

Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов

В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, Н. И. Черкашина, О. Д. Едаменко

Изучено влияние вакуумного ультрафиолета (ВУФ) на микроструктуру полистирольных композитов (ПК), наполненных органо-силоксановым наполнителем при различных температурных условиях. Показано, что совместное воздействие вакуума и ВУФ-излучения на исследуемые материалы не приводит к существенному изменению структуры приповерхностных слоев, но облучение при криогенной температуре вызывает образование на поверхности трещин. Сделано предположение, что понижение температуры эксплуатации композита до -170°C , с повреждением лишь поверхностного слоя толщиной до 10 мкм, обусловлено введением в полистирольную матрицу органо-силоксанового наполнителя. Исследования эволюции рельефа поверхности образцов показали сглаживание поверхностного рельефа при воздействии ВУФ-излучения.

Ключевые слова: композит, ВУФ, микроструктура, рельеф, микротвердость.

In this paper it has been studied an effect of vacuum ultraviolet (VUV) irradiation at different temperatures on microstructure of polystyrene composites filled with organo-siloxane filler. It has been shown that the combined effects of vacuum and vacuum ultraviolet irradiation on the test materials result in a slight changes of surface layers. Irradiation at cryogenic temperature results cracks formed on the surface. It is suggested that the introduction of organo-siloxane filler lowers the operating temperature of the composite up to -170°C , with damage to the surface layer of a thickness of 10 microns. Investigation of the evolution of the surface relief patterns has been performed. It has been shown a smoothing of the surface relief under influence of VUV.

Keywords: composite, VUV, microstructure, relief, microhardness.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают комплексом свойств, позволяющим использовать их в качестве внешних покрытий космических аппаратов [1]. Однако в процессе эксплуатации негативные факторы космического пространства (ФКП) существенно ухудшают первоначальные характеристики материалов.

Известно [2, 3], что при выборе материалов необходимо оценить степень воздействия ФКП предполагаемой рабочей орбите. Так, например, на некоторых околоземных орбитах можно пренебречь влиянием электронного и протонного излучения, по сравнению с влиянием ВУФ, а на геостационарной орбите их влияние становится определяющим [4]. ВУФ является одним из наиболее опасных факторов в

околоземном космическом пространстве (300–450 км над уровнем моря), ухудшающим терморегулирующие свойства полимеров [5].

При облучении полимерных образцов ВУФ энергии падающих фотонов достаточно для разрыва межмолекулярных связей в полимере [6]. Кроме того, под воздействием ультрафиолета происходит ряд химических реакций, стимулированных квантами света (фотолиз) [6]. Совокупность процессов, возникающих при взаимодействии ультрафиолета с полимером, приводит к изменению рельефа поверхности в тонком поверхностном слое полимера, не затрагивая объемной структуры материала [7].

Цель работы — изучение воздействия ВУФ на полимерные композиционные материалы, исследования микроструктуры поверхности объектов до и после облучения ВУФ.

Методика эксперимента

В работе исследовали композиты на основе полистирольной матрицы марки УПС-0803Э (ГОСТ 28250-89), наполненные органо-силоксановым наполнителем. Элементный состав ПКМ с 60 % содержанием наполнителя представлен в табл. 1. Ранее было установлено, что данный состав является оптимальным для использования материала в космических условиях [8].

Таблица 1

Элементный состав ПКМ				
Содержание наполнителя, масс. %	Состав органо-силоксанового наполнителя, масс. %			
	Si	O	H	C
60	24	17,633	6,750	51,617

Облучение ВУФ проводили на установке для технологических и специальных испытаний образцов из полимеркомпозитов в условиях приближенных к околоземному космическому пространству: средний вакуум — 20 Па, ВУФ с длиной волны $\lambda = 115$ нм, плотность потока энергии — 0,5 Вт/м². Эксперименты проводили при комнатной (20°C), повышенной (125°C) и криогенной (–170°C) температурах, поглощенная доза в каждом эксперименте составляла 9,54 МГр.

Перед испытанием образцы подвергали кондиционированию — вакуумному обезгаживанию при температуре 80°C в течение 1 ч.

Микроструктуру поверхности полимерных композитов изучали с использованием растрового электронного микроскопа QUANTA 200 3D, позволяющего исследовать микрорельеф, определить локально химический состав, распределение отдельных элементов по изучаемому участку, а также получить снимки с большой глубиной резкости шероховатых поверхностей со сложной топологией.

Для более точного анализа изменения поверхности композитов до и после воздействия ВУФ использована лаборатория Ntegra Aura компании NT-MDT. Сканирование поверхности проводили в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии с использованием кантилеверов DCP-11 с DLC покрытием, легированных азотом. Результаты сканирования обрабатывали программным модулем обработки изображений Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.850). Вычисляли основные статистические параметры (десять точек по высоте, среднюю арифметическую и квадратичную шероховатости) и строили гистограммы плотности распределения

нановыступов по высоте. Анализ параметров шероховатости поверхности проводили на площади 5 × 5 мкм.

Изменения микротвердости по Виккерсу определяли с использованием оборудования ПМТ-3 по ГОСТ 4670-91. Прикладываемая нагрузка P составляла от 100 до 200 г. Значение микротвердости по Виккерсу HV подсчитывали как отношение нагрузки P к площади поверхности пирамидального отпечатка:

$$HV = \frac{1,858 \cdot P}{d^2},$$

где d — среднеарифметическое значение для обеих диагоналей, получаемых на поверхности материала после приложения нагрузки P .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки ПКМ до и после облучения ВУФ при разных температурах.

Изначальная поверхность композита (рис. 1а) является достаточно чистой и однородной, без значительных повреждений, что указывает на высокое качество поверхности перед воздействием ВУФ, а также на равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице. Границы между отдельными частицами размыты, что свидетельствует о прочном сцеплении полистирольной матрицы и наполнителя в плотный композит благодаря топомеханическим реакциям, происходящим при высоком удельном давлении.

Под действием ВУФ при обычной температуре (рис. 1б) происходит незначительное изменение структуры поверхности композитов до и после воздействия ВУФ, при повышенной температуре (рис. 1в) — структура материала остается однородной, без дефектов и расслоений. Однако, анализируя морфологию поверхности композита после ВУФ-воздействия при температуре –170°C (рис. 1г), можно заметить трещины толщиной 1 – 2 мкм и глубиной 10 мкм (по данным зондовой микроскопии). С учетом того, что образец из чистого полистирола через 10 минут после криогенной обработки при температуре –170°C полностью разрушается (температура эксплуатации полистирола до –40°C [9]), то можно утверждать, что введение предлагаемого силоксанового наполнителя резко понижает температуру эксплуатации композита (до –170°C), с повреждением лишь поверхностного слоя на глубину до 10 мкм.

Для изучения изменения структуры поверхности композита под влиянием ВУФ-излучения на нано-

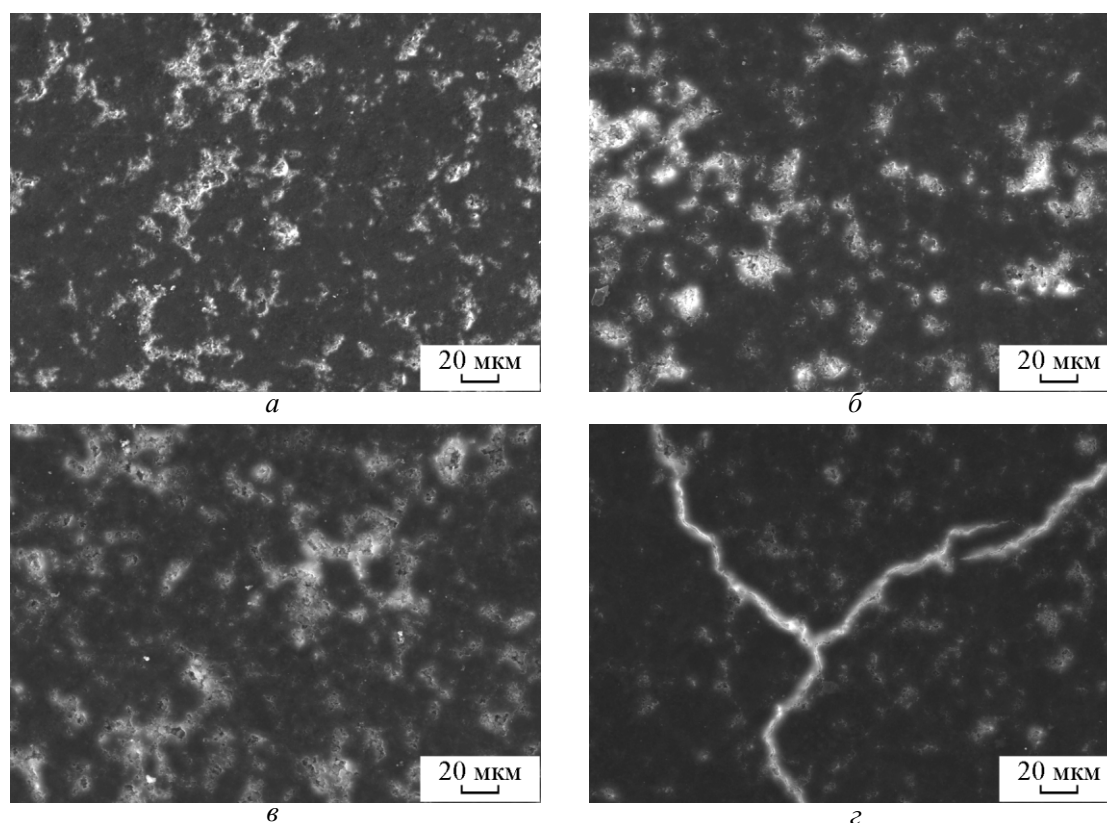


Рис. 1. Морфология полимерного композита до облучения ВУФ (*а*); после ВУФ-облучения при температуре, °С: *б* — 20, *в* — 125, *г* — -170 °С.

уровне были проведены исследования наноструктуры при помощи сканирующей зондовой микроскопии.

На рис. 2 представлены изображения поверхности, полученные в режиме топографии для участка исходного композита (*а*), а также для участков композитов, подвергавшихся ультрафиолетовому облучению (*б*, *в*). Облучение композитов приводит к уменьшению шероховатости поверхностного слоя, не затрагивая более глубокие слои материала. Анализ основных статистических параметров также указывает на сглаживание поверхности композитов. После ВУФ обработки при 20°C максимальная высота профиля уменьшилась в 2,8 раза, высота неровностей профиля по десяти точкам — в 2,8 раза, а средняя арифметическая шероховатость — в 1,7 раза. При повышении температуры воздействия ВУФ до 125°C также наблюдается уменьшение всех параметров шероховатости поверхности, по сравнению с параметрами, полученными до ВУФ-облучения (исходный образец). Однако, при росте температуры воздействия ВУФ от 20 до 125°C наблюдается увеличение всех исследуемых параметров шероховатости. По-видимому, это произошло из-за усиления

сублимации поверхностного слоя композита в вакууме при повышении температуры.

Благодаря совместному воздействию вакуума и УФ-излучения, которое усиливает эффект сублимации, материалы теряют массу (рис. 3). Временные зависимости потери массы (Δm) композитов в процессе облучения имеют параболический характер и, как видно из рис. 3, скорость потери массы с ростом времени обработки замедляется, а после 15 ч обработки при всех температурах воздействия потеря массы композитов выходит на насыщение и становится постоянной. Наименьшая величина потери массы наблюдается при выдержке в вакууме — до 0,13 масс.%, а при ВУФ-облучении композиты теряют до 0,4 и 0,5 масс. % при 20°C и 125°C, соответственно. Согласно ГОСТ Р 25645.338-96, для неметаллических материалов величина потери массы при воздействии ВУФ не должна превышать 1 %. Данное условие выполняется для разработанных композитов.

Изменение микроструктуры поверхности после воздействия ВУФ сопровождается изменением микротвердости композитов (табл. 2).

Уменьшение микротвердости после воздействия ВУФ может возникать в результате фотохимической

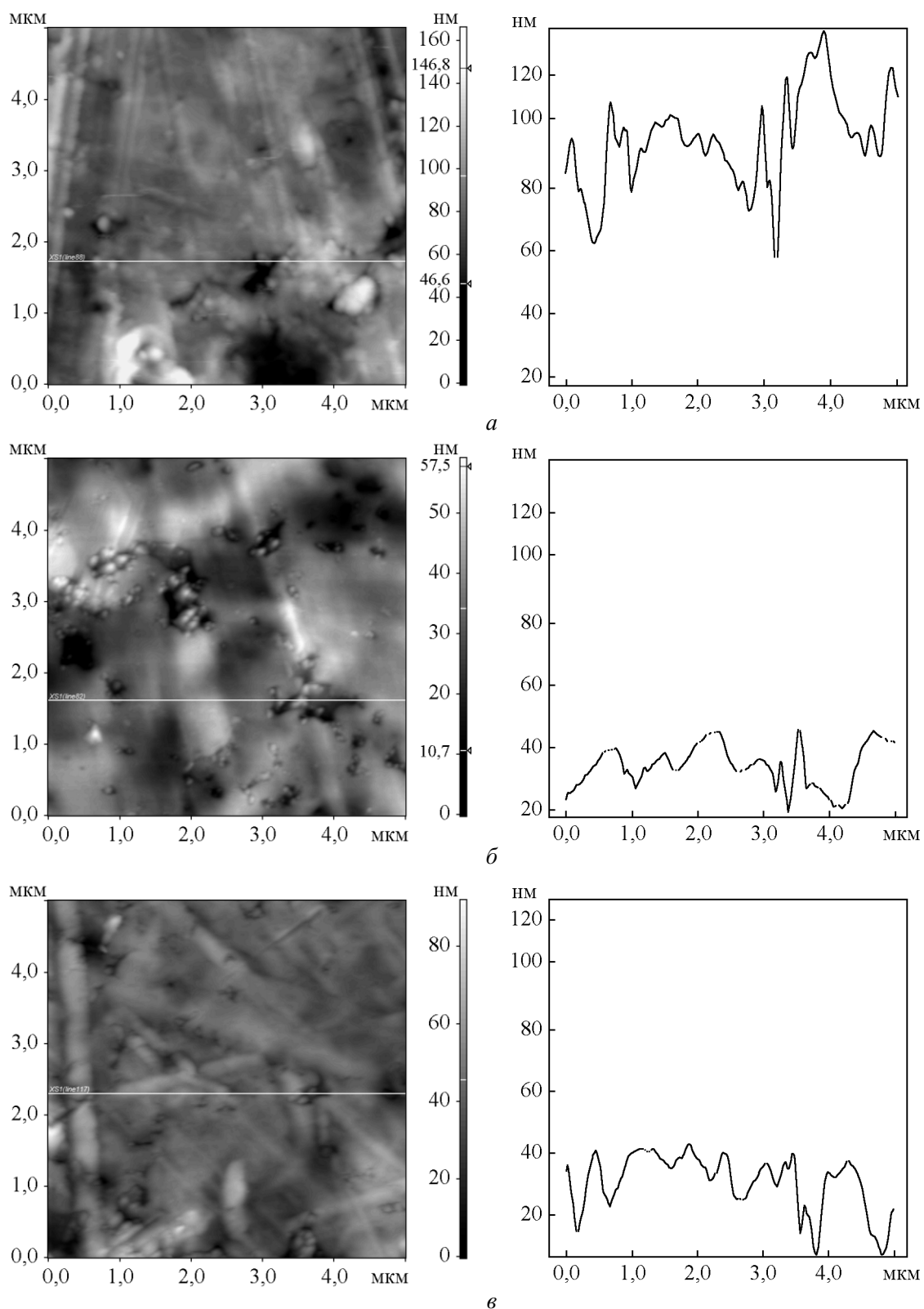


Рис. 2. Топографии поверхности участка исходного композита (а), а также участков композитов, подвергавшихся ультрафиолетовому облучению при 20°C (б), при 125°C (в).

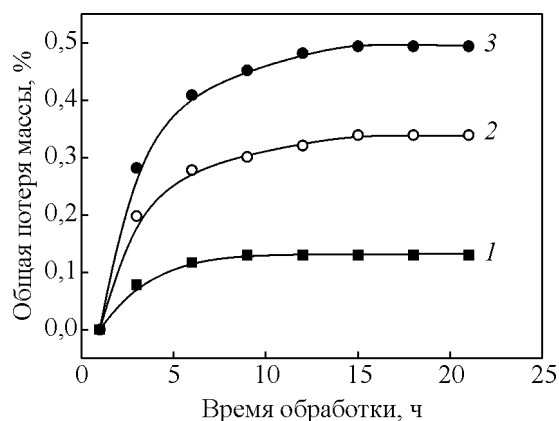


Рис. 3. Кинетика потери массы композитов при воздействии: 1 – вакуума, 2 – ВУФ при 20°C, 3 – ВУФ при 125°C.

Таблица 2

Микротвердость полистирольных композитов до и после ВУФ облучения

	Исходный образец	ВУФ при температуре, °C		
		20	125	-170
Микротвердость, МПа	120,388	117,432	118,345	116,789

деструкции поверхностного слоя композита, индуцированной облучением. Полистирол — один из наиболее устойчивых к радиохимическим повреждениям полимеров. Известно, что полистирол неодинаково ведет себя при ультрафиолетовым фотолизе и γ -радиолизе; он гораздо менее чувствителен к γ -радиации, чем к ультрафиолету [10]. Однако в связи с незначительным уменьшением микротвердости, укладываемому в статистическую погрешность прибора, можно полагать, что предлагаемый силоксановый наполнитель защищает композит от фотодеструкции.

Анализ газообразных продуктов разрушения ПКМ после воздействия ВУФ при 20°C показал, что наиболее характерные продукты фотодеструкции — CO, CO₂, H₂, которые образуются благодаря совместному действию следующих процессов: фототравления полимера, переосаждения газообразных продуктов фотолиза и образования межмолекулярных сшивок [11].

Выводы

1. Показано, что совместное воздействие вакуума и ВУФ-излучения на исследуемые ПКМ не приводит к существенному изменению микроструктуры их приповерхностных слоев. Микроструктура мате-

риалов до и после воздействия ВУФ остается однородной, без дефектов и расслоений.

2. Введение силоксанового наполнителя позволяет значительно (до -170°C) понизить температуру эксплуатации композита.

3. При структурных исследованиях обнаружено сглаживание рельефа поверхностного слоя образцов под действием ВУФ-излучения. Тенденция уменьшения шероховатости поверхности, по сравнению с исходным композитом, имеет место при всех исследованных температурах воздействия ВУФ.

4. ВУФ-облучение приводит лишь к незначительному уменьшению микротвердости поверхности ПКМ, укладываемому в статистическую погрешность прибора; поэтому можно полагать, что предлагаемый силоксановый наполнитель эффективно защищает композит от фотодеструкции.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1577 и программы стратегического развития БГТУ им. В.Г.Шухова на 2012 – 2016 годы (№ 2011-ПР-146), договор Б2/12.

Литература

1. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К., Мамонов В.И., Геров М.В. Гибридные полимерные композиционные материалы. Физика и химия обработки материалов, 2008, № 2, с. 32 – 37.
2. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. М.: УНЦ ДО МГУ, 2003, 418 с.
3. Акишин А.И., Новиков Л.С. Воздействие окружающей среды на материалы космических аппаратов. М.: Знание, 1983/4, 64 с.
4. Александрин С.Ю., Бакалдин А.В. и др. Наблюдение солнечно-магнитосферных и геофизических эффектов в потоках электронов и протонов в спутниковом эксперименте “АРИНА”. Известия РАН. Серия физическая, 2009, т. 73, № 3, с. 379 – 381.
5. Михайлов М.М. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических аппаратов при вакуумировании. Физика и химия обработки материалов, 2007, № 5, с. 15 – 22.
6. Vasilets V.N., Hirata I., Iwata H., Ikada Y. Photolysis of a fluorinated polymer film by vacuum ultraviolet radiation. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1998, v. 36, no. 13, с. 2215 – 2222.
7. Vasilets V.N., Kuznetsov A.V., Sevastianov V.I. Vacuum ultraviolet treatment of polyethylene to change surface properties and characteristics of protein adsorption. Journal of Biomedical Materials Research, 2004, v. 69, no. 3, с. 428 – 435.
8. Павленко В.И., Новиков Л.С., Бондаренко Г.Г., Черник В.Н., Гайдар А.И., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д.

- Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты. Перспективные материалы, 2012, №4, с. 92 – 98.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, 236 с.
10. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах (пер. с англ.). М.: Мир, 1988, 435 с.
11. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения: монография. Томск, STT Publishing, 2011, 512 с.

Статья поступила в редакцию 10.10.2012 г.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор Института Строительного материаловедения и техносферной безопасности. Специалист в области радиационного и космического материаловедения. E-mail: kafnx@intbel.ru.

Бондаренко Геннадий Германович — Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», профессор, доктор физико-математических наук. Специалист в области радиационной физики твердого тела, космического материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Черкашина Наталья Игоревна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), аспирант. Специализируется в области космического материаловедения. E-mail: natalipv13@mail.ru.

Едаменко Олег Дмитриевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области космического материаловедения. E-mail: kafnx@mail.ru.