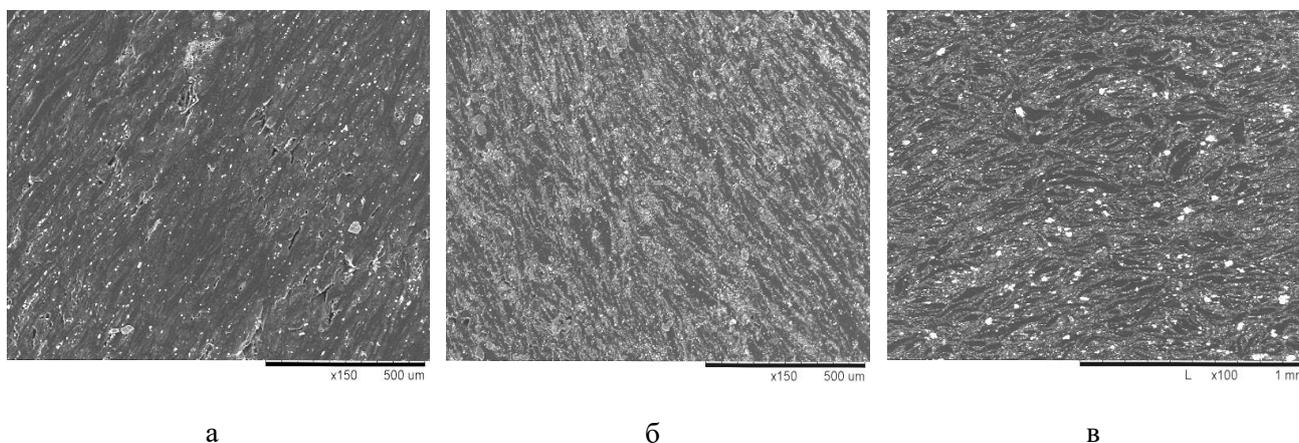


Рисунок 5 – Микрофотографии срезов композиционных образцов:

- а) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% ВN+5масс.% С
- б) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В<sub>4</sub>С+5масс.% С
- в) СВМПЭ+30 масс.% W<sub>2</sub>В<sub>5</sub>+10масс.% С

Исследования структуры образцов с помощью ИК-спектроскопии показало, что химическая природа наполнителя может существенно влиять на протекающие при деформационной обработке процессы. Для композитов, содержащих нитрид бора, при обработке в планетарной мельнице происходит механохимическая деструкция СВМПЭ. Как видно из рисунка 6, помимо линий, характерных для СВМПЭ, на спектре появляется полоса  $1355\text{ см}^{-1}$  характерная для третичных спиртов. Образование третичных спиртов связано с тем, что в результате ударно-сдвиговых 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  $803\text{ см}^{-1}$ , характерная для алкенов. Образование алкенов связано с дегидратацией спиртов при повышенной температуре.

Для нанокompозитов, содержащих карбид бора или пентаборид дивольфрама (рисунок 7), при твердофазной деформационной обработке образования новых химических связей не наблюдается, что связано с химической стойкостью этих наполнителей. Отличие в пропускании сигнала между материалами связано с размерами частиц наполнителя, нанодисперсный порошок вольфрама более плотно облегают поверхность частиц СВМПЭ по сравнению с микронными частицами пентаборида дивольфрама.

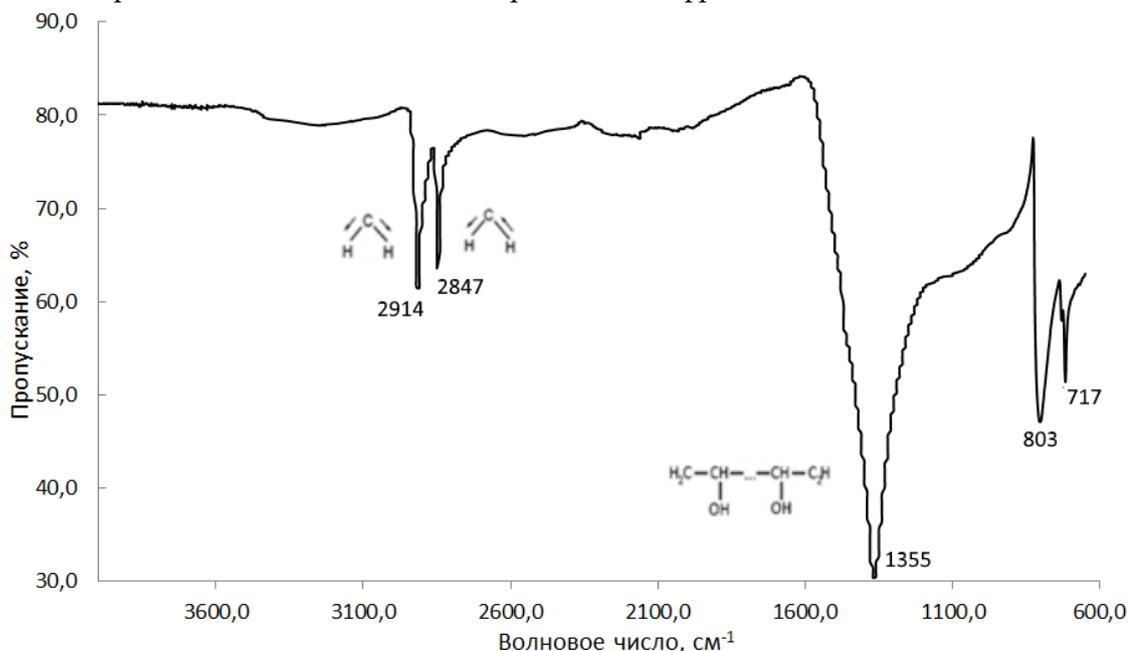


Рисунок 6 – ИК-спектр СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% C

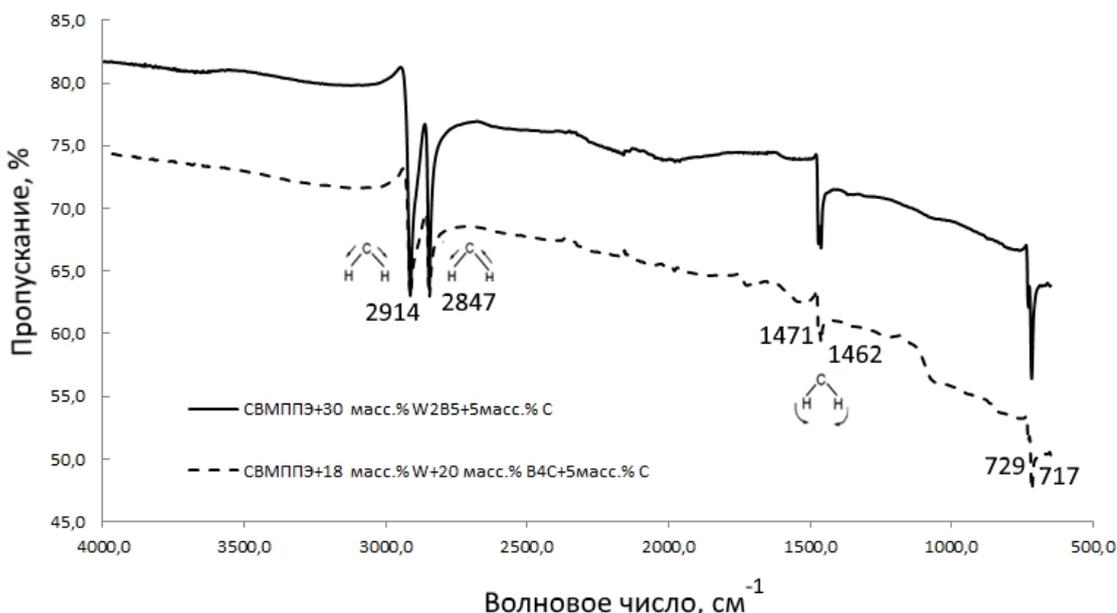


Рисунок 7 – ИК-спектр СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B<sub>4</sub>C+5масс.% C и СВМПЭ+30 масс.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>+10масс.% C

При растяжении объемных образцов композиционных материалов СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% B<sub>4</sub>C+5масс.% C и СВМПЭ+30 масс.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>+10масс.% C наблюдается

однородное течение композита, без образования шейки, это связано с высокой молекулярной массой СВМПЭ. Для композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С наблюдается хрупкое поведение при деформации, что подтверждает протекание в образцах, содержащих нитрид бора, процессов механохимической деструкции. Как видно из таблицы 1, композиты обладают более высоким пределом текучести и модулем упругости по сравнению с чистым СВМПЭ.

С увеличением содержания наполнителей происходит незначительное увеличение предела текучести и модуля упругости, но при этом происходит снижение пластичности композиционных материалов.

На рисунке 8 представлены микрофотографии поверхностей разрыва композиционных материалов. Как видно из рисунка 8а, для композитов, содержащих нитрид бора, характерен квазихрупкий излом, при этом заметна слоистость структуры, что говорит о низкой когезии частиц полимера. Слоистость структуры связана с низкой диффузией молекулярных цепочек при спекании. Согласно модели де Жена и модели «трубы» Дои-Эдвардса, движение единичной молекулярной цепочки полимера ограничено топологическими препятствиями, то есть «трубой», составленной из соседних молекулярных цепочек, поэтому цепочка может релаксировать только вдоль оси «трубы». А так как поверхность частиц занята наполнителем, то, соответственно, происходит закупорка «трубы», и диффузия замедляется.

Таблица 1 – Механические свойства композитов на растяжение

Образец	Предел текучести, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение, %
СВМПЭ	17,5	0,7	>350
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С	23,7	1,4	15
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+10масс.% С	23,9	1,5	12
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	24,5	1,9	8
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% BN+20масс.% С	24,8	2,0	5
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В <sub>4</sub> С+5масс.% С	20,7	1,4	144
СВМПЭ+18 масс.% W+15 масс.% В <sub>4</sub> С+5масс.% С	20,2	1,2	190
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В <sub>4</sub> С+10масс.% С	21,1	1,8	123
СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В <sub>4</sub> С+20масс.% С	21,8	2,1	98
СВМПЭ+20 масс.% W+20 масс.% В <sub>4</sub> С+20масс.% С	22,3	2,3	89
СВМПЭ+30 масс.% W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> +5масс.% С	20,0	1,1	315
СВМПЭ+20 масс.% W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> +10масс.% С	19,8	1,0	320
СВМПЭ+30 масс.% W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> +10масс.% С	20,2	1,3	289
СВМПЭ+30 масс.% W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> +20масс.% С	20,5	1,5	275

На рисунках 8б и 8в представлен характерный для нанокompозитов, содержащих карбид бора или пентаборид дивольфрама, вязкий излом, рельеф поверхности излома имеет волокнистую структуру, что связано с вытяжкой макромолекул. В результате испытаний на растяжение не происходит выкрашивания частиц наполнителя, что говорит о высокой адгезии на границе СВМПЭ-наполнитель, т.е. происходит образование сильных связей между поверхностью наполнителя и СВМПЭ. Прочность таких связей превышает физико-механические характеристики полимера, и при приложении нагрузки на нанокompозит не происходит разрушения межфазной границы, соответственно, часть нагрузки принимает на себя наполнитель, обладающий заведомо более высокими физико-механическими показателями, поэтому происходит увеличение предела текучести и модуля упругости.

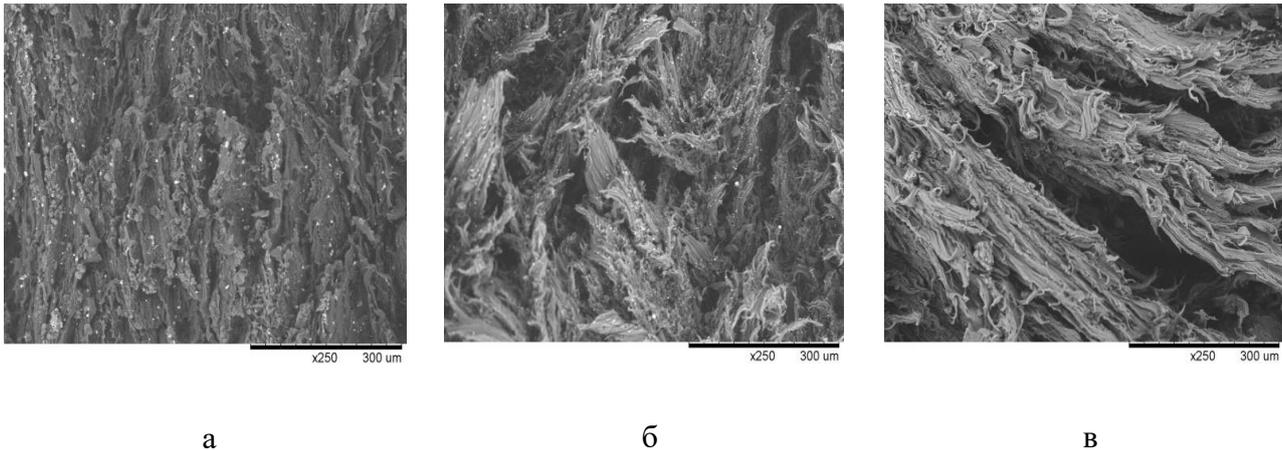


Рисунок 8 – СЭМ поверхности разрыва композиционных материалов:  
 а) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С  
 б) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В<sub>4</sub>С+5масс.% С  
 в) СВМПЭ+30 масс.% W<sub>2</sub>В<sub>5</sub>+10масс.% С

**В разделе 3.3** приведены результаты исследования взаимодействия полученных композиционных материалов с ионизирующими и электромагнитным излучениями.

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

Ослабление нейтронного потока при прохождении сквозь образец определялось путем сравнения скорости счета детектора без образца и с образцом. Коэффициент ослабления  $K_n$  пучка тепловых нейтронов, проходящего сквозь образец, определялся по формуле:

$$K_n = \frac{N - N_{Cd}}{N^* - N_{Cd}^*} \quad (1)$$

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.

Так как толщина образца влияет на поглощающие свойства нейтронов, поэтому практическую значимость представляет зависимость  $K_n$  от содержания в образцах поглотителей нейтронов: BN, В<sub>4</sub>С и W<sub>2</sub>В<sub>5</sub>. Необходимо пересчитать значения коэффициента от одной толщины.

Поэтому необходимо вычислить средневзвешенное значение  $\langle K_n \rangle$  по следующей формуле:

$$\langle K_n \rangle = \exp\left(d \left\langle \sum_i n_i \sigma_i \right\rangle\right) \quad (2)$$

положив для определенности толщину образца, например, 0,35 см.

В таблице 2 представлены значения коэффициента ослабления нейтронного пучка образцами толщиной 0,35 см.

Как видно из таблицы 2, небольшие изменения содержания других соединений, входящих в состав образцов, с точностью до 3% не изменяют коэффициент ослабления нейтронного потока. Зависимость изменения коэффициента ослабления нейтронного пучка от содержания в образце борсодержащих соединений наглядно продемонстрирована на рисунке 9.

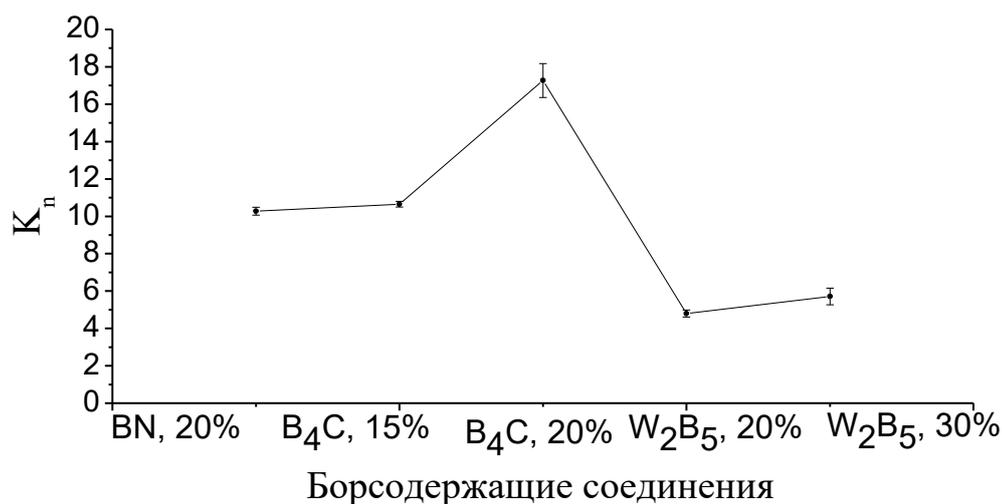


Рисунок 9 – Изменения коэффициента ослабления нейтронного пучка в зависимости от содержания борсодержащих соединений в образце

Таблица 2 – Зависимость коэффициента ослабления нейтронного пучка от содержания борсодержащих соединений

Образец	Содержание наполнителей, 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/W/BN/C	18/20/5	6.68	0.05	10.36	0.18
СВМПЭ/W/BN/C	18/20/10	6.60	0.07	10.07	0.25
СВМПЭ/W/BN/C	18/20/20	6.55	0.07	9.90	0.24
СВМПЭ/W/BN/C	20/20/20	6.78	0.07	10.73	0.26
СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/5	8.27	0.19	18.07	1.20
СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/15/5	6.76	0.04	10.65	0.15
СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/10	8.62	0.21	20.43	1.50
СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/20	8.34	0.18	18.52	1.17
СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	20/20/20	8.01	0.09	16.50	0.52
СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/5	5.05	0.14	5.86	0.29
СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	20/10	4.48	0.11	4.80	0.19
СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/10	5.18	0.08	6.13	0.17
СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/20	4.64	0.11	5.07	0.20

Ослабление пучка гамма-квантов при прохождении через исследуемые образцы происходит за счет трёх процессов: фотоэффекта, Комптон-эффекта и рождения электрон-позитронных пар. Формула, описывающая прохождение пучка гамма-квантов через образец:

$$I = I_0 \exp(-d \sum_i \mu_i) = I_0 \exp(-d \sum_i n_i \omega_i) \quad (3)$$

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

Для определения коэффициента ослабления пучка гамма-квантов использовали следующий диапазон энергий от 121 кэВ до 1,4 МэВ. Источниками служили изотопы  $^{152}\text{Eu}$  и  $^{60}\text{Co}$ , 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  $K_\gamma$  для каждой из гамма-линий определяли по формуле:

$$K_\gamma = \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

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

Коэффициент ослабления пучка гамма-квантов  $K_\gamma$  определяется выражением (3), где величина  $\mu_i$ , 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  $4 \text{ см}^{-1}$ , а для алюминия только  $0.02 \text{ см}^{-1}$ . Сечения рождения пар начинают расти с энергий гамма-квантов больших 2-3 МэВ и для тяжелых ядер они на порядок больше, чем для легких.

На рисунках 10 и 11 приведены типичные зависимости коэффициента  $K_\gamma$  ослабления пучка гамма-квантов, для всех остальных образцов зависимости имеют аналогичный вид. Также 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.

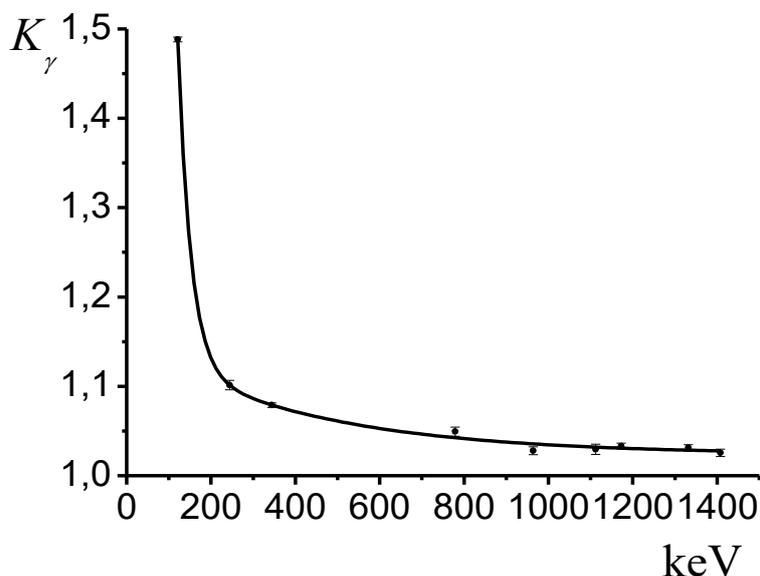


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента ослабления потока гамма-квантов  $K_\gamma$  от энергии гамма-излучения для композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.%  $\text{B}_4\text{C}$ +5масс.% С

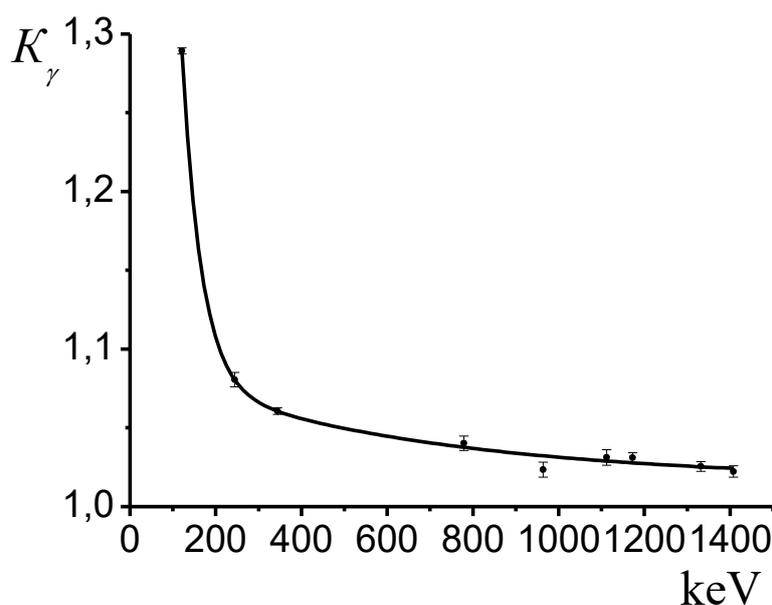


Рисунок 11 - Зависимость коэффициента ослабления потока гамма-квантов  $K_\gamma$  от энергии гамма-излучения для композита СВМПЭ+30масс.% W2B5+20 масс.% С

Приведенные зависимости показывают необходимость применения именно нанодисперсного порошка вольфрама в качестве поглотителя гамма-квантов. Соизмеримость размеров ультрадисперсных частиц (5-100 нм) и длины волны излучения  $\lambda$  ( $\sim 0,1$  нм) обуславливает эффективное когерентное рассеяние гамма излучения наночастицами, что можно рассматривать как проявление специфического механизма взаимодействия гамма излучения с наночастицами в дополнение к трем вышеописанным (фотоэффект, Комптон-эффект и рождения электрон-позитронных пар). Эффективный угол  $\theta_1$  однократного когерентного рассеяния на неоднородности размером  $a$  есть  $\theta_1 \sim \lambda/a \ll 1$ . 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 наночастицах приводит к увеличению оптической длины пути гамма-квантов в ультрадисперсных средах и к их дополнительному поглощению по сравнению с обычными микронными частицами.

Эффект экранирования от СВЧ излучения проявляется из-за многократного отражения электромагнитной волны (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.

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

$$A = 10 \cdot \lg(A_1/A_0) \quad (5)$$

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, вычисляются по формуле:

$$R = 20 \cdot \lg (V_1/V_0) \quad (6)$$

где  $V_1$  – напряжение отраженной волны;

$V_0$  – напряжение падающей волны.

Так как коэффициент ослабления электромагнитного излучения (ЭМИ) напрямую зависит не только от состава образца, но и от его толщины. Поэтому было рассчитано удельное ослабление на 1 мм толщины образца.

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

$$A_{уд} = A/h \quad (7)$$

где  $h$  – толщина образца в мм.

Результаты измерений представлены в таблице 3. Как видно из таблицы при увеличении содержания технического углерода возрастают радиопоглощающие свойства композитов. Так, за счет увеличения содержания технического углерода с 5 масс.% до 20 масс.% достигается коэффициент ослабления свыше 25 дБ, то есть происходит снижение мощности ЭМИ более чем в 300 раз. Таким образом можно сказать, что принятый способ получения композиционных материалов позволяет создать пространственную токопроводящую сетку в объеме композиционного материала. На рисунке 12 графически представлена зависимость коэффициента ослабления и коэффициента удельного ослабления в зависимости от наполнения композиционных материалов.

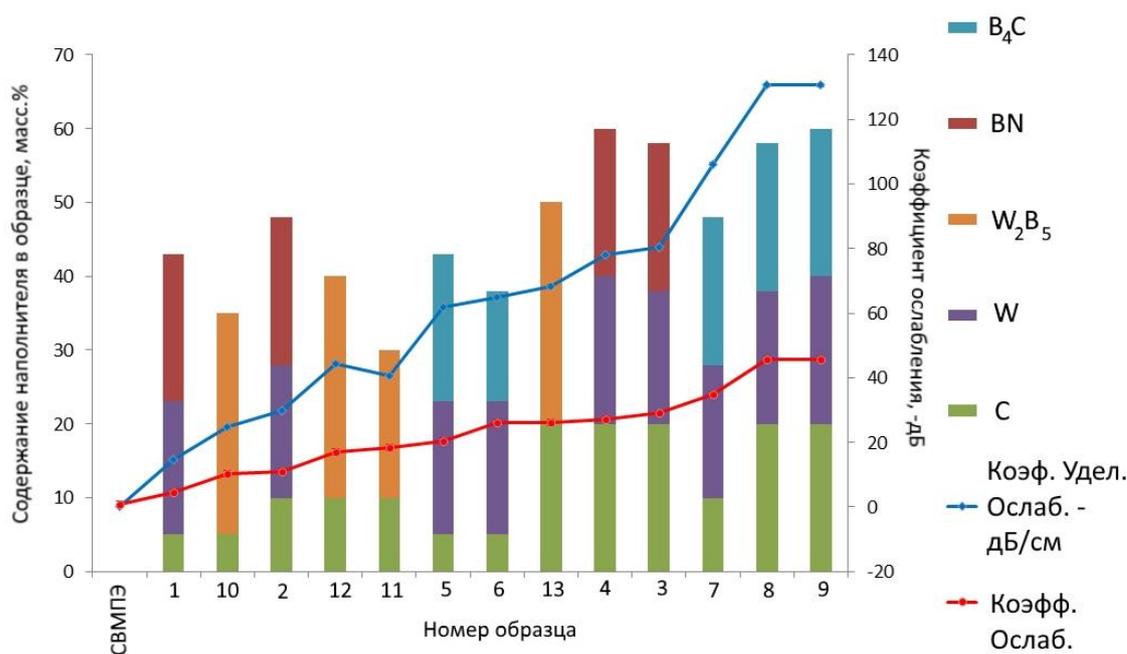


Рисунок 12 - Зависимость коэффициента поглощения ЭМИ на частоте 4 ГГц

**В разделе 3.4** описывается влияние ионизирующего излучения на структуру и свойства композиционных материалов. В результате облучения все композиционные материалы получили дозу, равную 5 Мрад. Исследования радиозащитных характеристик облученных материалов (таблица 3) показали, что отклонения характеристик, описывающих взаимодействие материала с СВЧ излучением до и после ионизирующего облучения, лежат в пределах величины погрешности используемой методики измерений. Облучение испытуемых образцов пучком гамма- и нейтронного излучения не вызывает разрушения токопроводящей структуры композита, и, соответственно, не влияет на его экранирующие свойства.

Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы с ионизирующим излучением являются процессы сшивки и деструкции, то есть образование в структуре поперечных связей (поперечно сшитых структур). На рисунках 13-15 представлены ИК-спектры облученных образцов. На всех спектрах появляются линии характерные для эстеров  $1241\text{см}^{-1}$ ,  $1208\text{ см}^{-1}$ ,  $1207\text{ см}^{-1}$ ,  $1156\text{ см}^{-1}$ ,  $1152\text{ см}^{-1}$ . Образование сложных эфиров говорит о том, что в результате ионизирующего воздействия происходит деструкция и последующее окисление композиционных материалов. Также на спектрах композитов СВМПЭ+W+V<sub>4</sub>C+C и СВМПЭ+W<sub>2</sub>V<sub>5</sub>+C появляется линия  $1367\text{ см}^{-1}$  характерная для алкенов. Образование двойной связи говорит о том, что в результате ионизирующего излучения в структуре композита образуются поперечно сшитые структуры.

Таблица 3 – 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	-	-	-	-
1	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
2	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
3	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
4	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
5	СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/5	0,33	-20,4	-1,9	61,82	9,31	-19,2	-2,4	58,18	12,5
6	СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/15/5	0,40	-26,0	-1,3	65,00	5,00	-24,5	-1,6	61,25	6,53
7	СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/10	0,33	-35,0	-0,5	106,10	1,42	-33,8	-0,8	102,42	2,36
8	СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	18/20/20	0,35	-45,7*	-0,5	130,6	1,09	-36,5*	-0,5	104,29	1,36
9	СВМПЭ/W/B <sub>4</sub> C/C	20/20/20	0,35	-45,7*	-0,5	130,6	1,09	-36,4*	-0,5	-104	1,37
10	СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/5	0,42	-10,4	-4,0	24,76	38,46	-9,8	-4,4	-23,33	44,89
11	СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	20/10	0,45	-18,3	-3,1	40,67	16,93	-17,2	-3,3	-38,22	19,18
12	СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/10	0,38	-16,9	-3,2	44,47	19,75	-16,6	-3,32	-43,68	20,00
13	СВМПЭ/W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> /C	30/20	0,38	-26,0	-1,4	68,42	5,38	-25,6	-1,39	-67,37	5,42

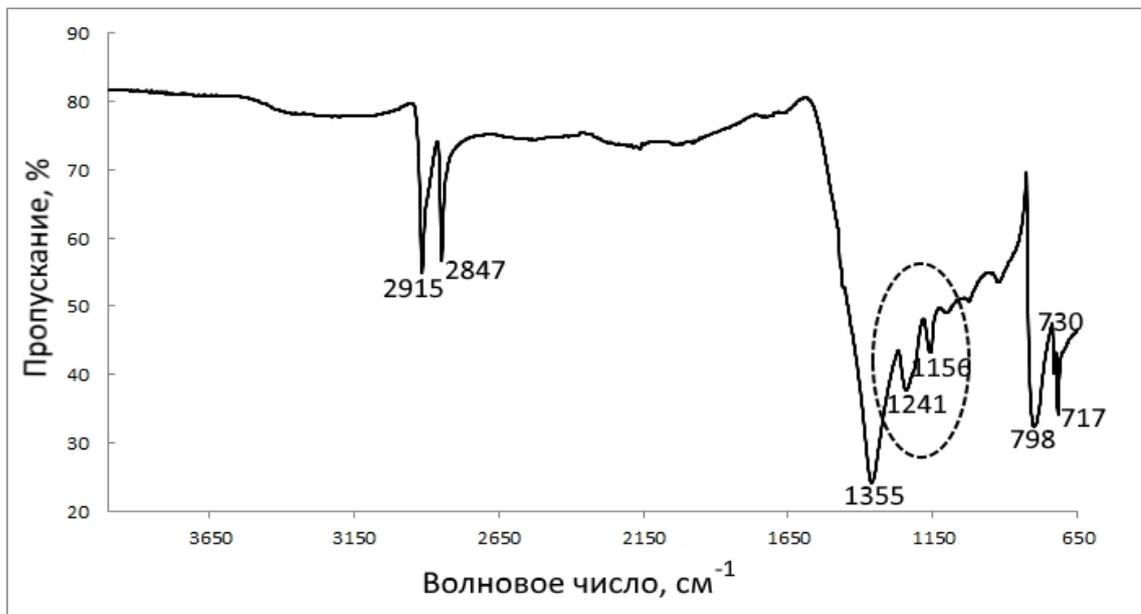


Рисунок 13 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С

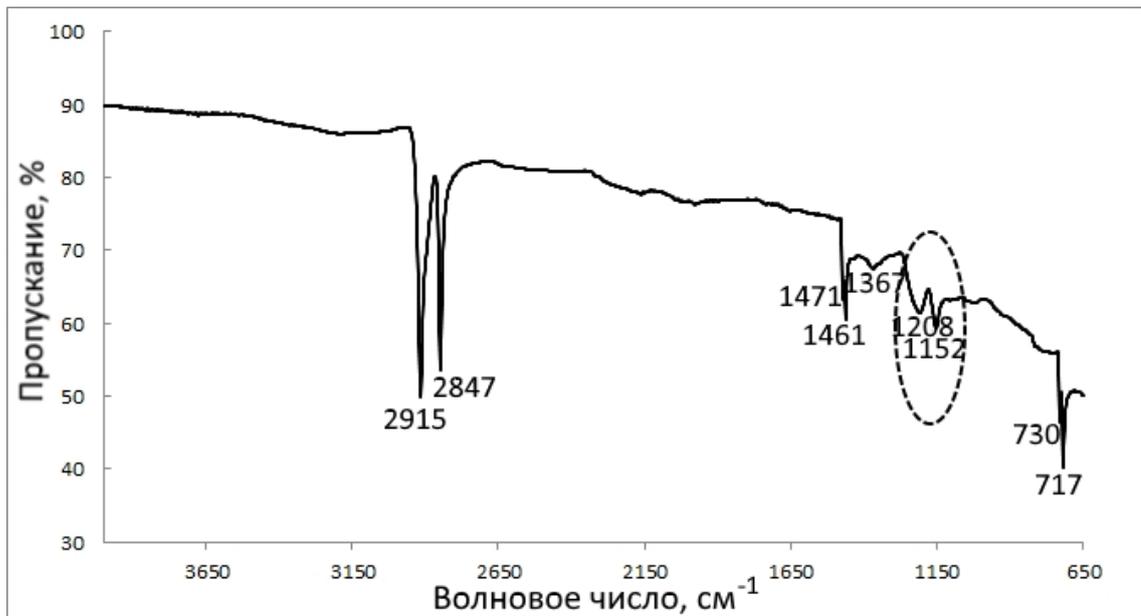


Рисунок 14 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В<sub>4</sub>С+5масс.% С

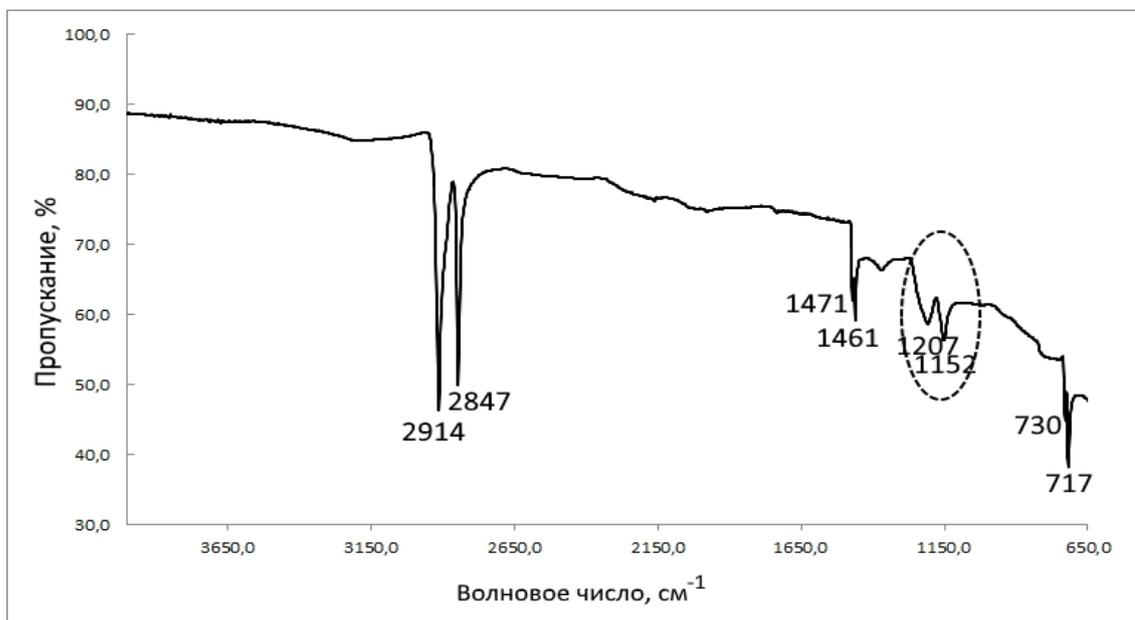


Рисунок 15 – ИК-спектр облученного композита СВМПЭ+30 масс.%  $W_2B_5$ +10масс.% С

Изменение структуры полимерной матрицы влияет на механические свойства композиционных материалов. Для всех облученных композитов заметно увеличение модуля упругости (рисунок 16), что связано с образованием поперечно-сшитой структуры и увеличением степени кристалличности полимерной матрицы, вследствие чего происходит снижение пластичности композитов.

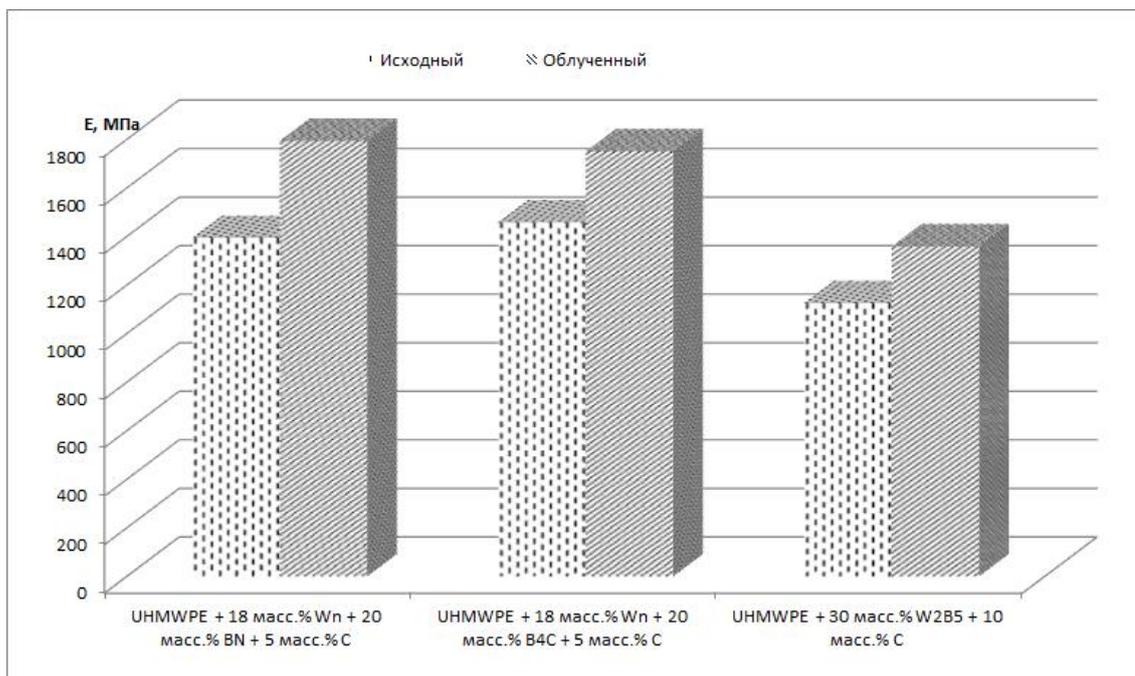


Рисунок 16 – Изменение модуля упругости композитов после облучения

Микрофотографии поверхности разрыва облученных композитов показывают образование прочной межфазной границы между наполнителем и СВМПЭ (рисунок 17). Проведенный фрактографический анализ показал образование фибриллярной структуры. Механизм изменения структуры под воздействием ионизирующего излучения можно описать следующим образом. Прочность связи между поверхностью наполнителей и СВМПЭ превышает предел текучести полимера, и при механическом воздействии не происходит разрушения межфазной границы, а происходит деформирование микрообъема

полимерной матрицы с образованием тонких волокнистых структур. Когда прикладываемая нагрузка превышает значения предела прочности СВМПЭ, происходит отрыв фибрилл от основного объема матрицы, но связь полимера с наполнителем при этом не нарушается.

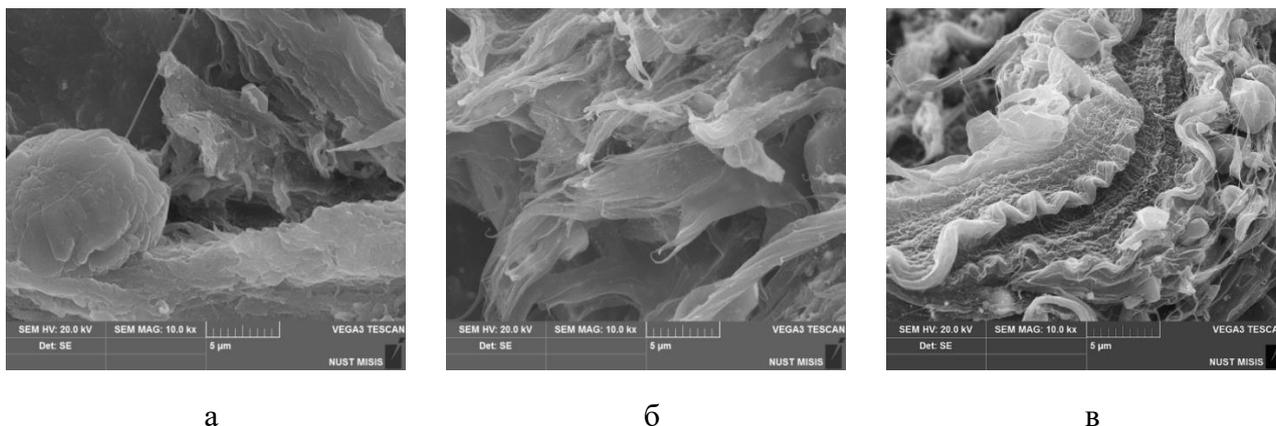


Рисунок 17 – Микрофотографии поверхности разрыва облученных нанокompозитов:

- а) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% BN+5масс.% С
- б) СВМПЭ+18 масс.% W+20 масс.% В<sub>4</sub>С+5масс.% С
- в) СВМПЭ+30 масс.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>+10масс.% С

### **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.

**Опубликованные работы по теме диссертации**

A.A. Boykov, V.V. Tcherdyntsev, V.N. Gulbin, Structure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene filled with tungsten, carbon black, and boron carbide or nitride // Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal 7(4), 261–274 (2016)

A.A. Boykov, V.V. Tcherdyntsev, V.N. Gulbin, Structure and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene filled with tungsten boride and carbon black. // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal 6(2), 87–98 (2015)

Ivanov S.M., Kuznetsov S.A., Volkov A.E., Terekhin P.N., Dmitriev S.V., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Boykov A.A., Photons transport through ultra-high molecular weight polyethylene based composite containing tungsten and boron carbide fillers. // Journal of Alloys and Compounds Volume 586, Issue SUPPL. 1, 2014, Pages S455-S458

Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Lunkova A.A., Musalitin A.M., Danilov V.D., Borisova Y.V., Boykov A.A., Sudarchikov V.A., Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it. // Journal of Alloys and Compounds Volume 586, Issue SUPPL. 1, 2014, Pages S443-S445

Бойков А.А., Волков А.Е., Горшенков М.В., Иванов С.М., Кузнецов С.А., Терехин П. Н., Чердынцев В.В., Анализ эффективности полимерматричных композитов на основе СВМПЭ с рентгенозащитными наполнителями. // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 4, стр. 17 – 17

Бойков А.А., Волков А.Е., Горшенков М.В., Иванов С.М., Кузнецов С.А., Терехин П. Н., Чердынцев В.В., Механические свойства и микроструктура полимерматричного композита на основе СВМПЭ. // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 3, стр. 95 - 95