

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5bf7e356b23403.63058557

¹Павленко В.И., ^{1,*}Черкашина Н.И., ¹Манаев В.А., ¹Сидельников Р.В.
¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46
*E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ ПРИ ВАКУУМНО-ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Аннотация. В данной работе изучено воздействие вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения на полимерные композиты на основе полиалканимида с кристаллическим диоксидом кремния. Рассмотрено изменение морфологии и термооптических характеристик полимерного композита при вакуумно-тепловом воздействии. Облучение образцов полимерных композитов вакуумным ультрафиолетовым излучением проводилось в специализированной установке для испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях, приближенных к околоземному космическому пространству. Изучена микроскопия поверхности полимерного композита методами растровой (сканирующей) электронной микроскопией и атомной-силовой (зондовой) микроскопией до и после облучения ВУФ. Установлено, что микроскопия поверхности необработанного композита, характеризуются непрерывным распределением кристаллического S_iO_2 по всему объему полиалканимидной матрицы, однако также наблюдается неоднородность распределения кристаллического S_iO_2 неорганического компонента в объеме композита. После 24-часовой обработки ВУФ микроскопия поверхности практически не изменилась. Отчетливо видны $gr333$ аницы кристаллического S_iO_2 , которые также покрыты полиалканимидом. Изначальная поверхность композита достаточно гладкая и ровная, а шероховатость находится в нанодиапазоне. Установлено, что ВУФ приводит к эффективной функционализации поверхностного слоя полимерного материала (65 % мас. наполнителя) и сглаживанию поверхности: средняя шероховатость уменьшается с 20 до 11 нм. Показано, что изменение параметров шероховатости поверхности композита после обработки ВУФ указывает на травление поверхностного слоя, не затрагивающее нижние слои композита. После облучения композита с 65 % содержанием наполнителя при температуре 125 °С в течение 24 часов интегральный коэффициент поглощения увеличивается на 9,6 % с 0,09 до 0,096 по сравнению с исходным, что меньше критерия стойкости к ВУФ-излучению.

Ключевые слова: вакуумный ультрафиолет, полимерный композит, кристаллический S_iO_2 , зондовая микроскопия, шероховатость.

Введение. Известно, что ультрафиолет (УФ) и вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) значительно способствуют деградации материалов космических аппаратов на околоземной орбите. УФ/ВУФ-излучение вездесущее – широко распространено практически на всех орбиталях высоты. В то же время в присутствии атомарного кислорода (например, на низкой околоземной орбите) эффекты деградации могут быть более выраженными на определенных высотах [1–2].

Материалы, используемые в конструкции космических аппаратов в качестве терморегулирующих покрытий, показывают наиболее значительное ухудшение функциональных свойств под воздействием ВУФ. Эта деградация проявляется как поверхностная эрозия в полимерах, так и в увеличении абсорбционной способности (потемнение) в полимерах и термических красках [3–4]. Именно такое изменение абсорбции ставит под угрозу терморегулирующие свойства материалов.

Температура космического аппарата пропорциональна отношению его поглощающей солнечной энергии (α_{solar}) к его излучательной способности (ϵ).

$$T_{spacecraft} = \alpha_{solar} / \epsilon \quad (1)$$

Как правило, излучательная способность терморегулирующих покрытий не изменяется. Поэтому, если поглощающая способность материалов терморегулирования возрастает со временем, будет сопутствующее повышение температуры космического корабля. Действительно, данные как по летным экспериментам, так и по лабораторным испытаниям, указывают на серьезные последствия деградации полимерных материалов после воздействия ВУФ [5–7]. Например, органические материалы, в частности пленки Kapton® и Teflon® снятые со спутника SolarMaximumMission имели серьезные повреждения [8]. Тепловые покрытия, которые находились на околоземной орбите в течение четырех

лет и двух месяцев, показали деградацию, характеризующуюся интенсивной эрозией, возникающей на поверхностях материала подвергнувшегося воздействию как ВУФ, так и атомарного кислорода. Обнаружена наиболее серьезная деградация для образцов, прикрепленных к передней кромке спутника, который получил преимущественно ВУФ-облучение. Кроме того, краски для терморегулирования, применяемые к задней кромке показали сильное затемнение. Изменения, вызванные ВУФ в этих материалах, могут значительно менять их поглощающую способность и контрольные характеристики. Понятно, что долгосрочное космическое воздействие на эти материалы значительно ухудшит их целостность теплового контроля.

ВУФ-излучение длин волн от 115 до 200 нм, создаваемое солнцем в космической среде, может вызвать деградацию терморегулирующих покрытий, производя изменения оптических, механических и химических свойств [9–12]. Эти эффекты особенно важны для полимера, поскольку для большинства полимеров ВУФ-излучение поглощается тонким поверхностным слоем [13–14]. Вакуумный ультрафиолет содействует десорбции молекул CO , CO_2 , H_2O и H_2 с поверхности полимера: энергии ВУФ-излучения достаточно для разрыва связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ и функциональных групп [15–16]. Большинство исследований посвящено изучению изменений оптических характеристик под воздействием ВУФ на чистые полимеры. Однако чистые полимеры редко применяются для терморегулирующих покрытий класса «Солнечные отражатели», так как они обладают низкими исходными оптическими характеристиками.

В данной работе изучено воздействие ВУФ на полимерные композиты на основе полиалканимида с кристаллическим диоксидом кремния. Рассмотрено изменение морфологии и термооптических характеристик полимерного композита при вакуумно-тепловом воздействии.

Методология. В качестве полимерной матрицы для синтеза композитов использовали термопластичный полиалканимид, получаемый поликонденсацией диангидридапиромеллитовой кислоты с 1,12 – додекаметилендиамином.

В качестве наполнителя использовали кристаллический диоксид кремния. Синтез кристаллического диоксида кремния производили гидротермальным способом в щелочной среде путем автоклавирувания в реакторе высокого давления (GSA-0.3). Рабочий объем автоклава способен вместить в себя до 300 мл вещества жидкого состояния, создавать рабочее давление до 70 МПа, рабочий интервал температур до 350°C. Более по-

дробно способ получения и свойства кристаллического диоксида кремния описаны в [17].

Композитные диски получали следующим образом. Полиалканимид растворяли в полярном апротонном растворителе (толуоле). Растворение полиалканимида необходимо для смешения матрицы и модифицированного наполнителя в жидкой среде с использованием ультразвуковой кавитации. Использование ультразвуковой обработки (частота 22 Гц) позволяет достичь высокой однородности распределения наполнителя в матрице и не дает возможности образованию агломератов частиц наполнителя [18–21]. После выпаривания растворителя получали порошкообразную смесь матрицы и наполнителя.

Полученную смесь полиалканимида и кристаллического диоксида кремния загружали в стальную пресс-форму, нагревали до температуры размягчения полиалканимида и поддерживали ее в течение часа. После нагрева происходило прессование при высоком давлении 1 ГПа. Полученный композит представлял собой диски круглой формы диаметром 3 см и толщиной 1–5 мм.

Облучение образцов полимерных композитов вакуумным ультрафиолетовым излучением проводилось в специализированной установке для испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях, приближенных к околоземному космическому пространству (рис. 2). Установка изготовлена фирмой ООО «Вакуумные системы и электроника» (Новосибирск, Россия) по заказу Центра радиационного мониторинга BSTU named after V.G. Shukhov (Belgorod, Russia).

Установка имеет следующие технологические параметры: вакуум (давление не более 10–3 Па), температура -190 °С до +160 °С, ионизирующее излучение (ВУФ с длиной волны $\lambda = 90 \dots 115$ нм, интенсивность 0.5 Вт/м²). Установка позволяет одновременно облучать 12 образцов диаметром не более 5 см. Облучение в камере проводили при повышенной 125°C температуре в течение 24 часов, поглощенная доза в каждом эксперименте составляла 9,54 МГр.

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия была использована для изучения морфологии поверхности до и после облучения ВУФ. Микроскопию проводили с использованием электронного микроскопа TescanMira 3 LMU.

Зондовую микроскопию поверхности композитов до и после облучения ВУФ изучали с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra-aura (изготовитель ЗАО «НТ-МДТ», Россия, 2007).

Интегральный коэффициент поглощения-солнечноизлучения рассчитывали исходя из

значений спектров отражения композитов при определенной длине волны. Спектры отражения композитов (τ) регистрировали с помощью спектрофотометра UV-3600. Спектры τ регистрировали в диапазоне 0.24–2.02 μm по точкам с шагом 0.5 nm.

Основная часть. По проведенным ранее данным оптимальными физико-механическими характеристиками обладали композиты с 65 мас. % содержанием наполнителя. На рис. 1 представлены микрофотографии полимерного композита до облучения (рис. 1, а) и после облучения ВУФ (рис. 1, б). Микроскопия поверхности необработанного композита, характеризуются непрерывным распределением кристаллического SiO_2 по всему объему полиалканимидной матрицы, однако также наблюдается неоднородность распределения кристаллического SiO_2 неорганического компонента в объеме композита (рис. 1, а). Анализ микроструктуры поверхности необработанного композита показал тонкую структуру зерен. Частицы SiO_2 покрыты термопластичным покрытием из полиалканимидного полимера (рис. 1, а). Хотя изображение СЭМ на рис. 1, а показывает неоднородное распределение наполнителя из-за агломерации частиц, но никаких микротрещин или расколов обнаружено не было. После 24-часовой обработки ВУФ микроскопия поверхности практически не изменилась. Отчетливо видны границы кристаллического SiO_2 , которые также покрыты полиалканимидом.

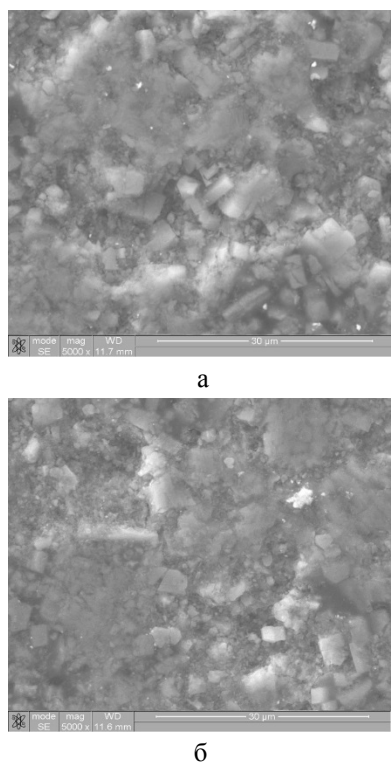


Рис. 1. Микроструктура поверхности полимерного композита до (а) и после облучения ВУФ (б)

Для более тонкого анализа поверхностных изменений композита после обработки ВУФ на рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности исходного полимерного композита с 65 % содержанием кристаллического SiO_2 , а также поверхности после обработки ВУФ в течение 24 часов при температуре 125 °С.

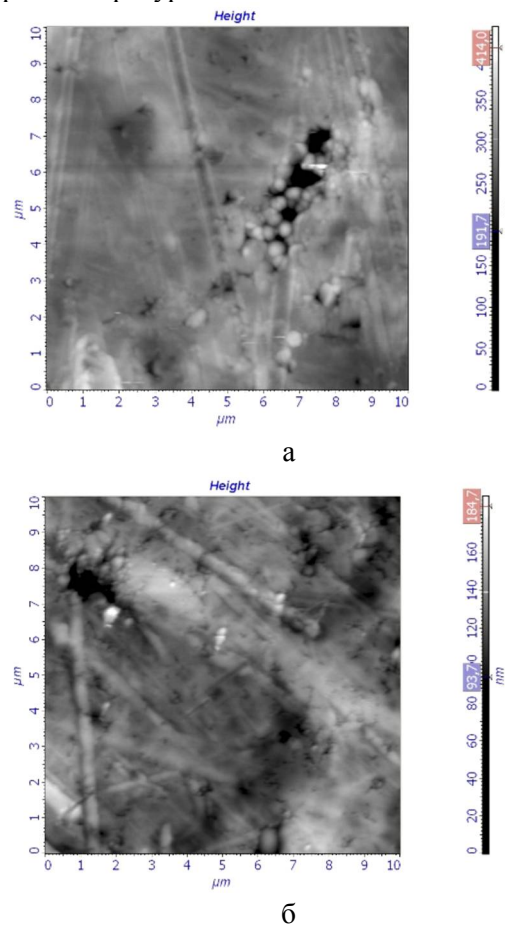


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности исходного полимерного композита до (а) и после облучения ВУФ (б)

Анализ параметров шероховатости поверхности проводился на площади 10×10 мкм. По параметрам, представленным в табл. 1, можно судить о степени шероховатости поверхности. Анализ статистических параметров поверхности показывает, что изначальная поверхность композита достаточно гладкая и ровная, а шероховатость находится в нанодиапазоне.

Ниже представлены параметры шероховатости поверхности и формулы по которым они вычислялись:

1) Высота пикового пика обозначается S_y . Параметр определяется как разность высот между самым высоким и самым низким изображением.

$$S_y = Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}} \quad (2)$$

2) S_z -10 точек по высоте, определяется как средняя высота пяти максимальных локальных

максимумов плюс средняя высота пяти наименьших локальных минимумов:

$$S_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |z_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |z_{vi}|}{5} \quad (3)$$

где z_{pi} и z_{vi} – высота i -го максимального локального максимума и i -го младшего локального минимума соответственно. Если не существует пяти допустимых максимумов или пяти действительных минимумов, параметр не определен.

3) Средняя шероховатость обозначается как R_a (средняя арифметическая высота линии). Этот параметр выражает абсолютную величину разницу в высоте каждой точки по сравнению с арифметическим средним для поверхности. Этот параметр обычно используется для оценки шероховатости поверхности.

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx \cdot dy \quad (4)$$

4) Среднеквадратичная шероховатость (S_q) представляет собой среднеквадратичное значение значений ординат в области определения. Она эквивалентна стандартным отклонениям высот.

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx \cdot dy} \quad (5)$$

5) Поверхностная асимметрия (S_{sk}) представляет собой степень смещения формы шероховатости (неровности).

$S_{sk} < 0$: распределение по высоте смещено над средней плоскостью.

$S_{sk} = 0$: распределение высоты (пики и ямы) симметрично относительно средней плоскости.

$S_{sk} > 0$: распределение по высоте смещено ниже средней плоскости.

6) Коэффициент резкости пика, (S_{ka}) является мерой резкости профиля шероховатости.

$S_{ka} < 3$: Распределение по высоте смещено над средней плоскостью.

$S_{ka} = 3$: Нормальное распределение.

$S_{ka} > 3$: Распределение по высоте с шипами.

Изменение параметров шероховатости поверхности композита после обработки ВУФ указывает на травление поверхностного слоя, не затрагивающее нижние слои композита. Энергия фотонов от 9,6 до 15 эВ достаточно высока, чтобы возбуждать электроны до высоких уровней вблизи порога ионизации [22]. Вакуумное ультрафиолетовое облучение ведет главным образом к селективному возбуждению электронов в синглетных состояниях в молекулах полимера

[23], в то время как радиолит приводит к ионизации и возбуждению электронов в синглетные и триплетные состояния. Поэтому обработка полимерного композита ВУФ привела к разрыву различных химических связей в полимерных молекулах, включая С-С, С-Н, С-О. Расщепление связи и рекомбинация радикалов, образованных фотолизом ВУФ, могут приводить к двойным связям и поперечным связям. Поэтому ВУФ может модифицировать полимерные поверхности, не повреждая объемные свойства, поскольку характерная глубина проникновения ВУФ в полимеры не превышает нескольких сотен нм из-за высокой ионизации поглощения (10^4 – 10^5 см $^{-1}$) [22].

Такое комплексное воздействие приводит к эффективной функционализации поверхностного слоя полимерного материала и сглаживанию поверхности, что отчетливо видно по данным таблицы 1: средняя шероховатость уменьшается с 20 до 11 нм.

Одним из основных параметров ТРП является коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Интегральный коэффициент поглощения α_s , вычисляли исходя из величин коэффициентов отражения по формуле:

$$\alpha_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot \rho_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_\lambda \cdot d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{\lambda i}}{n}, \quad (6)$$

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

Арбитражный критерий стойкости к воздействию ВУФ для ТРП в космическом пространстве состоит в увеличении интегрального коэффициента поглощения не более, чем на 25 % по ГОСТ. После облучения композита с 65 % содержанием наполнителя при температуре 125 °С в течение 24 часов коэффициент α_s увеличился на 9,6 % с 0,09 до 0,096 по сравнению с исходным, что меньше критерия стойкости к ВУФ-излучению.

Выводы. В ходе проведения исследований был выявлен характер изменения поверхностных свойств полимерных композитов на основе полиалканимида и кристаллического диоксида кремния до и после облучения ВУФ. Установлено, что микроскопия поверхности необработанного композита, характеризуются непрерывным распределением кристаллического SiO $_2$ по всему объему полиалканимидной матрицы, однако также наблюдается неоднородность распределения кристаллического SiO $_2$ неорганического

компонента в объеме композита. Хотя изображение СЭМ на показывает неоднородное распределение наполнителя из-за агломерации частиц, но никаких микротрещин или расколов обнаружено

не было. После 24-часовой обработки ВУФ микроскопия поверхности практически не изменилась. Отчетливо видны границы кристаллического SiO₂, которые также покрыты полиалканидом.

Таблица 1

Значения основных статистических параметров шероховатости поверхности исходного полимерного композита до и после облучения ВУФ

№ п/п	Наименование параметра шероховатости	Значение	
		До обработки ВУФ	После обработки ВУФ
1.	Объем выборки	65536	65536
2.	Максимум, нм	439	189
3.	Минимум, нм	0	0
4.	Пиковый пик, S _y , нм	439	189
5.	10 точек по высоте, S _z , нм	222	96
6.	Среднее, нм	294	128
7.	Средняя шероховатость, S _a , нм	20	11
8.	Второй момент	295	129
9.	Среднеквадратичная шероховатость, S _q , нм	28	15
10.	Поверхностная асимметрия, S _{sk} , нм	-1,18	-0,34
11.	Коэффициент резкости пика, S _{ka}	7,7	2,5
12.	Энтропия	10,1	9,3

В работе показано, что изначальная поверхность композита достаточно гладкая и ровная, а шероховатость находится в нанодиапазоне. Изменение параметров шероховатости поверхности композита после обработки ВУФ указывает на травление поверхностного слоя, не затрагивающее нижние слои композита. Установлено, что ВУФ приводит к эффективной функционализации поверхностного слоя полимерного материала (65 % мас. наполнителя) и сглаживанию поверхности: средняя шероховатость уменьшается с 20 до 11 нм.

После облучения композита с 65 % содержанием наполнителя при температуре 125 °С в течение 24 часов интегральный коэффициент поглощения увеличился на 9,6 % с 0,09 до 0,096 по сравнению с исходным, что меньше критерия стойкости к ВУФ-излучению.

Источник финансирования. Грант Российского научного фонда (проект №17-79-100750).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Koontz S., Leger L., Albyn K., Cross J. Vacuum ultraviolet radiation/atomic oxygen synergism in materials reactivity // Journal of Spacecraft and Rockets. 1990. Vol. 27. No. 3. Pp. 346–348. DOI:10.2514/3.26146.
2. Шувалов В.А., Письменный Н.И., Кочубей Г.С., Токмак Н.А. Потери массы полиимидных пленок космических аппаратов при воздействии атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолетового излучения // Космические исследования. 2014. Т. 52. № 2. С. 106–112.
3. Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimova T.V., Mankelevich Y.A., Rakhimov

A.T., Baklanov M.R. Synergistic effect of VUV photons and F atoms on damage and etching of porous organosilicate films // Plasma Processes and Polymers. 2018. Vol. 15. Is. 4, 1700213 DOI:10.1002/ppap.201700213.

4. Шувалов В.А., Токмак Н.А., Резниченко Н.П. Физическое моделирование воздействия атомарного кислорода и вакуумного ультрафиолета на полимеры в ионосфере Земли // Приборы и техника эксперимента. 2016. №3. С. 114–122. DOI:10.7868/S0032816216020269.

5. Новиков Л.С., Демидов В.А., Самохина М.С., Бедняков С.А., Гайдар А.И., Зайцев С.В., Черник В.Н. Исследование структуры нанокompозитов на основе полимерных матриц // Труды 1-й всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники». 2010. С. 105–109.

6. Peng G., Hao W., Yang D., He S. Degradation of polyimide film under vacuum ultraviolet irradiation // Journal of Applied Polymer Science. 2004. No 94. pp. 1370-1374. DOI: 10.1002/app.20920.

7. Celina M.C., Dargaville T.R., Jones G.D., Elliott J.M. Verification and Operation of Adaptive Materials in Space. Prepared by Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2006. 28 p.

8. Stiegman A.E., Liang R.H. Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Radiation Effects on Spacecraft Thermal Control Materials. In: DeWitt R.N., Duston D., Hyder A.K. (eds) The Behavior of Systems in the Space Environment. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 245. Springer, Dordrecht,

1993. Pp. 259–266. DOI: 10.1007/978-94-011-2048-7_11.

9. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Методика прогнозирования работоспособности терморегулирующих покрытий космических аппаратов по результатам наземных испытаний // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 2. С. 201–209.

10. Черкашина Н.И., Павленко А.В. Изменение оптических характеристик полимерного композиционного материала при радиационном воздействии // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 587–591. DOI:10.21883/JTF.2018.04.45728.2237.

11. Михайлов М.М. Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Монография. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 380 с.

12. Лапшин Р.В., Алехин А.П., Кириленко А.Г., Одинцов С.Л., Кротков В.А. Сглаживание нанощероховатостей поверхности полиметилметакрилата вакуумным ультрафиолетом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 5–16.

13. Peng D., Qin W., Wu X. A study on resistance to ultraviolet radiation of POSS–TiO₂/epoxy nanocomposites // Acta Astronautica. 2015. No 111. pp. 84–88. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.02.004.

14. Chen J., Ding N., Li Zh., Wang W. Organic polymer materials in the space environment // Progress in Aerospace Sciences. 2016. No 83. pp. 37–56. DOI: 10.1016/j.paerosci.2016.02.002.

15. Hashimoto Yu., Yamamoto T. Solid state direct bonding of polymers by vacuum ultraviolet light below 160 nm // Applied Surface Science. 2017. No 419. pp. 319–327. DOI: 10.1016/j.apusc.2017.04.032

16. Chapiro A. Radiation Effects in Polymers In book: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). Elsevier, Amsterdam,

2004. 1120 p. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01918-5

17. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Demkina L.N. Influence of Hydrothermal Treatment on Crystalline Form of SiO₂ Synthesized by Sol-Gel Method // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018. No 327. 052026.

18. Пыкин А.А., Постникова О.А., Солодухина М.Ю., Ефремочкин Р.А. Эффективность использования добавки нанодисперсного диоксида титана в качестве фотокаталитического покрытия на поверхности бетона // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. №4-2(46). С. 155–159.

19. Гончаров В.Д., Новик А.А. Применение технологического ультразвука для производства ультрадисперсных материалов // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2013. № 5. С. 98–103.

20. Manning A., Fricker A., Thompson R. The anomalous effect of high intensity ultrasound on paper fibre-filler combinations // Pigment and Resin Technology, 2009. Vol. 38 Is. 4. pp. 218–229. DOI: 10.1108/03699420910973305

21. Tanahashi M. Development of Fabrication Methods of Filler / Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding Based Approach without Surface Modification of Nanofillers // Materials, 2010. No 3. Pp. 1593–1619. DOI:10.3390/ma3031593

22. Skurat V.E., Dorofeev Yu.I. The transformations of organic polymers during the illumination by 147.0 and 123.6 nm light. Macromolecular Materials and Engineering, 1994. No. 216. pp. 205–224. DOI: 10.1002/apmc.1994.052160114

23. Fozza A.C., Klemberg-Sapieha J.E., Wertheimer M.R. Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers // Plasmas Polymers. 1999. No 4. pp. 183–206. DOI: 10.1023/A:1021853026619

Информация об авторах

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, профессор, директор химико-технологического института. E-mail: belpavlenko@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Черкашина Наталья Игоревна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Манаев Владимир Алексеевич, научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: xxi-vek.2015@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Сидельников Роман Владимирович, студент (бакалавр) кафедры теоретической и прикладной химии. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

Поступила в августе 2018 г.

© Павленко В.И., Черкашина Н.И., Манаев В.А., Сидельников Р.В., 2018

¹Pavlenko V.I., ^{1,*}Cherkashina N.I., ¹Manaev V.A., ¹Sidelnikov R.V.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46

*E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

THE CHANGES IN THE MORPHOLOGY AND THERMO-OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE WITH CRYSTALLINE SILICA UNDER VACUUM-THERMAL EFFECT

Abstract. The effect of vacuum ultraviolet (VUV) radiation on polymer composites based on polyalkanimide with crystalline silicon dioxide is studied in this work. The changes in the morphology and thermooptic characteristics of the polymer composite under vacuum-thermal influence are considered. The irradiation of polymer composite samples by vacuum ultraviolet radiation is carried out in a specialized facility for testing polymer composite samples in conditions close to the near-Earth space. The microscopy of the polymer composite surface by scanning electron microscope and atomic probe force microscopy is studied before and after the VUV irradiation. It is established that microscopy of the raw composite's surfaces are characterized by a continuous distribution of SiO₂ in the entire volume of polyalkylimide matrix, also non-uniform distribution of SiO₂ inorganic component in the volume of the composite is observed. After a 24-hour VUV treatment, the surface microscopy remained practically unchanged. The boundaries of SiO₂ are clearly visible and covered with polyalkanimide. The initial surface of the composite is quite smooth, even; the roughness is in the nanoscale. It is found that the VUV leads to an effective functionalization of the surface of the polymer material (65 % by weight filling) and smoothing of the surface: the average roughness decreases from 20 to 11 nm. A change in the surface roughness parameters after VUV treatment indicates etching of the surface that does not affect the lower layers of the composite. After irradiation of the composite with 65 % filler content at 125 °C for 24 hours, the integral absorption coefficient increases by 9.6 % from 0.09 to 0.096 compared to the original, which is less than the criterion of resistance to VUV radiation.

Keywords: vacuum ultraviolet, polymeric composite, crystalline SiO₂, probe microscopy, roughness.

REFERENCES

1. Koontz S., Leger L., Albyn K., Cross J. Vacuum ultraviolet radiation/atomic oxygen synergism in materials reactivity. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1990, vol. 27, no. 3. pp. 346-348. DOI:10.2514/3.26146
2. Shuvalov V.A., Pismenny N.I., Kochubei G.S., Tokmak N.A. Loss of mass of polyimide films of space vehicles under the influence of atomic oxygen and vacuum ultraviolet radiation. *Cosmic Investigations*, 2014, vol. 52, no. 2, pp. 106–112.
3. Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimova T.V., Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Baklanov M.R. Synergistic effect of VUV photons and F atoms on damage and etching of porous organosilicate films. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, vol. 15, is. 4, 1700213 DOI:10.1002/ppap.201700213.
4. Shuvalov V.A., Tokmak N.A., Reznichenko N.P. Physical modeling of the effect of atomic oxygen and vacuum ultraviolet on polymers in the Earth's ionosphere. *Appliances and experimental technique*, 2016, no 3. pp. 114-122. DOI: 10.7868 / S0032816216020269.
5. Novikov L.S., Demidov V.A., Samokhina M.S., Bednyakov S.A., Gaidar A.I., Zaitsev S.V., Chernik V.N. Investigation of the structure of nanocomposites based on polymer matrices. *Proceedings of the 1 st all-Russian school-seminar of students, graduate students and young scientists* "Functional nanomaterials for space technology", 2010, pp. 105–109.
6. Peng G., Hao W., Yang D., He S. Degradation of polyimide film under vacuum ultraviolet irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, no. 94, pp. 1370–1374. DOI: 10.1002/app.20920.
7. Celina M.C., Dargaville T.R., Jones G.D., Elliott J.M. Verification and Operation of Adaptive Materials in Space. Prepared by Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2006, 28 p.
8. Stiegman A.E., Liang R.H. Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Radiation Effects on Spacecraft Thermal Control Materials. In: DeWitt R.N., Duston D., Hyder A.K. (eds) *The Behavior of Systems in the Space Environment*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 245. Springer, Dordrecht, 1993, pp. 259-266. DOI: 10.1007/978-94-011-2048-7_11.
9. Mikhailov M.M., Dvoretzky M.I. A technique for predicting the operability of thermoregulatory coatings of spacecrafts based on the results of ground tests. *Inorganic Materials*, 1994, vol. 30, no. 2, pp. 201-209. (In Russian)
10. Cherkashina N.I., Pavlenko A.V. Changes in the optical characteristics of a polymer composite material under radiation exposure. *Journal of Technical Physics*, 2018, vol. 88, no. 4, pp. 587–591. DOI: 10.21883 / JTF.2018.04.45728.2237.
11. Mikhailov M.M. Photostability of

thermoregulatory coatings of space vehicles. Monograph. Tomsk: Publishing house of Tomsk University, 2007, 380 p.

12. Lapshin R.V., Alekhin A.P., Kirilenko A.G., Odintsov S.L., Krotkov V.A. Smoothing of the surface roughness of polymethyl methacrylate by vacuum ultraviolet. Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies, 2010, no. 1, pp. 5–16.

13. Peng D., Qin W., Wu X. A study on resistance to ultraviolet radiation of POSS–TiO₂/epoxy nanocomposites. Acta Astronautica, 2015, no. 111, pp. 84–88. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.02.004.

14. Chen J., Ding N., Li Zh., Wang W. Organic polymer materials in the space environment. Progress in Aerospace Sciences, 2016, no. 83, pp. 37–56. DOI: 10.1016/j.paerosci.2016.02.002.

15. Hashimoto Yu., Yamamoto T. Solid state direct bonding of polymers by vacuum ultraviolet light below 160 nm. Applied Surface Science, 2017, no. 419, pp. 319–327. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.032

16. Chapiro A. Radiation Effects in Polymers In book: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition) Elsevier, Amsterdam, 2004, 1120 p. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01918-5.

17. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Demkina L.N. Influence of Hydrothermal Treatment on Crystalline Form of SiO₂ Synthesized by Sol-Gel Method. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018, no. 327, 052026.

18. Pykin A.A., Postnikova O.A., Solodukhina M.Yu., Efremochkin R.A. Efficiency of the use of the addition of nanodispersed titanium dioxide as a photocatalytic coating on the concrete surface. International Scientific and Research Journal, 2016. no. 4-2 (46), pp. 155–159.

19. Goncharov V.D., Novik A.A. Application of technological ultrasound for the production of ultradispersed materials. Izvestiya SPbGETU LETI, 2013, no. 5, pp. 98–103.

20. Manning A., Fricker A., Thompson R. The anomalous effect of high intensity ultrasound on paper fibre - filler combinations. Pigment and Resin Technology, 2009, vol. 38, is. 4, pp. 218–229, DOI: 10.1108/03699420910973305.

21. Tanahashi M. Development of Fabrication Methods of Filler / Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding Based Approach without Surface Modification of Nanofillers. Materials, 2010, no. 3, pp. 1593–1619. DOI:10.3390/ma3031593

22. Skurat V.E., Dorofeev Yu.I. The transformations of organic polymers during the illumination by 147.0 and 123.6 nm light. Macromolecular Materials and Engineering, 1994, no. 216, pp. 205–224. DOI: 10.1002/apmc.1994.052160114

23. Fozza A.C., Klemberg-Sapieha J.E., Wertheimer M.R. Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers. Plasmas Polymers, 1999, no. 4. pp. 183–206. DOI: 10.1023/A:1021853026619

Information about the authors

Pavlenko, Vyacheslav I. DSc, Professor. E-mail: belpavlenko@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Cherkashina, Natalia I. PhD, Assistant professor. E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Manaev, Vladimir A. Researcher. E-mail: xxi-vek.2015@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Sidelnikov, Roman V. Bachelor student. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in August 2018

Для цитирования:

Павленко В.И., Черкашина Н.И., Манаев В.А., Сидельников Р.В. Изменение морфологии и термооптических характеристик композита с кристаллическим диоксидом кремния при вакуумно-тепловом воздействии // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №11. С. 83–90. DOI: 10.12737/article_5bf7e356b23403.63058557

For citation:

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Manaev V.A., Sidelnikov R.V. The changes in the morphology and thermo-optical characteristics of the composite with crystalline silica under vacuum-thermal effect. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 11, pp. 83–90. DOI: 10.12737/article_5bf7e356b23403.63058557