

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

Л.С. Новиков<sup>1</sup>, С.А. Бедняков<sup>1</sup>, Е.Н. Воронина<sup>1</sup>, В.А. Демидов<sup>1</sup>, С.В. Зайцев<sup>1</sup>,  
В.Н. Черник<sup>1</sup>, К.Б. Вернигорov<sup>2</sup>, А.И. Гайдар<sup>3</sup>, А.А. Ерискин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ

<sup>2</sup> Московский государственный университет, химический факультет

<sup>3</sup> ГНУ «НИИ перспективных материалов и технологий»

<sup>4</sup> Московский государственный институт электроники и математики (Технический университет)

E-mail: novikov@sinp.msu.ru

Композиционные материалы на основе полимерных матриц с введенными в них в качестве наполнителя наноразмерными или микроразмерными частицами разных видов рассматриваются в настоящее время как перспективный класс материалов для создания космических аппаратов (КА) нового поколения. Введение в полимер даже относительно малого (порядка нескольких процентов по отношению к массе или объему материала) количества наполнителя позволяет во многих случаях получить композит со значительно лучшими по сравнению с исходной матрицей механическими, электрическими, тепловыми и другими характеристиками [1]. Однако при планировании использования полимерных композитов в составе КА, предназначенных для работы на низких околоземных орбитах, необходимо исследовать их стойкость к воздействию атомарного кислорода [2].

Ранее нами были исследованы возможности повышения стойкости полиимида путем введения в него частиц сверхразветвленного полиорганосилоксана [3]. В настоящей работе представлены результаты исследования стойкости к воздействию атомарного кислорода образцов композитов на основе полиимидной матрицы с использованием в качестве наполнителей следующих наночастиц:  $Al_2O_3$  (корунд) со средними размерами частиц 40-80 нм;  $TiO_2$  (рутил) размером 30-40 нм и  $WC$  (карбид вольфрама) размером 70-300 нм. В последнем случае, как мы видим, максимальный размер использовавшихся частиц несколько превышает общепринятую верхнюю границу нанодиапазона.

Образцы композитов с каждым из указанных наполнителей были изготовлены в виде пленок толщиной  $\sim 50$  мкм при одинаковом массовом содержании наполнителя, равном 3%. Образцы подвергались воздействию потока атомарного кислорода на магнитоплазодинамическом ускорителе НИИЯФ МГУ по методике, описанной в [2]. После облучения атомарным кислородом измерялись потери массы образцов и проводилось обследование их поверхности с помощью растрового электронного микроскопа, который позволял также определять элементный состав образцов на заданных участках поверхности.

На рис. 1 приведены полученные данные об удельных потерях массы исследовавшихся образцов. Для удобства сопоставления в каждом из трех случаев правый более светлый столбец показывает потери массы полиимида без наполнителя, которые во всех рассматриваемых случаях одинаковы.

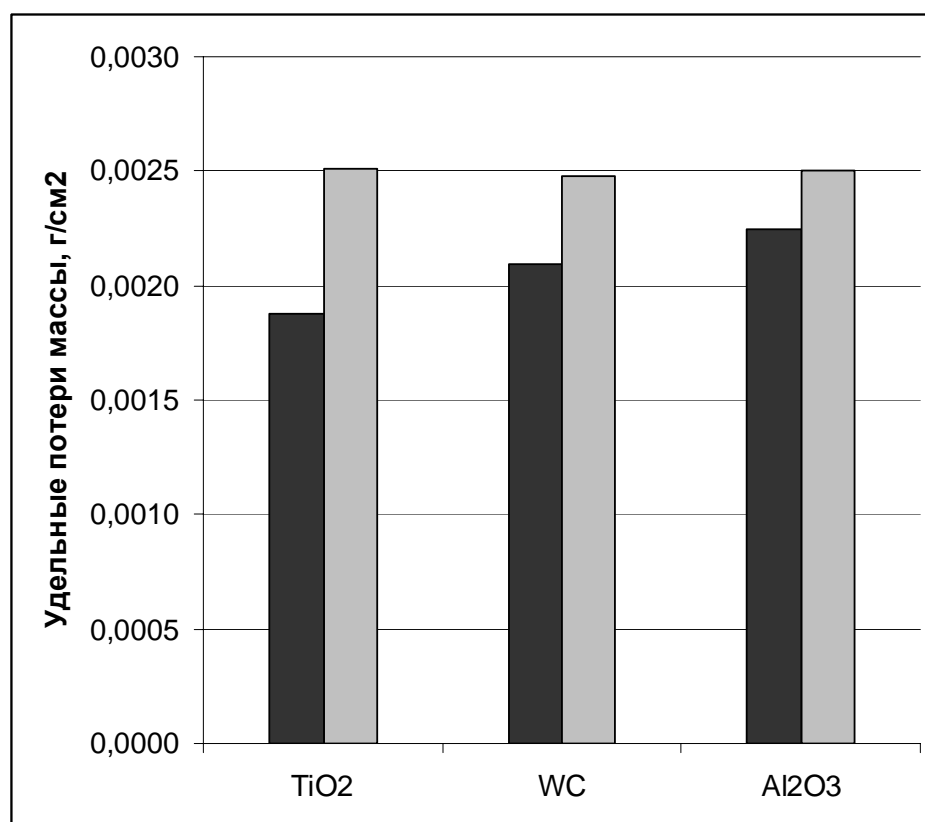
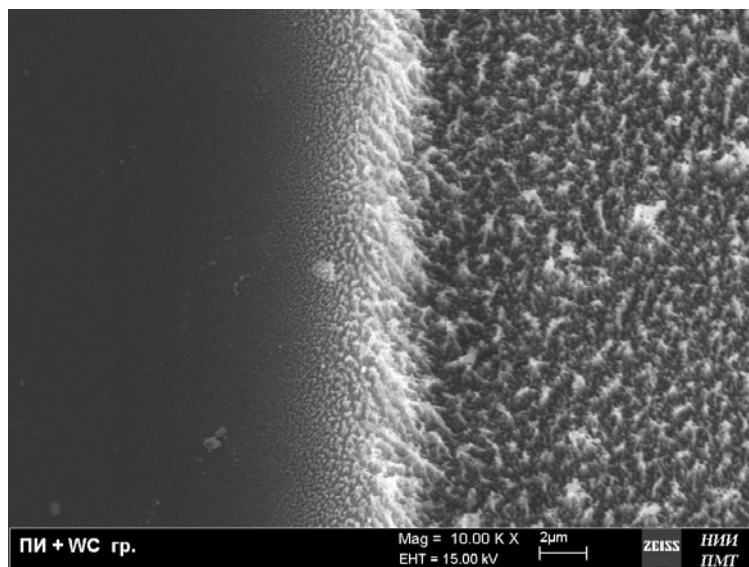


Рис.1. Удельные потери массы образцов с различными наполнителями

Видно, что наибольшую стойкость к воздействию атомарного кислорода имеет композит на основе TiO<sub>2</sub>, для этого образца потери массы на 25% меньше по сравнению с полиимидом. Образцы на основе WC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказались менее стойкими, для них снижение потерь массы по отношению к полиимиду составило 16,4% и 10,2% соответственно.

Интерпретация этих данных на основании представлений о величинах суммарных площадей введенных в образцы частиц наполнителя, создающих препятствие для проникновения атомов кислорода в материал, не позволяет объяснить полученное соотношение удельных потерь массы для испытывавшихся образцов. В рамках таких упрощенных представлений для образца композита с наиболее тяжелым наполнителем WC, суммарная площадь частиц которого составляет около 40% по отношению к более легким наполнителям TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, потери массы были бы наибольшими, чего не наблюдается. Следовательно, на процесс эрозии образцов под действием атомарного кислорода значительное влияние оказывают особенности их структуры.

На рис. 2 показано полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение поверхности образца композита с наполнителем WC после воздействия атомарного кислорода в области границы между облученным и необлученным участками поверхности. В правой части рисунка хорошо виден рельеф поверхности, возникший после облучения.

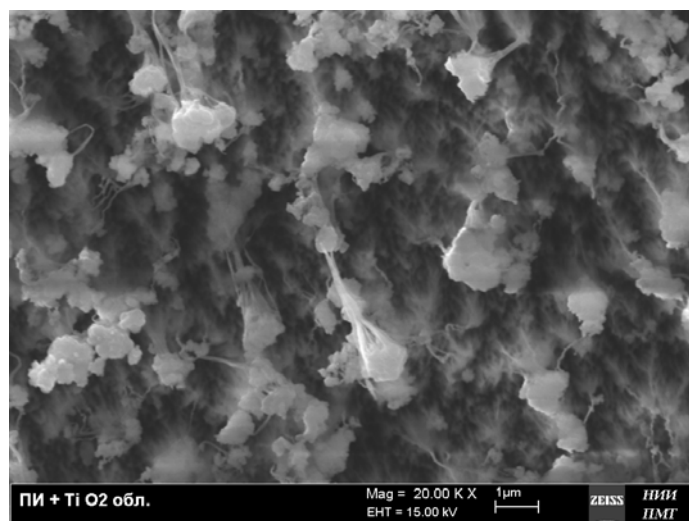


*Рис.2. Структура поверхности образца с наполнителем WC в области границы между облученным и необлученным участками*

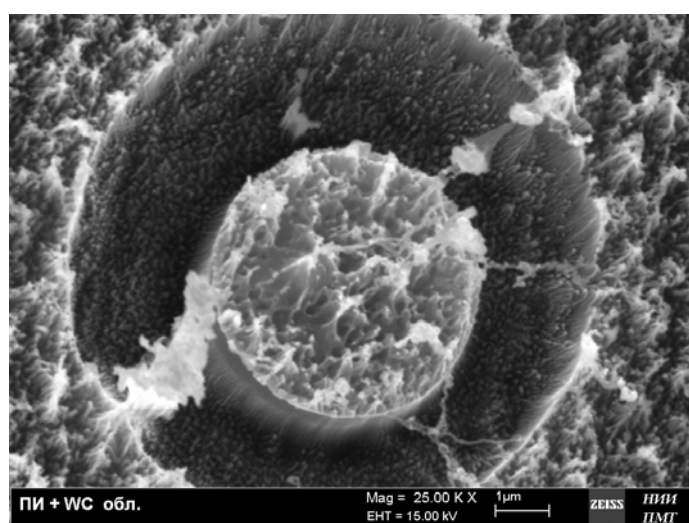
Рис. 3 демонстрирует особенности структуры образцов с разными наполнителями, которая выявляется после воздействия атомарного кислорода. В случае наполнителя  $TiO_2$  (рис. 3а) исходные наноразмерные частицы объединяются в конгломераты диаметром порядка 1 мкм, подобно тому как это происходило при введении в полиимид частиц сверхразветвленного полиорганосилоксана [3]. Однако частицы  $TiO_2$  образуют более плоские чешуйки с неоднородной структурой, которые, тем не менее, экранируют расположенные под ними полимерные звенья от воздействия атомов кислорода.

Частицы WC, несмотря на их значительно большие по сравнению с частицами  $TiO_2$  размеры, образуют более мелкие конгломераты, о чем можно судить по правой части рис. 2 и периферийной области рис. 3б. В центральной части последнего рисунка показан дефект структуры, возникший, по-видимому, в результате растравливания кислородом воздушного пузырька, образовавшегося на стадии изготовления образца. Анализ особенностей структуры этого дефекта дает дополнительную информацию как о процессе эрозии образца композита под действием атомарного кислорода, так и о защитных функциях частиц наполнителя.

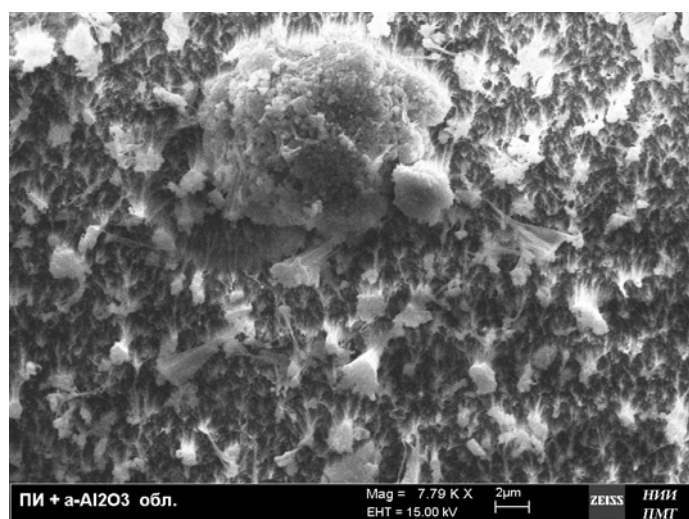
Частицы  $Al_2O_3$  образуют в полимерной матрице чешуйчатые конгломераты с размерами от долей микрометра до 10-15 мкм (рис. 3в). Такая структура композита в сочетании с относительно высоким объемным содержанием наполнителя обеспечила наиболее высокую стойкость данного образца.



а



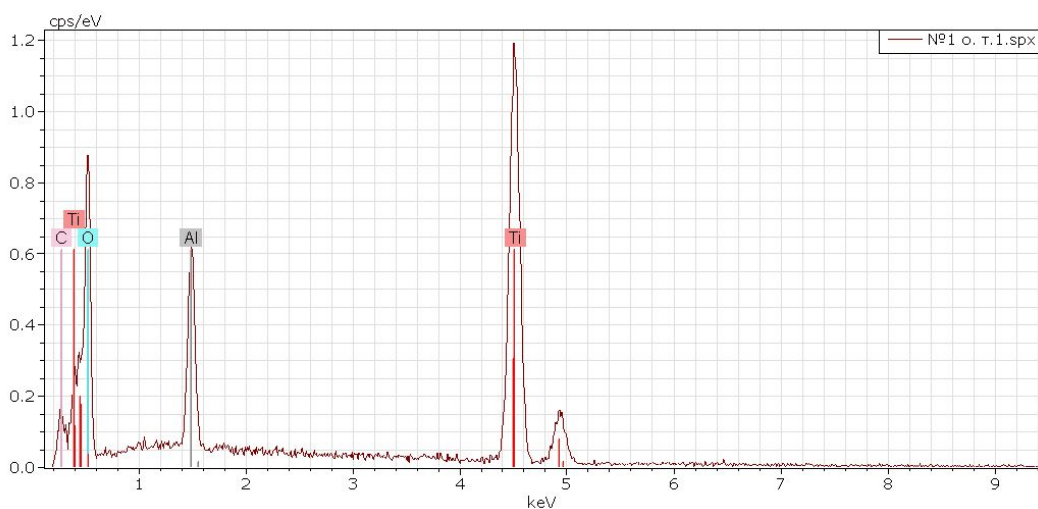
б



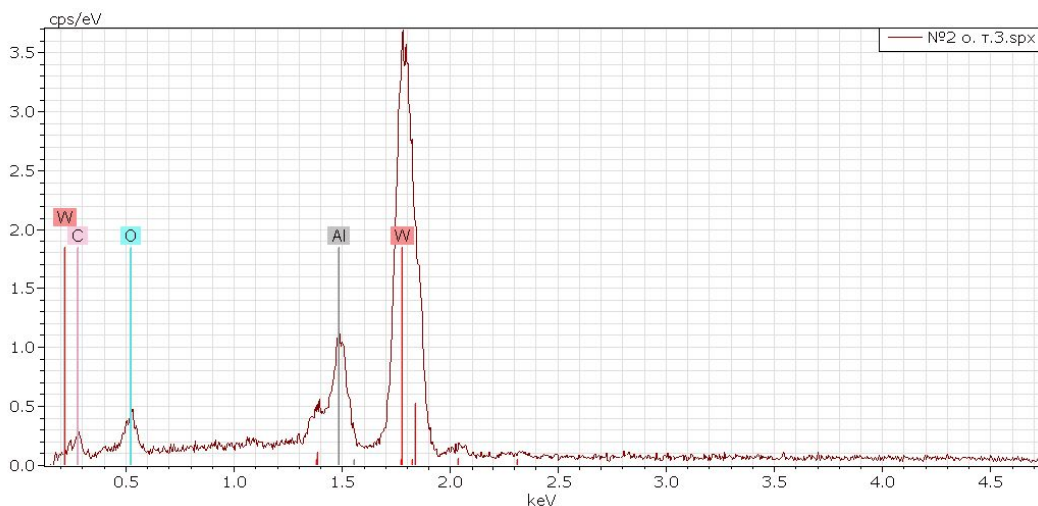
в

Рис.3. Структура композитов с разными наполнителями: а - TiO<sub>2</sub>; б - WC; в - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дополнительную информацию о процессах эрозии образцов под действием атомарного кислорода и об особенностях их структуры дает анализ элементного состава материала на разных участках поверхности. На рис. 4а приведены результаты такого анализа для крупного конгломерата частиц  $TiO_2$ , а на рис. 4б – для подобного конгломерата частиц WC. В обоих спектрах наблюдаются интенсивные пики основного металла, а также пики алюминия, напыляемого в виде очень тонкого слоя на поверхность исследуемого образца для обеспечения ее электропроводности. Также присутствуют ярко выраженные пики углерода и кислорода.



а

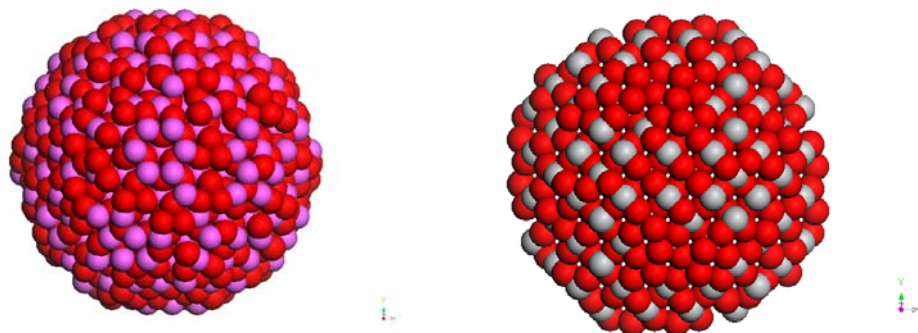


б

Рис.4. Результаты исследования элементного состава образцов композитов с разными наполнителями: а -  $TiO_2$ ; б – WC

Полученные экспериментальные данные о процессах объединения в конгломераты наноразмерных частиц  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и WC хорошо согласуются с результатами расчетных оценок энергии взаимодействия указанных частиц

между собой, которые были выполнены методом молекулярной динамики [1]. На рис. 5 представлены примеры построения моделей многоатомных частиц, используемых при проведении расчетов.



*Рис.5. Сферические расчетные модели частиц*

Результаты выполненных расчетов показали, что энергия взаимодействия между собой частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приблизительно на порядок выше нежели энергия взаимодействия частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WC}$ , что и приводит к более интенсивному слипанию частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали, что наличие в полиимидной матрице 3% (по массе) наполнителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{WC}$  повышает стойкость образцов композитов к воздействию атомарного кислорода на 10-25% по сравнению с исходной матрицей. Однако частицы наполнителей, размеры которых лежат в диапазоне 30 – 300 нм, при введении в матрицу объединяются в конгломераты размером ~ 1 – 10 мкм, что влияет на свойства получаемых композитов и снижает их стойкость к воздействию атомарного кислорода. Поэтому актуальной является задача повышения равномерности распределения частиц наполнителя в матрице.

1. Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Перспективы применения наноматериалов в космической технике. – М.: Университетская книга, 2008, 188 с.
2. Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. - М.: Университетская книга, 2008, 90 с.
3. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Музафаров А.М., Новиков Л.С., Черник В.Н. Полимерные композиции на основе термопластичного полиимида с повышенной устойчивостью к воздействию атомарного кислорода. Труды 1-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные материалы для космической техники», 2010. М.: МИЭМ, 2010, с. 90–93.