ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5bd95a78957a23.58646223 ^{1,*}Черкашина Н.И., ¹Павленко В.И., ¹Сидельников Р.В., ¹Беседин П.В. ¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46 *E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПОТОКА КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Аннотация. В данной работе изучено воздействие потока кислородной плазмы на полимерные композиты на основе полиалканимида с кристаллическим диоксидом кремния. Обработка полимерных композитов потоком кислородной плазмы проводилась на имитационной установке, в которой поток кислородной плазмы формировался в магнитоплазмодинамическом ускорителе. Поток ускоренной кислородной плазмы состоял из атомарных и молекулярных ионов, быстрых атомов и молекул кислорода с энергией до 40 эВ, а также плазменных электронов с энергией 1–5 эВ. Флюенс атомов кислорода в эксперименте составлял $5,4 \times 10^{18}$ am/см². Представлены результаты потери массы композитов с различным содержанием наполнителя при одинаковом флюенсе атомарного кислорода. Показано, что даже введение 10 мас. % наполнителя снижает массовый коэффициент эрозии атомарного кислорода почти в 2 раза. А при ведении 65 мас. % наполнителя массовый коэффициент эрозии снижается в 7 раз. При большем введении кристаллического диоксида кремния массовый коэффициент эрозии не снижается и остается постоянным. Изучена микроскопия поверхности полимерного композита методами растровой (сканирующей) электронной микроскопией до и после обработки кислородной плазмой. Установлено, что обработка кислородной плазмой сильно изменяет структуру поверхности полиалканимидных композитов. Показано, что поверхность исходного композита является гладкой до обработки кислородной плазмы, а морфология поверхности композита, подвергнутого обработки кислородной плазмы становится более шероховатой с наличием «впадин» и «холмов». Очевидно, что морфология поверхности полимерного композита после обработки кислородной плазмой становится намного грубее и значительно модифицирована. Анализ полученных результатов показал повышение устойчивости полимерного композита к воздействию кислородной плазмы при введении предлагаемого наполнителя.

Ключевые слова: кислородная плазма, эрозия поверхности, коэффициент эрозии, атомарный кислород, удельная потеря массы.

Введение. Сегодня большинство спутников запускаются на низких околоземных орбитах (НОО), начиная с 200 до 1000 км. Естественная или искусственная космическая среда НОО обладает множеством препятствий для успешного выполнения миссиикосмического корабля. Разрушающая среда для полимеров включает атомарный кислород (АК), ультрафиолетовое (УФ) излучение, ионизирующее излучение, сверхвысокий вакуум, термоциклирование, микрометеориты и орбитальный обломки. Из-за отдельных, комбинированных или синергетических взаимодействий с этими космическими опасностями полимеры, в частности, подвергаются эрозии, модификации структуры и шероховатости поверхности [1-2]. Это может привести к необратимой деградации оптических, тепловых, электрических и механических свойств [3-4].

АК производится фотодиссоциацией молекулярного кислорода в верхней атмосфере солнечным излучением с длиной волны, меньшей или равной 243 нм [5]. АК является основной составляющей остаточной атмосферы на низкоорбитальной орбите. Атомы кислорода имеют плотность от 10^7 до 10^8 атомов / см³ на международной Космической станции (МКС) (около 400 км) с тепловой энергией около 0,1 эВ.Космические аппараты вращаются со скоростью от 7,78 до 8 км/сек на этих высотах. Для столкновения спутник-газ эта орбитальная скоростьсоответствует энергии ударного газа 0,34, 4,40 и 5,03 эВ для водорода, азота и атомов кислорода соответственно.

Атомный поток кислорода зависит от высоты, солнечной активности, орбитального наклона и времени года. Столкновение с внешними поверхностями пространства транспортные средства, вращающиеся со скоростью 8 км/с, приводят к потоку 10^{14} – 10^{15} атом O/(см²·с). Столкновение АК с поверхностями космических аппаратов с этой энергией инициирует многочис-

ленные химические и физические события на поверхности. Эрозия поверхности, потеря массы, ухудшение механических, тепловых и оптических свойств и изменения химического состава материалов могут быть достигнуты при столкновении с АК [6-9]. Даже если поток атомарного кислорода не разрушает поверхность, окисление поверхности может изменить термические свойства поверхностного слоя [10], что будет означать, что тепловые требования корабля могут быть скомпрометированы в результате изменения равновесных температур.

Существует несколько методов увеличения долговечности полимеров в космосе. Большинство способов защиты полимеров от АК является нанесение тонкопленочного металла или оксида металла на верхнюю поверхность полимеров в качестве поверхностного покрытия [11-12]. Возможные материалы для покрытия включают SiO₂, Al₂O₃, ITO, германий, силикон, алюминий или золото [13–15]. Эти покрытия образуют стабильные оксиды, которые служат для защиты нижних слоев полимера. Требуется только тонкий слой (~ 100 нм) металла или оксида металла для защиты от эрозии АК. Необходимо соблюдать осторожность при реализации этого метода, поскольку защитные покрытия могут создать новые собственные проблемы, такие как силиконовое крекинг. Нанесение толщины более тонкого покрытия помогает уменьшить вероятность взлома или раскалывания.

Поверхности полимеров также могут быть изменены, чтобы сделать их более прочными. Этот метод включает имплантацию атомов металла в поверхность полимера или химическую модификацию поверхности. Например, в полимер имплантируют атомы кремния внутри и вблизи его поверхности [16-17]. Альтернативным способом защиты полимеров может также служить наличие атомов металла внутри полимера, которые образуют стабильный оксид при воздействии с АК [18]. Перечисленные методы хороши для защиты полимеров от эффектов АК, но все же связаны с возможными аномальными эффектами, которые вытекают из добавления других веществ в полимер. Решение проблемы эрозии АК, которая не требует изменения полимеров, заключается в использовании не углеродных полимеров. Пример такого полимера является силоксан. Эффективность реакции силоксана намного меньше, чем типичных органических полимеров, что уменьшает потребность в защитных покрытиях.

Известно, что атомный кислород действует синергетически с ультрафиолетовым солнечным излучением. Атмосфера Земли отфильтровывает

УФ-излучение с длиной волны ниже 290 нм. Излучение в этом диапазоне длин волн называется вакуумным ультрафиолетовым излучением или ВУФ. Чем меньше длина волны излучения, тем больше энергии она имеет (порядка 6–12 эВдля ВУФ). ВУФ обладает достаточной энергией для разрыва атомных связей в материалах на поверхностях космических аппаратов. Когда материалы подвергаются АК и ВУФ в тандеме, ВУФ способен разрывать атомные связи на поверхностях материалов [19–22]. Когда ВУФ разрывает связи, он оставляет атомы готовыми реагировать и окисляться с АК. Таким образом, АК и ВУФ действуют синергетически.

В данной работе изучено воздействие АК на полимерные композиты на основе полиалканимида с кристаллическим диоксидом кремния. Рассмотрено изменение морфологии и потеря массы полимерного композита при воздействии атомарного кислорода.

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 автоклавирования 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 подробно способ получения и свойства кристаллического диоксида кремния описаны в [23].

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. 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 пучком кислородной плазмы (КП), формируемым в магнитоплазмодинамическом ускорителе (рис. 1) проводилось на имитационной установке НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. Поток ускоренной кислородной плазмы состоял из атомарных и молекулярных ионов, быстрых атомов и молекул кислорода с энергией до 40 эВ, а также плазменных электронов с энергией 1–5 эВ.

Флюенс атомов кислорода составлял $5,4 \times 10^{18}$ ат/ см². Это значение флюенса эквивалент 10 летнего воздействия АК на высоте 800 км при скорости 10–12 км/с.



Рис. 1. Схема магнитоплазменного ускорителя: 1 – анод; 2 – ферромагнитный промежуточный электрод; 3 – полный термокатод; 4 – соленоид; 5 – патрубок дополнительной вакуумной откачки;

6 – отклоняющий электромагнит; 7– трубопровод плазмообразующего газа;
8 – трубопровод инертного газа; 9 – тракт подачи защитного газа H₂

Потерю массы образцов после обработки кислородной плазмой фиксировали с использованием аналитических весов ViBRA HT 224RCE, точность измерения прибора по техническому паспорту 0,0001 г.

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

Основная часть. Анализ количественной характеристики уноса материала под действием набегающего потока КП оценивался по массовому коэффициенту эрозии R_m, равному соотношению удельной потери массы к флюенсу АК. Флюенс атомов кислорода в пучке кислородной плазмы составлял 5,4×10¹⁸ ат/ см².

Выход атомной кислородной эрозии, Е, представляет собой объем полимера, удаляемого атомарным кислородом на один падающий атом, и определяется выражением

$$E = \frac{\Delta M}{\rho \cdot A \cdot F},\tag{1}$$

где Δ М = потеря массы, г; ρ – плотность, г/см³; F – флюенс, ат/ см²; А – экспонированная площадь образца, см². В таблице 1 представлены результаты расчета коэффициентов эрозии полимерного композита с различным содержанием кристаллического диоксида кремния.

Можно заметить, что потери массы для всех образцов линейно убывают с увеличением содержания кристаллического диоксида кремния. Это указывает на то, что выход эрозии полимерных композитов уменьшается по мере того, как увеличивается содержание наполнителя. После воздействия АК флюенсом 5,4 × 10^{18} ат/см² массовый коэффициент эрозии для чистого полиалканимида составляет 5,57· 10^{-18} г/атом О, в то время как введение кристаллического диоксида кремния при содержании 10, 30, 70 мас. % составляют 2,80· 10^{-18} ; 1,89· 10^{-18} ; 0,72· 10^{-18} г/атом О соответственно.

Отметим, что зависимость значения массового коэффициента эрозии полиалканимидного композита от содержания кристаллического диоксида кремния носит линейный характер. Однако, при введении наполнителя более 30 мас. % скорость снижения потери массы (и значения массового коэффициента эрозии) значительно уменьшается.

Таблица 1

Содержание наполнителя в ком-	Удельная потеря массы	Массовый коэффициент эрозии
позите, %	$\Delta m/S$, $10^{-4} r/cm^2$	R_{m} , 10 ⁻¹⁸ p/arow O
	30.10	5 57
10	15 12	2.80
20	12,15	2,25
30	10,20	1,89
40	9,15	1,69
50	7,95	1,47
60	6,86	1,27
65	4,25	0,78
70	4,25	0,78

Коэффициенты эрозии полиалканимидного композита с различным содержанием кристаллического диоксида кремния после облучения потоком кислородной плазмы

Анализ полученных результатов показал повышение устойчивости полимерного композита к воздействию АК при введении предлагаемого наполнителя – кристаллического диоксида кремния.

Даже введение 10 % наполнителя снижает массовый коэффициент эрозии почти в 2 раза. А при ведении 65 % наполнителя массовый коэффициент эрозии снижается в 7 раз. При большем введении кристаллического диоксида кремния массовый коэффициент эрозии не снижается и остается постоянным.

Эрозионный процесс АК с полиалканимидом можно описать путем анализа поверхностного химического состава и морфология поверхности образцов полимера во время обработки АК. Данные указывают что физическое поглощение АК на поверхности образцов приводит к увеличению концентрации О, когда полиалканимид подвергается воздействию потока АК. Затем происходят избирательные химические реакции групп материалов полиалканимида с АК. В начальной реакции АК в основном реагирует с углеродом (С), в результате чего образуются летучие соединения, содержащие С, и концентрация С на поверхности уменьшается. В свою очередь концентрация О увеличивается во время воздействия АК из-за физической адсорбции и химического окисления на поверхности, но образование СО и СО2 замедляет увеличение концентрации О.

Группы, содержащие N, реагируют одновременно с AK, но более низкая скорость реакции приводит к увеличению концентрации N в течение определенного периода времени. Такие химические реакции являются экзотермическими, поэтому локальная температура поверхности может быть относительно высокой. АК обеспечивает химически индуцированную движущую силу на поверхности, которая приводит к диффузии подповерхности C, H и N к поверхности, где они непрерывно реагируют с AK, что приводит к постоянной потере массы.

Для материалов, которые состоят из значительного количества неорганического наполнителя, их потери массы при обработки кислородной плазмой происходят только от потери полимера, а унос неорганического наполнителя с поверхности не наблюдается. С такими материалами удаляемая толщина становится трудно измеримой, поскольку оставшиеся частицы наполнителя образуют хрупкое пористое покрытие поверх оставшегося заполненного полимерного композита. Поэтому объемный коэффициент эрозии композитов после воздействия кислородной плазмы в данном исследовании не учитывался.

Воздействие АК изменяет структуру поверхности материалов. Это может повлиять на свойства поверхности, которые играют важную роль в покрытиях космических аппаратов. В этой работе мы изучили изменение морфологии поверхности полимерного композита с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM). SEM-изображения полимерного композита с 65 % содержанием наполнителя обработанного наполовину потоком кислородной плазмы при различном увеличении представлены на рисунке 2. На микроскопии поверхности композита (рис. 2) отчетливо видна граница раздела, обработанного КП и исходного композита.

Поверхность исходного образца является гладкой до обработки КП, а морфология поверхности композита, подвергнутого обработки КП становится более шероховатой с наличием «впадин» и «холмов». Это можно объяснить возникающей эрозией полиалканимида под влиянием потоки кислородной плазмы, содержащий атомарный кислород, которой вступает в реакцию с частицами полимера. В результате чего и происходит унос материала с его поверхности. Как известно, частицы SiO₂ практически не реагируют с атомарным кислородом. Поэтому после обработки композита кислородной плазмой частицы наполнителя не уносятся с поверхности, что подтверждается SEM-изображением на рисунке 2



(наблюдаются отдельные частицы SiO₂ не связанные полимером).

Очевидно, что морфология поверхности полимерного композита после обработки кислородной плазмой становится намного грубее и значительно модифицирована. Это показывает, что поверхностная эрозия АК значительна для данном флюенсе АК.





Коэффициент теплового расширения диоксида кремния составляет 2·10⁻⁶ К⁻¹, а у полиалканимида 5·10⁻⁵ К⁻¹. Из-за большей разницы коэффициента теплового расширения между полиалканимидом и наполнителем, в композите будет образована большая концентрация напряжений при введении большого количества наполнителя. Таким образом, можно ожидать наличие трещин, которые легко будут формироваться в композите. Сравнительно, если ввести слишком мало наполнителя, концентрация напряжений не очевидна. Однако поскольку наполнитель из кристаллического диоксида кремния показывает лучшую ударную вязкость и уплотнение, композиты с предлагаемым наполнителем имеют лучшую устойчивость к эрозии.

Выводы. В ходе проведения исследований был изучен характер эрозии поверхности полимерных композитов на основе полиалканимида и кристаллического диоксида кремния после обработки пучком кислородной плазмы. Установлено, что выход эрозии полимерных композитов уменьшается по мере того, как увеличивается содержание наполнителя. После воздействия АК флюенсом 5.4×10^{18} ат/ см² массовый коэффициент эрозии для чистого полиалканимида составляет $5.57 \cdot 10^{-18}$ г/атом О, в то время как введение кристаллического диоксида кремния при содержании 10, 30, 70 мас. % составляют $2.80 \cdot 10^{-18}$; $1.89 \cdot 10^{-18}$; $0.72 \cdot 10^{-18}$ г/атом О соответственно.

Анализ полученных результатов показал повышение устойчивости полимерного композита к воздействию КП при введении предлагаемого наполнителя – кристаллического диоксида кремния.

В работе показано, что обработка КП сильно изменяет структуру поверхности полиалканимидных композитов. Изучено изменение морфологии поверхности полимерного композита с 65 % содержанием наполнителя обработанного потоком кислородной плазмы. Установлено, что поверхность исходного композита является гладкой до обработки КП, а морфология поверхности композита, подвергнутого обработки КП становится более шероховатой с наличием «впадин» и «холмов». Очевидно, что морфология поверхности полимерного композита после обработки кислородной плазмой становится намного грубее и значительно модифицирована. Это показывает, что поверхностная эрозия АК значительна для данном флюенсе АК.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черник В.Н., Пасхалов А.А., Гайдар А.И. Эрозия поверхности полимеров в потоке кислородной плазмы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. №3. С. 49–52.

2. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Музафаров А.М., Новиков Л.С., Черник В.Н., Бондаренко Г.Г. Изучение модифицированной структуры полимеров методом травления кислородной плазмой // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. № 1/2. С. 125–132.

3. Samwel S.W. Low Earth Orbital Atomic Oxygen Erosion Effect on Spacecraft Materials // Space Research Journal. 2014. № 7. Pp. 1–13.

4. Shuvalov V.A., Kochubei G.S., Priimak A.I., Pismennyi N.I., Tokmak N.A. Changes of properties of the materials of spacecraft solar arrays under the action of atomic oxygen // Cosmic Research. 2007. No 45. Pp. 294–304.

5. Banks B.A., Miller S.K., de Groh K.K. Low earth orbital atomic oxygen interactions with materials. NASA/TM-2004-213223, AIAA-2004-5638, NASA Glenn Research Center, Cleveland, 2004, 36 p.

6. Tagawa M., Yokota K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment? // Acta Astronautica. 2008. Vol. 62. Is. 2-3. Pp. 203–211. DOI:10.1016/j.actaastro.2006.12.043.

7. Акишин А.И. Воздействие атомарного кислорода на космические материалы // Перспективные материалы. 2006. №6. С. 15–22.

8. Hooshangi Z., Feghhi S.A.H., Saeedzadeh R. The effects of low earth orbit atomic oxygen on the properties of Polytetrafluoroethylene // Acta Astronautica. 2016. Vol. 119. Pp. 233–240. DOI: 10.1016/j.actaastro. 2015.11.031.

9. Скурат В.Е. Изменение интегральной степени черноты фторполимерных материалов в условиях околоземного космического пространства // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т.17(3). С. 1–10.

10. Hasting D., Garrett H. Spacecraft-Environment Interactions. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 1996. 124 p. DOI: 10.1017/CBO9780511525032.

11. Wenyun W.U., Heping L.V., Donghong W., Li D.U. Protection of Kapton from Atomic-oxygen Erosion Using Alumina Film Deposited by Magnetron Sputtering // MATEC Web of Conferences. 2016. Vol. 67, 04023. DOI: 10.1051/matecconf/20166704023.

12. Raja Reddy M., Srinivasamurthy N., Agrawal B.L. Atomic oxygen protective coatings for Kapton film: a review // Surface and Coatings Technology. 1993. Vol. 58. Is. 1. Pp. 1–17. DOI: 10.1016/0257-8972(93)90169-O

13. Duo S.W., Song M.M., Liu T.Z., Li M.S. SiO₂ coatings prepared by sol-gel process protecting silver from atomic oxygen erosion // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 121–126. Pp. 3044-3047. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.121-126.3044.

14. Duo S.W., Song M.M., Luo Y., Liu T.Z., Gao W.M. Atomic oxygen effects of polyimide/silica hybrid films in low earth orbit environmen //. Advanced Materials Research. 2011. Vol. 177. Pp. 686– 689.

15. Han J.H., Kim C.G. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites. Composite Structures, 2006. Vol. 72. Pp. 218–226.

16. Модель космоса. Научно-информационное издание. Том 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Новикова Л.С. М.: КДУ, 2007. 1144 с.

17. Акишин А.И., Новиков Л.С., Черник В.Н. Воздействие на материалы и элементы оборудования космических аппаратов вакуума, частиц ионосферной плазмы и солнечного ультрафиолетового излучения. В кн.: Новые наукоемкие технологии в технике. Энциклопедия. Том 17. Под ред. Новикова Л.С., Панасюка М.И., М.: ЭНЦИ-ТЕХ, 2000. С. 100–138.

18. Iskanderova Z.A., Kleiman J., Morison W.D., Tennyson R.C. Erosion resistance and durability improvement of polymers and composites in space environment by ion implantation // Materials Chemistry and Physics. 1998. Vol. 54. Is. 1-3. pp. 91-97. DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00018-2.

19. Никифоров А.П., Терновой А.И., Самсонов П.В., Скурат В.Е. Проблемы изучения механизма взаимодействия вакуумного УФ излучения и гипертермического атомарного кислорода (5 эВ) с полимерными материалами космических летательных аппаратов // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 5. С. 73–80.

20. Yokota K., Ikeda K., Tagawa M., Okamoto A. Synergistic effects of vacuum ultraviolet on the atomic oxygen-induced erosion of fluorinated polymer. European Space Agency, (Special Publication) ESA SP. 2006, 23 p.

21. Ghosh L., Fadhilah M.H., Kinoshita H., Ohmae N. Synergistic effect of hyperthermal atomic oxygen beam and vacuum ultraviolet radiation exposures on the mechanical degradation of high-modulus aramid fibers // Polymer. 2006. Vol. 47. Is. 19. Pp. 6836–6842. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.029

22. Черкашина Н.И., Павленко В.И., Едаменко А.С., Матюхин П.В. Исследование влияния вакуумного ультрафиолета на морфологию поверхности нанонаполненных полимерных композиционных материалов в условиях, приближённых к условиям околоземного космического пространства // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6.; URL: http://www.science-

// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineer-

ing. 2018. No 327. 052026.

education.ru/ru/article/view?id=7951 (дата обращения: 19.08.2018).

23. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Demkina L.N. Influence of Hydrothermal Treatment on Crystalline Form of SiO₂ Synthesized by Sol-Gel Method

Информация об авторах

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.

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.

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

Беседин Павел Васильевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в августе 2018 г. © Черкашина Н.И., Павленко В.И., Сидельников Р.В., Беседин П.В., 2018

¹,*Cherkashina N.I., ¹Pavlenko V.I., ¹Sidelnikov R.V., ¹Besedin P.V.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46 *E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

CHANGES OF MORPHOLOGY AND THERMOOPTIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITE WITH CRYSTALLINE SILICON DIOXIDE AT VACUUM-THERMAL EXPOSURE

Abstract. In this paper, the effect of the flow of oxygen plasma on polymeric composites based on polyalkanimide with crystalline silicon dioxide is studied. The processing of polymer composites by an oxygen plasma flow was carried out in an imitation apparatus in which the oxygen plasma flow was formed in a magnetoplasmodynamic accelerator. The accelerated oxygen plasma stream consisted of atomic and molecular ions, fast atoms and oxygen molecules with energies up to 40 eV, as well as plasma electrons with an energy of 1-5 eV. The fluence of oxygen atoms in the experiment was 5.4×10^{18} at / cm². The results of mass loss of composites with different filler contents are presented at the same atomic oxygen fluence. It is shown that even the administration of 10 wt. % filler reduces the mass coefficient of erosion of atomic oxygen by almost 2 times. And when administered 65 wt. % of the filler, the mass coefficient of erosion is reduced by 7 times. With a larger introduction of crystalline silicon dioxide, the mass coefficient of erosion does not decrease and remains constant. Microscopy of the surface of a polymer composite by methods of scanning electron microscopy before and after treatment with oxygen plasma has been studied. It has been established that treatment with oxygen plasma greatly changes the surface structure of polyalkaneimide composites. It is shown that the surface of the initial composite is smooth before the oxygen plasma is processed, and the morphology of the surface of the composite treated with oxygen plasma becomes rougher with the presence of "depressions" and "hills". It is obvious that the morphology of the surface of the polymer composite after treatment with oxygen plasma becomes much rougher and significantly modified. An analysis of the obtained results showed an increase in the stability of the polymer composite to the effect of oxygen plasma when introducing the proposed filler.

Keywords: oxygen plasma, surface erosion, coefficient of erosion, atomic oxygen, specific mass loss.

REFERENCES

1. Chernik V.N., Paskhalov A.A., Gaidar A.I. Erosion of the surface of polymers in the flow of oxygen plasma. Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies, 2009, vol. 3. pp. 49–52. 2. Vernigorov K.B., Alentiev A.Yu., Muzafarov A.M., Novikov L.S., Chernik V.N., Bondarenko G.G. A study of the modified structure of polymers by etching with oxygen plasma. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics, 2011, no ¹/₂, pp. 125–132.

3. Samwel S.W. Low Earth Orbital Atomic Oxygen Erosion Effect on Spacecraft Materials // Space Research Journal, 2014, no 7, pp. 1–13.

4. Shuvalov V.A., Kochubei G.S., Priimak A.I., Pismennyi N.I., Tokmak N.A. Changes of properties of the materials of spacecraft solar arrays under the action of atomic oxygen. Cosmic Research, 2007, no 45, pp. 294–304.

5. Banks B.A., Miller S.K., de Groh K.K. Low earth orbital atomic oxygen interactions with materials. NASA/TM-2004-213223, AIAA-2004-5638, NASA Glenn Research Center, Cleveland, 2004, 36 p.

6. Tagawa M., Yokota K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment? Acta Astronautica, 2008, vol. 62, is. 2–3, pp. 203–211. DOI:10.1016/j.actaastro.2006.12.043

7. Akishin A.I. The effect of atomic oxygen on cosmic materials. Perspective materials, 2006, no 6, pp. 15–22.

8. Hooshangi Z., Feghhi S.A.H., Saeedzadeh R. The effects of low earth orbit atomic oxygen on the properties of Polytetrafluoroethylene. Acta Astronautica, 2016, vol. 119, pp. 233–240. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.11.031

9. Skurat V.E. Change in the integral degree of blackness of fluoropolymer materials under near-Earth space conditions. Physico-chemical kinetics in gas dynamics, 2016, vol. 17 (3), pp. 1–10.

10. Hasting D., Garrett H. Spacecraft-Environment Interactions. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 1996, 124 p. DOI: 10.1017/CBO9780511525032.

11. Wenyun W.U., Heping L.V., Donghong W., Li D.U. Protection of Kapton from Atomic-oxygen Erosion Using Alumina Film Deposited by Magnetron Sputtering. MATEC Web of Conferences, 2016, vol. 67, 04023. DOI: 10.1051/matecconf/20166704023.

12. Raja Reddy M., Srinivasamurthy N., Agrawal B.L. Atomic oxygen protective coatings for Kapton film: a review. Surface and Coatings Technology, 1993, vol. 58, is. 1, pp. 1–17. DOI: 10.1016/0257-8972(93)90169-O

13. Duo S.W., Song M.M., Liu T.Z., Li M.S. SiO₂ coatings prepared by sol-gel process protecting silver from atomic oxygen erosion. Applied Mechanics and Materials, 2012, vol. 121–126, pp. 3044–3047. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.121-126.3044

14. Duo S.W., Song M.M., Luo Y., Liu T.Z., Gao W.M. Atomic oxygen effects of polyimide/sil-

ica hybrid films in low earth orbit environmen. Advanced Materials Research, 2011, vol, 177, pp. 686–689.

15. Han J.H., Kim C.G. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites. Composite Structures, 2006, vol. 72, pp. 218–226.

16. Model of the cosmos. Scientific and information edition. Volume 2. The impact of the space environment on the materials and equipment of space vehicles. Ed. Novikova L.S. Moscow: KDU, 2007. 1144 p.

17. Akishin A.I., Novikov L.S., Chernik V.N. Influence on materials and equipment elements of space vehicles of vacuum, particles of ionospheric plasma and solar ultraviolet radiation. In the book.: New high technology in technology. Encyclopedia. vol. 17. Ed. Novikov L.S., Panasyuka M.I., M.: EN-CITEX, 2000. pp. 100–138.

18. Iskanderova Z.A., Kleiman J., Morison W.D., Tennyson R.C. Erosion resistance and durability improvement of polymers and composites in space environment by ion implantation. Materials Chemistry and Physics, 1998, vol. 54, is. 1-3, pp. 91– 97. DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00018-2

19. Nikiforov A.P., Ternovoi A.I., Samsonov P.V., Skurat V.E. Problems of studying the mechanism of interaction of vacuum UV radiation and hyperthermal atomic oxygen (5 eV) with polymer materials of spacecraft. Chemical Physics, 2002, vol. 21, no. 5, pp. 73–80.

20. Yokota K., Ikeda K., Tagawa M., Okamoto A. Synergistic effects of vacuum ultraviolet on the atomic oxygen-induced erosion of fluorinated polymer. European Space Agency, (Special Publication) ESA SP. 2006, 23 p.

21. Ghosh L., Fadhilah M.H., Kinoshita H., Ohmae N. Synergistic effect of hyperthermal atomic oxygen beam and vacuum ultraviolet radiation exposures on the mechanical degradation of high-modulus aramid fibers. Polymer, 2006, vol. 47, is. 19, pp. 6836–6842. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.029.

22. Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Edamenko A.S., Matyukhin P.V. Investigation of the influence of vacuum ultraviolet on the morphology of the surface of nanofilled polymer composite materials under conditions close to the conditions of near-Earth space. Modern problems of science and education, 2012, no 6; URL: http://www.science-education.ru/en/article/view?id=7951 (date of circulation: August 19, 2018).

23. 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.

Information about the author

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.

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.

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

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

Received in August 2018

Для цитирования:

Черкашина Н.И., Павленко В.И., Сидельников Р.В., Беседин П.В. Исследование стойкости полимерного композита с кристаллическим диоксидом кремния к воздействию потока кислородной плазмы // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №10. С. 110–118. DOI: 10.12737/article_5bd95a78957a23.58646223

For citation:

Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Sidelnikov R.V., Besedin P.V. Changes of morphology and thermooptic characteristics of composite with crystalline silicon dioxide at vacuum-thermal exposure. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 10, pp. 110–118. DOI: 10.12737/article_5bd95a78957a23.58646223