

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ  
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)

На правах рукописи



ГОРОНЧКО ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И  
РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Научный руководитель:  
д-р физ.-мат. наук, профессор  
Михайлов Михаил Михайлович

Томск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Типы наполнителей, используемых в полимерах.....	12
1.2 Способы изготовления полимерных нанокомпозитов.....	13
1.3 Свойства и области применения полипропилена.....	17
1.4 Радиационные эффекты в полимерах.....	19
1.5 Свойства наночастиц и методы их получения.....	22
1.6 Влияние модифицирования полимеров на оптические свойства и стойкость к воздействию ионизирующих излучений.....	25
1.7 Механические и электрические свойства композитных материалов.....	31
1.8 Выводы по первой главе и постановка задач исследования.....	34
ГЛАВА 2. СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.2 Методика модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений.....	38
2.3 Оборудование и методики исследования.....	41
2.3.1 Установка «Спектр» для облучения образцов полипропилена и регистрации спектров диффузного отражения в вакууме.....	42
2.3.2 Регистрация спектров диффузного отражения в атмосфере.....	50
2.3.3 Регистрация спектров пропускания в ИК-области.....	51
2.3.4 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ нанопорошков.....	52
2.3.5 Измерение электропроводности нанокомпозитов.....	53
2.3.6 Измерение механической прочности на растяжение.....	55
2.4 Выводы по второй главе.....	56
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	58
3.1 Рентгеноструктурный анализ используемых наночастиц.....	58

3.2 ИК-спектрометрия образцов нанокомпозитов.....	60
3.3 Радиационная стойкость немодифицированного полипропилена.....	63
3.4 Изменение оптических свойств полипропилена после модифицирования наночастицами.....	72
3.5 Анализ разностных спектров диффузного отражения нанокомпозитов после облучения электронами .....	81
3.6 Определение оптимальной концентрации нанопорошков при модифицировании полипропилена для увеличения радиационной стойкости..	85
3.7 Выводы по третьей главе.....	89
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО И ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА .....	91
4.1 Исследование поверхностного сопротивления образцов нанокомпозитов до и после облучения .....	91
4.2 Механические испытания исходного и модифицированного полипропилена на разрыв .....	95
4.3 Выводы по четвёртой главе.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	102
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	123

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Полимерные нанокомпозиты (ПНК) являются перспективными материалами для использования в условиях космического пространства благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, небольшому весу, дешевизне и лёгкости в обработке. В космической технике нанокомпозиты могут найти применение в качестве конструкционных и изоляционных материалов, герметиков, клеев, теплоизоляции, связующих в терморегулирующих покрытиях, уплотнений, упрочняющих материалов [1 – 3]. Введение модификаторов в полимеры приводит к изменению рабочих характеристик: электропроводности, огнестойкости, механических свойств, стойкости к ионизирующим излучениям, стойкости в условиях высоких и низких температур [4 – 6]. Уменьшение размера наполнителя до нанодиапазона позволяет существенно снизить его содержание в объёме полимера, при этом добиться значительного улучшения эксплуатационных характеристик за счёт появления дополнительных механизмов взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами. Полипропилен (ПП) нашёл применение в качестве одного из экранирующих слоёв в многослойной структуре, предназначенной для защиты от галактических космических лучей, в атомной промышленности в качестве слоев для замедления быстрых нейтронов [7]. Помимо космической и ядерной техники композиты на основе полипропилена находят применение в авиапромышленности, ускорительной и рентгеновской технике, в нефтегазовой промышленности (улучшение механических свойств изоляции кабелей нефтепогружных насосов), в медицине (восстановление костных тканей, изготовление протезов, придание материалам устойчивости к стерилизационным процедурам) и других отраслях промышленности [8 – 11].

Под действием ионизирующих излучений (гамма, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, потоки электронов, протонов, нейтронов и др.) в полимерных материалах происходит разрыв химических связей, образуются радиационные дефекты, уменьшается коэффициент диффузного отражения ( $\rho$ ),

увеличивается интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ), изменяются электрические, механические и другие свойства. Основное требование, определяющее сроки эксплуатации ПНК в условиях действия излучений – способность долговременно сохранять исходные характеристики. Срок эксплуатации ПНК в космическом пространстве должен достигать 15-20 лет. При этом данные материалы должны обладать низким газовыделением, для меньшего влияния на оптические системы космического аппарата [12].

Научные исследования по влиянию ионизирующих излучений на свойства полимеров и синтез композитных материалов с целью улучшения стойкости к различным воздействиям внешних агрессивных сред в настоящее время является актуальным направлением материаловедения. Существует множество работ, в которых используются различные методы исследования ПНК: ультрафиолетовая, видимая, ближняя инфракрасная и ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, метод электронного парамагнитного резонанса, изучение поверхностной структуры после проведения облучения (сканирующая зондовая микроскопия и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ), спектрально-люминесцентный анализ, механические испытания, исследования электрической прочности, метод диэлектрической спектроскопии и другие [12 – 19].

К настоящему времени выполнено достаточно большое число исследований, посвященных изучению влияния облучения на полимерные материалы и на композиты, изготовленные на их основе с использованием наноматериалов [1 – 19].

Несмотря на значительный прогресс в области синтеза и исследования свойств ПНК, существует ряд вопросов по данной тематике: мало изучены процессы образования радикалов и не описана природа радикалов, образующихся в процессе воздействия ионизирующего излучения на ПП; большая часть исследований оптических свойств и радиационной стойкости ПНК проводится с выносом исследуемых образцов в атмосферу, что искажает истинную картину процессов образования и накопления дефектов.

**Целью работы** является исследование оптических, электрических и механических свойств полипропилена в исходном состоянии и после модифицирования наночастицами оксидных соединений ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ) для получения радиационноустойчивых нанокомпозитов. Для достижения поставленной **цели** решались **основные задачи**:

1. Исследовать оптические свойства и радиационную стойкость немодифицированного ПП.
2. Разработать методику и выполнить модифицирование ПП наночастицами оксидных соединений ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ).
3. Исследовать влияние модифицирования наночастицами на оптические свойства и радиационную стойкость ПП.
4. Провести исследования поверхностного сопротивления и механической прочности исходного и модифицированного наночастицами ПП до и после облучения электронами.
5. Определить оптимальный наполнитель для улучшения радиационной стойкости, электрических и механических свойств ПП.

**Научная новизна** выполненной работы заключается в следующем:

1. В работе использовано 6 типов нанонаполнителей, отличающихся типом кристаллической решётки, размером наночастиц (от 10 до 70 нм), удельной поверхностью (от 20 до 220  $m^2/g$ ), электрическими свойствами (диэлектрики и полупроводники).
2. Впервые выполнено разложение на элементарные составляющие интегральной полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, образующейся после облучения ПП потоком электронов с энергией 30 кэВ, идентифицирована природа каждой элементарной составляющей.
3. Впервые установлена линейная зависимость энергетического положения элементарных полос поглощения от массы свободных радикалов в полипропилене.

4. Установлено влияние модифицирования ПП полупроводниковыми наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  на изменение ширины запрещённой зоны до значения, соответствующего наполнителю при концентрации 1 масс. %.

5. Исследованы спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ПНК, изготовленных на основе ПП, модифицированного оксидными нанопорошками до и после облучения электронами.

6. Определены оптимальные концентрации наночастиц в объёме ПП для увеличения радиационной стойкости, выявлено влияние размера и удельной поверхности наночастиц на радиационную стойкость.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. После облучения полипропилена электронами с энергией  $E=30$  кэВ в УФ и видимой областях спектра регистрируется полоса поглощения сложной формы, характеризующаяся образованием свободных радикалов:  $-\text{C}_3\text{H}_5-$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6-$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_6-$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_7-$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_8-$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_{12}-$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_7-$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ . Установлена линейная зависимость энергии элементарных полос поглощения от массы радикалов, изучена кинетика их накопления.

2. Модифицирование полипропилена наночастицами приводит к смещению края оптического поглощения, определяемого значением ширины запрещённой зоны нанопорошков. На изменение спектров диффузного отражения, модифицированного ПП оказывают влияние размер и удельная поверхность наночастиц, собственные и примесные точечные дефекты, хемосорбированные газы и ОН группы.

3. При модифицировании полипропилена оксидными наночастицами радиационная стойкость к воздействию электронов увеличивается до 19 раз. Основными параметрами, определяющими эффективность увеличения радиационной стойкости, являются: удельная поверхность и размер наночастиц.

4. Модифицирование и облучение электронами ПП приводит к снижению поверхностного электрического сопротивления. Введение наночастиц в объём полипропилена способствует увеличению механической прочности и предела

текучести за счёт образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем.

**Достоверность научных результатов** подтверждается систематическим характером исследований, большим объёмом экспериментальных данных, применением современных методик научных исследований, воспроизводимостью результатов экспериментов, отсутствием противоречий с данными других работ.

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в том, что экспериментально определены оптимальные типы оксидных нанопорошков и их концентрация в объёме полипропилена, позволяющие получать материалы с существенно увеличенной стойкостью к действию ионизирующих излучений. Результаты исследований могут быть использованы при разработке материалов для космической и ядерной техники, медицины, авиапромышленности, нефтедобывающей отрасли и других областей промышленности. Результаты работы используются предприятиями АО «НИКИ» и ООО «ТомскКабель» для разработки изоляции нефтепогружного кабеля, акты о внедрении представлены в приложении к диссертации.

Часть результатов диссертационной работы получены при выполнении научных проектов:

1. Научно-исследовательская работа «Исследование радиационной стойкости, оптических и механических свойств полипропилена, модифицированного наночастицами оксидных соединений», грант РФФИ №20-32-90096 на 2020-2022 годы.

2. Научно-исследовательская работа "Исследование оптических свойств и их изменений при облучении модифицированного наночастицами волластонита на имитаторе условий космического пространства с целью использования в качестве универсального пигмента для космической и строительной индустрии. "Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук, 2021-2022 годы, МК-3352.2021.4.

3. Научно-исследовательская работа "Исследование влияния отдельного, попарного, последовательного и одновременного действия e<sup>-</sup>, p<sup>+</sup>, КСС на состав,



структуру, свойства, спектры диффузного отражения и фотостойкость порошков ZnO и BaSO<sub>4</sub>, модифицированных наночастицами SiO<sub>2</sub>", Госзадание № FEWM-2020-0038 (Минобрнауки РФ), 2020-2022гг.

4. Научно-исследовательская работа РФФИ 21-72-10032, "Разработка методологии модифицирования наночастицами оксидных отражающих порошков", 2021-2024 гг.

5. Научно-исследовательская работа №14.574.21.0176 «Разработка технологии изготовления высокостабильного к действию факторов космического пространства терморегулирующего покрытия для космических аппаратов класса «Оптический солнечный отражатель» на основе пигмента сульфата бария и кремнийорганического связующего, модифицированных наночастицами» на 2017-2019 годы ФЦП, мероприятие 1.2 8 очередь Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

#### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих Международных и Всероссийских конференциях:

- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2018», Томск, ТУСУР, 16–18 мая 2018 г.;
- Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, ТГУ, 22–25 мая 2019 г.;
- XVI Международная научно-практическая конференция «Научное и образовательное пространство: перспективы развития», Чебоксары, 28 февраля 2020 г.;
- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2020», Томск, ТУСУР, 13–30 мая 2020 г.;

- XLI Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире», Москва, Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность.РФ", 15 октября 2021 года;
- XLVII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2021», Москва, МАИ, 20-23 апреля 2021 г.;
- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2021», Томск, ТУСУР, 19-21 мая 2021 г.;
- XLVIII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2022», Москва, МАИ, 12-15 апреля 2022 г.;
- XXVII Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Научная сессия ТУСУР — 2022» Томск, ТУСУР, 18-20 мая 2022 г.;
- XIII Международная научно-практическая конференция «ИнМаш-2022», Барнаул, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова;
- XIX Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей», 28-29 июня 2022.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 25 работ, из них в рецензируемых научных изданиях (перечень ВАК РФ) – 7 статей, 5 из которых имеют переводную версию (Q3 WoS и SCOPUS); 2 статьи (Q1 WoS и SCOPUS), 2 статьи (Q2 WoS и SCOPUS), 13 тезисов докладов в материалах Международных и Всероссийских конференций, 1 патент на изобретение.

### **Личный вклад автора**

В диссертационной работе представлены результаты, полученные непосредственно автором, либо при его участии. В совместных с другими соавторами работах автор выполнял определяющую роль в проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов.

Постановка задач исследований, анализ и интерпретация экспериментальных данных, формирование основных положений и выводов выполнены совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором М.М. Михайловым. В проведении ряда экспериментов принимали участие: инженер лаб. РКМ Е.В. Комаров, старший научный сотрудник лаб. РКМ А.Н. Лапин.

### **Структура и объём работы**

Диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение, список литературы из 186 наименований, приложение из 3 страниц. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, иллюстрируется 49 рисунками, 11 таблицами.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Типы наполнителей, используемых в полимерах

Наноккомпозит – это материал, состоящий из полимерной матрицы и наполнителя, размеры которого лежат в нанодиапазоне, как минимум в одном измерении (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 –Строение полимерных наноккомпозитов

Полимерные наноккомпозиты разделяются по природе полимерной матрицы на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные полимеры характеризуются Ван-дер-Вальсовыми взаимодействиями между молекулами, температура их стеклования превышает 100 °С. К данному виду полимеров относится полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полистирол (ПС) и другие. Терморезистивные полимеры характеризуются химическим взаимодействием между молекулами, используются при температурах выше температуры стеклования в эластичном состоянии. К терморезистивным полимерам можно отнести эпоксидные смолы, фенолформальдегидные смолы и другие [20].

В качестве наполнителей в полимерных нанокомпозитах активно используются наночастицы оксидной керамики ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) бескислородной керамики, органоглины, металлы ( $\text{W}$ ,  $\text{Sn}$ ), керамические и углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, комбинации разных типов наполнителей [21].

По структуре полимерные нанокомпозиты разделяются на матричные (упорядоченное распределение наночастиц в объеме полимера), статистические (хаотичное распределение наночастиц) и слоистые (в полимер вводятся слоистые материалы нанодиапазона) рисунок 1.2.

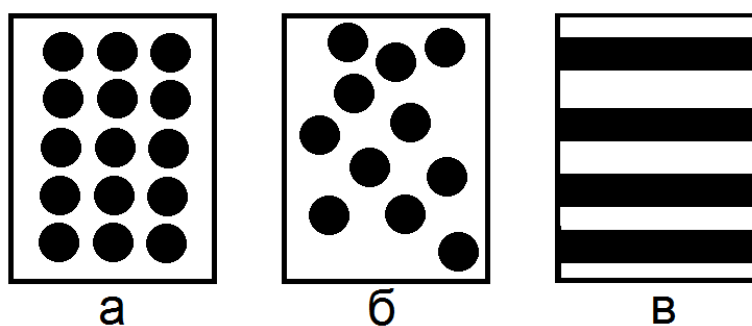


Рисунок 1.2 – Разновидности структур полимерных нанокомпозитов: а – матричная, б – статистическая, в – слоистая

## 1.2 Способы изготовления полимерных нанокомпозитов

Путем выбора различных комбинаций связующих и нанонаполнителей получают полимерные нанокомпозиты с необходимыми механическими, оптическими, электрическими, теплопроводными и другими характеристиками для эксплуатации в различных условиях.

Методики получения ПНК на основе термопластов в основном определяется скоростью происходящих в полимерной матрице процессов плавления, кристаллизации, нагрева, охлаждения, релаксации и др., которые являются определяющими параметрами для качества конечного изделия. На качество оказывает влияние и процессы деструкции, которые происходят с

повышенной скоростью из-за температурного и механического влияния со стороны рабочих органов оборудования в процессе переработки [22].

К основным методам синтеза полимерных нанокомпозитов относятся:

- добавление нанонаполнителя к органическому мономеру и последующая совместная полимеризация;
- введение частиц нанонаполнителя в раствор полимера и последующее выпаривание растворителя;
- введение нанонаполнителя в расплав полимера с последующим охлаждением;
- смешение нанонаполнителя и порошкообразного полимера с последующей экструзией, прессованием или литьем под давлением;
- поликонденсация органического мономера с гидроксидом, полученным при гидролизе.

Наиболее распространёнными и простыми в использовании являются методы экструзии, горячего прессования и литья под давлением [23].

*Экструзия* — процесс получения изделий способом непрерывного выдавливания размягченной массы через формообразующее отверстие. Экструзией производят трубы и погонажные изделия (рисунок 1.3).

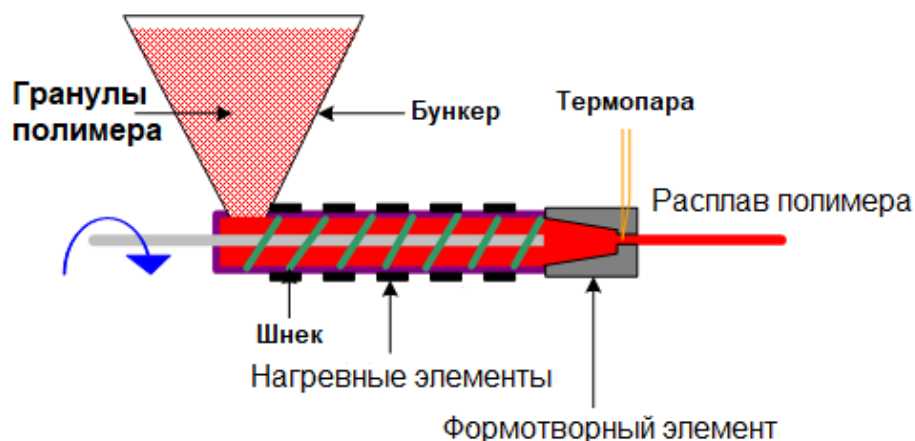


Рисунок 1.3 – Процесс экструзии на одношнековом экструдере

*Литье под давлением* относится к процессу создания изделий из полимерных материалов или композитов. В этом процессе материалы предварительно подвергаются обогреву в цилиндре до состояния пластичности, а затем посредством поршня вводятся в литейную форму, которая охлаждается (для термопластов) или нагревается (для реактопластов). В результате этого процесса материалы затвердевают, что показано на рисунке 1.4.

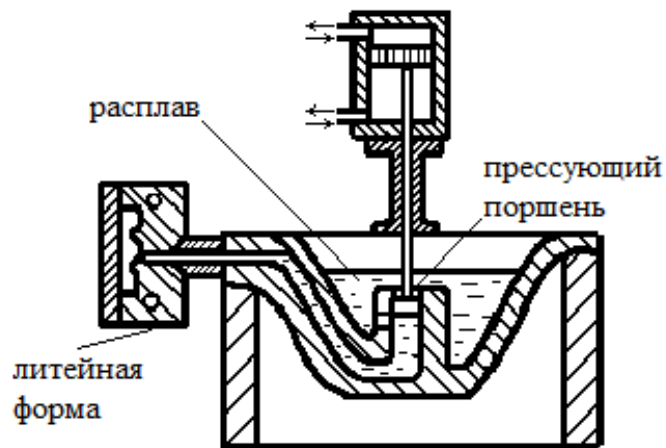


Рисунок 1.4 – Процесс литья под давлением

*Горячее прессование* является методом производства полимерных изделий с использованием гидравлических прессов, подогреваемых до высоких температур. В данном процессе смесь пресспорошка, включающая полимер, наполнитель, пластификатор и другие добавки, размещается в специальной пресс-форме и подвергается давлению пуансона при нагреве. Этот процесс иллюстрируется на рисунке 1.5.

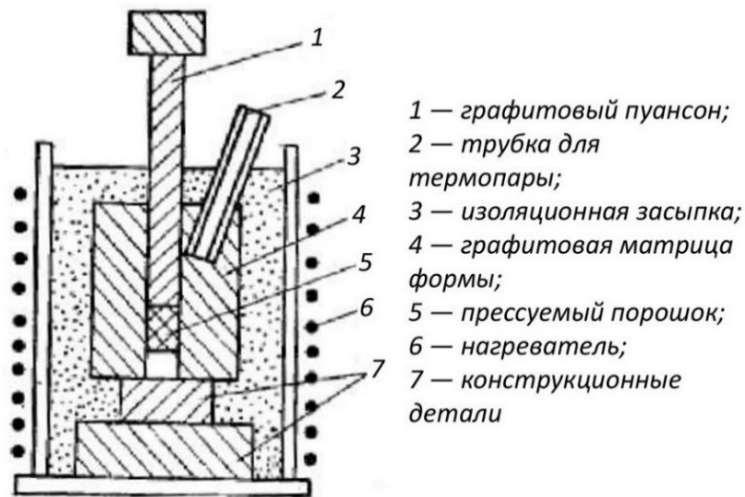


Рисунок 1.5 – Схема установки для горячего прессования

Метод смешивания в расплаве более актуален для приготовления композитных материалов на основе термопластичных полимеров и является достаточно простым. Он применяется для изготовления таких ПНК, как полиэтилен + нано  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /полифениленсульфид, наномедь/полиоксиметилен. После смешивания компонентов образцы ПНК получали при помощи горячего прессования [24, 25]. Зачастую для смешивания полимера с нанонаполнителем используется струйная мельница, которая необходима для разрушения агломератов наполнителя [26].

Для улучшения фазовой однородности компонентов композиции перед изготовлением ПНК прибегают к приготовлению раствора, содержащего измельченный полимер, наночастицы, воду (либо ацетон или спирт). После чего суспензию перемешивают в магнитной мешалке или в ультразвуковой ванне, затем проводится высушивание для освобождения смеси от жидкости [27-31].

Метод термического напыления – метод, в котором нагрев, охлаждение, отверждение и последующая обработка происходят за одну технологическую операцию. Применяется для создания слоёв коррозионной защиты на поверхности металлов, либо для придания поверхности материалов необходимых свойств (электропроводность, теплопроводность, износостойкость и др.) [32-34].

Одним из эффективных методов для создания ПНК с тесным контактом между частицами наполнителя и полимерной матрицы является полимеризация



мономеров в присутствии наночастиц. Данный метод используется при синтезе полимеров, модифицированных нанонаполнителями, например, углеродные нанотрубки/полиимид,  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ /полиимид и  $n\text{SiO}_2$ /полиимид [35, 36].

Оптимальный метод изготовления ПНК определяется большим набором факторов, таких как: конструктивные особенности конечного изделия и его предназначение, необходимая чистота поверхности и точность размеров, свойства и технологические возможности связующего компонента, структура и свойства наполнителя, экономические факторы.

### 1.3 Свойства и области применения полипропилена

Полипропилен – наиболее коммерчески используемый и дешевый полимер. Его синтез производится отдельно или в составе композиционных материалов, которые изготавливаются для улучшения свойств исходного полимера с помощью введения добавок. Существуют изотактический и синдиотактический полипропилен, представляющие полукристаллические полимеры с высокими температурами плавления. Изотактический полипропилен имеет широкий коммерческий рынок, благодаря более простому производству, чем синдиотактический полипропилен [37].

Полипропилен – это линейный углеводородный полимер с химической формулой  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ , является прочным и кристаллическим термопластичным полимером, получаемым из мономерного пропилена. Его структурная формула приведена на рисунке 1.6.

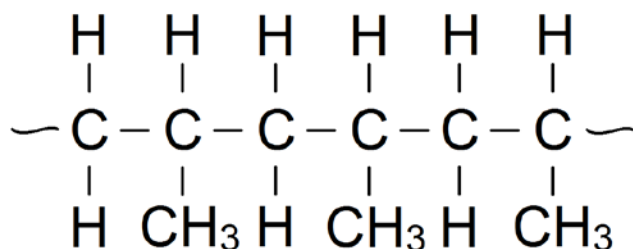


Рисунок 1.6 – Структурная формула ПП

Основными типами ПП являются:

У *гомополимерного* полипропилена отмечается высокая удельная прочность, жесткость, химическая стойкость и способность к сварке. Молекула гомополимерного полипропилена состоит исключительно из пропиленовых звеньев, а сам материал находится в частично кристаллизующемся твердом состоянии [38].

*Сополимеры* обладают большей мягкостью и высокой ударной вязкостью, стойкостью к растрескиванию, низкотемпературной прочностью и долговечностью в сравнении с гомополимером пропилен. Сополимеры полипропилена классифицируются на рандом-сополимеры и блок-сополимеры, которые получают путем сополимеризации пропилен и этилена [38].

Свойства и преимущества полипропилена [38-40]:

- полипропилен один из наиболее лёгких полимеров, что позволяет использовать его в качестве легкого конструкционного материала (плотность  $0,904 - 0,908 \text{ г/см}^3$ );
- отличается высокой стойкостью к воздействию спиртов, кислот, алифатических углеводородов, окислителей, альдегидов, кетонов, сложных эфиров;
- сохраняет механические и электрические свойства при повышенной температуре и влажности, является водонепроницаемым;
- обладает высокой механической прочностью и стойкостью к растрескиванию;
- обладает низкой чувствительностью к воздействию микроорганизмов;
- отличается стойкостью при стерилизации паром;

Недостатки ПП [38,39]:

- низкая стойкость к действию ультрафиолета, в особенности в присутствии кислорода;
- невысокая стойкость к ударным нагрузкам;
- хрупкость ниже  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- переход в вязкотекучее состояние от  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- подвержен воздействиям окисляющих кислот;
- набухает в хлорированных растворителях;
- увеличение термической деструкции при контакте с металлами;
- возможно изменение геометрии изделий при изготовлении из-за процесса кристаллизации;
- плохая адгезия к краскам, лакам, клеям.

Полипропилен применяется в кабельной промышленности (изоляция кабеля), строительстве (трубы, фитинги), судостроении (водостойкие канаты и верёвки), электронной промышленности (термоусадочные плёнки, плёнки для нанесения изображений), медицине (одноразовая медицинская одежда, пробирки, корпуса оборудования), дорожном строительстве (полимерно-битумные смеси), автомобильном производстве (запасные части, корпуса), авиапромышленности, производстве потребительской продукции (упаковка, ёмкости) и во многих других областях [41 – 43].

#### **1.4 Радиационные эффекты в полимерах**

Воздействие ионизирующих излучений на полимерные материалы приводит к возбуждению и ионизации атомов, образованию активных частиц – свободных радикалов. Облучение полипропилена приводит к необратимым изменениям оптических свойств, которые вызваны радиационными превращениями [44-46].

Под действием излучений в полимерах происходит деструкция и сшивание, увеличивается ненасыщенность молекулярных цепей, разрушается кристаллическая структура. При сшивании увеличивается молекулярная масса, повышается теплостойкость и механические свойства. При деструкции происходит обратный процесс – уменьшение молекулярной массы, прочности, повышение растворимости [47]. Полимеры делятся на: структурирующиеся (полиэтилен, полипропилен) и деструктурирующиеся (нитроцеллюлоза, политрифторхлорэтилен). Процессы сшивание и деструкции протекают одновременно [48]. По типу происходящих процессов при облучении, ПП

занимает промежуточное положение между полиэтиленом, который, в основном, сшивается, и полиизобутиленом, преимущественно претерпевающим деструкцию. Соотношение между данными процессами зависит от поглощённой дозы заряженных частиц. Эти процессы в значительной степени обусловлены образующимися радикальными состояниями и их последующими превращениями [49].

При исследовании полиэтилена [50] во время облучения только 5% поглощенной энергии идет на развитие химических реакций, 95% рассеивается в виде тепла. Если сравнивать концентрации стабильных при комнатной температуре радикалов [51], образованных после облучения при одинаковой дозе для полистирола, полипропилена и полиэтилена, то получается:  $C_{\text{ПС}} < C_{\text{ПП}} < C_{\text{ПЭ}}$ . Полипропилен занимает промежуточное положение между полиэтиленом и полистиролом по концентрации образованных радикалов. На общее количество свободных радикалов косвенно влияют некоторые функциональные группы, которые могут либо стабилизировать некоторые радикалы, либо гасить их.

Полипропилен и полиэтилен используются для замедления быстрых нейтронов в ядерной технике и в слоистых защитных структурах от галактических космических лучей (ГКЛ) (рисунок 1.7). ПЭ и ПП используются за счёт того, что они являются полимерами, наиболее богатыми водородом, что позволяет поглощать такое высокоэнергетическое излучение [7].

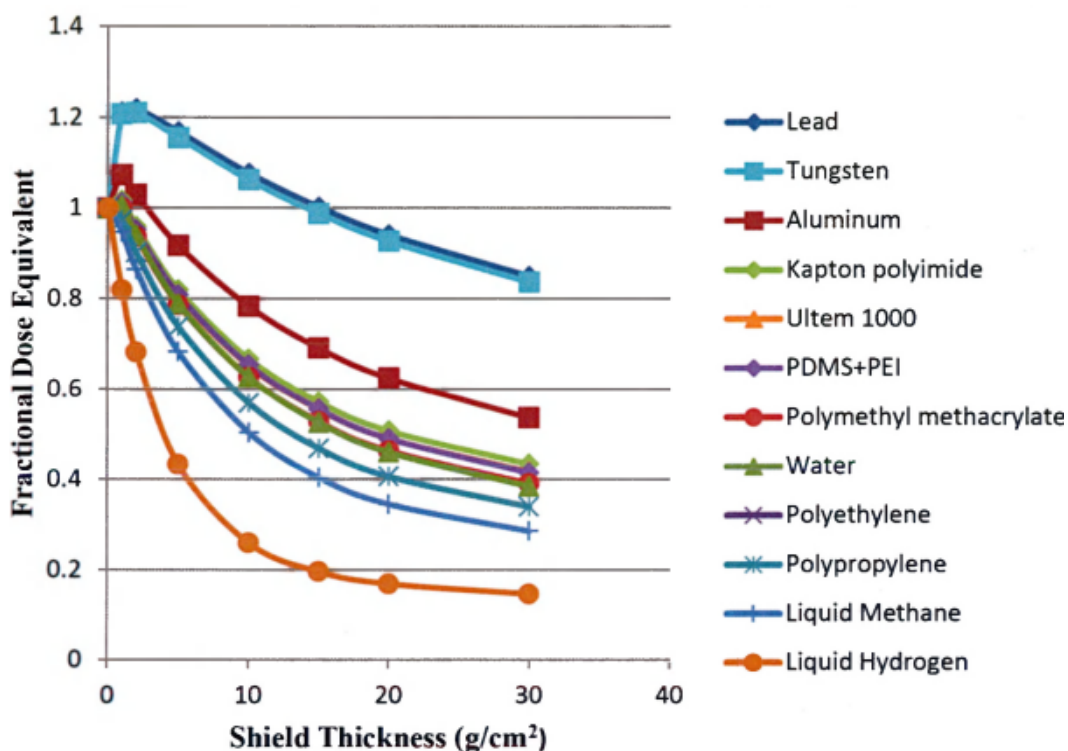


Рисунок 1.7 – Зависимость эквивалентной поглощённой дозы на определённой глубине к эквивалентной дозе падающего пучка ГКЛ

Под действием ионизирующего излучения изменяются оптические свойства полимеров. Эти изменения могут быть обратимыми или необратимыми [52].

*Обратимые* изменения оптических свойств обусловлены образованием промежуточных активных частиц и возбуждением молекул (синглетных, триплетных, экситонов, эксимеров, эксиплексов), заряженных частиц (электрон-катионные пары, свободные и захваченные электроны, катионы и анионы, катион- и анион-радикалы), свободных радикалов и др.

*Необратимые* изменения оптических свойств обусловлены образованием или разрушением под действием ионизирующих излучений различных хромофорных групп двойных связей, полиенов, кислородсодержащих групп и др.

В соответствии с теорией, каждый тип свободных радикалов имеет как минимум две области поглощения в своем спектре — одну в ультрафиолетовой (УФ) области и другую в видимой части спектра. Экспериментально в большинстве соединений наблюдается только коротковолновое поглощение. Оптическое поглощение захваченных электронов характеризуется широкой

асимметричной полосой, максимум поглощения которой лежит в видимой или ближней ИК-области [45]. Облучение не приводит к образованию новых типов дефектов, а лишь индуцирует увеличение числа имеющихся. Дефекты в инфракрасной области связаны с решеточным поглощением и атомами примесей [53].

### **1.5 Свойства наночастиц и методы их получения**

Нанопорошки – материалы нанодиапазона с фиксированными упругими контактными напряжениями, которые образуются путем быстрой закалки. Эти порошки являются эквивалентом нанокристаллических материалов, которые включают как кристаллические, так и аморфные компоненты в своей структуре. Из-за малого размера частиц и короткого времени их формирования, порошки приближаются к состоянию кластера, то есть они обладают явно выраженным неравновесным характером с высокоэнергетическими состояниями.

Все наночастицы, полученные различными методами, обладают общей особенностью — они имеют тенденцию объединяться в агрегаты и агломераты [54-57].

Физические характеристики, которые определяют особенности нанопорошков [55]:

1. Высокая концентрация атомов на поверхности, что приводит к:
  - а) эффективному месту накопления для дефектов кристаллической решетки;
  - б) насыщенности атомных связей на поверхности;
  - в) тонким физическим эффектам взаимодействия электронов с свободной поверхностью;
  - г) изменениям кристаллической решетки на поверхности.
2. Увеличение объемной доли границ раздела, что приводит к:
  - а) искажениям кристаллической решетки на границах (вплоть до потери дальнего порядка);
  - б) неравномерности границ зерен;

- в) повышению микротвердости;
- г) наличию дальнедействующих упругих напряжений.

3. Более сильные силы притяжения между атомами.

4. Легкость миграции атомов.

5. Влияние формы на процессы переноса заряда при размерах, меньших или сравнимых с эффективной длиной свободного пробега носителей заряда.

6. Склонность к самоорганизации в структуры кластеров.

7. Проявление квантовых эффектов. Основные отличия в получении наночастиц по сравнению с частицами микронного размера [55-57]:

1. Сохранение одинакового химического и фазового состава частиц при повторном получении.

2. Стабильность в получении частиц с заданным размерным диапазоном.

3. Узкий диапазон размеров частиц.

4. Медленный рост частиц.

5. Размер получаемых частиц не превышает 100 нм.

6. Быстрое образование центров зарождения частиц.

7. Необходимость строгого контроля и регулирования параметров процесса получения.

Существует широкий спектр методов получения наночастиц [58], примеры основных представлены на рисунке 1.8.

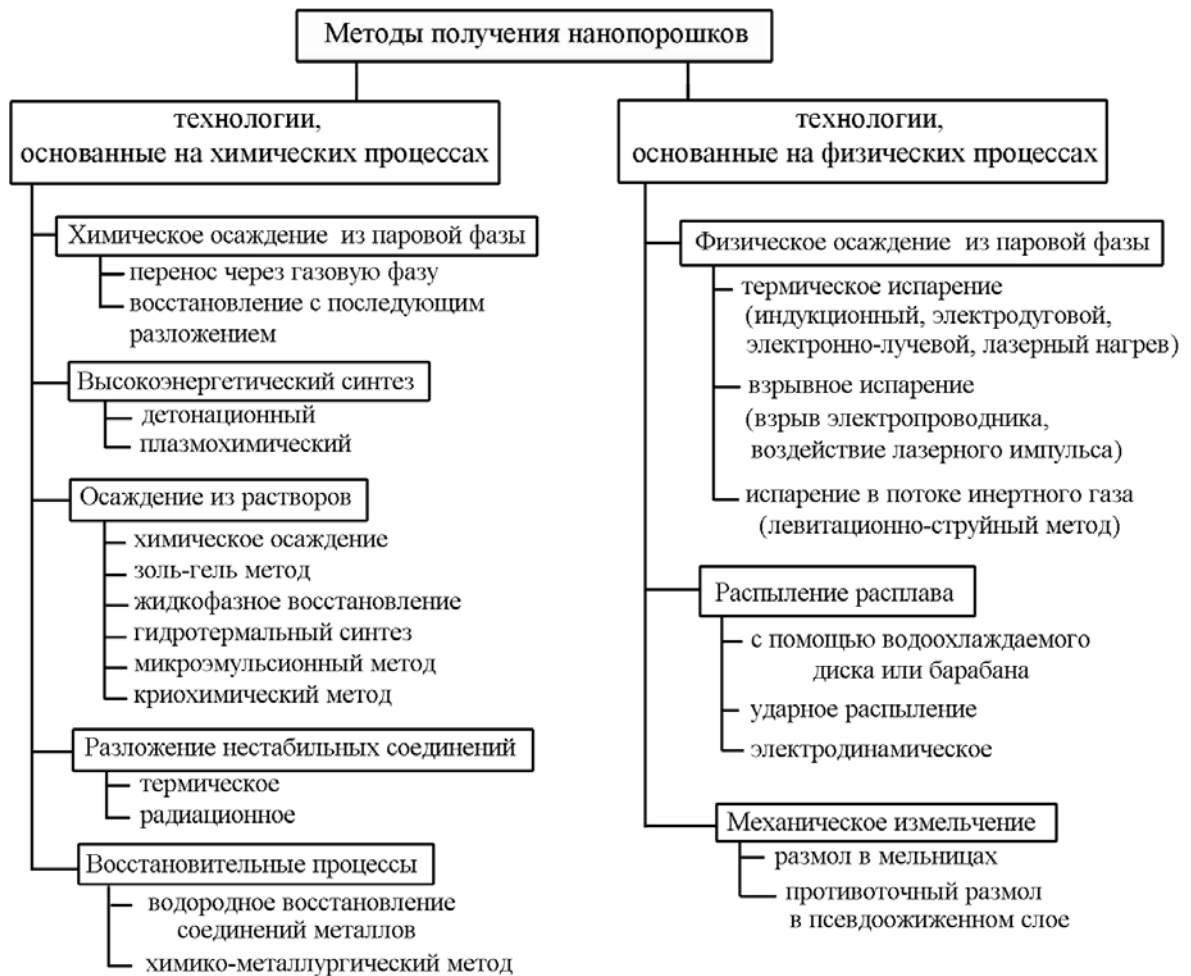


Рисунок 1.8 – Основные методы получения наночастиц

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная плазма, создаваемая дуговым, либо тлеющим разрядом (обычным, высокочастотным или сверхвысокочастотным разрядом). В качестве исходного материала применяются сплавы, галогениды, оксиды металлов и другие соединения. Из-за высокой температуры плазмы (до 10000 К) и быстрых взаимодействий происходит превращение всех исходных веществ в газообразное состояние, а затем их взаимодействие и конденсация частиц правильной формы размером от 10 до 200 нм [60]. Схема установки для получения порошков путем плазмохимического синтеза представлена на рисунке 1.9.



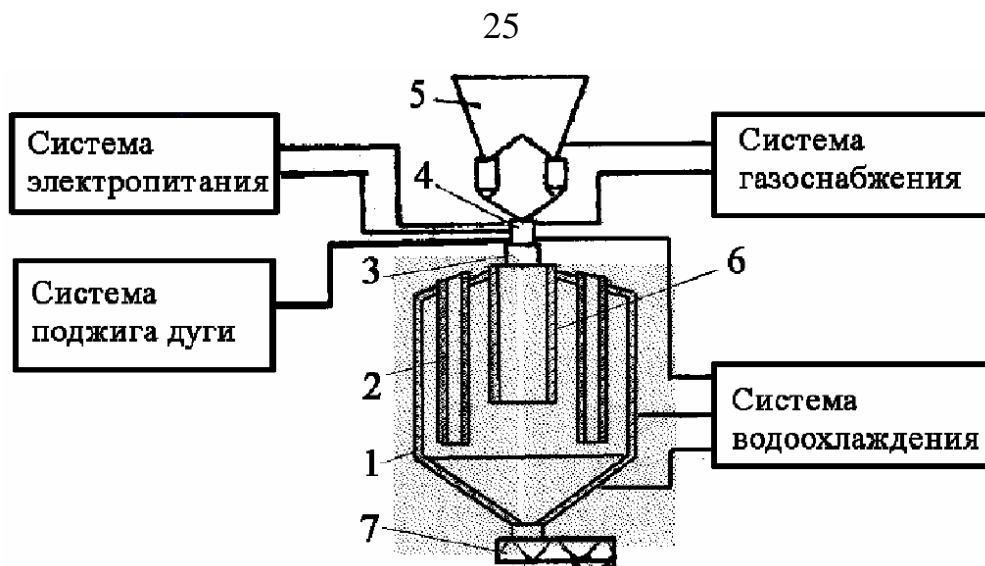


Рисунок 1.9 – Схема установки, предназначенной для процесса плазмохимического синтеза порошков [59]: 1-корпус установки, 2-рукавные фильтры, 3-реакционная камера, 4-плазмотрон, 5-устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6-труба отжига порошка, 7-разгрузочное устройство

### **1.6 Влияние модифицирования полимеров на оптические свойства и стойкость к воздействию ионизирующих излучений**

Полимерные нанокомпозиты могут обладать высокой радиационной стойкостью и использоваться в системах радиационной защиты космических аппаратов. К важнейшим факторам, вызывающим ухудшение эксплуатационных характеристик материалов в космическом пространстве, относится воздействие потоков электронов, протонов, гамма-квантов, ионов, солнечных космических лучей, галактических космических лучей, электромагнитного излучения с энергиями от единиц эВ до сотен МэВ, которые принято называть космическим ионизирующим излучением или космической радиацией. На рисунке 1.10 изображены спектры потоков электронов и протонов, наблюдаемых в радиационных поясах Земли.

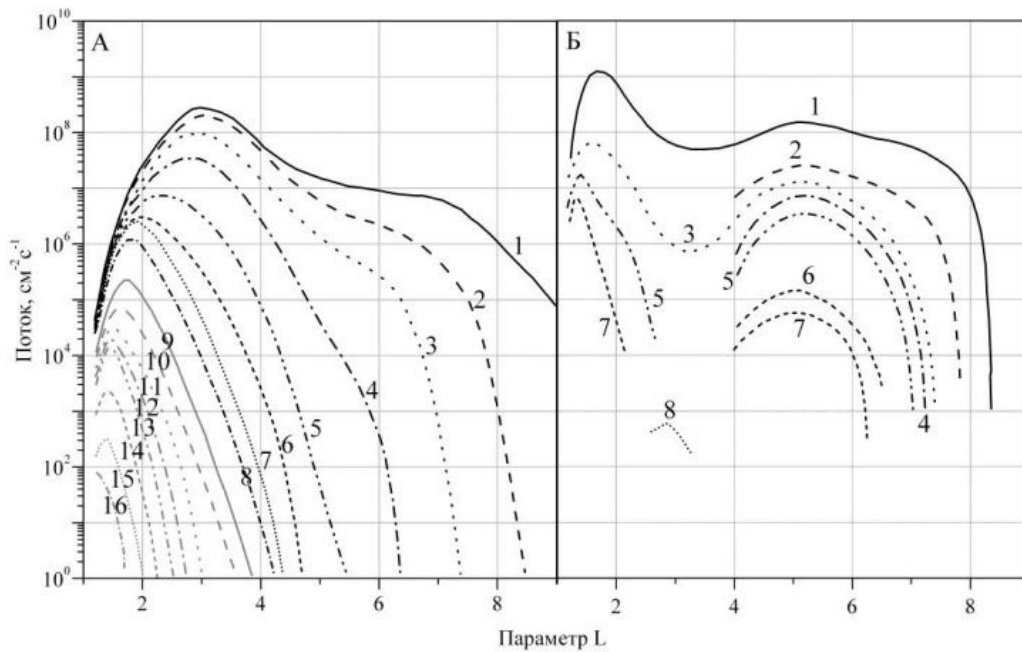


Рисунок 1.10 – Потоки протонов (А) и электронов (Б) в зависимости от параметра  $L$  (отношение расстояния к радиусу Земли). Протоны с энергией (МэВ): 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 5; 8 – 8; 9 – 12; 10 – 20; 11 – 30; 12 – 55; 13 – 100; 14 – 200; 15 – 500; 16 – 1000. Электроны с энергией (кэВ): 1 – 30; 2 – 70; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 500; 6 – 800; 7 – 1200; 8 – 6000 [61]

На рисунке 1.11 приведены результаты расчета с помощью программного комплекса GEANT3 ослабления различными материалами потока энергии  $P$ , переносимого падающими на исследуемый образец протонами с энергией 60 МэВ. Образцы с наполнителями  $B_4C$  и  $BN$  позволяют создать защитные экраны, дающие выигрыш по весовым характеристикам [62].

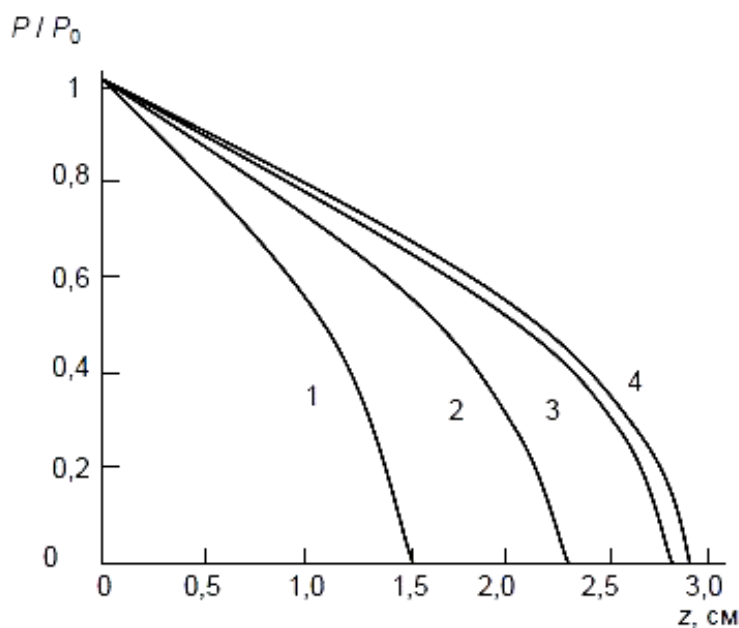


Рисунок 1.11 – Эффективность радиационной защиты в зависимости от толщины и типа экрана: 1 – алюминий, 2 – полиэтилен+10 вес. %  $B_4C$ , 3 – полиэтилен+10 вес. % BN, 4 – полиэтилен

Терморегулирующие покрытия типа «оптические солнечные отражатели» состоят из органического либо силикатного связующего и светоотражательного наполнителя [63, 64]. В качестве наполнителей используются нано- и микропорошки  $ZnO$ ,  $Zn_2SO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $VO_2$  и другие [65 – 68].

ПП характеризуется низкой стойкостью к воздействию УФ-излучения, в особенности в присутствии кислорода. Увеличить стойкость возможно путём введения светостабилизаторов, например, затруднённых аминов, что позволяет увеличить срок эксплуатации полимерного материала. Эффективными неорганическими оксидными светостабилизаторами в области от 240 до 380 нм являются  $ZnO$  и  $TiO_2$ . Их введение позволяет отражать свет при длинах волн больше 340-360 нм.  $MgO$ ,  $CaCO_3$  и  $BaCO_3$  также используются в качестве добавок. Данные модификаторы отражают свет в области 300-400 нм [38].

Нано- и микрочастицы  $ZnO$  и  $TiO_2$  с размером от 50 нм до 20 мкм входят в состав большого числа светостабилизаторов. Замена микрочастиц на частицы нано диапазона позволяет существенно уменьшить содержание

светостабилизаторов, при этом возможно увеличить стабильность оптических свойств [69].

На низких околоземных орбитах, помимо ионизирующего излучения, полимерные материалы подвергаются значительному воздействию атомарного кислорода в космическом пространстве. Атомарный кислород является основным компонентом верхней атмосферы Земли на высоте приблизительно от 150 до 850 км, что соответствует высотам пилотируемых полетов на орбитальных станциях (350-400 км) и космических кораблях. Кинетическая энергия атомов кислорода, сталкивающихся с космическим аппаратом, движущимся со скоростью около 8 км/с, составляет около 5 эВ. Высокая окислительная способность атомарного кислорода, усиленная этой дополнительной энергией, приводит к активному разрушению полимерных материалов. Поэтому большое внимание уделяется повышению стойкости полимеров путем введения оксидных отражающих порошков в их приповерхностные слои. Это позволяет увеличить стабильность материалов к воздействию атомарного кислорода и другим факторам космического пространства [62].

Для модифицирования полимеров используются частицы  $\text{SiO}_2$  с присоединенными к нему группами ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) и наночастицы оксидов и карбидов [62]. Введение кремнийсодержащих соединений в объем полимера для защиты от атомарного кислорода проводилось и в других работах [70 – 73]. Введение наночастиц приводит к уменьшению потерь массы полимеров при воздействии атомарного кислорода в 3-4 раза при содержании модифицирующих частиц на уровне 5-6 массовых процентов в образце. На поверхности полимера образуются округлые микрочастицы, защищающие области полимера, находящиеся под ними, от воздействия атомарного кислорода рисунок 1.12. Повышенная стойкость материалов к потоку атомарного кислорода основана на образовании на их поверхности микро- и наночастиц оксида кремния в виде тонкопленочного покрытия, создающего защитный слой от окислительной деструкции последующего полимерного слоя ПНК [74].

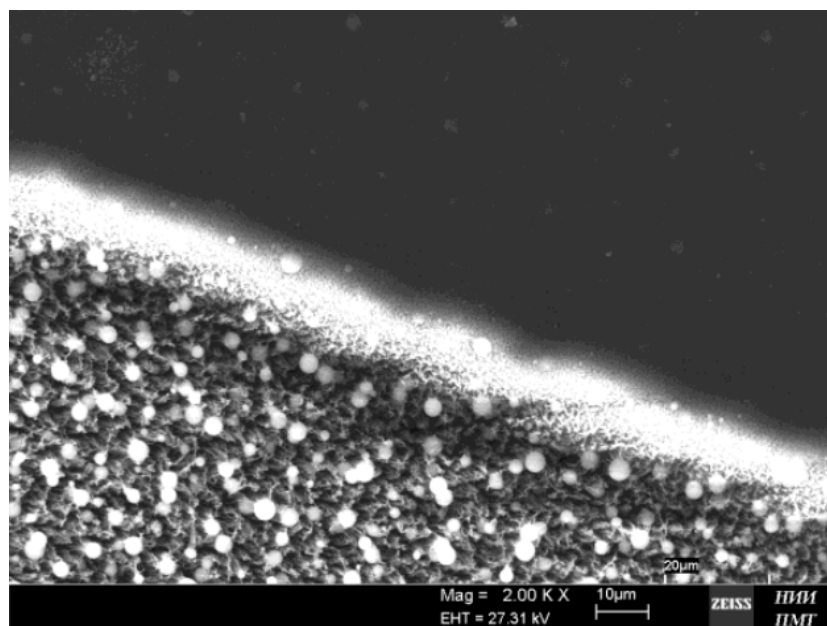


Рисунок 1.12 – Образец полиимидной пленки, подвергшейся воздействию потока атомарного кислорода [62]

Для увеличения уровня защиты полимеров от воздействия излучений высокой энергии необходимо стремиться к более равномерному распределению наполнителя в полимерной матрице.

Молекулярно-динамическое моделирование показало [75], что границы зерен наночастиц обладают эффектом «загрузки-разгрузки» в процессе облучения. Индуцированные облучением дефекты сначала переходят на границы раздела, затем границы раздела переносят дефекты во внутреннюю часть зерна для их релаксации. Механизм межзерельной эмиссии «загрузка-разгрузка» во время облучения объясняет то, за счёт чего наноматериалы обладают большей стойкостью к облучению, по сравнению с объемными материалами, поскольку имеют большую удельную поверхность.

Диапазоном концентраций наночастиц, введенных в полимер для наибольшего увеличения радиационной стойкости является диапазон от 1 до 5 массовых процентов. Об этом свидетельствуют результаты исследований радиационной стойкости органических [76-82] и неорганических соединений [83].

В исследовании [77] получены нанокомпозитные покрытия с высокой УФ-стойкостью на основе чистой акриловой эмульсии и наночастиц R-TiO<sub>2</sub> или ZnO.

Влияние наночастиц на фотостойкость и эффективность защиты от УФ-излучения изучали с использованием погодной УФ камеры, оснащенной люминесцентными лампами UVB-313. Полученные результаты показали, что покрытия с содержанием 2 масс. % наночастиц R-TiO<sub>2</sub> или ZnO и толщиной 45 мкм обладают наибольшими защитными свойствами и фотостойкостью. Эти покрытия могут экранировать более 98% (для R-TiO<sub>2</sub>) и 85% (для ZnO) УФ-излучения в диапазоне длин волн от 230 до 380 нм. В исследовании применялись наночастицы размером менее 100 нм при концентрации 1, 2, 4 и 6 масс. %.

Сравнение влияния  $\gamma$ -квантов на полиэтилен низкой плотности, полипропилен и этилен-пропилен-диенового каучука проводились на композитах с 2 и 5 масс. % наночастиц SiO<sub>2</sub> [79]. Размер наночастиц составлял 3 – 15 нм. Облучение полиолефинов вызывает изменение структурных особенностей исследуемых полиолефинов, модифицированных наночастицами SiO<sub>2</sub>. В то время, как неизотермические определения доказывают улучшение их термической стабильности, образование электрических диполей влияет на значения тока поглощения. Снижение этих показателей является следствием поляризации, которая становится более важным фактором, демонстрирующим взаимодействие между неорганическим наполнителем и полимерной фазой. Наличие наночастиц SiO<sub>2</sub> приводит к повышению радиационной стойкости.

Результаты исследований оптических свойств связующих соединений на основе эпоксидного лака ЭП-730, как до, так и после облучения ультрафиолетовым излучением [80], показали, что введение наночастиц SiO<sub>2</sub> в количестве 0,5 массовых процентов приводит к значительному повышению фотостойкости связующего при облучении квантами солнечного спектра с интенсивностью, превышающей солнечную в 3,1 раза в течение 10 часов.

Исследования свойств УФ-видимого (невидимого при дневном свете) флуоресцентного покрытия, модифицированного наночастицами SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> (концентрация наночастиц SiO<sub>2</sub>: 1, 2 и 3 масс. %, размер зерен 12 нм, концентрация наночастиц TiO<sub>2</sub>: 0,5, 1 и 1,5 масс. %, размер зерен 15 нм) показали, что добавление наночастиц SiO<sub>2</sub> малых концентраций (1 масс. %) приводит к

увеличению фотостойкости покрытий при воздействии излучения ксеноновой лампы [81].

Наземное моделирование воздействия атомарного кислорода на полиимид и полиамидимид, наполненный полиорганосилоксанами, неорганическими наночастицами  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WC$ , многослойными углеродными нанотрубками, детонационными наноалмазами показало повышение стойкости полимеров к эрозии поверхности. Наибольшая устойчивость к атомарному кислороду у композита, модифицированного  $TiO_2$ : она выше на 25 %, чем у чистого полимера при содержании наполнителя 3 масс. % [82].

Разработан материал с названием RXF1, родственный полиэтилену, способный защитить от космической радиации лучше, чем металлические экраны. При этом он улавливает большое количество частиц высокой энергии, выдерживает нагрузки втрое больше алюминия при меньшей плотности, что позволит увеличить грузоподъемность космических аппаратов. Нерешенная проблема этого материала – низкая термостойкость. В настоящее время полимер не запатентован, поэтому способ изготовления RXF1 в настоящее время не раскрыт [84].

### **1.7 Механические и электрические свойства композитных материалов**

Для улучшения механической прочности в ПП могут вводиться полимерные добавки, микро- и нано- частицы, волокна, осветлители, антипирены, минеральные наполнители, электропроводные наполнители и др. [85].

ПНК имеют большую трещиностойкость относительно чистого полимера. Введение оксидных нанопорошков в термопластичные полимеры приводит к повышению износостойкости на истирание. В качестве наполнителя используются кокс, дисульфид молибдена, оксид алюминия. Такие ПНК имеют практически идентичную прочность по сравнению с наполнителем.

При введении в ПП наполнителей (карбонат кальция, тальк, глина и т.д.) и армирующих добавок (стеклянные и углеродные волокна и т.д.), помимо

улучшения механических свойств, возможно увеличить перерабатываемость материала и другие эксплуатационные характеристики [86].

Механические характеристики: зависят от метода изготовления ПНК:

*Квазиизотермический метод* получения образцов позволяет повысить стойкость к растрескиванию до 6,3 раз композита на основе полиэтилена+0,075 масс. % AlN. При этом для ПНК полиэтилен+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обнаружено существенного повышения стойкости к растрескиванию, что может быть связано с меньшей активностью наполнителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с AlN [87].

Стойкость к растрескиванию образцов, изготовленных методом *горячего прессования*, зависит от способа смешения порошков наполнителя с полимером. При стойкости к растрескиванию немодифицированного полиэтилена 9 часов приготовление композитов в смесителе периодического действия позволяет повысить её до 638 часов, в двухшнековом экструдере – до 52 часов. Перемешивание в смесителе периодического действия протекает более интенсивно, в отличие от двухшнекового экструдера, что может быть связано с дополнительным диспергированием агломератов частиц порошков [87].

Метод *литья под давлением* позволяет изготавливать ПНК (концентрация наполнителя AlN 0,5 масс. %) со значением стойкости к растрескиванию примерно в 200 раз большей, чем у немодифицированного полиэтилена. При таком методе наблюдаются высокие сдвиговые напряжения, за счёт которых проявляется дополнительное диспергирование агломератов наполнителей [87].

Использование нано- и микрочастиц в качестве наполнителя может способствовать увеличению хрупкости полимера из-за концентрации напряжений вокруг введенных частиц. В случае модифицированного полипропилена, прочность при растяжении практически не увеличивается по сравнению с прочностью матрицы. Модифицирование полимеров дискретными частицами может приводить к фазовой гетерогенности в системе [88]. Увеличение степени наполнения приводит к равномерности распределения частиц, но структурная неоднородность может сохраняться при высоких ее значениях [89].



Дисперсные частицы имеют минимальное влияние на прочность композита. Увеличение механических характеристик определяется химическими процессами на границе полимер-наполнитель (смачивание, адгезия, пористость) и формированием переходного слоя, его толщиной и подвижностью полимерных цепей в этом слое [90].

ПНК на основе термореактивных матриц и наночастиц  $\text{SiO}_2$  используют для разработки конструкционных клеев с повышенной прочностью. Добавление до 4 масс. % наночастиц  $\text{SiO}_2$  в эпоксидную смолу увеличивает модуль упругости полимера до 30% [91].

Введение в полимер электропроводных материалов, таких как ультрадисперсные нанотрубки (УНТ) и нановолокна, позволяет повысить электропроводность на несколько порядков. Изменяя концентрацию наполнителя возможно регулировать величину удельного объёмного сопротивления в пределах 15 десятичных порядков. При использовании наночастиц порог перколяции достигается при очень малой объёмной доле нанонаполнителя. Композиции такого рода (например, ПЭ-УНТ) находят применение в полупроводящих экранах кабелей высокого напряжения [92].

При введении высокой концентрации наночастиц в полипропилен, проводимость может увеличиться на несколько порядков (см. рисунок 1.13). Это достигается путем превышения порога перколяции, после чего рост проводимости происходит скачкообразно [93]. Ориентировочная концентрация наночастиц в ПП составит около 30 массовых процентов, что может негативно сказаться на механических и поверхностных свойствах композитов.

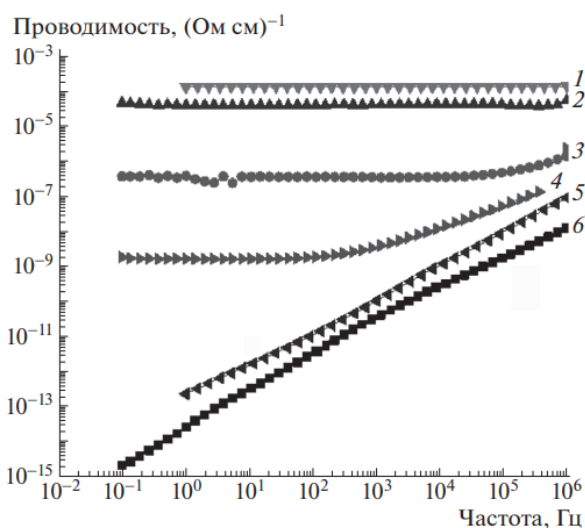


Рисунок 1.13 - Зависимость электропроводности от частоты для композитов ПП с содержанием графенового наполнителя 10 (2) и 3.3 масс. % (3), а также ПП с содержанием графенового наполнителя+УНТ 4.20 (1), 1.65 (4), 1.06 (5) и 0.74 масс. % (6) [94]

Различная проводимость в полимерах, модифицированных разными типами наночастиц, может быть связана с формой наполнителей (например, введение нанотрубок создает проводящие каналы в полимере), распределением наночастиц в объеме полимерной матрицы [95-97], но наибольшее влияние оказывает размер наночастиц [98].

Полимерные нанокомпозиты, в которых используются наполнители в виде магнитных нанопорошков (Nd, Fe, В) применяются для изготовления постоянных полимерных магнитов. Их отличие от металлических и керамических магнитов в более высокой стабильности магнитных свойств, большом сроке службы, высокой механической прочности и пластичности, устойчивости к коррозии, небольшом весе. Полимерные магниты применяются в электродвигателях, генераторах, исполнительных устройствах и датчиках [99, 100].

## 1.8 Выводы по первой главе и постановка задач исследования

Из аналитического обзора следует, что применение различных технологий производства композитных материалов и новых методов смешения полимеров и

наполнителей позволяет рассматривать полипропилен как материал с высокими эксплуатационными характеристиками и его возможной альтернативой традиционным материалам в различных областях техники и промышленности.

Наноматериалы с их уникальными характеристиками могут оказать существенное влияние в решении задачи повышения радиационной стойкости полимерных материалов. Создание полимерных нанокомпозитов на основе термопластичных и терморезистивных полимеров, модифицированных наночастицами ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и многими другими позволяет увеличить стойкость к воздействию ионизирующих излучений космического пространства, тем самым повысить срок службы космических аппаратов.

Исходя из анализа литературы, была сформулирована основная цель диссертационной работы: исследование оптических, электрических и механических свойств полипропилена в исходном состоянии и после модифицирования наночастицами оксидных соединений (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZnO) для получения радиационностойких нанокомпозитов.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих научно-технических задач при проведении исследований:

1. Исследовать оптические свойства и радиационную стойкость немодифицированного ПП.
2. Разработать методику и выполнить модифицирование ПП наночастицами оксидных соединений (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZnO).
3. Исследовать влияние модифицирования наночастицами на оптические свойства и радиационную стойкость ПП.
4. Провести исследования поверхностного сопротивления и механической прочности исходного и модифицированного наночастицами ПП до и после облучения электронами.
5. Определить оптимальный наполнитель для улучшения радиационной стойкости, электрических и механических свойств ПП.

## ГЛАВА 2. СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В настоящей главе описан выбранный способ модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений для проведения экспериментальных исследований по влиянию модифицирования на оптические, механические и электрические свойства и их изменение при облучении ускоренными электронами. Описаны приборы и методики для исследования радиационной стойкости, отражательной способности, электропроводности и механической прочности исследуемых образцов.

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются полипропилен марки РРН030GP (ООО «Томскнефтехим») в виде гранул шарообразной формы прозрачного цвета, диаметром 2-4 мм (рисунок 2.1, таблица 2.1), и нанопорошки оксидных соединений, полученные плазмохимическим способом (ООО «Плазмотерм») (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Значения характеристик ПП марки РРН030GP

Наименование	Значение
Текучесть расплава, г/10 мин (230 °С/2,16 кг)	3
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,91
Предел текучести при растяжении, МПа (500 мм/мин)	34
Прочность при разрыве, МПа (500 мм/мин)	13,7
Относительное удлинение при пределе текучести, % (500 мм/мин)	10
Стойкость к растрескиванию, ч	500
Энергия разрыва связи, эВ	3,5



Рисунок 2.1 – Внешний вид гранул ПП марки PPH030GP

Таблица 2.2 – Характеристики используемых нанопорошков

Тип оксида	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>
Тип КР	Аморф.	Кубич.	Тетрагон.	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	180-220	100-130	25	26	20	150
$R$ , нм	10-12	20-40	30	60	50	50-70
$M$	60	102	123	40	81	80
Эл. св-ва	Диэл.	Диэл.	Диэл.	Диэл.	Полупровод.	Полупровод.

Удельная поверхность порошков ( $S_{уд}$ ) определяет их сорбционную способность, поэтому играет важную роль при образовании слоев наночастиц на поверхности и в объеме полимера при модифицировании. Наибольшей удельной поверхностью среди использованных нанопорошков (180 – 220 м<sup>2</sup>/г) обладает аморфный порошок SiO<sub>2</sub>. Среди кристаллических нанопорошков наибольшая удельная поверхность у TiO<sub>2</sub> (150 м<sup>2</sup>/г) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 – 130 м<sup>2</sup>/г). У нанопорошков MgO, ZrO<sub>2</sub> и ZnO она наименьшая и составляет 26, 25 и 20 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Поскольку размер частиц ( $R$ ) и их удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) являются взаимосвязанными характеристиками порошков, то примерно в такой же, но обратной последовательности расположены и размеры наночастиц. Некоторые

отступления от такой последовательности, например, у нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , обусловлены различной пористостью порошков. Спектры диффузного отражения нанопорошков приведены на рисунке 2.2.

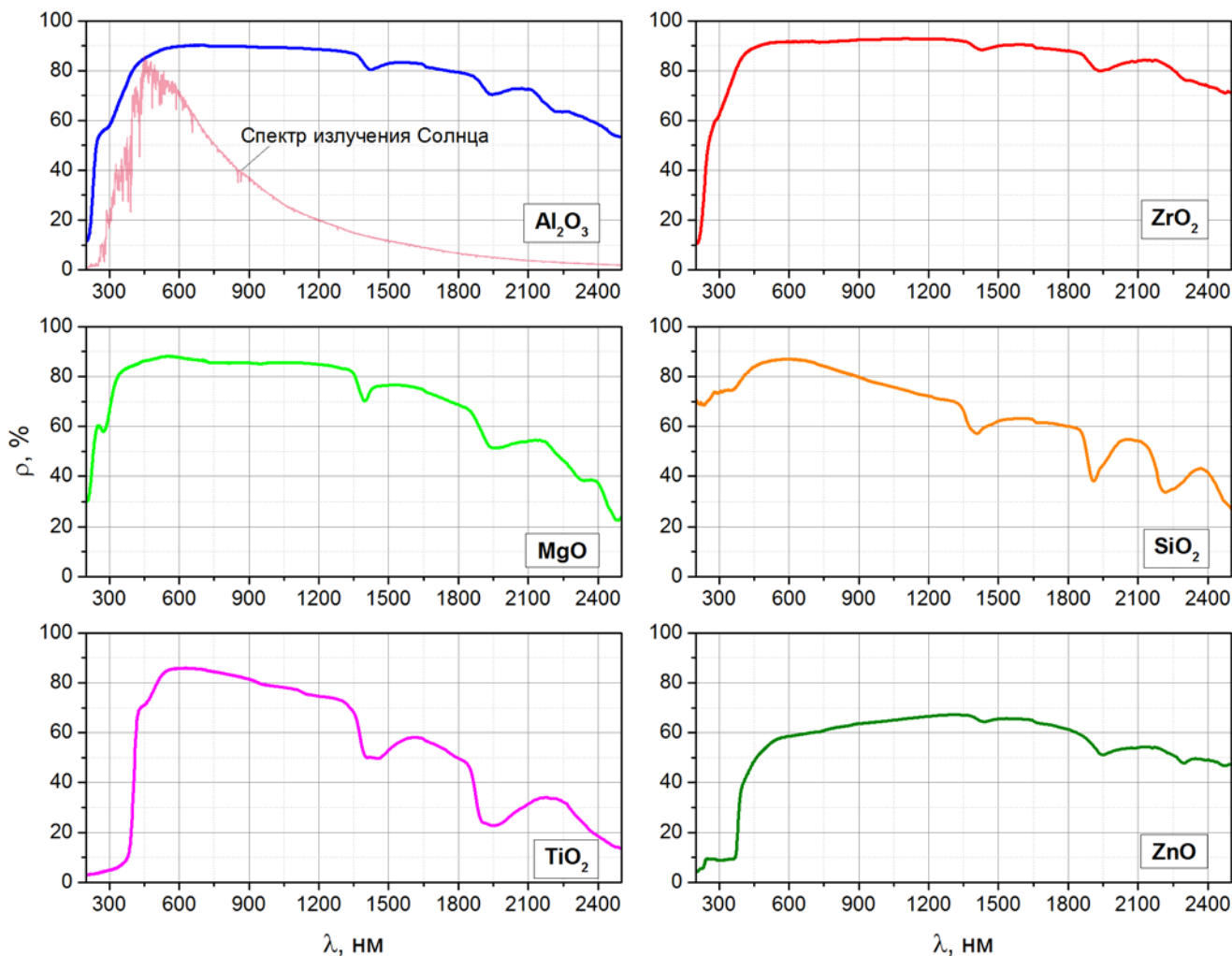


Рисунок 2.2 – Спектры диффузного отражения используемых нанопорошков

## 2.2 Методика модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений

Приготовление нанокompозитов на основе полипропилена, модифицированного нанопорошками, осуществляли в лаборатории композиционных материалов и покрытий Томского политехнического университета на пластографе Брабендера (рисунок 2.3) с использованием двухшнекового экструдера, который предназначен для изучения технологических

характеристик полимерных материалов при воздействии механических нагрузок и изменении температуры [101].

Преимущества данного метода:

- простая технология производства;
- высокая производительность;
- низкие затраты на обслуживание оборудования;
- экологичность (отсутствие вредных растворителей).



Рисунок 2.3 – Внешний вид пластографа брабендера

Схема процесса изготовления нанокompозитов представлена на рисунке 2.4. Полимер загружается на шнеки, которые приводятся в движение и подогреваются. С изменением крутящего момента шнеков достигается температура плавления полипропилена (170 – 190 °C). Затем необходимое количество нанопорошков добавляется в расплав полимера с учетом массы полипропилена. Чтобы обеспечить равномерное распределение наполнителя, расплав перемешивается до получения однородной массы, что занимает 10 минут. Готовые образцы выдерживаются под давлением в прессе при температуре 170 – 190 °C [102].

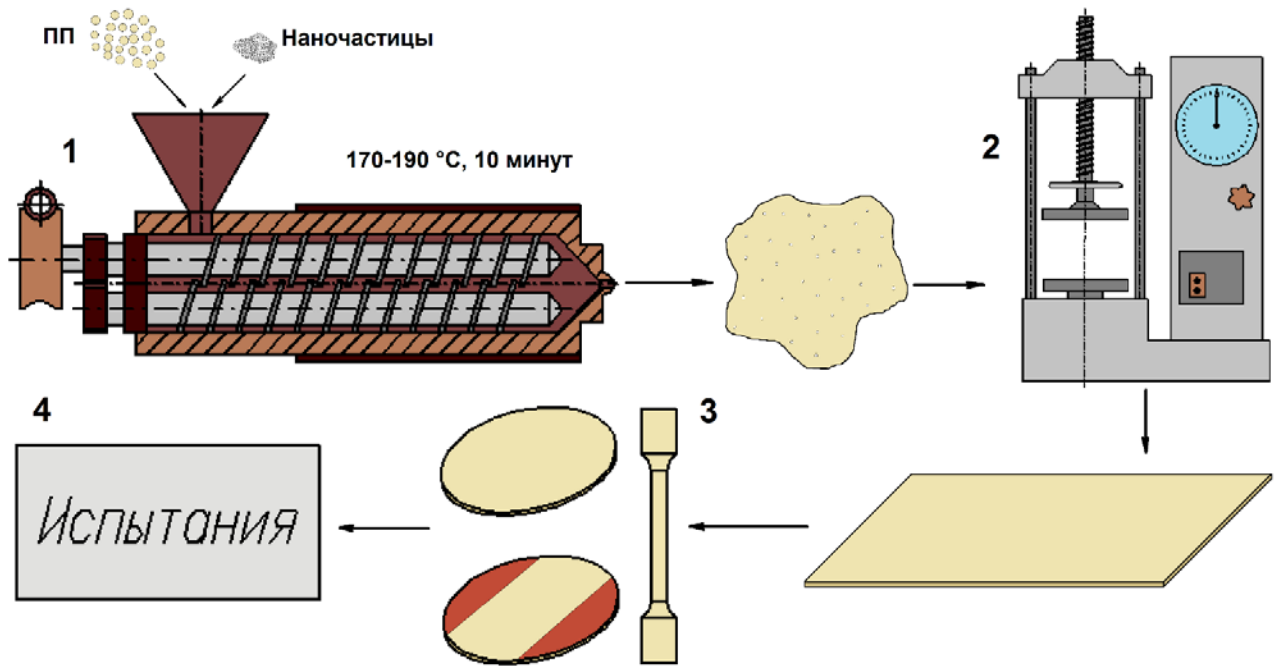


Рисунок 2.4 – Схема получения образцов нанокомпозитов: 1-смешивание полимера и наночастиц на двухшнековом экструдере, 2-выдержка полимера под давлением в форме, 3-изготовление образцов для испытаний, 4-проведение испытаний

Таким способом получен образец немодифицированного ПП и образцы с различной концентрацией наночастиц в объёме полимера, размер которых составил  $5 \times 3 \times 0,1$  см. Для модифицированного ПП концентрация наночастиц составляет (масс. %): 1; 2; 3 и 5 (рисунок 2.5). Диапазон концентраций наночастиц от 1 до 5 масс. % является оптимальным, о чём свидетельствуют исследования радиационной стойкости, модифицированных наночастицами других органических [78] и неорганических соединений [103 – 114], также это подтверждается экспериментально в настоящем исследовании.



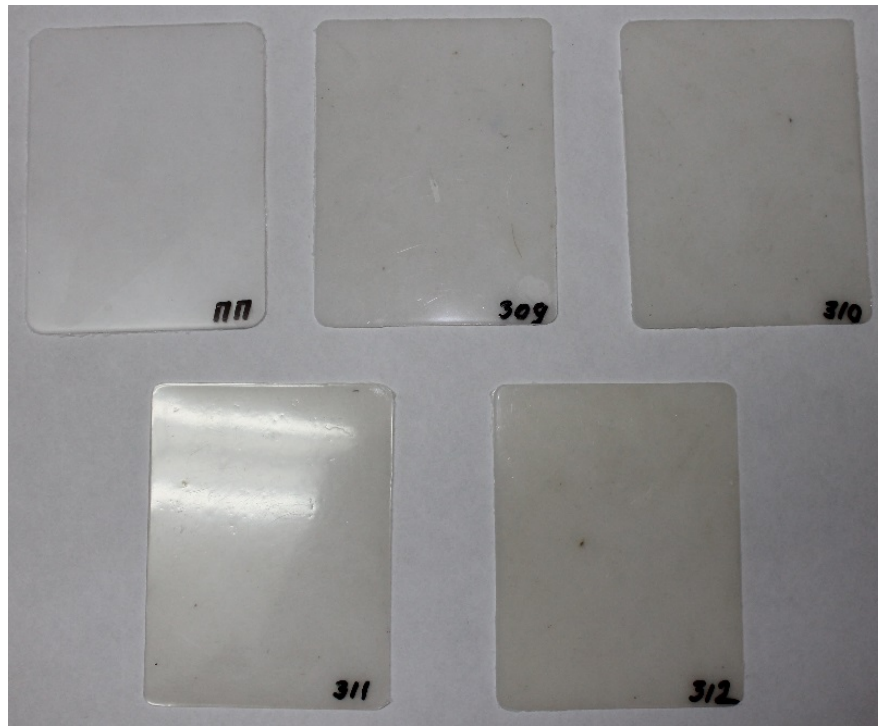


Рисунок 2.5 – Внешний вид полученных ПНК

### 2.3 Оборудование и методики исследования

Для исследования радиационной стойкости, оптических, электрических и механических свойств нанокompозитов использовали следующее оборудование:

1. Установка «Спектр» для облучения образцов потоком ускоренных электронов и регистрации спектров диффузного отражения в вакууме.
2. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 Plus для регистрации спектров диффузного отражения в атмосфере.
3. ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IRTracer-100 для регистрации спектров пропускания в ИК-области.
4. Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6100 для проведения рентгенофазового анализа.
5. Установка для напыления плёнок магнетронным и электронно-лучевым способом EPOS-PVD, с помощью которой на образцы были нанесены проводящие контакты.

6. Анализатор иммитанса широкополосный E7-28 для регистрации поверхностного сопротивления нанокompозитов.
7. Разрывная машина Instron 3365 для исследований механической прочности на растяжение.

### **2.3.1 Установка «Спектр» для облучения образцов полипропилена и регистрации спектров диффузного отражения в вакууме**

Исследование спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) и их изменение после облучения ( $\Delta\rho_\lambda$ ) осуществляли в установке «Спектр», внешний вид которого представлен на рисунке 2.6 [115]. Данная установка позволяет поддерживать высокий вакуум и заданную температуру, имитировать электромагнитное излучение Солнца в области спектра 0,2–3,0 мкм, формировать потоки электронов с энергией 5–150 кэВ и протонов с энергией до 120 кэВ.

Технические характеристики установки «Спектр – 1»:

1. Предельный вакуум  $5 \cdot 10^{-9}$  Торр ( $10^{-7}$  Па).
2. Количество гнёзд для одновременной загрузки образцов – 20.
3. Количество одновременно облучаемых образцов – 1.
4. Интервал термостатирования образцов – 180-200 °С.
5. Регистрация спектров фотоэлектрическая.
6. Потребляемая мощность – 5 кВт.
7. Расход жидкого азота при облучении образцов – 2 л/час.
8. Время откачки атмосферного давления до  $2 \cdot 10^{-7}$  тор – 2 часа.
9. Мощность источника квантов солнечного спектра – 3000 Вт.
10. Максимальная энергия электронов – 150 кэВ.
11. Максимальная энергия протонов – 120 кэВ.



Рисунок 2.6 – Внешний вид установки «Спектр»

На рисунке 2.7 представлена схема высоковакуумной установки со спектрофотометром, включающая следующие компоненты: лампу КГМ 12-100 и ксеноновую лампу OSRAM XBO-150 в качестве источников электромагнитного излучения, близким к Солнечному спектру, источники электронов и протонов, а также систему контроля парциального давления газов и их напуска.

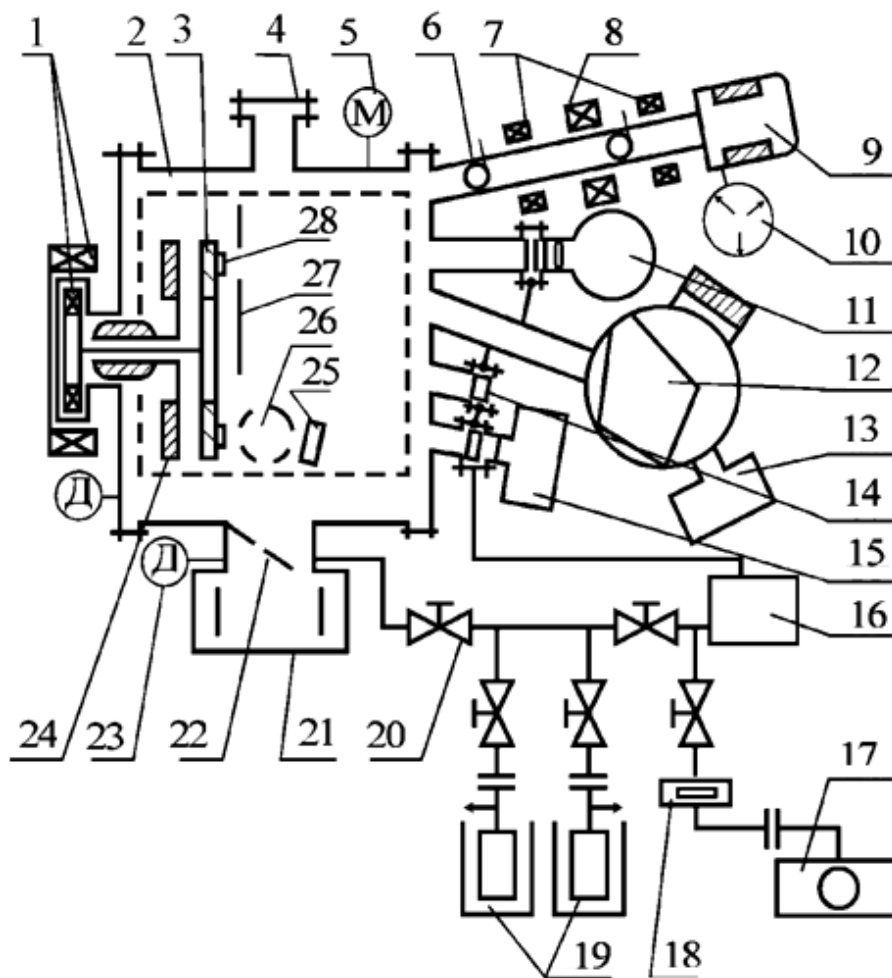


Рисунок 2.7 – Схема установки «Спектр»: 1 – магнитный привод, 2 – азотный экран, 3 – поворотный столик, 4 – загрузочный люк, 5 – датчик ПМИ-27, 6 – датчик РОМС-1, 7 – отклоняющие катушки, 8 – фокусирующая катушка, 9 – электронная пушка, 10 – сублимационный титановый насос, 11 – осветитель на лампах КГМ 12-100 и OSRAM XBO-150, 12 – магнитный масс-сепаратор, 13 – источник ионного тока, 14 – смотровое кварцевое окно, 15 – блок осветителя для измерения отражения, 16 – баллон “охранного вакуума”, 17 – форвакуумный насос, 18 – сорбционная ловушка, 19 – турбомолекулярный насос, 20 – кран ДУ-10, 21 – насос НМДО-025-1, 22 – поворотная диафрагма, 23 – люминесцирующие флажки, 24 – нижний столик- термостат, 25 – клиновья линза, 26 – сфера, 27 – защитный экран, 28 – образец

Установка включает вакуумную камеру, изготовленную из нержавеющей стали, с уплотнениями в виде зуба и канавки, между которыми находится медная

прокладка. Уплотнения кварцевых окон выполнены из фторопласта, а надежность герметичности обеспечивается системой «охранного вакуума». Полезный объем камеры составляет 60 литров, и рабочее давление в камере, создаваемое магниторазрядным диодным охлаждаемым насосом НМДО-025-1, составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  Па.

Для предварительной откачки используются турбомолекулярный насос КУКУ FF-160/700Е и форвакуумный насос ULVAC УТР550-4С16А. С целью уменьшения коэффициента возврата молекул газов, высвобождающихся с поверхности образцов при терморационном воздействии, вокруг столика установлен экран, охлаждаемый жидким азотом, который имитирует холодное "черное" космическое пространство.

Электронная пушка с прямонакальным вольфрамовым катодом используется в качестве источника ускоренных электронов. Напряжение, регулируемое в диапазоне от 0 до 150 кэВ, подается с роторного электростатического генератора РЭСГ-150. Для формирования и транспортировки пучка электронов применяются электромагнитные отклоняющие катушки (7) и фокусирующая катушка (8). В электронопроводе установлены люминесцирующие флажки (23) для визуального контроля пучка. Плотность электронного тока на мишени, которая может быть отрегулирована путем изменения накала катода и фокусировки пучка, составляет от  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> до  $2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

Отражательная способность материалов измерялась абсолютным методом с использованием шарового фотометра, наличие которого внутри вакуумной камеры обеспечивает возможность регистрировать спектры диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ), спектры пропускания ( $\tau_\lambda$ ) и поглощения ( $\kappa_\lambda$ ) до и после определенного периода облучения на месте облучения (in situ), что позволяет избежать взаимодействия образованных в ПП дефектов с газами. Схема измерений приведена на рисунке 2.8.

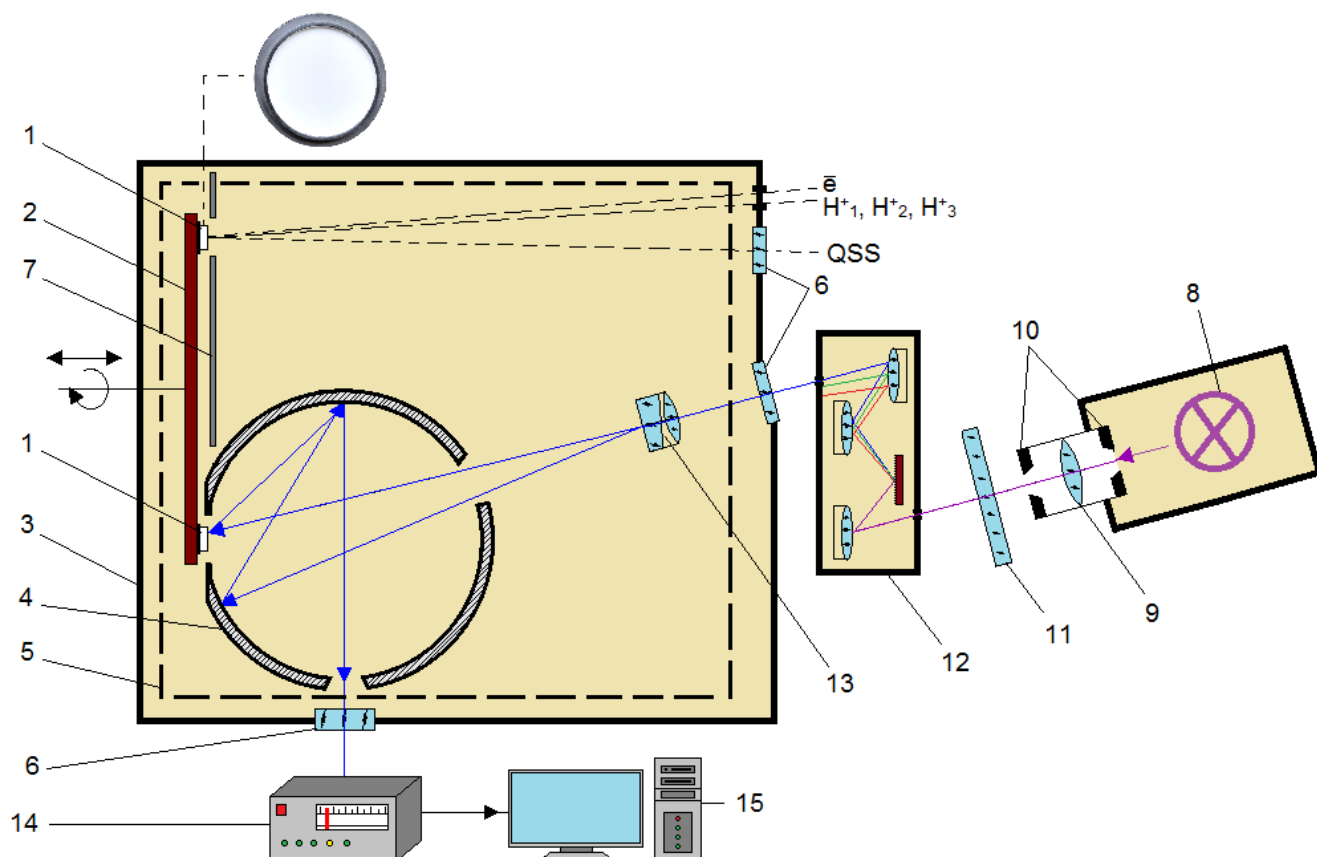


Рисунок 2.8 – Схема измерения спектров диффузного отражения на установке «Спектр»: 1 – исследуемый образец, 2 – поворотный столик, 3 – вакуумная камера, 4 – интегрирующая сфера, 5 – азотный экран, 6 – кварцевые окна, 7 – защитный экран, 8 – источники света (галогеновая КГМ 12-100 и ксеноновая OSRAM XBO-150 лампы), 9 – фокусирующая кварцевая линза, 10 – апертурные диафрагмы, 11 – блок светофильтров, 12 – монохроматор МДР-41, 13 – поворотное зеркало, меняющее направление пучка либо на образец, либо на стенку сферы, 14 – фотоприёмные устройства, 15 – регистрирующая аппаратура

[116]

Некоторые элементы оптической системы измерений, такие как: источники света, монохроматор, блок фотоприемников ФЭУ-100 (измеряемый диапазон 200-600 нм), ФЭУ-62 (600-1000 нм), и фотосопротивление FR-9696 (1000-2500 нм) расположены вне вакуумной камеры. В качестве источников света использованы лампа КГМ 12-100 и ксеноновая лампа OSRAM XBO-150, полностью перекрывающие диапазон от 200 нм до 2500 нм.

Внутри вакуумной камеры встроены: поворотное зеркало, интегрирующая сфера диаметром 20 см и другие элементы оптической системы. Сфера, изготовленная из алюминия, имеет внутреннюю поверхность, которая обработана щелочью и кислотой для повышения ее отражательной способности в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. Диапазон измерений составляет от 200 до 2500 нм с шагом: 1 нм в диапазоне от 200 до 400 нм, 2 нм в диапазоне от 400 до 1000 нм и 5 нм в диапазоне от 1000 до 2500 нм. Для МДР-41 используются три дифракционные решетки: с периодом: 600, 1500 и 3000 штрихов/мм.

Исследуемые нанокompозиты фиксировались в алюминиевых подложках диаметром 28 мм, которые выполняли роль отражающего слоя (рисунок 2.9). Для измерения спектра диффузного отражения образец сначала позиционировался напротив отверстия в сфере путем поворота предметного столика, а затем с помощью прижимного столика-термостата вводился в данное отверстие. Направляющие конусы, расположенные в соответствующих углублениях предметного столика, обеспечивали точную установку образца так, чтобы его поверхность совпадала с поверхностью сферы.



Рисунок 2.9 – Внешний вид исследуемых образцов полимеров в алюминиевой подложке

Абсолютный метод регистрации спектров диффузного отражения заключается в измерении освещённостей, создаваемых на определённом участке внутренней поверхности интегрирующей сферы при двух различных положениях светового пучка, вводимого в сферу через отверстие с помощью клиновой линзы. Освещённость создаётся лишь вторичным и последующими многократными отражениями от поверхности сферы.

Коэффициент отражения образца определяется выражением (2.1):

$$\rho_{обр} = \rho_{сф} \cdot \left[ \frac{I_{обр} - I_m}{I_{сф} - I_m} \right] \quad (2.1)$$

где  $\rho_{сф}$  – коэффициент отражения сферы из  $\text{BaSO}_4$ , которым покрыты стенки сферы;  $I_{обр}$  и  $I_{сф}$  – ток фотоприемника при попадании на него светового потока, отраженного от образца и сферы соответственно;  $I_m$  – темновой ток фотоприемника.

Облучение проводили электронами с энергией  $E=30$  кэВ, потоком  $\varphi=5 \cdot 10^{12}$   $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , флюенсом  $2 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  в вакууме  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр при  $T=300$  К. Пробег электронов такой энергии в ПП не превышает 10 мкм, что значительно меньше толщины образцов, составляющей 1 мм. Поэтому изменения в спектрах  $\rho_\lambda$  после облучения определяются изменениями в образцах ПП из-за появления радиационных дефектов и соответствующих им полос поглощения. Разностные спектры  $\Delta\rho_\lambda$  можно рассматривать как спектры поглощения, наведенного облучением.

Регистрацию спектров  $\rho_\lambda$  осуществляли до облучения и после набранного флюенса электронов на месте облучения (*in situ*) без выноса образцов в атмосферу в диапазоне 0,2 – 2,5 мкм, что позволяло избежать взаимодействия образованных дефектов с газами. Погрешность определения коэффициента отражения составляла 0,2 – 0,3 абс. % в области 0,2 – 1 мкм и 2 абс. % в области 1 – 2,5 мкм. Анализ проводили по площади полос поглощения, коэффициенту  $\Delta\rho_\lambda$  в



максимуме полос и изменению интегрального коэффициента солнечного поглощения  $\Delta a_s$ .

Наиболее информативной характеристикой, определяющей стойкость материалов к воздействию излучения, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения  $a_s$  и его изменение после облучения  $\Delta a_s$ , который рассчитывается по 23 точкам, длины волн которых соответствуют равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца (таблица 2.3). В области спектра от 360 до 2100 нм Солнце излучает 97% всей энергии.

Таблица 2.3 – Значения длин волн, соответствующих равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца [117]

№	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda$ , нм	366	408	437	463	490	518	547
8	9	10	11	12	13	14	15
576	607	639	673	712	754	801	855
16	17	18	19	20	21	22	23
915	984	1060	1160	1270	1420	1640	2020

Коэффициент  $a_s$  определяется нормированием спектра  $\rho_\lambda$  на спектр излучения Солнца согласно стандарту [118, 119] по выражению 2.2:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda} \quad (2.2)$$

где  $\rho_s$  – интегральный коэффициент отражения исследуемого образца;  $\rho_\lambda$  – спектр отражения исследуемого образца;  $S_\lambda$  – спектр излучения Солнца;  $\lambda_1, \lambda_2$  – диапазон излучения Солнца.

Интегральный коэффициент отражения  $\rho_s$  рассчитывается суммированием значений  $\rho$  во всем спектральном диапазоне по методике Джонсона [117] по формуле 2.3:

$$\rho_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta\lambda_i} \quad (2.3)$$

где  $n=23$ .

### 2.3.2 Регистрация спектров диффузного отражения в атмосфере

Регистрацию спектров  $\rho_\lambda$  в атмосфере в УФ, видимой и ближней-ИК областях осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Внешний вид спектрофотометра Shimadzu UV-3600 Plus

Технические характеристики спектрофотометра: диапазон длин волн 185 нм – 3300 нм; детекторы: ФЭУ, InGaAs, PbS; ширина щели: 8 ступенчатая (от 0,1 до 8 нм в УФ/видимой областях), 10 ступенчатая (от 0,2 до 32 нм в ближней ИК области); разрешение: 0,1 нм; уровень шума: 0,00005 Abs (500 нм), 0,00008 Abs

(900 нм), 0,00003 Abs (1500 нм); уровень рассеянного света: 0,00008% (220 нм); 0,00005% (340 нм), 0,0005% (1420 нм); 0,005% (2365 нм) [120].

### 2.3.3 Регистрация спектров пропускания в ИК-области

Исследование спектров пропускания в ИК области ( $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $8 \text{ см}^{-1}$ ) проводили на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Внешний вид ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTracer-100

Технические характеристики прибора: интерферометр типа Майкельсона с углом падения  $30^\circ$ , однолучевой, разрешение 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16  $\text{см}^{-1}$  для среднего и дальнего ИК-диапазона, 2; 4; 8; 16  $\text{см}^{-1}$  для ближнего ИК-диапазона, точность установки длины волны 0.01  $\text{см}^{-1}$ , скорость перемещения зеркала 4-х ступенчатая: 2.0, 2.8, 5 или 9 мм/сек, кюветное отделение  $200 \times 230 \times 170 \text{ мм}$  [121].

### 2.3.4 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ нанопорошков

Исследования структуры и фазового состава ПП и нанокompозитов на его основе проводили осуществляли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6100 (Япония) (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – Внешний вид рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6100

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6100 используется для проведения рентгенофазового анализа, анализа степени кристалличности, анализа напряжений, остаточного аустенита и решения многих других задач.

Основные технические характеристики: анод: Cu ( $\text{CuK}\alpha$  1.54056 Å); рентгенооптическая схема: Брэгг-Брентано; воспроизводимость угла:  $\pm 0.001^\circ$  ( $2\theta$ ); минимальный шаг сканирования:  $0.002^\circ$  ( $2\theta$ ); диапазон сканирования:  $-6\pm 163^\circ$  ( $2\theta$ ); детектор: OneSight высокоскоростной широкоугольный детектор, количество каналов: 1280 [122].

Обработку результатов измерений проводили с использованием программного обеспечения (ПО) Powder Cell версии 2.3 от разработчика VAM, Germany, и Match! версии 3.10 от разработчика Crystal Impact, Germany. ПО позволяет провести структурно-фазовый и количественного фазовый анализ. При использовании дифракционного метода погрешность определения фазового состава может составлять около 1–2% [123, 124].

### **2.3.5 Измерение электропроводности нанокompозитов**

Исследование электрических свойств заключалось в измерении поверхностного сопротивления нанокompозитов как до, так и после облучения потоком электронов. На поверхность образцов напыляли медные проводящие контакты магнетронным способом (рисунок 2.13) на установке EPOS-PVD (рисунок 2.14). Технические характеристики установки: мощность 9 кВт, Магнетрон DC-RF с мишенью 75 мм, D-образная вакуумная камера из нержавеющей стали размером 400×400×450 мм, легкоъемный подложкодержатель диаметром 300 мм (позиционирование подложек напротив источника с точностью 1 мм шаговым двигателем), регулятор расхода газа, безмасляный турбомолекулярный насос ( $10^{-4}$  Па), кварцевый датчик толщины с водяным охлаждением [125].



Рисунок 2.13 – Образец ПП, модифицированного наночастицами  $TiO_2$  с напылёнными медными контактами



Рисунок 2.14 – Установка для напыления плёнок магнетронным и электронно-лучевым способом EPOS-PVD

Для измерения поверхностного сопротивления на воздухе при комнатной температуре использовался широкополосный анализатор иммитанса E7-28 (рисунок 2.15). Работа данного устройства основана на следующем принципе: напряжение рабочей частоты передается на преобразователь через измеряемый

образец. Преобразователь формирует два синусоидальных сигнала, пропорциональных напряжению на образце и току, протекающему через образец. Рассчитанное значение поверхностного сопротивления отображаются на дисплее.

Технические характеристики прибора [126]:

- расширенный диапазон частот 25 – 10 МГц;
- емкость ( $10^{-12} \dots 1$ ) Ф;
- индуктивность ( $10^{-9} \dots 10^3$ ) Гн;
- сопротивление ( $10^{-3} \dots 10^6$ ) Ом;
- проводимость ( $10^{-11} \dots 10$ ) см;
- добротность и фактор потерь  $10^{-4} \dots 10^4$ ;
- угол фазового сдвига  $+0,001^\circ \dots +90^\circ$ .



Рисунок 2.15 – Анализатор иммитанса широкополосный E7-28

### 2.3.6 Измерение механической прочности на растяжение

Механические испытания проводили на разрывной машине Instron 3365 в АО «НИКИ» (рисунок 2.16). Исследуемые образцы в виде двусторонних лопаток закрепляли в клиновые захваты и растягивали со скоростью перемещения 25 мм/мин до разрушения при комнатной температуре. Измеряли прочность, предел

текучести и относительное удлинение. Использовали средние значения этих характеристик, полученные по пяти измерениям. Механические испытания не проводились на облученных образцах из-за незначительной толщины облученного слоя, поскольку пробег электронов в полимере примерно равен 10 мкм, что составляет всего 0,01 от общей толщины образцов.



Рисунок 2.16 – Внешний вид разрывной машины Instron 3365

## 2.4 Выводы по второй главе

1. Изложена разработанная и используемая для проведения исследований методика модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений.

2. Представлена схема экспериментальной установки "Спектр" и описана методика измерения оптических свойств образцов до и после облучения ускоренными электронами в вакууме и в атмосфере. Также приведена методика расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения.

3. Описаны характеристики установок для регистрации в атмосфере спектров отражения и пропускания в УФ, видимой, ближней ИК и ИК областях.



4. Рассмотрены методики исследования поверхностного сопротивления с использованием установки для напыления плёнок магнетронным, электронно-лучевым способом EPOS-PVD и анализатора иммитанса широкополосного E7-28 и механических свойств на разрыв при помощи разрывной машины Instron 3365.

Выбранные методы исследования, используемое оборудование и набор различных типов нанопорошков позволяют провести комплексное исследование оптических, электрических и механических свойств и радиационной стойкости полимерных нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного наночастицами оксидных соединений.

### ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей главе проведен анализ структуры нанопорошков  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $ZnO$ . Исследованы спектры диффузного отражения полипропилена до и после его модифицирования наночастицами, а также изменения этих спектров после облучения потоком электронов с энергией 30 кэВ и флюенсом  $(1 - 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Выполнено разложение полос поглощения в УФ, видимой и ближней ИК областях на элементарные составляющие с описанием параметров и природы каждой полосы. Рассмотрено смещение края оптического поглощения ПП после модифицирования. Исследованы спектры пропускания в ИК области ПП до и после модифицирования и облучения. Определены наиболее эффективные типы наночастиц и их концентрация для улучшения радиационной стабильности ПП, изложены механизмы увеличения радиационной стойкости.

#### 3.1 Рентгеноструктурный анализ используемых наночастиц

В данном исследовании использованы нанопорошки с выраженными диэлектрическими характеристиками, такими как  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , а также нанопорошки с полупроводниковыми свойствами, такими как  $TiO_2$  и  $ZnO$ . Катионы данных соединений обладают различным зарядом: 4 ( $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ), 3 ( $Al^{3+}$ ), 2 ( $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ). Ионные радиусы равны: 0.74 Å ( $Zn^{2+}$  [127]), 0.72 Å ( $Mg^{2+}$  [128]), 0.84 Å ( $Zr^{4+}$  [129]), 0.54 Å ( $Al^{3+}$  [130]), 0.42 Å ( $Si^{4+}$  [131]), 0,61 Å ( $Ti^{4+}$ [132]).

Средние размеры зерен наночастиц равны(нм):  $ZrO_2$  – 30,  $SiO_2$  – 10-12,  $Al_2O_3$  – 20-40,  $MgO$  – 60,  $TiO_2$  – 50-70 и  $ZnO$  – 50. Удельная поверхность порошков составляет ( $\text{м}^2/\text{г}$ ):  $ZrO_2$  – 25,  $SiO_2$  – 180-220,  $Al_2O_3$  – 100-130,  $MgO$  – 26,  $TiO_2$  – 150 и  $ZnO$  – 20. Все нанопорошки, кроме аморфного порошка  $SiO_2$ , обладают кристаллической структурой. Рентгенограммы нанопорошков представлены на рисунке 3.1.

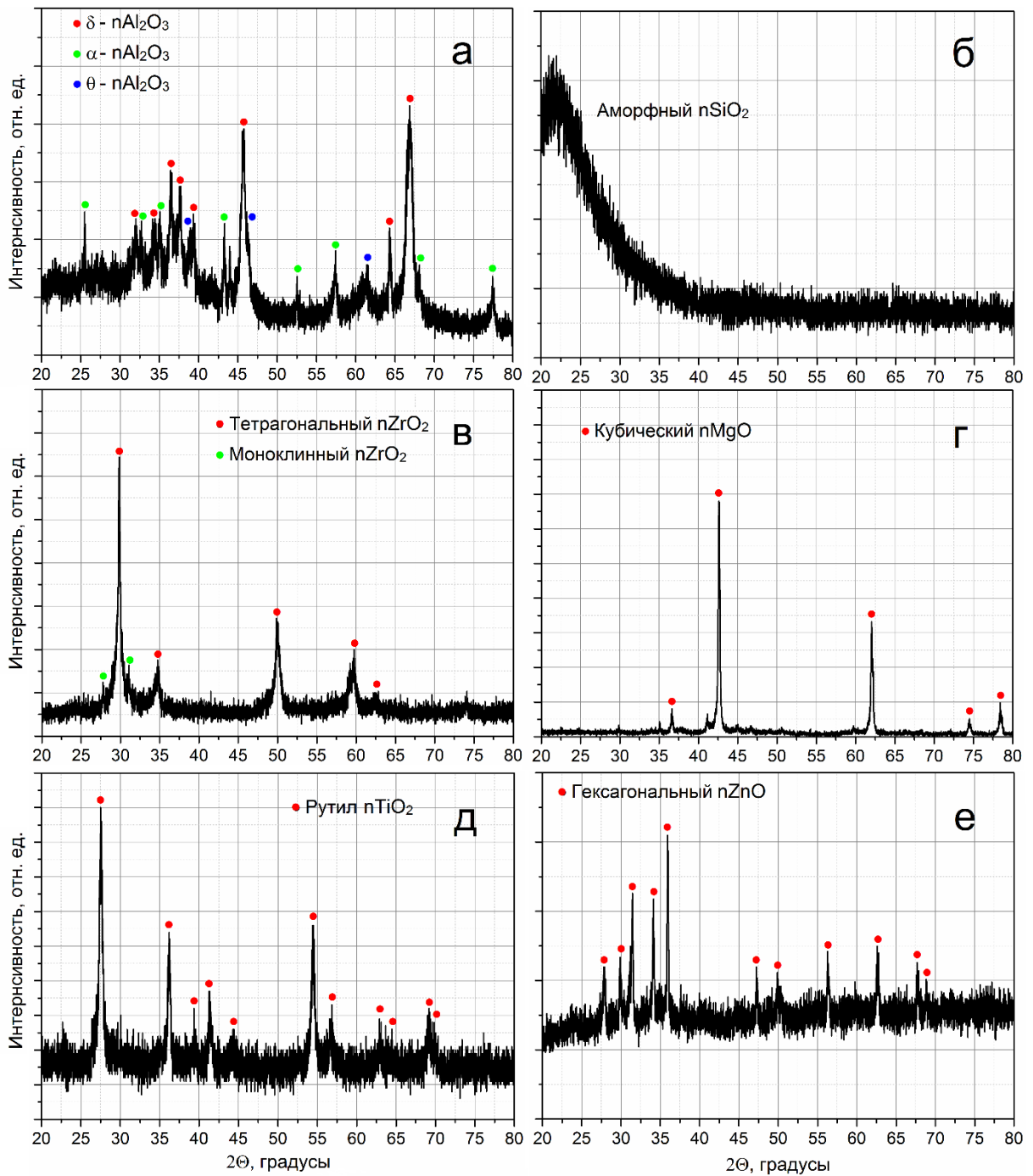


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы нанопорошков: а- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б- $\text{SiO}_2$ , в- $\text{ZrO}_2$ , г- $\text{MgO}$ , д- $\text{TiO}_2$ , е- $\text{ZnO}$

Нанопорошки обладают следующей кристаллической структурой:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  состоит на 81% из кубической фазы с параметром решетки  $a=7,932$  и на 19% из гексагональной фазы с параметрами решетки  $a=4,76$  и  $c=12,99$ . У  $\text{SiO}_2$  зарегистрирован пик при  $20-25^\circ$ , что указывает на аморфную фазу, а пики, соответствующие кристаллическим фазам диоксида кремния, отсутствуют.  $\text{ZrO}_2$

состоит на 90% из тетрагональной фазы с параметрами решетки  $a=b=3,603$  и  $c=5,153$ , и на 10% из моноклинной фазы с параметрами решетки  $a=5,158$ ,  $b=5,188$  и  $c=5,328$ . MgO имеет кубическую фазу с параметром решетки  $a=4,227$  и расчетной плотностью  $3,544$  г/см<sup>3</sup>. TiO<sub>2</sub> имеет тетрагональную фазу, где 98,74% составляет рутил с параметрами решетки  $a=4,587$  и  $c=2,953$ , и 1,26% составляет анатаз с параметрами решетки  $a=3,697$  и  $c=9,679$ . ZnO имеет гексагональную фазу с параметрами решетки  $a=b=3,25$  и  $c=5,206$ .

### 3.2 ИК-спектроскопия образцов нанокмозитов

Большинство полимерных материалов имеет множество полос поглощения в ИК-области спектра. Данные материалы имеют области прозрачности, называемыми окнами прозрачности.

В ИК-области спектра у полимеров наблюдаются различные типы колебаний. Они включают колебания тяжелых атомов, собственные колебания межмолекулярных связей, повороты или смещения макромолекул и их сегментов относительно друг друга. Химическое строение полимера играет важную роль в определении его инфракрасных спектров поглощения. Полимеры с более сложной химической структурой, которые имеют кратные связи, ароматические кольца, гетероатомы и другие элементы, проявляют большее количество полос поглощения в ИК-области и имеют меньше "окон прозрачности". Поглощение в ИК-области полимерами обусловлено не только их химической структурой, но и конфигурацией макромолекул.

В инфракрасной области спектра полимеры, которые не содержат структурных групп, способных вызывать сильные колебания, обычно обладают высокой прозрачностью. Это относится к полиолефинам, поливинилхлориду (ПВХ), гомо- и сополимерам фторолефинов, которые часто обладают лучшей светопропускной способностью в инфракрасной области спектра, чем в видимой области.

При расшифровке инфракрасного спектра полипропилена возникают трудности из-за его гибридного характера, поскольку образец не является полностью кристаллическим или аморфным. В спектре регистрируются полосы, связанные как с аморфным, так и с кристаллическим состоянием, а также полосы, свидетельствующие о взаимном влиянии двух состояний. Кроме того, макромолекулы технического полимера имеют ограниченную длину и содержат разветвления, что приводит к появлению дополнительных полос в спектре, которые зачастую имеют низкую интенсивность. Наличие дефектов в цепи может активировать оптически неактивные колебания, такие как колебания, вызванные химическими примесями и конформационной нерегулярностью цепи. В ИК-области спектра полипропилена в диапазоне от 500 до 5800  $\text{см}^{-1}$  обнаружено около 90 полос поглощения [133].

ИК-Фурье спектры образцов ПНК, облученных электронами, аналогичны исходным спектрам (рисунок 3.2). В полученных ИК-Фурье спектрах ПНК после облучения электронами не наблюдается значительных макромолекулярных изменений. Отмечается небольшое снижение пропускания всех характеристических полос по сравнению с необлученными образцами. Это указывает на незначительные структурные изменения в результате облучения.

У образцов после модифицирования можно выделить область от 450  $\text{см}^{-1}$  до 1500  $\text{см}^{-1}$ . Изменения в данной области характеризуются маятниковыми колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп (620  $\text{см}^{-1}$ ) и колебаниями, характерными для оксидных нанопорошков. Например, для образца ПП+ $\text{ZrO}_2$  [134] полосы 745 и 490  $\text{см}^{-1}$  относятся к асимметричным  $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$  и валентным  $\text{Zr-O}$ -колебаниям соответственно.

В полипропилене наблюдаются следующие, ярко выраженные, характерные полосы поглощения [135 – 137]:

- 1380  $\text{см}^{-1}$  и 1470  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ -групп;
- 2840  $\text{см}^{-1}$  и 2880  $\text{см}^{-1}$  – валентные симметричные колебания алифатических  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ -групп;

- 2920  $\text{cm}^{-1}$  и 2950  $\text{cm}^{-1}$  – валентные асимметричные колебания алифатических  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ -групп.

Интенсивность данных полос для всех образцов до и после облучения не изменяется, значение пропускания для всех образцов в районе нуля.

Полосы поглощения при 1244, 1192, 1151 и 1062  $\text{cm}^{-1}$  связаны со смешанными валентными и деформационными колебаниями C–O и скелетными при 845  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса поглощения валентных колебаний C=O ( $\nu\text{C=O}$ ) находится при 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы при 2363 и 2334  $\text{cm}^{-1}$  характеризуются валентными колебаниями  $\text{CO}_2$ , при 1460–1528  $\text{cm}^{-1}$  – деформационными колебаниями  $\text{H}_2\text{O}$ . Полосы поглощения в районе 3200-4000  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп OH в результате осаждения воды. [138, 139].

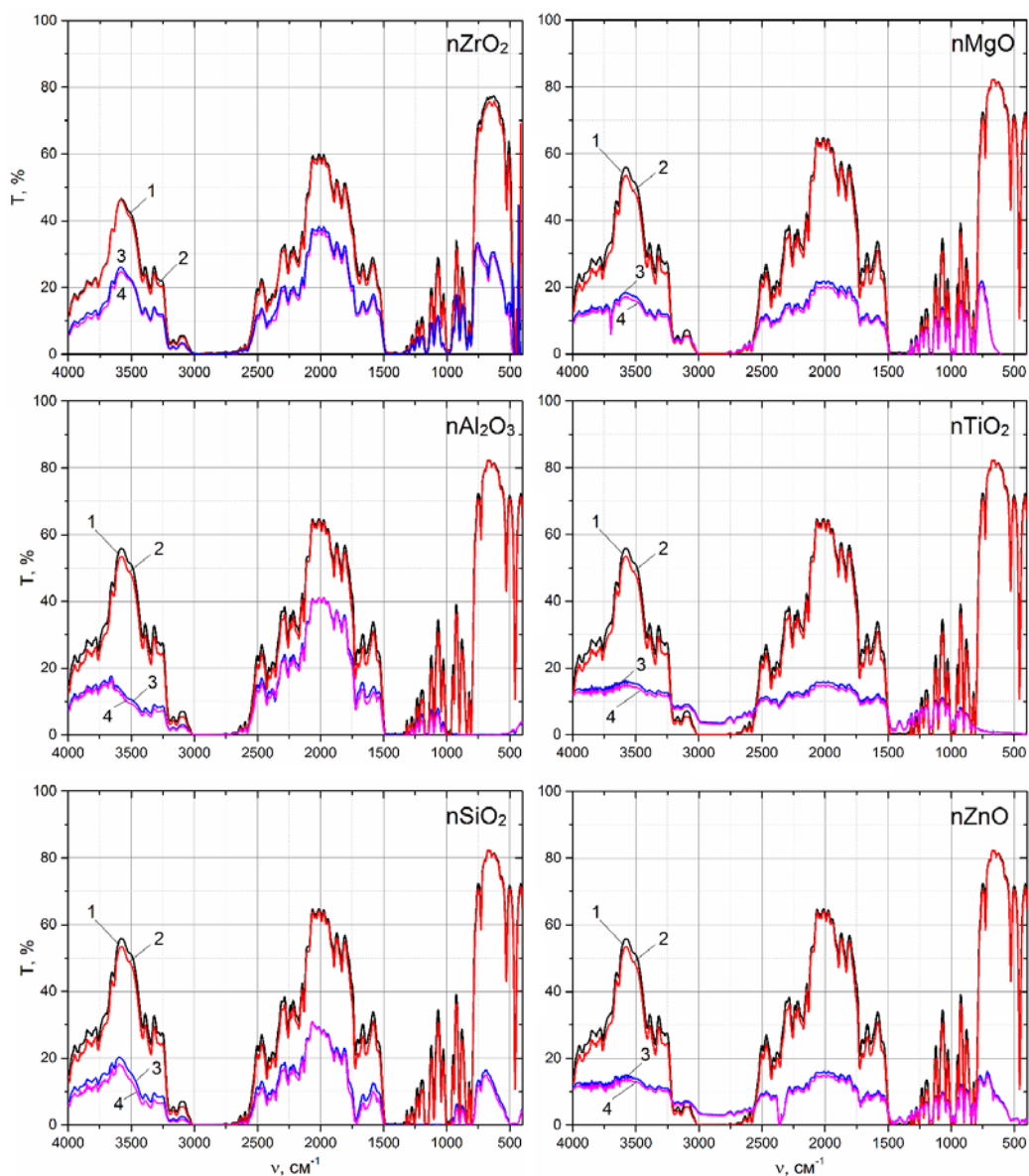


Рисунок 3.2 – ИК-спектры пропускания исходного ПП до облучения (1), после облучения (2) и модифицированного наночастицами до облучения (3), после облучения (4)

### 3.3 Радиационная стойкость немодифицированного полипропилена

В спектрах диффузного отражения ПП до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом  $1 - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$  проявляются три характерные области (рисунок 3.3). На участке 275 – 450 нм наблюдается увеличение коэффициента отражения с увеличением длины волны, в области 450 – 850 нм коэффициент отражения не изменяется, в более длинноволновой области от 850 до 2500 нм

регистрируются полосы поглощения при 1200, 1400 и 1720 нм. Наиболее интенсивной является полоса при 1720 нм. Она имеет сложную форму, на ее длинноволновом крыле заметны локальные минимумы, которые могут представлять собой дополнительные полосы.

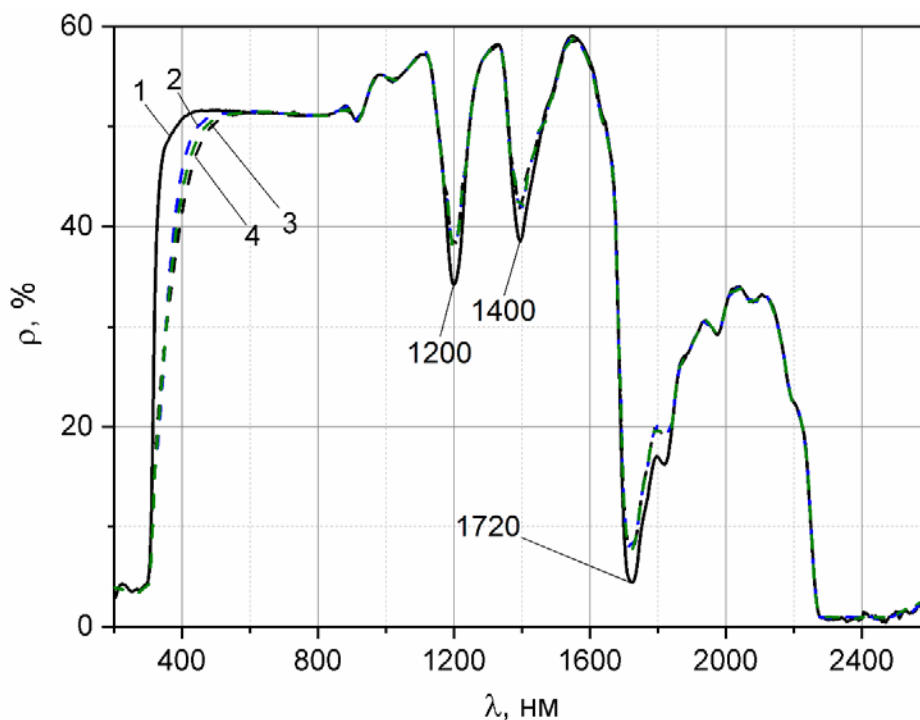


Рисунок 3.3 – Спектры диффузного отражения полипропилена: 1 – до облучения, после облучения электронами при  $\Phi$  равном: 2 –  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , 3 –  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , 4 –  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Близкие по своему энергетическому положению полосы проявляются в спектрах  $\rho_\lambda$  полиэтилена [140]. В спектрах  $\rho_\lambda$  неорганических соединений – нанопорошков ZnO и ZrO<sub>2</sub> зарегистрированы некоторые из этих полос – при 1425, 1930-1950 и 2300 нм, их интенсивность существенно меньше по сравнению с полосами в спектрах ПЭ и ПП (рисунок 3.4). Такие же полосы регистрируются и в спектрах микропорошков этих соединений. Проведенный анализ и сравнение показали, что эти полосы обусловлены ОН – группами, сорбированными на поверхности порошков [141, 142]. В ближней ИК области спектров облученных образцов регистрируется увеличение на 3 – 4% коэффициента отражения



(рисунок 3.3). Оно может определяться уменьшением концентрации СН и ОН-групп в облученном поверхностном слое, который для электронов с энергией 30 кэВ составляет порядка 10 мкм. С увеличением флюенса электронов, изменений интенсивности полос не наблюдаются.

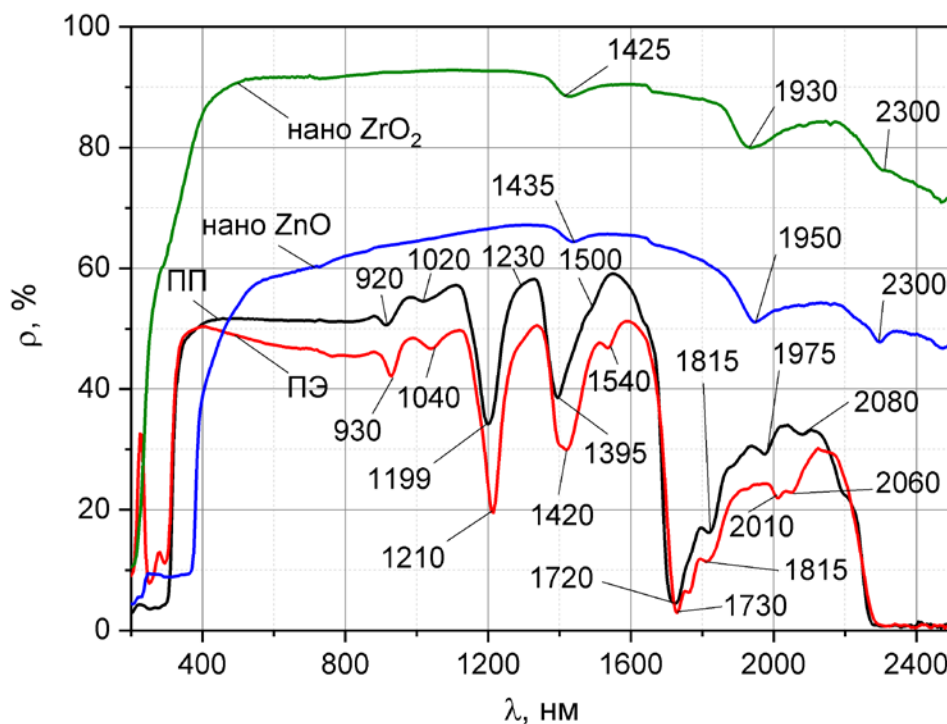


Рисунок 3.4 – Спектры диффузного отражения полимерных пленок полиэтилена, полипропилена и нанопорошков оксида цинка и диоксида циркония

В спектре отражения ПП (рисунки 3.3 и 3.4) проявляются полосы при 920, 1020, 1200, 1230, 1400, 1500, 1720, 1815, 1975, 2080 нм. Регистрируются и слабоинтенсивные полосы при 1490 и 2210 нм. Наиболее интенсивными являются полосы при 1200, 1400, 1720 и 1815 нм. В спектрах отражения нанопорошков оксида цинка и диоксида циркония (рисунок 3.4) регистрируются полосы при 1435(1425), 1950(1930) и 2300 нм соответственно.

В спектрах поглощения полимерных пленок полиэтилена высокого и низкого давления, поливинилхлорида, полипропилена и полистирола зарегистрированы полосы при 1140-1150, 1210-1215, 1390-1430, 1540 и 1650 нм. В

спектре отражения поливинилхлоридного пластика зарегистрированы полосы при 890, 1170, 1400, 1720, 1800 и 1920 нм [143-150].

Установлено энергетическое положение полосы частотных колебаний 1-го и 2-го обертонов молекулярных групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  и полос комбинированных колебаний в областях, нм: -первого обертона при 1685-1770 ( $\text{CH}$ ), 1660-1760( $\text{CH}_2$ ) и 1640-1715( $\text{CH}_3$ ): -комбинаций первого обертона при 1415-1455 ( $\text{CH}$ ), 1380-1420 ( $\text{CH}_2$ ) и 1370-1400 ( $\text{CH}_3$ ): -второго обертона при 1160 -1250 ( $\text{CH}$ ), 1140-1200 ( $\text{CH}_2$ ) и 1130-1195 ( $\text{CH}_3$ ): -комбинированных колебаний при 2290 -2440 ( $\text{CH}$ ), 2275 -2410 ( $\text{CH}_2$ ) и 2200-2400 ( $\text{CH}_3$ ) [144-146].

В более длинноволновой области спектров ( $\lambda > 1720$  нм) наблюдается уменьшение коэффициента отражения (рисунок 3.3). Уменьшение может определяться полосами поглощения, вызванное комбинационными колебаниями молекулярных групп  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{C-C}$  и обертонами колебаниями первого порядка молекулярных групп  $\text{H}_2\text{O}$  [151-155]. Полоса при 1050 нм обусловлена поглощением атомами кислорода  $\text{O}$ , полоса при 1500 нм – молекулами  $\text{O}_2$ , сорбированными на поверхности [154]. Остальные полосы предположительно отнесены к поглощению  $\text{OH}$  – группами, сорбированными на поверхности и молекулами других газов.

Полосы при 1200, 1400 и 1720 нм и являются характерными для различных видов пластиков, таких как ПЭ, ПП, акриловый пластик и др. [144]. Появление плеч в этих полосах может быть обусловлено разветвлениями в молекулярной структуре полимера [156].

Обнаруженные в ПП полосы поглощения могут быть связаны как с обертонами колебаниями молекулярных групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , так и с хемосорбированными  $\text{OH}$ -группами другими газами. Аппроксимация полос поглощения в спектре исходного образца (рисунок 3.5) дает удовлетворительное совпадение с распределением Гаусса полос при 1200 нм (1.03 эВ) и 1400 нм (0.88эВ). Полоса при 1720 нм включает две элементарные полосы: при 0,69 эВ (1797нм) и при 0.72 эВ (1722 нм).

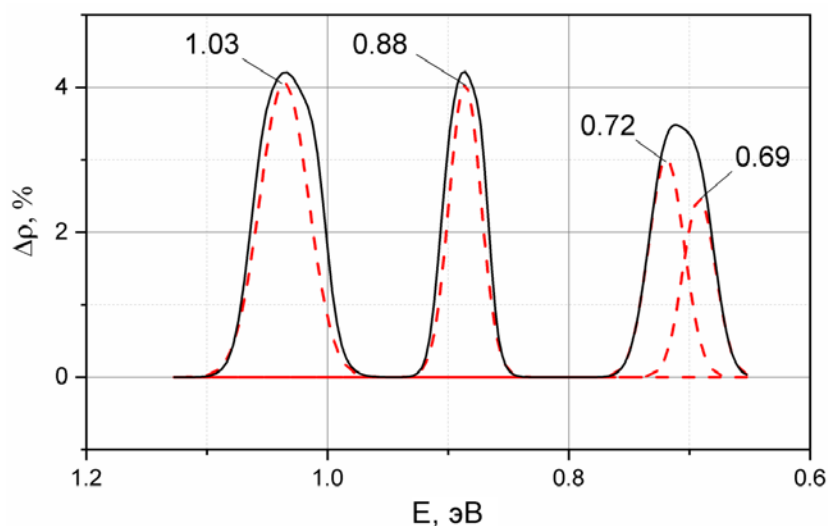


Рисунок 3.5 – Полосы поглощения в ближней ИК области, полученные из спектра  $\rho_\lambda$  необлученного образца ПП (рисунок 3.3)

Наиболее близкое совпадение полосы при 0,72 эВ с полосой первого обертона СН молекулярных групп (1685-1770) нм (среднее значение длины волны равно 1727нм или 0,718 эВ). Вторая составляющая этой полосы при 0,69 эВ (1800нм) может быть отнесена к наличию плеч, обусловленных разветвлениями в цепи полимеров. Поэтому зарегистрированные полосы поглощения в исследуемом полипропилене могут определяться и колебаниями молекулярных групп СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>. Полосы поглощения ОН-групп ввиду их несравненно малой интенсивности отчетливо не проявляются и могут входить в состав полос колебаний обертонов молекулярных образований СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>.

В УФ и видимой областях спектра после облучения ПП электронами происходит значительное уменьшение коэффициента отражения. Разложение спектров  $\Delta\rho_\lambda$  облученного образца ( $E=30$  кэВ,  $\Phi=1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) на элементарные составляющие Гауссовой формы в области (2 – 4,5) эВ дает 8 полос поглощения при 2,55; 2,73; 2,91; 3,1; 3,28; 3,45; 3,62 и 3,81 эВ. Наибольший вклад в общую полосу поглощения вносят полосы при 3,62 эВ и 3,81 эВ (рисунок 3.6). С увеличением флюенса электронов вклад этих полос уменьшается, но увеличивается вклад полос с максимумами от 2,55 эВ до 3,62эВ. Площадь общей

интегральной полосы поглощения при этом увеличивается: от 6,79, до 7,45 и 8,04 отн. ед. для флюенса электронов ( $1 \cdot 10^{16}$ ,  $2 \cdot 10^{16}$ ,  $3 \cdot 10^{16}$ )  $\text{см}^{-2}$  соответственно.

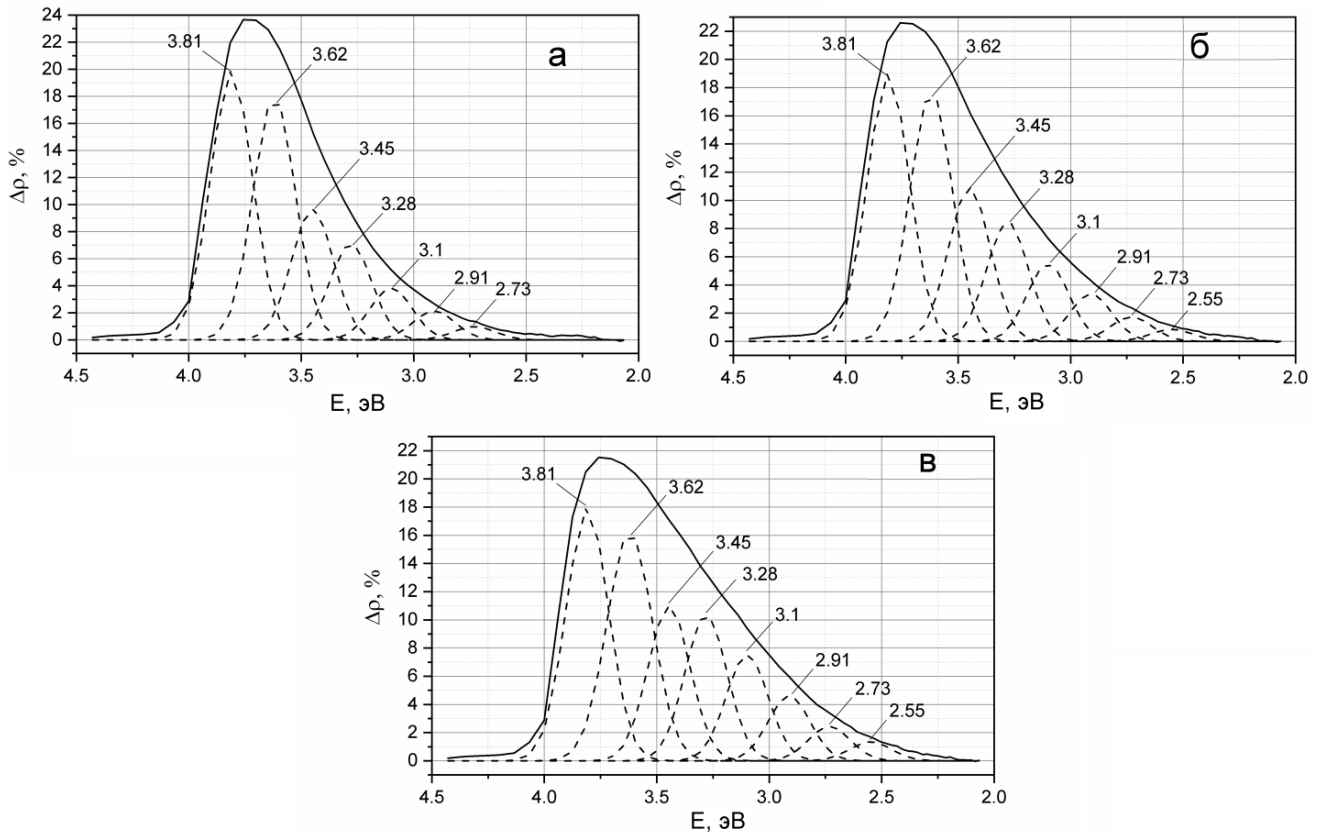


Рисунок 3.6 – Спектры наведенного поглощения и их разложение на элементарные составляющие в ПП после облучения электронами флюенсом: а –  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , б –  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , в –  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Из радиационной физики твердого тела по изучению оптических свойств щелочно-галогидных кристаллов известно [157-160], что с увеличением сложности структуры и массы дефектов уменьшается энергия их ионизации. Полосы поглощения при этом смещаются в длинноволновую область. Этот принцип следует из теории рассеяния света многослойными сферами – теории Ми [161]. Для полимерных материалов впервые этот принцип подтвержден на облученном электронами полиэтилене – получена линейная зависимость энергии элементарных полос поглощения от массы образованных при облучении радикалов, определена их природа [162].

По результатам разложения интегральных полос поглощения на элементарные составляющие (рисунок 3.6) получена зависимость энергии этих полос от массы радикалов, которые могут образовываться при облучении ПП [163]. Зависимость подчиняется линейному закону (рисунок 3.7). Полосам при 2,55; 2,73; 2,91; 3,1; 3,28; 3,45; 3,62 и 3,81 эВ будут соответствовать радикалы с массой: 70, 67, 60, 56, 55, 54, 42, 41 соответственно. Этим значениям массы отвечают радикалы –  $C_3H_5$  – ( $m=41$ ), –  $C_3H_6$  – ( $m=42$ ), –  $C_4H_6$  – ( $m=54$ ), –  $C_4H_7$  – ( $m=55$ ), –  $C_4H_8$  – ( $m=56$ ), –  $C_4H_{12}$  – ( $m=60$ ), –  $C_5H_7$  – ( $m=67$ ), –  $C_5H_{10}$  – ( $m=70$ ) (таблица 3.1, рисунок 3.7). Радикалы –  $C_4H_{12}$  – не является элементом основной цепи, в отличие от вышеуказанных. Их появление может быть следствием объединения четырёх молекул  $CH_3$ , образованных из первичных радикалов –  $C_3H_5$  – и –  $C_4H_6$  – (рисунок 3.8).

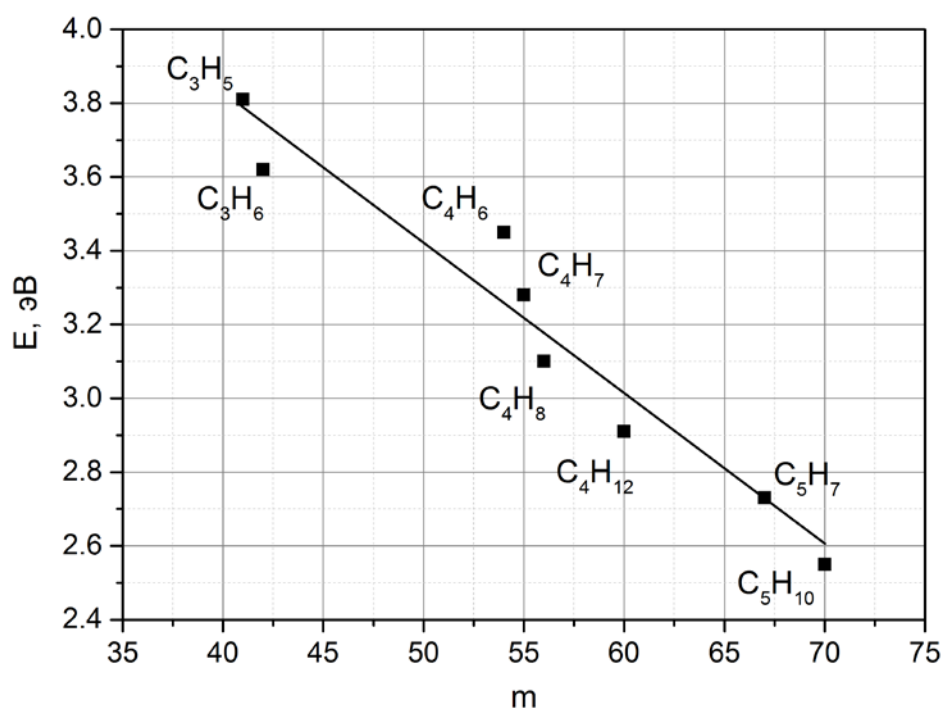


Рисунок 3.7 – Зависимость энергии полос поглощения радикалов, образованных при облучении ПП, от их массы

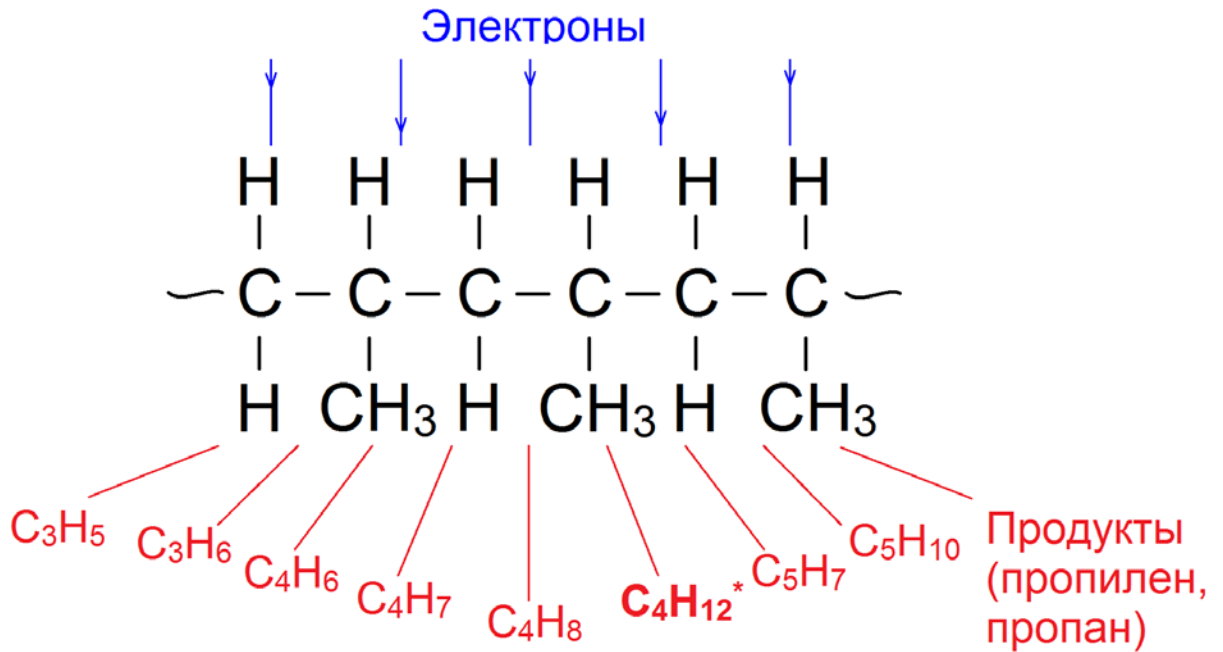


Рисунок 3.8 – Радикалы и продукты, образующиеся после воздействия электронов на полипропилен

Деградация спектров отражения полипропилена в видимой области при облучении определяется, главным образом, разрывами основной цепи с образованием радикалов, которые могут далее разлагаться на радикалы меньшей массы и продукты, такие как пропилен, и пропан (рисунок 3.9). Помимо этого, может происходить внутримолекулярный или межмолекулярный перенос водорода между радикалами. [164, 165].

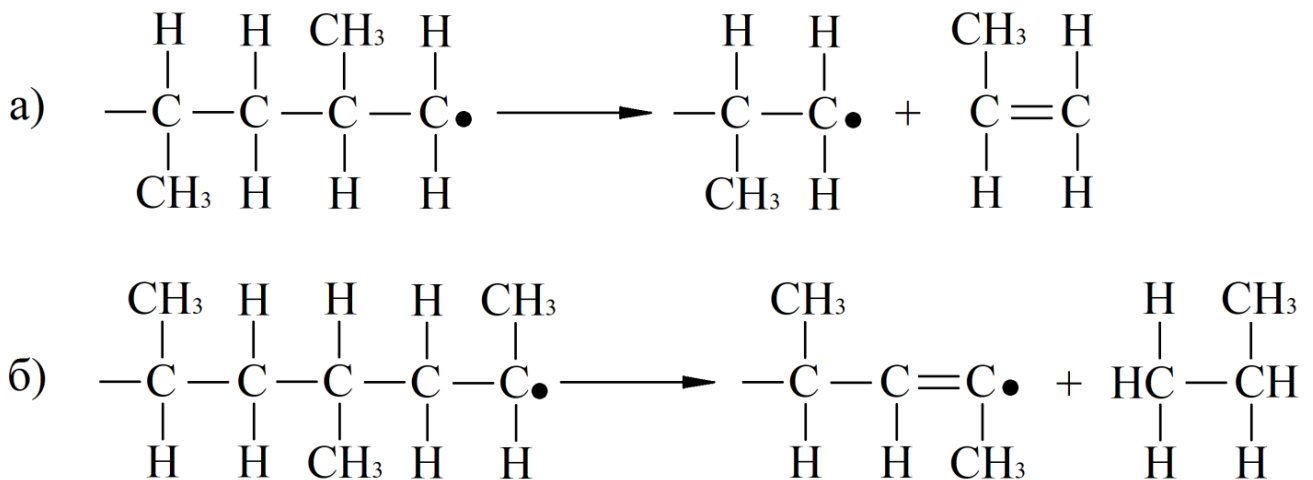


Рисунок 3.9 – Реакции разложения радикалов с образованием продуктов: а – радикал  $\text{C}_3\text{H}_6$  и пропилен, б – радикал  $\text{C}_4\text{H}_8$  и пропан

В таблице 3.1 приведены рассчитанные по данным рисунка 3.6, зависимости площади полос поглощения ( $S$ , отн.ед.) и вклада каждой полосы радикалов в интегральную полосу ( $K$ , %) облученного ПП от флюенса электронов.

Таблица 3.1 – Зависимость площади полос поглощения ( $S$ , отн.ед.) и вклада каждой полосы радикалов в интегральную полосу ( $K$ , %) от флюенса электронов

Энергия полос, эВ	Радикал,	Флюенс электронов, см <sup>-2</sup>					
		1·10 <sup>16</sup>		2·10 <sup>16</sup>		3·10 <sup>16</sup>	
		$S$ , отн.ед	$K$ , %	$S$ , отн.ед	$K$ , %	$S$ , отн.ед	$K$ , %
3,81	– C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> –	2,189	32	2,0878	28	1,9789	25
3,62	– C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> –	1,9866	29	1,958	26	1,9572	24
3,45	– C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> –	1,0681	16	1,2045	16	1,2111	15
3,28	– C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> –	0,7821	12	0,9328	13	1,1429	14
3,1	– C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> –	0,4213	6	0,6028	8	0,8283	10
2,91	– C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> –	0,2354	3	0,3685	5	0,5049	6
2,73	– C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> –	0,1078	2	0,1903	3	0,2673	3
2,55	– C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> –	–	–	0,0935	1	0,1474	2

Из таблицы следует, что при всех значениях флюенса электронов образуются, в основном, радикалы – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>– и – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>– (мономер полипропилена). В меньшем количестве образуются более сложные радикалы. Их концентрация уменьшается с увеличением массы. С увеличением флюенса электронов наблюдается уменьшение концентрации радикалов – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>– и – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>– и увеличение концентрации радикалов – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>–, – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>–, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>–, – C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>–, – C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>–, – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>–. Такие изменения определяются тем, что при разрывах связей, помимо крупных, образуются радикалы с меньшей массой и размерами, такие как – CH–, – CH<sub>2</sub>–, – CH<sub>3</sub>–, которые в свою очередь могут объединяться в крупные.

Анализ площадей полос поглощения радикалов позволяет оценить их вклад в общую концентрацию в зависимости от флюенса электронов (рисунок 3.10).

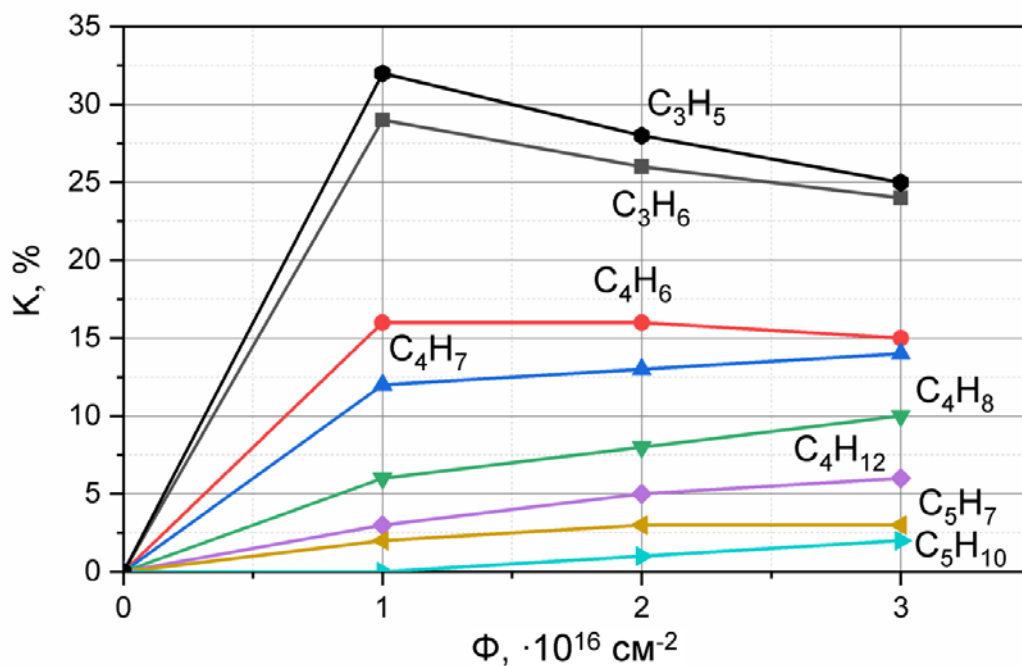


Рисунок 3.10 – Зависимости вклада различных радикалов в общую их концентрацию от флюенса электронов при облучении ПП

Облучение приводит, в основном, к образованию двух типов радикалов –  $\text{C}_3\text{H}_5$  – (32%) и –  $\text{C}_3\text{H}_6$  – (29%). При флюенсе электронов  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  их суммарная концентрация составляет 61% от общей концентрации. С увеличением флюенса до  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  она уменьшается до 49%. При этом происходит накопление более крупных радикалов, состоящих из четырех, пяти атомов углерода. Крупные радикалы помимо отрыва длинных цепочек могут образовываться за счет объединения мелких радикалов при увеличении флюенса электронов.

### 3.4 Изменение оптических свойств полипропилена после модифицирования наночастицами

Модифицирование полипропилена наночастицами приводит к изменениям  $\rho_\lambda$  на отдельных участках спектра. Изменения обусловлены несколькими особенностями наночастиц, такими как: их размер, удельная поверхность, наличие собственных и примесных точечных дефектов, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В ближней



инфракрасной области снижение отражения связано с хемосорбированными газами и ОН-группами, обертовыми и комбинационными колебаниями в ПП (раздел 3.3). Увеличение отражения относительно исходного ПП может быть обусловлено большим значением коэффициента рассеяния некоторых нанопорошков (рисунок 3.11).

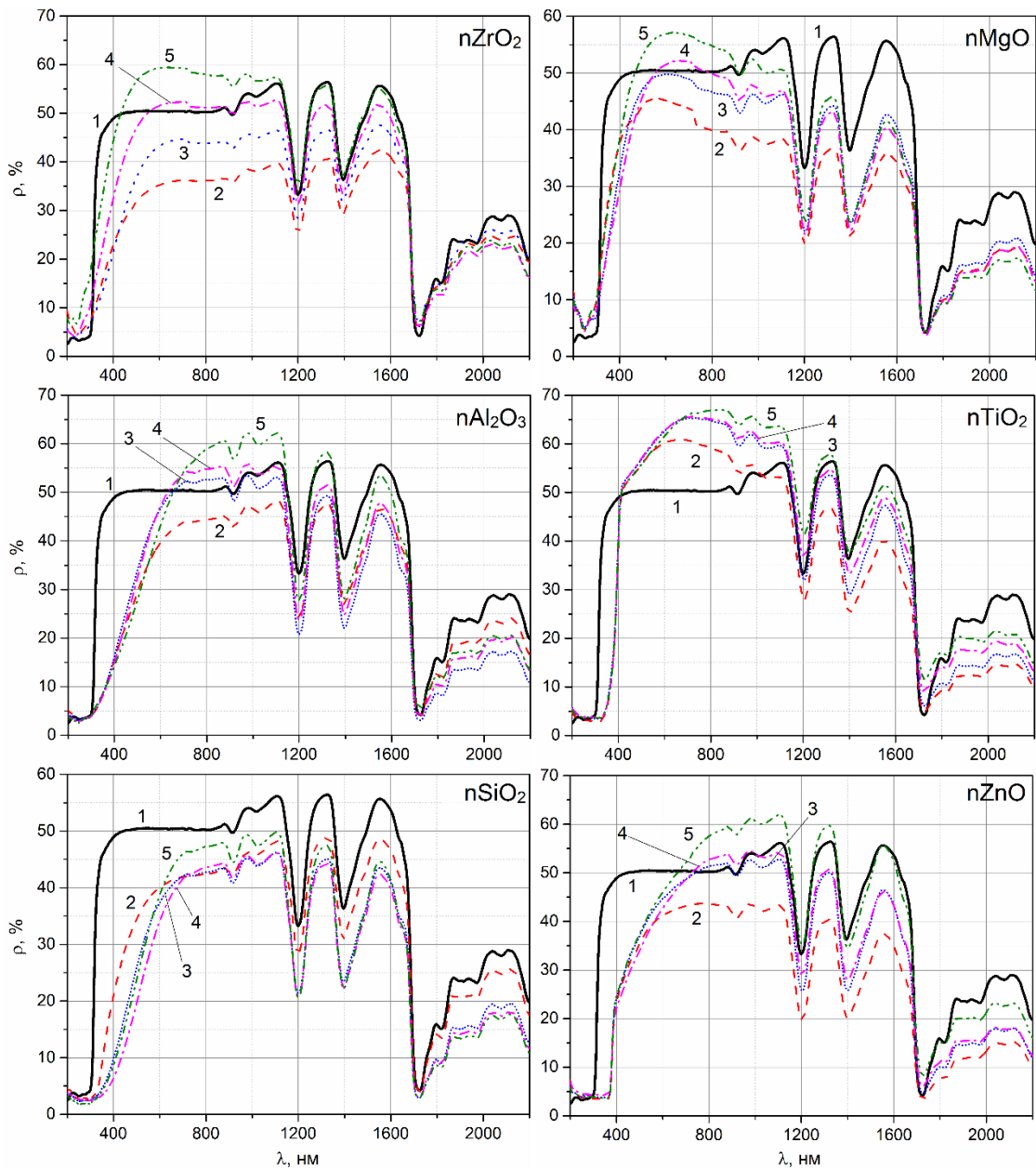


Рисунок 3.11 – Спектры  $\rho_\lambda$  ПП, модифицированного оксидными нанопорошками при концентрации, масс. %: 0(1), 1(2), 3(4), 5(5)

При увеличении концентрации наночастиц от 1 масс. % до 5 масс. % коэффициент отражения возрастает. Наибольшее увеличение отражательной способности в видимой и частично в ближней ИК областях спектра происходит у ПП, модифицированного наночастицами  $\text{TiO}_2$  (до 15% при  $C=5$  масс. %). Этот нанопорошок обладает не только одним из наибольших значений удельной поверхности ( $150 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но и наибольшим средним размером частиц (60 нм) среди других нанопорошков. Такое соотношение  $R_{cp}$  и  $S_{уд}$  может определяться большим вкладом пористости порошка в величину его удельной поверхности.

Следующими после диоксида титана нанопорошками, введение которых приводит к увеличению отражательной способности в видимой области модифицированного ими ПП, являются диоксид циркония и оксид алюминия. Нанопорошок оксида алюминия, как и нанопорошок диоксида титана обладает одним из наибольших значений удельной поверхности ( $115 \text{ м}^2/\text{г}$ ) среди других нанопорошков. Но размер его частиц небольшой – 30 нм.

Можно заключить, что удельная поверхность нанопорошков, используемых при модифицировании ПП, является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных наноконструкций: чем больше удельная поверхность, тем больше отражательная способность в области от края основного поглощения, модифицированного ПП до 1100 нм – 1150 нм.

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод при практическом использовании ПП, модифицированного нанопорошками: если такой модифицированный полимер используется в устройствах, в которых важное или определяющее значение на рабочие характеристики оказывает коэффициент отражения в ультрафиолетовой, видимой и в ближней инфракрасной области, то следует выбирать нанопорошки с большой удельной поверхностью.

Нанопорошок  $\text{SiO}_2$  обладает удельной поверхностью близкой к ее значениям для нанопорошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Но его введение в ПП приводит к значительному уменьшению отражательной способности (рисунок 3.11). Такое его влияние, вероятно, обусловлено аморфным состоянием и наличием большого количества различных типов атомов и молекул, осажденных на его поверхности.

Введение диэлектрических наполнителей  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  в объём ПП приводит к изменению угла наклона края оптического поглощения (КОП) и его смещению в коротковолновую область спектра, а модифицирование полупроводниковыми наночастицами  $TiO_2$  и  $ZnO$  – в более длинноволновую область. Данный эффект объясняется величиной запрещённой зоны ( $E_g$ ) нанопорошков. В качестве примера на рисунке 3.12 приведен расчет  $E_g$  для образцов ПП/ $TiO_2$  с различной концентрацией наночастиц.

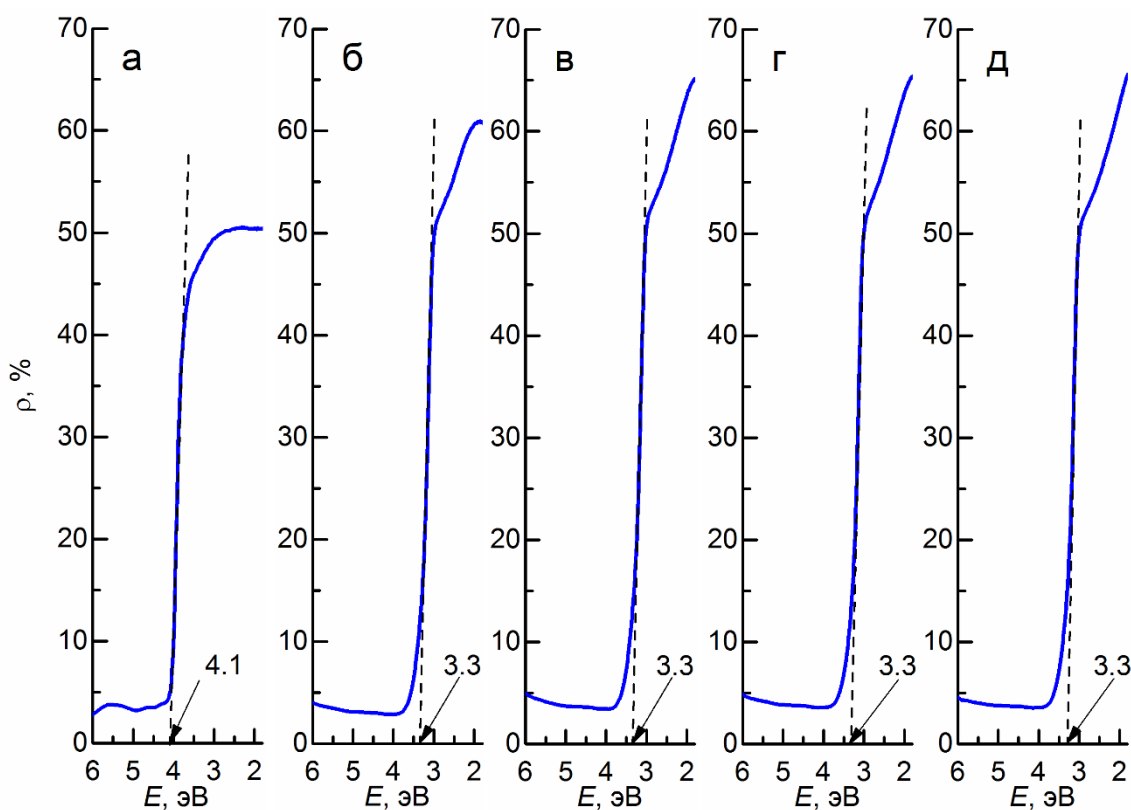


Рисунок 3.12 – Определение ширины запрещенной зоны исходного ПП (а) и модифицированного наночастицами  $TiO_2$  при концентрации (масс. %): 1(б), 2(в), 3(г), 5(д)

Расчеты по экспериментальным данным показали, что в исходном состоянии величина  $E_g$  полипропилена составляет 4,1 эВ. Его модифицирование наночастицами  $TiO_2$  любой концентрации в диапазоне 1 – 5 масс. % приводит к одинаковому смещению  $E_g$  до значения 3,3 эВ – на 0,8 эВ.

Введение нанопорошков  $ZrO_2$  и  $MgO$  приводит к смещению края основного поглощения (КОП) в коротковолновую область, модифицирование нанопорошком  $Al_2O_3$  любой концентрации не изменяет величины  $E_g$ , а модифицирование нанопорошками  $TiO_2$ ,  $ZnO$  и  $SiO_2$  – в длинноволновую область. Закономерности смещения КОП в коротковолновую область при модифицировании ПП различными наночастицами неодинаковы. Зависимости значений  $E_g$  образцов ПП модифицированного различными нанопорошками от их концентрации (рисунок 3.13) отличаются: если для ПП/ $MgO$  она возрастающая с насыщением, то для образца ПП/ $ZrO_2$  она возрастающая по закону, близкому к степенному.

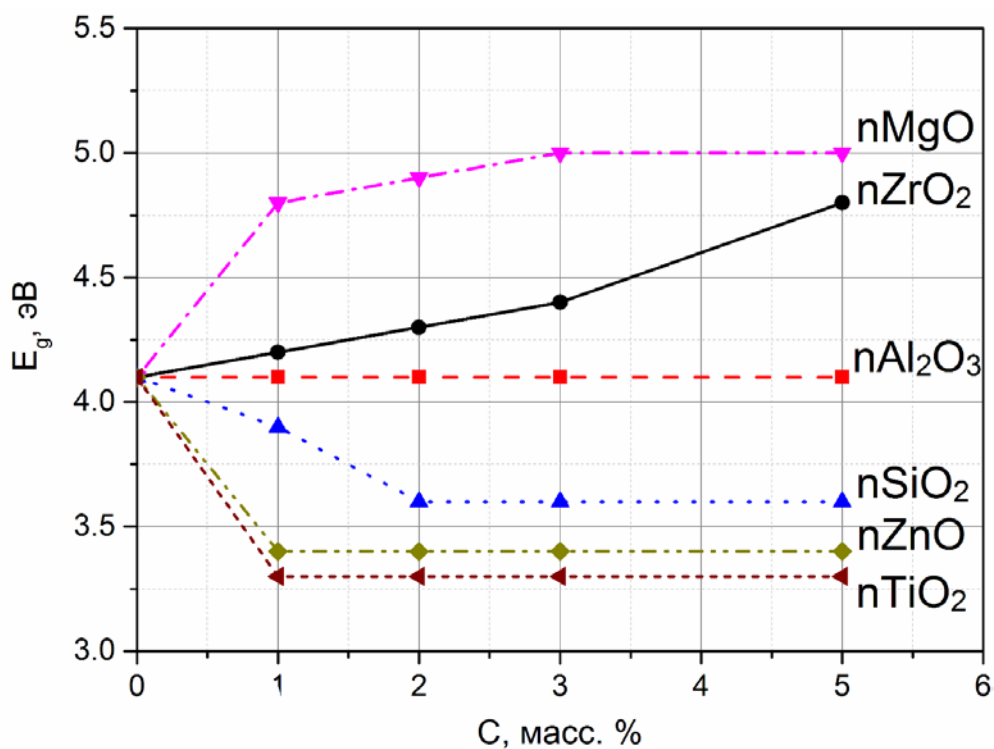


Рисунок 3.13 – Зависимость ширины запрещённой зоны ПП при модифицировании от типа и концентрации наночастиц

Уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации наночастиц в ПП происходит по одинаковой зависимости: большое изменение при малых значениях концентрации наночастиц и постоянные значения при большей концентрации. Наибольшее изменение получено для ПП,

модифицированного наночастицами  $\text{TiO}_2$ . Модифицирование наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не приводит к изменению запрещённой зоны.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что путём модифицирования полипропилена наночастицами различных оксидных соединений можно изменять его электрические характеристики от значений, соответствующих диэлектрикам, до значений, соответствующих полупроводникам. При модифицировании с использованием в настоящей работе двухшнекового экструдера нанопорошки относительно равномерно распределены по объёму расплавленного полимера. Их объёмная концентрация в полученных ПНК не большая. С учетом того, что плотность ПП в несколько раз меньше плотности используемых оксидных нанопорошков, она будет еще меньше по сравнению с массовой концентрацией, равной 1, 2, 3, 4 и 5 масс. %. Например, при модифицировании нанопорошками диоксида титана объёмная концентрация составляет 0,21, 0,42, 0,63, 0,84 и 1,05 об. %, т.е. уменьшается примерно в 5 раз по сравнению с массовой концентрацией. При модифицировании нанопорошками оксида цинка она еще меньше.

Смещение края основного поглощения, модифицированного ПП, зависит от значений  $E_g$  самих нанопорошков. Для его определения регистрировали спектры  $\rho_\lambda$  нанопорошков и также, как для ПП, рассчитывали КОП. Полученные результаты (таблица 3.2) показывают, что для полупроводниковых нанопорошков значения  $E_g$  близки к значениям для ПП, модифицированного этими нанопорошками: 3,3 эВ для ПП/ $\text{TiO}_2$  и 3,2эВ для  $\text{TiO}_2$ ; 3,4 эВ для ПП/ $\text{ZnO}$  и 3,3эВ для  $\text{ZnO}$ .

Таблица 3.2 – Значения края основного поглощения нанопорошков

Тип нанопорошка	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{ZnO}$	$\text{TiO}_2$
$E_g$ , эВ	> 6,2*	5,9	5,9	6,8	3,3	3,2

\* – в измеряемом диапазоне  $\lambda < 200$  нм нет явно выраженного КОП.

Значения  $E_g$  диэлектрических нанопорошков MgO и ZrO<sub>2</sub> большие по сравнению со значением немодифицированного ПП. При концентрации наночастиц 5 масс. %  $E_g$  модифицированного ПП увеличена по сравнению с исходным значением от 4.1эВ до 4.8 и 5.0 эВ при использовании ZrO<sub>2</sub> и MgO соответственно. При модифицировании наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> любой концентрации  $E_g$  ПП не изменяется. Введение аморфных частиц SiO<sub>2</sub> приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны ПП.

Смещение края основного поглощения образцов ПП, модифицированных полупроводниковыми нанопорошками TiO<sub>2</sub> и ZnO, является привлекательным для практического использования таких нанокompозитов. Например, при наименьшей массовой концентрации нанопорошка TiO<sub>2</sub>, равной 1 масс. % и соответствующей ей объемной концентрации 0.21 об. %, край поглощения, полученного нанокompозита ПП/nTiO<sub>2</sub>, сместится до 376 нм. Такое смещение соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны от 4.1 до 3.3 эВ, близкой к значению  $E_g$  диоксида титана с решеткой анатаза (таблица 3.2).

Поскольку порошки TiO<sub>2</sub> микро- и nano размеров обладают высокими фотокаталитическими свойствами и реально используются в фотокатализе [166,167], то такие нанокompозиты при определенной концентрации наночастиц могут обладать фотокаталитическими свойствами. Качественного улучшения фотокаталитических свойств возможно дополнительным нанесением тонких слоев TiO<sub>2</sub> на поверхность полученного композита ПП/nTiO<sub>2</sub>.

При чрезвычайно низкой стоимости ПП, несложной и малозатратной технологии его модифицирования (как и других полимерных материалов) по сравнению со стоимостью порошков TiO<sub>2</sub> можно получить дешевые фотокатализаторы. Эти свойства и возможности получения фотокатализаторов относятся и к ПП, модифицированному нанопорошками ZnO.

Установленные зависимости края основного поглощения и ширины запрещенной зоны ПП, модифицированного различными типами наночастиц оксидов металлов, требуют дальнейших исследований. Такие исследования позволят расширить области практического применения полипропилена.

Независимо от типа наполнителя, в каждом модифицированном образце ПП регистрируются полосы поглощения при 1200, 1400 и 1720 нм (описаны в разделе 3.3). Исследование изменений отражательной способности в полосах поглощения при 1200, 1400 и 1720 нм исходного и модифицированных образцов ПП (рисунок 3.11) определяли вычитанием величины  $\rho_0$  (коэффициент отражения без провала в максимуме полосы поглощения) из величины  $\rho_k$  (минимальное значение коэффициента отражения в точке провала) немодифицированного ПП и модифицированного для каждого значения концентрации наночастиц. Полученные значения  $\Delta\rho$  представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимости интенсивности полос поглощения ( $\Delta\rho$ ) при 1200, 1400, 1720 нм исходного и модифицированного ПП от типа и концентрации наночастиц

Изменение коэффициента отражения	Длина волны (нм)	Нанопорошок	C, масс. %				
			0	1	2	3	5
$\Delta\rho, \%$	1200	ZrO <sub>2</sub>	23	15	18	20	21
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		23	31	31	32
		SiO <sub>2</sub>		20	24	25	28
		MgO		17	23	24	24
		TiO <sub>2</sub>		22	23	23	24
		ZnO		22	24	24	26
	1400	ZrO <sub>2</sub>	20	12	14	18	19
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		20	26	27	28
		SiO <sub>2</sub>		18	21	22	24
		MgO		15	20	20	21
		TiO <sub>2</sub>		19	20	21	22
		ZnO		19	22	22	24

Продолжение таблицы 3.3

Изменение коэффициента отражения	Длина волны (нм)	Нанопорошок	C, масс. %				
			0	1	2	3	5
$\Delta\rho$ , %	1720	ZrO <sub>2</sub>	44	31	35	38	39
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		35	35	36	38
		SiO <sub>2</sub>		35	33	33	34
		MgO		27	31	31	31
		TiO <sub>2</sub>		28	31	32	32
		ZnO		27	33	33	38

Особенности изменения интенсивности полос поглощения при модифицировании ПП наночастицами различных оксидных соединений состоят в следующем:

1. Модифицирование ПП наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению  $\Delta\rho$  только 2-х полос поглощения при 1200нм и 1400нм. Эти нанопорошки обладают наименьшими размерами и наибольшей удельной поверхностью. Поэтому на их поверхности может быть большая по сравнению с другими нанопорошками концентрация сорбированных ОН - групп и молекул H<sub>2</sub>O, которые при модифицировании могут частично десорбироваться за счет нагрева. Оставшиеся молекулы будут присутствовать на поверхности и в объеме нанокompозитов.

2. Интенсивность полосы при 1720 нм уменьшается при модифицировании всеми 6-ю типами наночастиц. При минимальной концентрации наночастиц в объёме ПП наблюдается уменьшение значений  $\Delta\rho$  полос поглощения от 0 до 39 %. Наибольшее изменение происходит при концентрации наночастиц 1 масс. %.

При увеличении концентрации наночастиц наблюдается увеличение значений  $\Delta\rho$  от 4% до 33%. Регистрируемое уменьшение интенсивности этой полосы поглощения после модифицирования может быть следствием десорбции ОН-групп и молекул H<sub>2</sub>O, СО и СО<sub>2</sub> при нагреве. Наибольшее уменьшение для



всех типов наночастиц происходит при их концентрации 1 масс. %. При введении большего количества нанопорошков интенсивность полосы увеличивается, что может быть следствием наличием пористости и большой удельной поверхности наполнителей.

3. Модифицирование наночастицами  $ZrO_2$  приводит к уменьшению интенсивности всех 3-х полос поглощения по сравнению с немодифицированным ПП.

4. Модифицирование наночастицами  $MgO$  почти не влияет на интенсивность полос поглощения при 1200нм и 1400нм.

5. Модифицирование наночастицами полупроводниковых оксидных соединений  $TiO_2$  и  $ZnO$  приводит, в основном, к уменьшению интенсивности всех 3-х полос поглощения ПП. При большой концентрации этих наночастиц происходит незначительное увеличение интенсивности полос поглощения.

### **3.5 Анализ разностных спектров диффузного отражения нанокомпозитов после облучения электронами**

После облучения электронами исходного полипропилена и модифицированного наночастицами в разностных спектрах отражения ( $\Delta\rho_\lambda$ ), полученных путем вычитания спектров облученных образцов из спектров до облучения (рисунок 3.14), проявляется полоса поглощения сложной формы в диапазоне от 200 до 700 нм. Спектры  $\Delta\rho_\lambda$

В спектрах  $\Delta\rho_\lambda$  ПП, модифицированного наночастицами оксидных соединений не обнаружено дополнительных полос поглощения после облучения. Образовавшиеся дефекты связаны только с изменениями в цепочках полимеров.

Основная полоса поглощения при 380 нм соответствует наполнителям  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , для наполнителя  $MgO$  она смещена до 360 нм, для  $TiO_2$  и  $ZnO$  – до 400 нм. Полоса имеет сложную форму и характеризуется образованием свободных радикалов при разрыве основной цепи полимера после облучения, таких как –  $C_3H_5$  –, –  $C_3H_6$  –, –  $C_4H_6$  –, –  $C_4H_7$  –, –  $C_4H_8$  –, –  $C_4H_{12}$  –, –  $C_5H_7$  –, –  $C_5H_{10}$  – (раздел

3.3). Ее смещение в коротковолновую либо в длинноволновую область связано с количеством образующихся первичных радикалов –  $C_3H_5$  – и –  $C_3H_6$  –. Спектр поглощения ПП, модифицированного наночастицами ZnO отличается тем, что помимо полосы в УФ и видимой областях регистрируется поглощение в ближней инфракрасной области. Это поглощение обусловлено образованием свободных электронов в нанопорошке ZnO при воздействии излучения. [168].

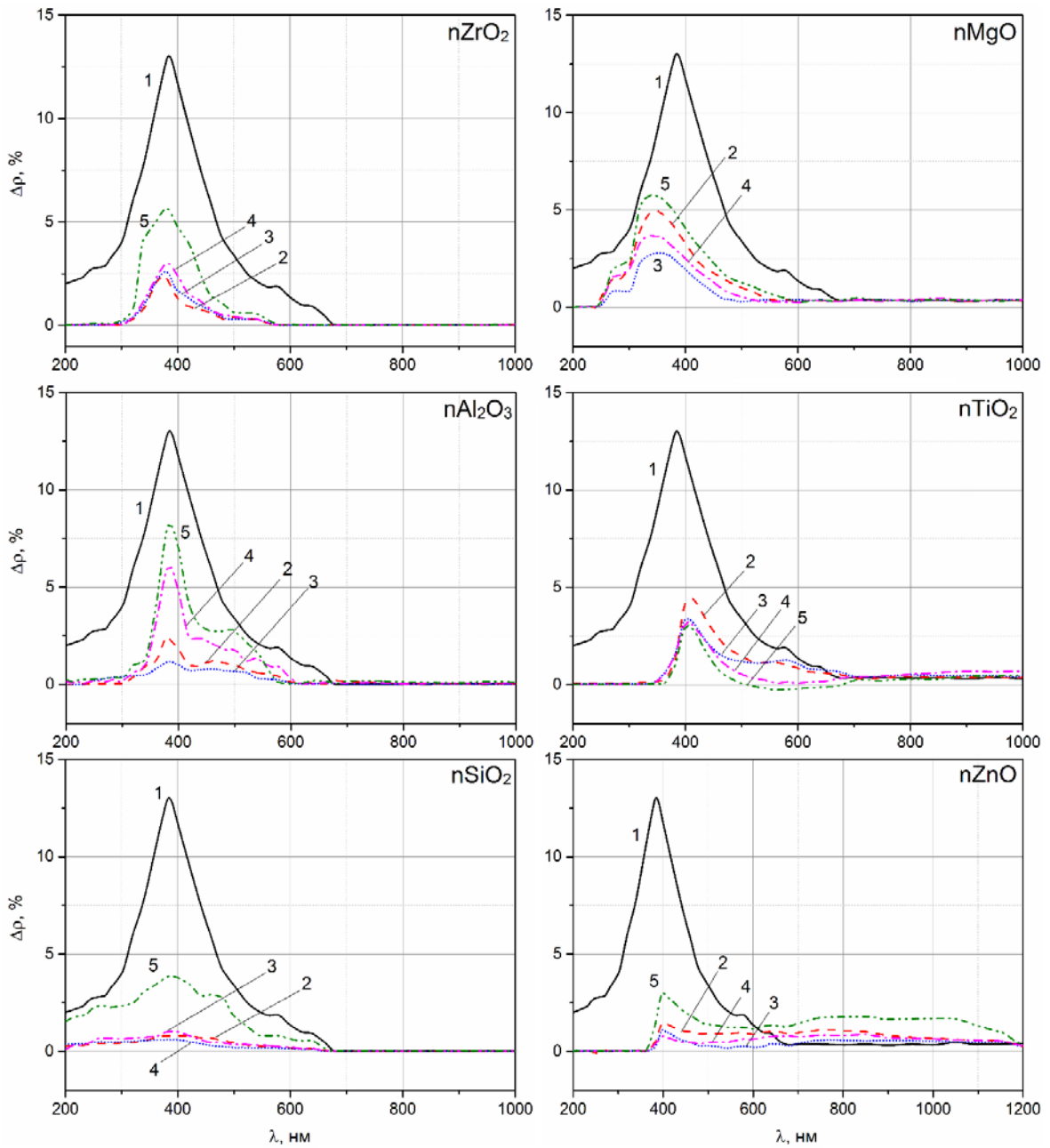


Рисунок 3.14 – Спектры  $\Delta\rho_\lambda$  после облучения электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  исходного ПП (1) и модифицированного наночастицами различной концентрации (масс. %): 2-1; 3-2; 4-3; 5-5

Для определения оптимальной концентрации введенных в ПП наночастиц рассчитывали площадь интегральной полосы поглощения и значение  $\Delta\rho_\lambda$  в ее максимуме. Значения концентрации для различных наночастиц отличаются незначительно, масс. %: ZrO<sub>2</sub> (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) SiO<sub>2</sub> (2), MgO (2), ZnO (2-3). Для образцов ПП, модифицированных наночастицами TiO<sub>2</sub>, оптимальное значение концентрации равно 5 масс. %, при меньших ее значениях радиационная стойкость уменьшается. Результаты расчетов показаны в таблице 3.4 и на рисунке 3.15.

Таблица 3.4 – Значения площади интегральной полосы поглощения и максимального изменения коэффициента диффузного отражения ПП исходного и модифицированного наночастицами оксидных соединений после облучения электронами

Тип наночастиц		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	
С, масс. %	0	$S$ , отн. ед.	2124	2124	2124	2124	2124	2124
		$\Delta\rho_{max}$ , %	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
	1	$S$ , отн. ед.	217	319	203	860	651	707
		$\Delta\rho_{max}$ , %	2,27	2,4	0,8	4,76	4,2	1,49
	2	$S$ , отн. ед.	257	213	163	532	612	386
		$\Delta\rho_{max}$ , %	2,58	1,15	0,6	2,76	3,3	1,09
	3	$S$ , отн. ед.	298	656	230	697	469	534
		$\Delta\rho_{max}$ , %	2,98	6	1	3,53	3,2	0,78
	5	$S$ , отн. ед.	646	906	957	1040	262	1280
		$\Delta\rho_{max}$ , %	5,66	8	3,8	5,53	3	3,01

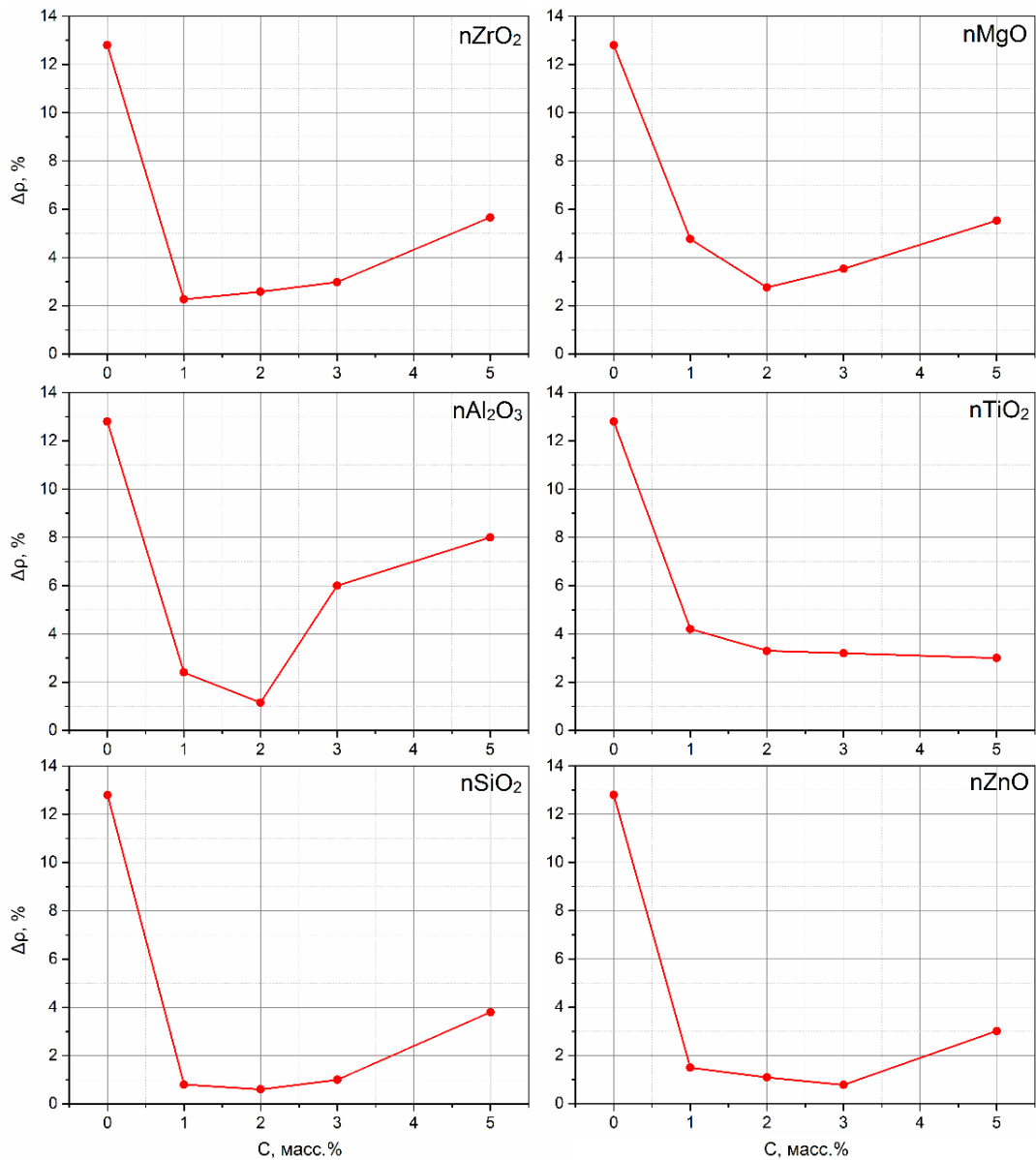


Рисунок 3.15 – Зависимость изменения коэффициента диффузного отражения в максимуме интегральной полосы поглощения от концентрации наночастиц после облучения электронами

При оптимальных значениях концентрации, введенных в ПП наночастиц, отношение  $\Delta\rho_\lambda$  исходного образца к  $\Delta\rho_\lambda$  модифицированного составило: 5,6 (ZrO<sub>2</sub>), 11 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 21 (SiO<sub>2</sub>), 4,6 (MgO), 4,2 (TiO<sub>2</sub>), 16,4 (ZnO). Площадь интегральной полосы уменьшилась в модифицированном ПП в: 9,8 (ZrO<sub>2</sub>), 10 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 13 (SiO<sub>2</sub>), 4 (MgO), 8,1 (TiO<sub>2</sub>), 5,5 (ZnO) раз. Эти данные показывают эффективность увеличения радиационной стойкости ПП, модифицированного наночастицами при оптимальных значениями их концентрации.

### **3.6 Определение оптимальной концентрации нанопорошков при модифицировании полипропилена для увеличения радиационной стойкости**

Анализ стойкости образцов нанокompозитов к воздействию электронного потока проводился путём расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения  $a_s$  и его изменения после облучения  $\Delta a_s$ , который является рабочей характеристикой терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Этот коэффициент определяется нормированием спектра  $\rho_\lambda$  на спектр излучения Солнца (раздел 2.3.1). Поэтому значимым является определение оптимального значения наночастиц в ПП по значению  $\Delta a_s$ . По этим результатам определен лучший модификатор для увеличения радиационной стойкости ПП (таблица 3.5, рисунок 3.16). Таким модификатором является аморфный нанопорошок  $\text{SiO}_2$  (увеличение стойкости в 19 раз), за ним следует нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (увеличение стойкости в 9.5 раз) и нанопорошки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  (увеличение стойкости в 6.13, 5.76 и 5.43 раза соответственно). Наименее эффективным для модифицирования ПП является нанопорошок  $\text{ZrO}_2$  (увеличение стойкости в 3.17 раза).

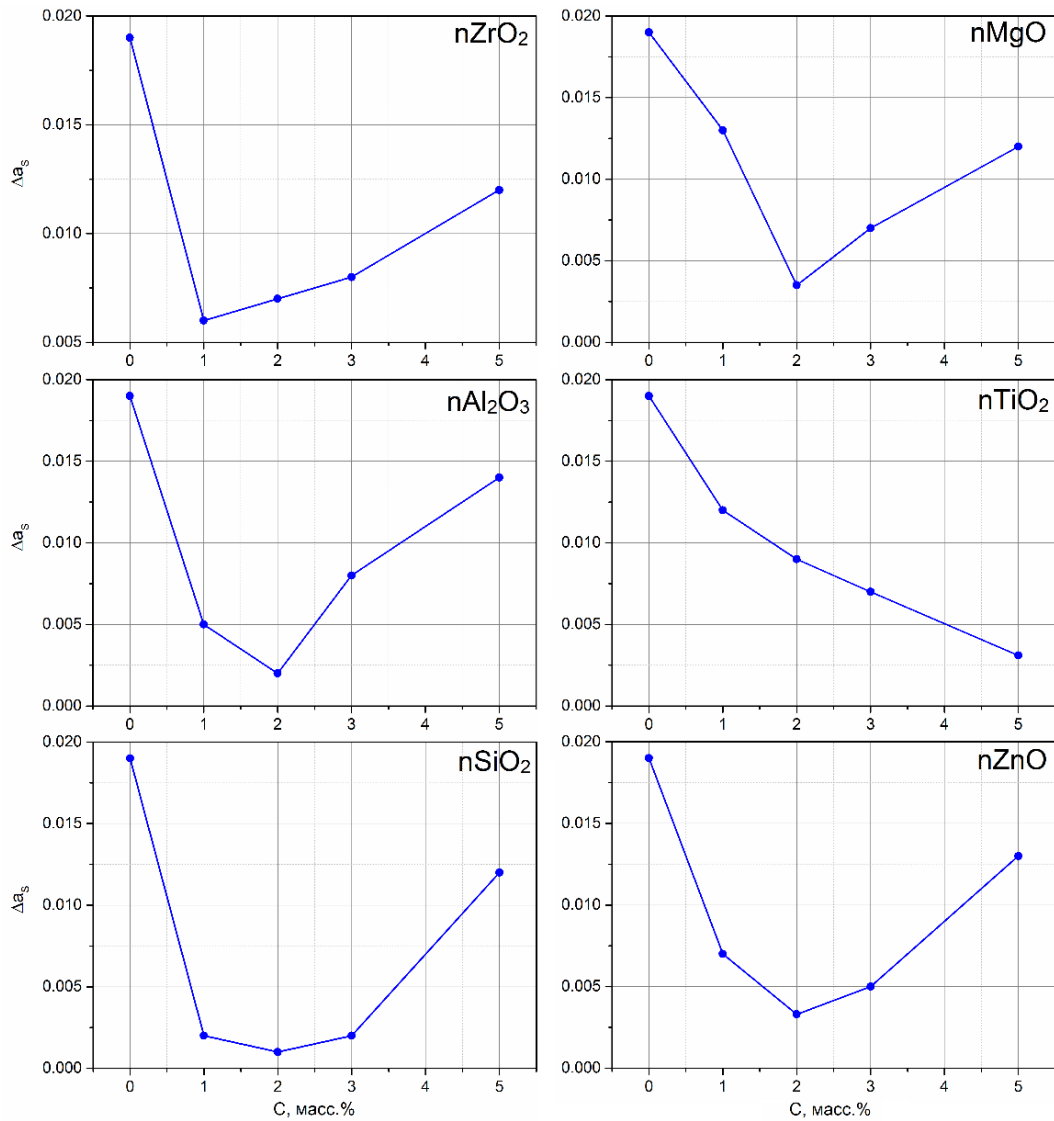


Рисунок 3.16 – Зависимости изменения интегрального коэффициента поглощения  $\Delta a_s$  от концентрации наночастиц в объёме ПП после облучения электронами

Таблица 3.5 – Значения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения чистого ПП и модифицированного наночастицами оксидных соединений, и его изменение после облучения электронами

Тип наночастиц		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	
C, масс. %	0	$a_s$	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
		$\Delta a_s$	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
	1	$a_s$	0,683	0,669	0,655	0,6	0,533	0,67
		$\Delta a_s$	0,006	0,005	0,002	0,013	0,012	0,007

Продолжение таблицы 3.5

Тип наночастиц		ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	
С, масс. %	2	$a_s$	0,632	0,632	0,697	0,593	0,5	0,626
		$\Delta a_s$	0,007	0,002	0,001	0,0035	0,009	0,0033
	3	$a_s$	0,563	0,622	0,717	0,589	0,492	0,628
		$\Delta a_s$	0,008	0,008	0,002	0,007	0,007	0,005
	5	$a_s$	0,494	0,617	0,68	0,54	0,483	0,586
		$\Delta a_s$	0,012	0,014	0,012	0,012	0,0031	0,013

Таким образом, выполненные исследования показали, что наиболее эффективным модификатором является аморфный нанопорошок SiO<sub>2</sub> (таблица 3.6) с наибольшей удельной поверхностью (180-220 м<sup>2</sup>/г), на которой происходит релаксация дефектов и наименьшим размером частиц (10-12 нм). За ним следует нанопорошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кубической кристаллической структурой, размером частиц 20-40 нм и удельной поверхностью 100-130 м<sup>2</sup>/г, Изменение интегрального коэффициента поглощения нанопорошка SiO<sub>2</sub> в 2 раза меньше по сравнению с нанопорошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Далее следуют наполнители TiO<sub>2</sub>, ZnO и MgO, для которых характерны размеры наночастиц 50-70, 50, 60 нм и удельная поверхность 150, 20, 26 соответственно. Эти нанопорошки с близкими значениями размеров частиц и значением  $\Delta a_s$  (от 0,0031 до 0,0035). Наибольшим изменением коэффициента  $a_s$  обладают образцы ПП, модифицированные наночастицами ZrO<sub>2</sub> (0,006), с размером наночастиц 30 нм, удельной поверхностью 25 м<sup>2</sup>/г и тетрагональной структурой. Для наполнителя TiO<sub>2</sub> оптимальная концентрация составила 5 масс. %, тогда как для остальных наполнителей оптимальной является концентрация 2 масс. % [169-172].

Исследования радиационной стойкости микропорошка TiO<sub>2</sub>, модифицированного наночастицами оксидных соединений [58] продемонстрировали лучший модификатор, которым также являются нанопорошки SiO<sub>2</sub>. Настоящими исследованиями установлено, что с

уменьшением размера наночастиц стойкость к облучению уменьшается, что не подтвердилось в исследовании на полипропилене.

Таблица 3.6 – Влияние размеров, удельной поверхности и концентрации наночастиц на радиационную стойкость ПП

Наполнитель	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	MgO	ZrO <sub>2</sub>
<i>R</i> , нм	10-12	20-40	50-70	50	60	30
<i>S</i> <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	180-220	100-130	150	20	26	25
<i>Δa</i> <sub>s</sub>	0,001	0,002	0,0031	0,0033	0,0035	0,006
<i>C</i> , масс. %	2	2	5	2	2	1

Увеличение радиационной стойкости при введении наночастиц в объём полимера может быть обусловлено следующими факторами [3, 45, 46]:

- Наночастицы за счёт большого отношения площади поверхности к объёму обладают высокой способностью выступать в качестве стока радиационных дефектов, образованных действием излучений.
- Воздействие излучения на полимер приводит к разрыву в нём химических связей. Наночастицы могут встраиваться в эти разрывы, препятствуя деструкции полимера, образуя органокерамические комплексы, вследствие чего дефектообразование будет снижено.
- Наночастицы могут выступать в качестве защитного слоя, который обладает большей радиационной стойкостью относительно полимера и во время облучения поглощает часть падающего излучения, что приводит к меньшему дефектообразованию в полимере.

Схема процессов, протекающих в ПНК при облучении представлена на рисунке 3.17.



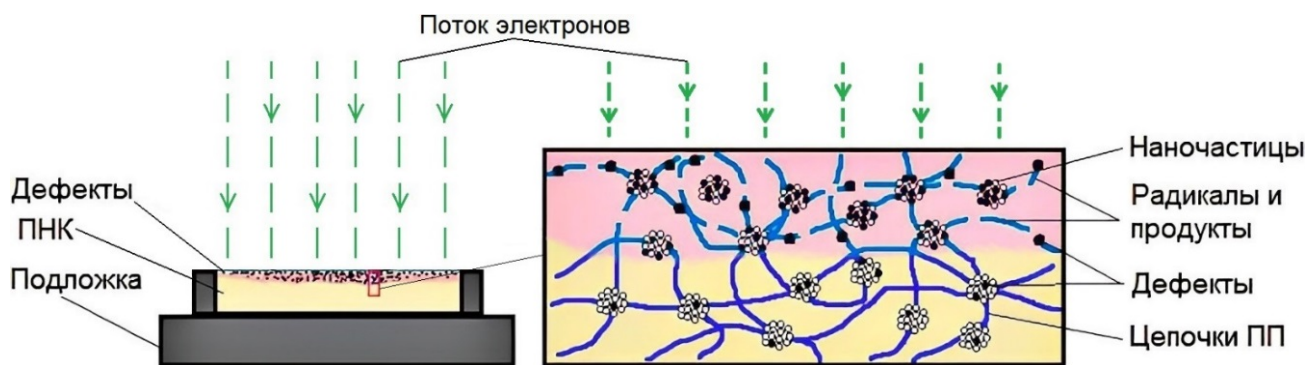


Рисунок 3.17 – Схема процессов, протекающих в образцах ПНК после облучения электронами

### 3.7 Выводы по третьей главе

1. Полосы поглощения ПП в ближней ИК области при 1200 1400 и 1720 нм определяются ОН-группами и колебаниями первого и второго обертона СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>-групп.

2. В УФ и видимой областях спектра, облученного ПП, происходит значительное уменьшение коэффициента отражения за счёт разрыва химических связей и образования свободных радикалов. Зависимость энергии полос поглощения радикалов от их массы подчиняется линейному закону.

3. Модифицирование ПП нанопорошками приводит к изменению отражательной способности в диапазоне от 200 нм до 2500 нм, что вызвано поглощением собственными точечными дефектами нанопорошков, их коэффициентом рассеяния и хемосорбированными газами на поверхности.

4. Удельная поверхность нанопорошков является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных нанокompозитов: чем больше удельная поверхность, тем больше отражательная способность модифицированного ПП в области от края оптического поглощения до 1100 нм – 1150 нм.

5. Введение наночастиц в объём ПП приводит к смещению края оптического поглощения, что связано с шириной запрещённой зоны наполнителей. Наибольшее смещение характерно для ПП, модифицированного

наночастицами  $\text{TiO}_2$  (0,8 эВ): от значения  $E_g = 4,1$  эВ до  $E_g = 3,3$  эВ при любой концентрации наночастиц от 1 до 5 масс. %.

6. Лучшим модификатором для увеличения стойкости ПП к воздействию электронов является нанопорошок  $\text{SiO}_2$  (увеличение до 19 раз), который обладает наибольшей удельной поверхностью (180-220  $\text{м}^2/\text{г}$ ), на которой происходит релаксация дефектов, наименьшим размером частиц (10-12 нм), характеризуется аморфной структурой.

7. Спектры пропускания, облученных электронами ПНК в ИК области, аналогичны спектрам до облучения. Зарегистрировано небольшое уменьшение пропускания всех характеристических полос по сравнению с необлученными образцами, что указывает на незначительные структурные изменения в результате облучения.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО И ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

В настоящей главе представлены результаты измерений поверхностного сопротивления и механических свойств (прочности, относительного удлинения и предела текучести) исследуемых ПНК на основе ПП, модифицированного наночастицами  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $ZnO$ , до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Предложены механизмы изменения этих характеристик, определены лучшие наполнители и их концентрация в объёме полимера для улучшения электрической стабильности и механической прочности.

### 4.1 Исследование поверхностного сопротивления образцов нанокomпозитов до и после облучения

Для измерения поверхностного электрического сопротивления на образцы напыляли медные проводящие контакты, исследования проводили для исходного ПП и для образцов  $ПП+nSiO_2$ ,  $ПП+nAl_2O_3$ ,  $ПП+nTiO_2$  на широкополосном анализаторе иммитанса [173, 174]. На рисунке 4.1 приведены зависимости сопротивления модифицированного ПП от концентрации наночастиц.

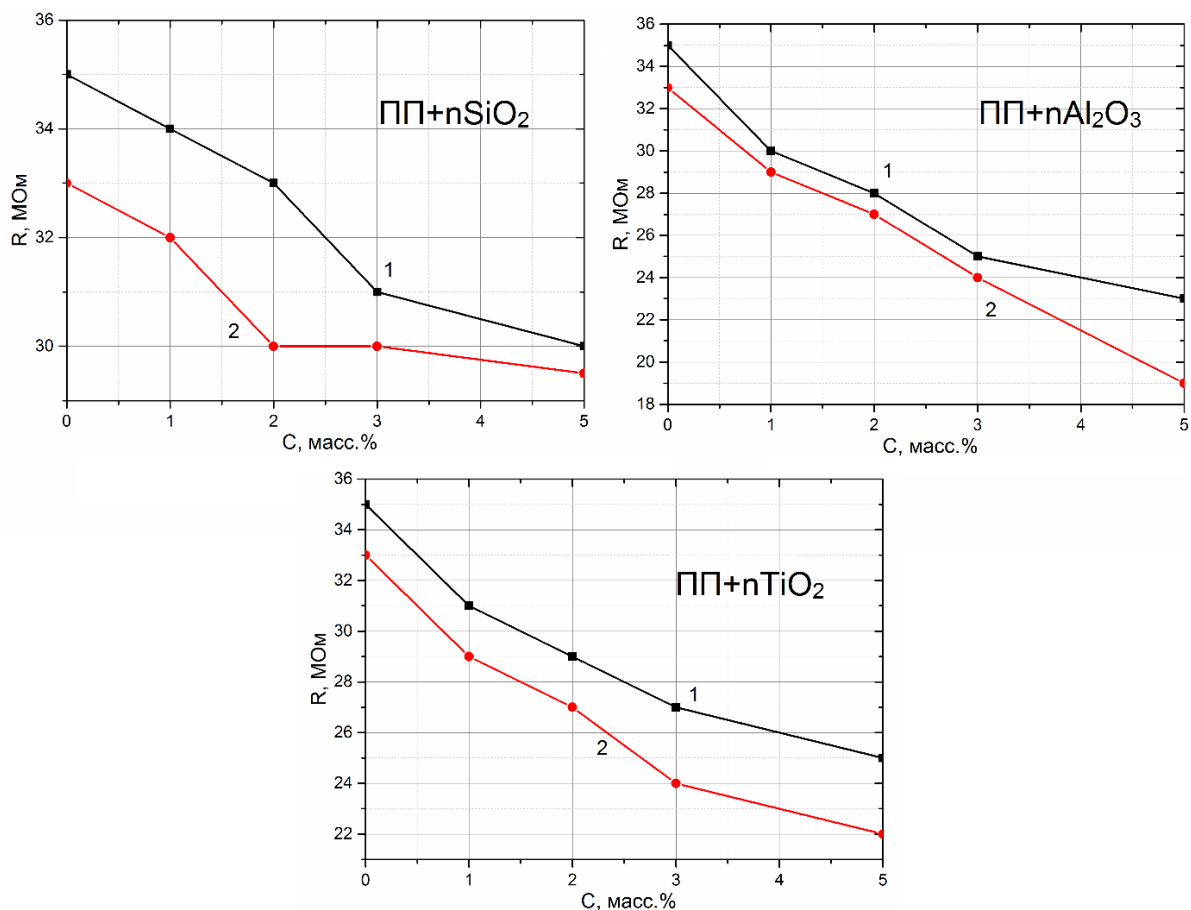


Рисунок 4.1 – Зависимость поверхностного сопротивления от концентрации наночастиц в объёме ПП: 1 – до облучения, 2 – после облучения

У образца ПП+SiO<sub>2</sub> наблюдаются два выраженных участка в зависимости сопротивления от концентрации наночастиц как до, так и после облучения. Скорость уменьшения сопротивления на первом участке существенно больше, чем на втором. До облучения изменение скорости происходит при концентрации 3 масс. %, после облучения – при концентрации наночастиц 2 масс. %.

Для образца ПП+TiO<sub>2</sub> как до, так и после облучения сопротивление уменьшается в соответствии с законом, приближенным к линейному, в зависимости от концентрации наночастиц. Зависимость сопротивления от концентрации наночастиц для образца ПП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близка к зависимости для образца, модифицированного наночастицами TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, зависимости сопротивления от концентрации наночастиц в исходных и облученных образцах ПП+TiO<sub>2</sub> и ПП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют линейный

характер, в то время как для образца ПП+SiO<sub>2</sub> они приближены к экспоненциальной. Различия в абсолютных значениях сопротивления для исходных и модифицированных образцов ПП незначительны. Наибольшая разница зарегистрирована у образца ПП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где сопротивление уменьшается от 35 МОм до 23 МОм. После облучения отмечается изменение поверхностного сопротивления, причем наибольшее значение характерно для того же образца ПП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где сопротивление снижается с 23 МОм до 19 МОм.

В таблице 4.1 приведены численные значения поверхностного сопротивления модифицированного полипропилена до и после облучения электронами.

Таблица 4.1 – Значения поверхностного сопротивления исследуемых образцов модифицированного наночастицами полипропилена.

Тип ПНК	<i>R</i> (МОм), ПП+SiO <sub>2</sub>		<i>R</i> (МОм), ПП+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<i>R</i> (МОм), ПП+TiO <sub>2</sub>	
	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
С, масс. %						
0	35	33	35	33	35	33
1	34	32	30	29	31	29
2	33	30	28	27	29	27
3	31	30	25	24	27	24
5	30	29.5	23	19	25	22

Из таблицы следует, что при увеличении концентрации наночастиц от 1 масс. % до 5 масс. % сопротивление модифицированных образцов уменьшается. Уменьшение происходит без экстремальных значений. Начальное сопротивление немодифицированного ПП составляет 35 МОм, после модифицирования сопротивление снижается до 30 МОм, 25 МОм и 23 МОм для образцов, модифицированных наночастицами SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. Следует

отметить, что наибольшее изменение сопротивления происходит в образцах, модифицированных наночастицами  $Al_2O_3$ , в то время как наименьшее изменение наблюдается при модифицировании наночастицами  $SiO_2$ .

Полимерные цепи не участвуют в переносе электрических зарядов, однако, повышение электропроводности может происходить за счет взаимодействий на границе полимер – наполнитель и наличия низкомолекулярных примесей, которые выступают источниками свободных ионов.

Наночастицы  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  обладают низкой электропроводностью и классифицируются как диэлектрики. Они подвержены квантовому размерному эффекту, который проявляется в формировании дискретных электронных уровней, связанных с ограничением длины свободного пробега электронов. Это явление приводит к уменьшению электропроводности. В отличие от этого, наночастицы  $TiO_2$  обладают полупроводниковыми свойствами n-типа проводимости. Все типы наночастиц характеризуются электронной проводимостью [175].

Фазовое состояние нанопорошков может оказывать влияние на проводимость изучаемых композитов. Наночастицы  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  обладают кристаллической структурой, в то время как наночастицы  $SiO_2$  находятся в аморфном состоянии [176].

При воздействии излучения на образцы ПП наблюдается увеличение проводимости (рисунок 4.1). Это связано с разрывом полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей [177 – 179].

Облучение полимеров приводит к образованию сопряженных двойных связей, которые в свою очередь вызывают повышенную проводимость [180-182].

Во время действия излучения в полимерах может возникать наведенная проводимость, которая зависит от интенсивности излучения по корневому закону, т.е. при малых значениях дозы она может быть больше статистической на несколько порядков. После прекращения облучения наведенная проводимость

спадают по гиперболическому закону и уравниваются со статической проводимостью [183].

Малое изменение проводимости, наблюдаемое после облучения электронами, связано с тем, что измерения проводимости были проведены после окончания облучения и в процессе нахождения образцов в атмосфере. За это время, равное нескольким суткам, в образцах осуществляются релаксационные процессы и взаимодействие газов атмосферы с образованными при облучении свободными электронами, радикалами и другими дефектами. Свободные электроны могли быть захвачены дефектами, молекулами атмосферы, а свободные радикалы превратиться в перекисные. Из-за этих факторов, реальные результаты вероятно отличаются от результатов, полученных при измерении проводимости таких структур в вакууме во время облучения.

#### **4.2 Механические испытания исходного и модифицированного полипропилена на разрыв**

Из зависимостей прочности (1) и предела текучести (2) от концентрации наночастиц  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ , следует увеличение предела текучести до 19% и прочности на растяжение до 5,5% относительно чистого ПП (рисунок 4.2). Такое увеличение может определяться передачей напряжений от матрицы к наполнителю, которое уменьшает подвижность макромолекул полипропилена. Поэтому можно считать наночастицы упрочняющими элементами [184, 185].

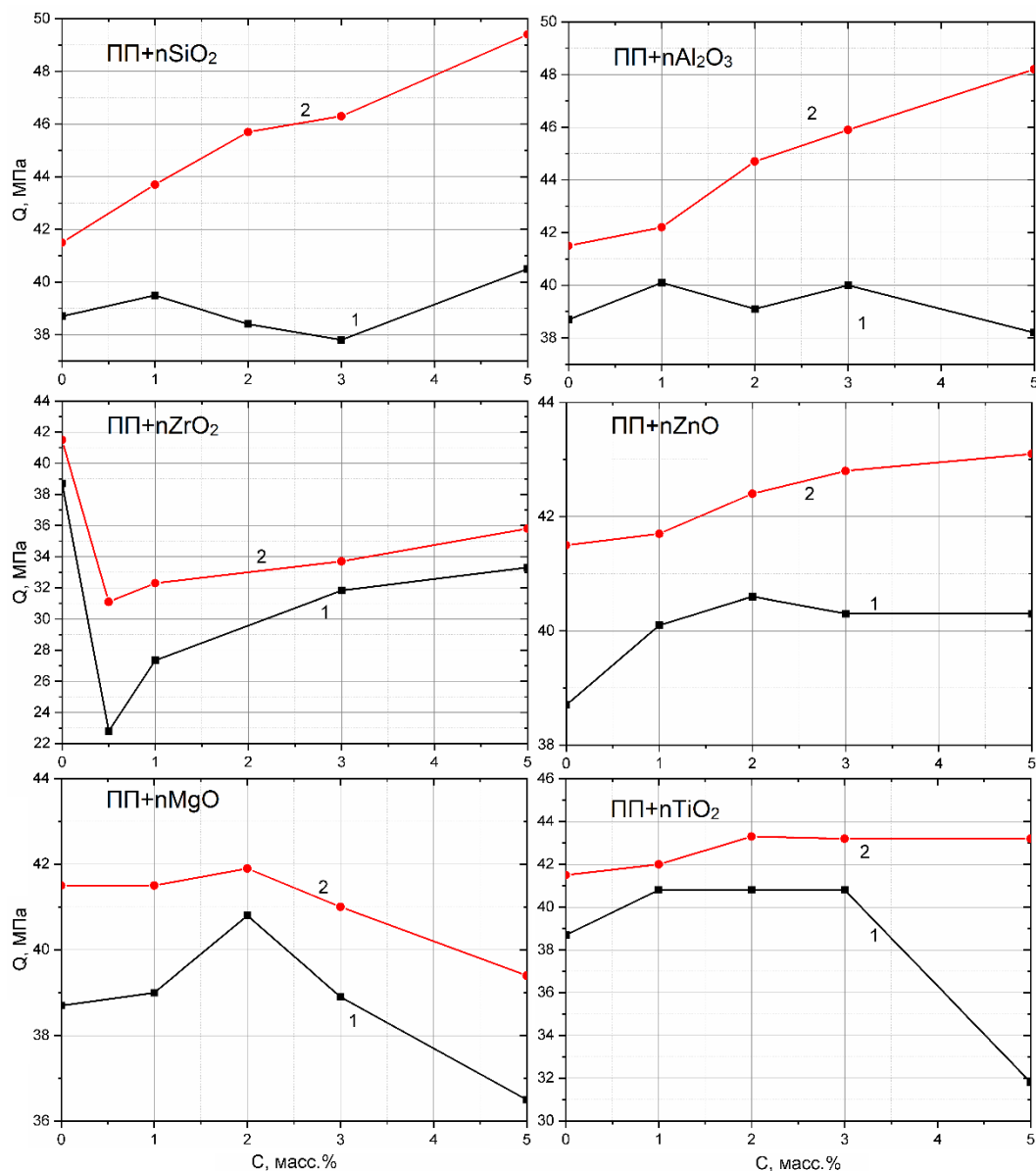


Рисунок 4.2 – Зависимости прочности (1) и предела текучести (2) от концентрации наночастиц в объёме ПП

За счёт высокой удельной поверхности наночастицы имеют большую поверхность контакта с полимером, вследствие чего образуется прочная адгезионная связь. Одним из объяснений улучшений механических свойств является постепенный переход полимера в систему тонких пленок, окружающих частицы наполнителя [186]. Согласно статической теории распределения микротрещин, прочность полимера должна возрастать с уменьшением его толщины. Поверхностный слой и ориентация макромолекул связующего в таких пленках способствует повышению прочности матрицы.



Для образцов ПП+ZrO<sub>2</sub> и для отдельных концентраций у остальных образцов наблюдается снижение предела текучести и прочности на растяжение. Это может быть вызвано неравномерным распределением наночастиц в объеме ПП, образованием агломератов микронного диапазона из наночастиц. Поэтому передача напряжений от полипропилена к наночастицам затруднена и прочность наночастиц не может быть использована с максимальной эффективностью.

Исследование зависимостей относительного удлинения от концентрации различных оксидных нанопорошков, введенных при модифицировании ПП (рисунок 4.3), показало его уменьшение по различным закономерностям. При модифицировании наночастицами MgO и ZrO<sub>2</sub> закономерности уменьшения близки к линейной, при модифицировании наночастицами других оксидов они близки к экспоненциальным.

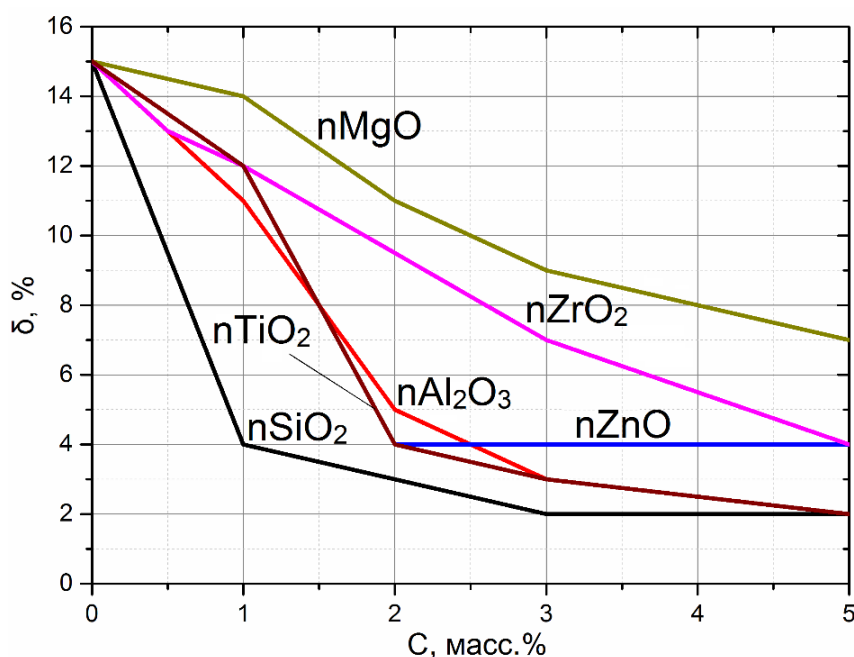


Рисунок 4.3 – Зависимость относительного удлинения, модифицированного ПП от концентрации наночастиц

Такое изменение может быть обусловлено тем, что основную часть удлинения обеспечивает полимерная матрица, а введение наночастиц

способствует упрочнению материала. Наночастицы препятствуют подвижности макромолекул полипропилена.

В таблице 4.2 приведены измеренные механические характеристики исследуемых образцов нанокompозитов (предел прочности,  $\sigma_B$ , предел текучести  $\sigma_T$ , относительное удлинение  $d$ ).

При сравнении результатов исследования можно сделать вывод о том, что на предел текучести влияет удельная поверхность нанопорошков и их размер.

Таблица 4.2 – Механические характеристики исследуемых образцов нанокompозитов.

	C, масс. %	0	1	2	3	5
ZrO <sub>2</sub>	$\sigma_B$ , МПа	38,7	39,5	38,4	37,8	40,5
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	43,7	45,7	46,3	49,4
	$d$ , %	15	4	3	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sigma_B$ , МПа	38,7	40,1	39,1	40	38,2
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	42,2	44,7	45,9	48,2
	$d$ , %	15	11	5	3	2
SiO <sub>2</sub>	$\sigma_B$ , МПа	38,7	22,8	27,34	31,83	33,31
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	31,1	32,3	33,7	35,8
	$d$ , %	15	13	12	7	4
MgO	$\sigma_B$ , МПа	38,7	40,1	40,6	40,3	40,3
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	41,7	42,4	42,8	43,1
	$d$ , %	15	12	4	4	4
TiO <sub>2</sub>	$\sigma_B$ , МПа	38,7	39	40,8	38,9	36,5
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	41,5	41,9	41	39,4
	$d$ , %	15	14	11	9	7
ZnO	$\sigma_B$ , МПа	38,7	40,8	40,8	40,8	31,8
	$\sigma_m$ , МПа	41,5	42	43,3	43,2	43,2
	$d$ , %	15	12	4	3	2

### 4.3 Выводы по четвёртой главе

1. Зависимости поверхностного сопротивления от концентрации наночастиц исходных и облученных образцов ПП+TiO<sub>2</sub> и ПП+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близки к линейным. Для образца ПП+SiO<sub>2</sub> зависимость близка к экспоненциальной. На электрическую проводимость может оказывать влияние фазовое состояние наполнителей: наночастицы порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> обладают кристаллической структурой, наночастицы SiO<sub>2</sub> – находятся в аморфном состоянии.

2. Модифицирование ПП наночастицами приводит к уменьшению поверхностного электрического сопротивления за счёт контактных явлений на границе полимер-наполнитель и наличия низкомолекулярных примесей.

3. Снижение поверхностного сопротивления после облучения может определяться разрывом полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов, свободных электронов и ненасыщенных связей, дополнительно возможно образование двойных сопряжённых связей.

4. Модифицирование приводит к увеличению механической прочности, предела текучести и к снижению относительного удлинения, что объясняется передачей напряжений от полимера к наночастицам и ограничению подвижности макромолекул, высокой адгезионной связью между полимером и наполнителем, переходом полимера в систему тонких плёнок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены исследования оптических, электрических, механических свойств и радиационной стойкости полипропилена исходного и модифицированного наночастицами оксидных соединений ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ).

Модифицирование ПП нанопорошками приводит к изменению отражательной способности в диапазоне длин волн от 200 нм до 2500 нм, к смещению края оптического поглощения, уменьшению поверхностного электрического сопротивления, увеличению механической прочности и предела текучести, снижению относительного удлинения.

Облучение модифицированного наночастицами полипропилена флюенсом электронов  $\Phi=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  с энергией  $E=30$  кэВ приводит к изменениям оптических и электрических свойств в приповерхностном слое, толщиной порядка 10 мкм. При этом регистрируется высокая радиационная стойкость модифицированного ПП относительно исходного.

Основные результаты работы:

1. В УФ и видимой областях спектра, облученного ПП, происходит значительное уменьшение коэффициента отражения за счёт разрыва химических связей и образования свободных радикалов. Зависимость энергии полос поглощения радикалов от их массы подчиняется линейному закону.

2. Полосы поглощения в ближней ИК области ПП при 1200 1400 и 1720 нм определяются ОН-группами и колебаниями первого и второго обертона СН,  $CH_2$  и  $CH_3$ -групп.

3. Удельная поверхность нанопорошков является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных нанокomпозитов: чем больше удельная поверхность, тем больше отражательная способность модифицированного ПП в области от края оптического поглощения до 1100 – 1150 нм.

4. Модифицирование ПП полупроводниковыми наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  любой концентрации от 1 до 5 масс. % приводит к изменению ширины запрещённой зоны до значений, соответствующих нанопорошкам.

5. Лучшим модификатором для увеличения стойкости ПП к воздействию электронов является нанопорошок  $\text{SiO}_2$  (увеличение до 19 раз), который имеет наименьший размер частиц (10-12 нм), характеризуется аморфной структурой и обладает наибольшей удельной поверхностью (180-220  $\text{м}^2/\text{г}$ ), на которой происходит релаксация дефектов.

6. ИК-Фурье спектры облученных электронами ПНК аналогичны исходным спектрам. Зарегистрировано небольшое снижение пропускания всех характеристических полос по сравнению с необлученными образцами, что указывает на незначительные структурные изменения в результате облучения.

7. Снижение поверхностного сопротивления после облучения определяется образованием двойных сопряжённых связей, разрывом полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов, свободных электронов и ненасыщенных связей.

8. Улучшение механических свойств связано с передачей напряжений от ПП к наночастицам, высокой адгезионной связью между компонентами, переходом полимера в систему тонких плёнок.

В заключении автор выражает глубокую признательность научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Михайлову М.М, под руководством которого выполнялась данная работа.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории РКМ Комарову Е.В., Лапину А.Н. и Юрьеву С.А. за содействие в проведении экспериментов, заведующему лабораторией композиционных материалов и покрытий ТПУ Лебедеву С.М. за помощь в синтезе исследуемых образцов, заместителю директора АО «НИКИ» Лазареву Е.В. за организацию механических испытаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисаневич, М.С. Исследование радиационной стойкости блоксополимера пропилена и этилена и возможности ее повышения / М.С. Лисаневич, Р.Ю. Галимзянова, Н.А. Мукменева, Ю.Н. Хакимуллин, Э.Р. Рахматуллина, Э.В. Хуснутдинова, Д.С. Сиразетдинов, И.И. Гарипов // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 10. – С. 100-103.
2. Suljovrujic, E. Radiation, thermo-oxidative and storage induced changes in microstructure, crystallinity and dielectric properties of (un)oriented isotactic polypropylene / E. Suljovrujic, Z. Stojanovic, D. Dudic, D. Milicevic // Polymer Degradation and Stability. – 2018. – V. 188.
3. Михайлов, М.М. Оптические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами MgO / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Космические аппараты и технологии. – 2022. – Т. 6. – № 2.
4. Kazi, I. Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by graphene nanoplatelets / I. Kazi, L. Jianzhong, S. Kunigal // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – V. 135. – P. 45833.
5. Ahmad, S. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets / S. Ahmad, C. Xue, R. Young // Materials Science and Engineering: B. – 2016. – V. 216.
6. Gogu, C. Comparison of Materials for Integrated Thermal Protection Systems for Spacecraft Reentry / C. Gogu, S. Bapanapalli, R. Haftka, B. Sankar // Journal of Spacecraft and Rockets - J SPACECRAFT ROCKET. – 2009. – V. 46. – P. 501-513.
7. Polymeric Radiation Shielding for Applications in Space: Polyimide Synthesis and Modeling of Multi-Layered Polymeric Shields: Dissertations, Theses, and Masters Projects. – Schiavone, Clinton Cleveland, 2013. – 62 p.
8. Shivi, K. Polymer Composites in Aviation Sector / K. Shivi // International Journal of Engineering Research. – 2017. – V. 6.
9. Toyen, D. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UHMWPE composites for radiation shielding applications: Mechanical and dielectric properties under gamma irradiation and thermal neutron

shielding / D. Toyen, E. Wimolmala, N. Sombatsompop, T. Markpin, K. Saenboonruang // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2019. – V. 164. – P. 108366.

10. Katsumi, Y. The Application of Novel Polypropylene to the Insulation of Electric Power Cable / Y. Katsumi, D. Tsuyoshi, K. Masaki, M. Yoshitsugu, K. Kiyoshi, M. Yoshiji. The Application of Novel Polypropylene to the Insulation of Electric Power Cable. *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*. – 2002. – V. 122. – P. 872-879.

11. Scripcariu, V. Utilizarea plasei de polipropilenă în cura chirurgicală a eventrațiilor postoperatorii [Use of polypropylene mesh for incisional hernia repair] / V. Scripcariu, S. Timofeiov, R. Dragomir, L. Lefter, I. Radu, C. Dragomir // *Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi*. – 2004. – V. 108(4).

12. Черкашина, Н.И. Изменение оптических характеристик полимерного композиционного материала при радиационном воздействии / Н.И. Черкашина, А.В. Павленко // *Журнал технической физики*. – 2018. – Т. 88. – № 4. – С. 587-591.

13. Жигалина, В.Г. Одностенные углеродные нанотрубки / В.Г. Жигалина, А.Л. Чувилин, О.М. Жигалина // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2015. – № 4. – С. 44..

14. Курдюкова, И.В. Органические красители на основе флуорена и его производных / И.В. Курдюкова, А.А. Ищенко // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 258-290.

15. Беспрозванных, А.В. Радиационная стойкость кабелей внутренней прокладки общепромышленного применения / А.В. Беспрозванных, Б.Г. Набока, Е.В. Морозова // *Электротехника и электромеханика*. – 2006. – № 3. – С. 82-86.

16. Sarau, G. From Micro– to Macro–Raman Spectroscopy: Solar Silicon for a Case Study / G. Sarau, A. Bochmann, R Lewandowska, S Christiansen // *Advanced Aspects of Spectroscopy*. – London. – 2012.

17. Кулиев, М. М. Влияние гамма-радиации на спектр термостимулированного тока в полиэтилене высокой плотности / М. М. Кулиев, Р. С. Исмаилова // *Электронная обработка материалов*. – 2010. – № 5(265).

18. Поклонский, Н. А. Электронный парамагнитный резонанс перколяционных кластеров сажи в полимере / Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2001. – Т. 68. – № 5. – С. 594-598.

19. Ястребинский, Р.Н. Воздействие электронного излучения на термопластичный полимер / Р.Н. Ястребинский, И.В. Соколенко, Д.А. Иваницкий, П.В. Матюхин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12-6. – С. 983-986.

20. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов /Н.Л. Глинка, под ред. А.И. Ермакова – изд. 28-е, переработанное и дополненное – М.: Интеграл-Пресс, 2000. – 728 с.

21. Кулик, В.И. Наномодифицированные конструкционные материалы: учебное пособие / В.И. Кулик, А.С. Нилов, Е.Е. Складнова; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2020. – 138 с.

22. Матренин, С.В., Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: Учебное пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин – Томск, 2008. – 197 с.

23. Шерышев, М.А. Технология переработки полимеров: конструирование изделий из пластмасс: Учебное пособие / М.А. Шерышев. – 1-е изд.. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 119 с.

24. He, C.X., Friction and wear properties of ultra-high-molecular-weight-polyethylene and its composites filled with nanocrystalline  $Al_2O_3$  / C.X. He // Tribology. – 2002. V. – 22(1).

25. Schwartz, C.J. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles / C.J. Schwartz, S. Bahadur // Wear. – 2000. – V. 237.

26. Sawyer, W.G. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles / W.G. Sawyer, K.D. Freudenberg, R. Bhimaraj, L.S. Schadler // Wear. – 2003. – V. 254.

27. Ge, S.R. Tribological behaviors of polyamide composites filled with nanoscale  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  particulates / S.R. Ge, D.K. Zhang, L. Li, J.L. Liu // Tribology. – 2004. – V. 24(1).



28. Wang, Q. The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK / Q. Wang, J. Xu, W. Shen, Q. Xue // *Wear.* – 1997. – V. 209.
29. Shao, X. Tribological properties of SiO<sub>2</sub> nanoparticle filled-phthalazine ether sulfone/phthalazine ether ketone (50/50 mol%) copolymer composites / X. Shao, J. Tian, W. Liu, Q. Xue, C. Ma // *Appl. Polym. Sci.* – 2002. – V. 8(5).
30. Shao, X. Friction and wear properties of nanometer TiO<sub>2</sub> particle-filled poly(phthalazine ether sulfone ketone) composites / X. Shao, J. Tian, W.M. Liu, C.L. Ma, Q.J. Xue // *Polym. Mater Sci Eng.* – 2003. – V. 19(3).
31. Li, F. Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites / F. Li, G. Han, J.B. Xia, L.Y. Wang, J.P. Tu, Z.D. Xu // *Tribal Lett.* – 2003. – V. 15(3).
32. Schadler, L.S. Microstructure and mechanical properties of thermally sprayed silica/nylon nanocomposites / L.S. Schadler, K.O. Laul, R.W. Smith, E.J. Petrovicova // *Therm.. Spray. Tech.* – 1997. – V. 6(4).
33. Mateus, C. Ceramic/fluoropolymer composite coatings by thermal spraying—a modification of surface properties / C. Mateus, S. Costil, R. Bolot, C. Coddet // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – V. 191.
34. Petrovicova, E. Nylon/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. Microstructure and morphology / E. Petrovicova, R. Knight, L.S. Schadler, T.E. Twardowski // *Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 77.
35. Cai, H. Tribological behavior and SEM investigation of the polyimide/SiO<sub>2</sub> nanocomposites / H. Cai, F. Yan, Q. Xue // *Chin. Electr. Microscopy Soc.* – 2003. – V. 22(5).
36. Cai, H. Investigation of tribological properties of poly-imide/carbon nanotube nanocomposites / H. Cai, F. Yan, Q. Xue // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – V. A364. – P. 94-100.
37. Sirin, M. Effect of gamma irradiation on the thermal and mechanical behaviour of polypropylene and polyethylene blends / M. Sirin, M.S. Zeybek, K. Sirin, Y. Abali // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2022. – V. 194.

38. Гарифуллина, А.Р. Полипропилен. Его свойства и сфера применения / А.Р. Гарифуллина, Р.Р. Гарипов, Е.М. Репина, В.А. Бамбуркина // Аллея науки. – 2020. – Т. 2. – № 12(51). – С. 145-148.

39. Бакиева, Э.Р. Материалы на основе полипропилена и его сополимеров / Э.Р. Бакиева, Р.Ю. Галимзянова // Аллея науки. – 2018. – Т. 3. – № 6(22). – С. 206-209.

40. Мустафаева, Р.Э. Технологические аспекты получения и исследования высокопрочных полимерных композиционных материалов / Р.Э. Мустафаева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 10. – С. 82-86.

41. Авилова, В.С. Модификация отходов производства полипропилена с целью его вторичного использования / В.С. Авилова, Н.А. Рахимова, А.И. Рахимов // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 27–28 ноября 2014 года / Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета. – Юрга: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2014. – С. 17-19.

42. Никитина, Л.В. Повышение потребительских свойств полипропилена с целью использования его в качестве материала для изготовления поршневых колец компрессоров / Л. В. Никитина, Д. А. Никитин, Г. Д. Межецкий, В. В. Чекмарев // Научная жизнь. – 2018. – № 12. – С. 45-57.

43. Корнейчук, Н.С. Использование отходов полипропилена в дорожном строительстве / Н.С. Корнейчук, В.Ф. Желтобрюхов // Экология и безопасность техносфере: современные проблемы и пути решения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 23–25 ноября 2017 года / Юргинский технологический институт. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – С. 36-38.

44. Золотарев, В.М., Современные методы исследования оптических материалов. Часть 1: учебное пособие / В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев – М.: Наука, 2012. – с. 45-47.
45. Милинчук, В.К. Радиационная стойкость органических материалов / В.К. Милинчук, В.И. Тупиков – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 271 с.
46. Mohammadi, H. Constitutive modeling of elastomers during photo- and thermo-oxidative aging / H. Mohammadi, V. Morovati, A.E. Korayem, E. Poshtan, R. Dargazany // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – V. 191.
47. Михайлов, Н.В. Основы физики и химии полимеров. Учебное пособие для вузов / Н.В. Михайлов, В.А. Шершнев, Т.А. Шарай, В.Н. Кулезнев – М.: Высш. шк., 1977.
48. Mailhot, B. Photodegradation of polypropylene nanocomposites / B. Mailhot, S. Morlat, J.L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, J.F. Gérard // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – V. 82. – P. 163-167.
49. Пшежецкий, С.Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ (переработанное и дополненное) / С.Я. Пшежецкий – М.: ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», 1968.
50. Prokopchuk, N.R. Chemistry and technology of film-forming substances. Textbook for university students / N.R. Prokopchuk, E.T. Krutko – Minsk: BSTU, 2004. – 423 p.
51. Ashfaq, A. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation / A. Ashfaq, M.C. Clochard, X. Coqueret // *Polymers (Basel)*. – 2020. – V. 12(12):2877.
52. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К. Пикаев – М.: Наука, 1987. – 448 с.
53. Дунто, Ф.И. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / Ф.И. Дунто, В.С. Зернов, Ю.Н. Кондратьев, В.М. Кобяков, А.В. Поляков — Л.: Химия, 1988. — 200 с.
54. Карабасов, Ю.С. Новые материалы / Ю.С. Карабасов – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.

55. Алымов, М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов / М.И. Алымов – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
56. Алымов М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
57. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, под ред. Ю.Д. Третьякова – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
58. Юрьев, С.А. Оптические свойства и радиационная стойкость порошков диоксида титана, модифицированных наночастицами оксидных соединений: дис. канд. тех. наук: 01.04.04 / С.А. Юрьев – Томск, 2015. – 157 с.
59. Кипарисов, С.С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С.С. Кипарисов, О.В. Падалко. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с.
60. Колмаков, А. Основы технологий и применение наноматериалов / А. Колмаков, С. Баринов, М. Алымов – М.: Наука, 2016 – 265 с.
61. Гальпер, А.М. Радиационные пояса Земли / А.М. Гальпер // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №6. – С. 75-81.
62. Новиков, Л.С. Стойкость полимерных нанокомпозитов к воздействию космических излучений / Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, В.А. Демидов, М.С. Самохина, В.Н. Черник, Н.П. Чирская, А.Ю. Алентьев, К.Б. Вернигоров, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, А.А. Ерискин // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» – 20-22 сентября 2011 г. – Минск. – с. 161-164.
63. Daneman, S.A. Advanced Thermal Control Coatings for Use in Low Earth Orbit / S.A. Daneman, H.W. Babel // SAE Transactions. – 1994. – V. 103. – P. 1103–1109.
64. Manglik, V.K. Development of Modern Thermal Control Technologies for Next Generation of Spacecraft / V.K. Manglik // International journal of engineering research & technology (IJERT) NCIMACEMT. – 2016. – V. 4, – P. 1-5.

65. Mikhailov, M.M. Prospects for applying BaSO<sub>4</sub> powders as pigments for spacecraft thermal control coatings / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin // *Acta Astronaut.* – 2019. – V. 165. – P. 191-194.

66. Wang, X. Influence of ZnO on thermal control property and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy / X. Wang, X. Lu, P. Ju, Y. Chen, T. Zhang, F. Wang // *Surf. Coat. Technol.* – 2021. – V. 409.

67. Sun, K. Metasurface Optical Solar Reflectors Using AZO Transparent Conducting Oxides for Radiative Cooling of Spacecraft / K. Sun, C.A. Riedel, Y. Wang, A. Urbani, M. Simeoni, S. Mengali, M. Zalkovskij, B. Bilenberg, C.H. de Groot, O.L. Muskens // *ACS Photonics.* – 2018. – V. 5. – P. 495–501.

68. Chen, H. Full solar-spectral reflectance of ZnO QDs/SiO<sub>2</sub> composite pigment for thermal control coating / H. Chen, P. Li, H. Zhou, W. Zhang, L. Cong, J. Ma // *Mater. Res. Bull.* – 2021. – V. 146.

69. Перовская, К.А. Применение и свойства фотостабилизаторов / К.А. Перовская // *Материалы XII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум».*

70. Qian, M. Resistance of POSS Polyimide Blends to Hyperthermal Atomic Oxygen Attack / M. Qian, V.J. Murray, W.W., B.C. Marshall, T.K. Minton // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – P. 33982-33992.

71. Pavlenko, V.I. Experimental and physicomathematical simulation of the effect of an incident flow of atomic oxygen on highly filled polymer composites / V.I. Pavlenko, L.S. Novikov, G.G. Bondarenko, V.N. Chernik, A.I. Gaidar, N.I. Cherkashina, O.D. Edamenko // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2013. – V. 4. – P. 169–173.

72. Wang, X. Mechanically Robust Atomic Oxygen-Resistant Coatings Capable of Autonomously Healing Damage in Low Earth Orbit Space Environment / X. Wang, Y. Li, Y. Qian, H. Qi, J. Li, J. Sun // *Adv. Mater.* – e1803854. – PMID: 30022535.

73. Kleiman, J.I. Modification of Thermal Control Paints by Photosil Technology / J.L. Kleiman // *Space Technology Proceedings.* – 2001. – V. 4. – P. 243–252.

74. Vernigorov, K.B. Investigation of the structure of a polyimide modified by hyperbranched polyorganosiloxanes / K.B., Vernigorov, A.A. Chugunova, A.Y.

Alent'ev, I.B. Meshkov, A.M. Muzafarov, L.S. Novikov, V.N. Chernik // J. Synch. Investig. – 2012. – V. 6. – P. 760–763.

75. Bai, X.-M. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission / X.-M. Bai, A.F. Voter, R.G. Hoagland, M. Nastasi, B.P. Uberuaga // Science. – 2010. – V. 327. – P. 1631–1634.

76. Mikhailov, M.M. Investigation of radiation stability of optical properties of polypropylene modified with ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / M.M. Mikhailov, S.M. Lebedev, A.N. Sokolovskiy, **V.A. Goronchko** // Polymer Composites. – 2019. – V.40. – P. 3050–3055.

77. Nguyen, T.V. Effect of R-TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating / T.V. Nguyen, P.H. Dao, K.L. Duong, Q.H. Duong, Q.T. Vu, A.H. Nguyen, V.P. Mac, T.L. Le // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V. 110. – P. 114–121.

78. Nalwa, H.S. Nanostructured Materials and Nanotechnology / H.S. Nalwa – San Diego, CA, 2002.

79. Lungulescu, M.E. Thermal and radiation stability of polyolefins modified with silica nanoparticles / M.E. Lungulescu, T. Zaharescu, I. Pleşa, C. Podina // Journals of optoelectronics and advanced materials. – 2014. – V. 16. – № 5-6. – P. 719 – 725.

80. Бахтаулова, А.С. Влияние модифицирования наночастицами SiO<sub>2</sub> на радиационную стойкость эпоксидного лака / А.С. Бахатулова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 1. – № 5. – С. 233–236.

81. Mahović Poljaček, S. Effect of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Performance of UV Visible Fluorescent Coatings / S. Mahović Poljaček, T. Tomašegović, M. Leskovšek, U. Stanković Elesini //Coatings. – 2021. – V. 11. – P. 928.

82. Novikov, L.S. Atomic Oxygen Influence on Polymer Nanocomposites with Different Fillers / L.S. Novikov, V.N. Chernik, E.N. Voronina, K.B. Vernigorov, M. Y. Yablokova // Journal of Spacecraft and Rockets. – 2016. – V. 53:6. – P. 1012–1018.

83. Mikhailov, M. M. On the Radiation Stability of BaSO<sub>4</sub> Pigment Modified with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Applied for Spacecraft Thermal Control Coatings / M.M.

Mikhailov, V.V. Neshchimenko, S.A. Yuryev, A.V. Grigorevsky, A.A. Lovitskiy, I.S. Vashchenkov // Defect and Diffusion Forum. – 2018. –V. 386. – P. 277–282.

84. Рабощук, Д. С. Перспективные методы защиты космических аппаратов и космонавтов от радиации / Д. С. Рабощук // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 01–20 мая 2019 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 2286-2289.

85. Герасин, В.А. Влияние физико-механических характеристик полимерной матрицы и структуры наполнителя на деформационное поведение нанокompозитов полимер/монтмориллонит / В. А. Герасин, М. А. Гусева, А. В. Ребров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51.

86. Кондрашов, С.В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) / С. В. Кондрашов, К. А. Шашкеев, О. В. Попков, Л. В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. – 2016. – № 5(41). – С. 8.

87. Филиппов, П.В. Модифицирование полиэтилена высокого давления добавками ультрадисперсных порошков: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.11 /П.В. Филиппов – Томск, 2003. – 21 с.

88. Гришин, А.Н. Влияние некоторых факторов на прочность при сжатии высоконаполненных полимеркомпозитных материалов / А.Н. Гришин, Л.И. Казанская, И.А. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7.

89. Свойства и структура термопластов, наполненных жесткими дисперсными наполнителями [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studentopedia.ru/tovarovedenie/svojstva-i-struktura-termoplastov--napolnennih-zhestkimi-dispersnimi-napolnitelyami---rezinoplasti.html>.

90. Наполнители композиционных материалов [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.detalmach.ru/composit1.htm>.

91. Ильина, М.А. Кремнийсодержащие эпоксидные композиционные материалы и их применение в технологии судовых покрытий / М. А. Ильина, Л.

Н. Машляковский, А. С. Дринберг // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 4. – С. 491-503.

92. Елецкий А.В. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий, А. А. Книжник, Б. В. Потапкин, Х. М. Кенни // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. – № 3. – С. 225-270.

93. Агеев, О.А. Исследование электрических свойств полимерных нанокompозитов на основе графена / О.А. Агеев, Ю.Н. Варзарев, В.А. Смирнов // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – № 4(117). – С. 77-85.

94. Палазник, О.М. Получение полимеризацией *in situ* и свойства композиционных материалов на основе полипропилена и гибридных нанокompозитов / О.М. Палазник, П.М. Недорезова, С.В. Польщиков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2019. – Т. 61. – № 2. – С. 144-160.

95. Moučka, R. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites / R. Moučka, M. Mravčáková, J. Vilčáková, M. Omastová, P. Sába // Materials & Design. – 2011. – V. 32. – I. 4. – P. 2006-2011.

96. Karbovnyk, I. / I. Karbovnyk, I. Olenych, O. Aksimentyeva // Nanoscale Res Lett. – 2016. – V. 11(1):84.

97. Coetzee, D. Influence of Nanoparticles on Thermal and Electrical Conductivity of Composites / D. Coetzee, M. Venkataraman, J. Militky, M. Petru // Polymers (Basel). – 2020. – V.12(4):742.

98. Huseynov, E. Neutron irradiation and frequency effects on the electrical conductivity of nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) / E Huseynov // Physics Letters A. – 2016. – V. 380. – I. 38. – P. 3086-3091.

99. Патент № 2057379 С1 Российская Федерация, МПК H01F 1/053, H01F 1/113. Способ изготовления полимерных магнитов : № 93045924/02 : заявл. 27.09.1993 : опубл. 27.03.1996 / И. В. Беляев, А. С. Бельшев, Н. П. Жуков.



100. Левкина, Н. Л. Структура и свойства полимерных магнитов / Н. Л. Левкина, С. Г. Кононенко, А. А. Артеменко // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2007. – № 11. – С. 29-31.

101. Брабендера пластограф [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.inpolimer.ru/1644/brabendera-plastograf>.

102. Радиационно стойкий полипропилен: пат. 2767524 С1 Рос. Федерация: МПК С08К 5/01 // М.М. Михайлов, **В.А. Горончко**.

103. Mikhailov M.M. Optical properties degradation of wollastonite powders under the electron irradiation in vacuum / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin E.Yu. Koroleva, **V.A. Goronchko** // Optical Materials. – 2021. – V. 119. – P. 111342.

104. Михайлов М.М. Сравнение спектров диффузного отражения порошка волластонита с оксидными порошками пигментами / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Российская наука в современном мире: Сборник статей XLI международной научно-практической конференции, Москва, 15 октября 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность.РФ", 2021. – С. 42-43.

105. Mikhailov M.M. Radiation stability of optical properties of Wollastonite powder with SiO<sub>2</sub> nanoparticle addition / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, **V.A. Goronchko** // Optical Materials. – 2022. – Vol. 129. – P. 112478.

106. Михайлов М.М. Оптические свойства порошков ZnO, модифицированных наночастицами ZnO / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 8(777). – С. 3-9.

107. Михайлов М.М. Об изменении оптических свойств при последовательном облучении протонами и квантами солнечного спектра порошка BaSO<sub>4</sub>, модифицированного наночастицами SiO<sub>2</sub> / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С. А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.И. Благовещенский // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2022. – № 1-1. – С. 174-177.

108. Михайлов М.М. Исследование оптических свойств, фото- и радиационной стойкости порошка ZnO, модифицированного наночастицами SiO<sub>2</sub>,

при последовательном облучении протонами и квантами солнечного спектра / М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, С. А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.И. Благовещенский // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2022. – № 1-1. – С. 178-180.

109. Михайлов М.М. Исследование фотостойкости порошков волластонита, модифицированных наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 9(778). – С. 141-142.

110. Михайлов М.М. Исследование влияния последовательного облучения электронами и квантами солнечного спектра на оптические свойства порошка сульфата бария, модифицированного наночастицами / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Химическая технология. – 2022. – Т. 23, № 11. – С. 478-484.

111. Михайлов М.М. Деграция наномодифицированного порошка сульфата бария при одновременном облучении протонами и квантами солнечного спектра / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Инновации в машиностроении: материалы докладов XIII Международной научно-практической конференции ИнМаш-2022, Барнаул, 23–25 ноября 2022 года / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2022. – С. 230-234.

112. Михайлов М.М. Оптические свойства и радиационная стойкость жидкого стекла  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , модифицированного наночастицами  $\text{SiO}_2$  / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 1(782). – С. 143-144.

113. Михайлов, М.М. Стабильность оптических свойств наномодифицированного порошка волластонита при действии квантов солнечного спектра / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.Н. Лапин // Сборник тезисов докладов XIX всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии». – Санкт-Петербург: НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей». – 2022. – С. 24. XIX

конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии» 28-29 июня 2022.

114. Михайлов, М.М. Радиационная стойкость порошка-пигмента волластонита, модифицированного наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.Н. Лапин // Сборник тезисов докладов XIX всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии». – Санкт-Петербург: НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей». – 2022. – С. 90. XIX конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии» 28-29 июня 2022.

115. Kositsyn, L.G. Apparatus for Study of Diffuse –Reflection and Luminescence Spectra of Solids in Vacuum / L.G. Kositsyn, М.М. Mikhailov, N.Y. Kuznetsov, M.I. Dvoretzkii // Instruments and experimental techniques New York. – 1985. – V. 28. – I. 4 pt. 2. – P. 929-932.

116. Михайлов, М.М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов / М.М. Михайлов – Новосибирск.: Наука, 1999. – 192 с.

117. Johnson, F. S. Solar constant / F.S. Johnson // J. Meteorological. – 1954. – V. 11, № 5. – P. 431 - 439.

118. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

119. ASTM E903 – 96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

120. УФ-Вид-БЛИК спектрофотометр UV-3600 Plus [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/uv-3600-plus>.

121. ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/irtracer>.

122. Рентгеновский дифрактометр XRD-6100. [электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/xrd-6100>.

123. Kraus, W. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Molze // J. Appl. Cryst. – 1996. – V. 29. – P. 301-303.

124. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

125. Магнетронная установка – EPOS-PVD [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://epos-nsk.ru/portfolio/promyshlennaya-magnetronnaya-ustanovka>.

126. Анализатор иммитанса широкополосный E7-28 [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.priborelektro.ru/product/price/izmeriteli-immitansa-rlc-12>.

127. Ghosh, A. Structural and optical properties of pure and Al doped ZnO nanocrystals / A. Ghosh, N. Kumari, S. Tewari, A. Bhattacharjee // Indian J Phys. – 2013. – V. 87. – P. 1099–1104.

128. Feng, Q. Feng, The effect of ionic radius of metal element (M) on (Pb,M)-1212 superconductors (M= Sr, Ca, Mg, Hg, Cd, Cu) / Q. Feng, J. Guo, X. Xu, H. Zhang, X. Zhu, S. Feng // Solid State Communications. – 1995. – V. 94. – P. 21–25.

129. Park, M. Oxygen-ion conductivity and mechanical properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> as a solid electrolyte / M. Park, K. Jo, H. Lee, B. Yoon, H. Lee // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 20844–20849.

130. Boucherka, T. Al<sup>3+</sup> doping induced changes of structural, morphology, photoluminescence, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films as alternative TCO for optoelectronic applications / T. Boucherka, M. Touati, A. Berbadj, N. Brihi // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – P. 5728–5737.

131. Araghi, H. Ionic conductivity of oxygen in BaTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (A: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), and BaTi<sub>0.9</sub>B<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (B: V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>) crystals with cubic perovskite structure as cathode in fuel cell: A molecular dynamics study / H. Araghi, S. Rezaee, Z. Zabihi // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 258. – P. 640–646.

132. Jiang, X. Co-substitution of Mg<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> in Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanoparticles coated with highly conductive carbon nanotubes for superior sodium storage / X. Jiang,

C. Liu, Q. Huang, W. Cao, Y. Chen, L. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 928. – I. 167119.

133. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р.Данц, В. Киммер, Р.Шмольке, – М.: Химия, 1976. – 472 с.

134. Агаев, Т.Н. Гетерогенный радиолиз воды на поверхности нано-ZrO<sub>2</sub> / Т.Н. Агаев, О.М. Махмудов, Ш.З. Мусаева // *Kimya Problemleri*. – 2018.

135. Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин — Москва: Техносфера, 2013. — 696 с.

136. **Горончко, В.А.** Исследование ИК-спектров полиэтилена модифицированного наночастицами ZrO<sub>2</sub> / В.А. Горончко // *Научное и образовательное пространство: перспективы развития : Материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф.* – Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс», 2020.

137. **Горончко, В.А.** Изучение ИК-спектров полипропилена модифицированного наночастицами ZrO<sub>2</sub> / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // *Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР.* – 2020. – № 1-1. – С. 229-232.

138. Wieslawa, U.D. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface / U.D. Wieslawa — Poland, Technical University of Lodz, Department of Material and Commodity Sciences and Textile Metrology, 2012. — 104 p.

139. Andreassen, E. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene / E. Andreassen // *Polypropylene: An A-Z reference*. – 2013. – P. 320-328.

140. **Горончко, В.А.** Изучение оптических свойств и радиационной стойкости полиэтилена модифицированного наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, «Полифункциональные химические материалы и технологии». – 2019. – С. 196.

141. Wilson, R.H. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization / R.H. Wilson, K.P. Nadeau, F.B. Jaworski, B.J. Tromberg, A.J. Durkin // *Journal of Biomedical Optics*. – 2015. – V. 20.

142. Cooper C.D. Effects of Very Fine Particle Size on Reflectance Spectra of Smectite and Palagonitic Soil / C.D. Cooper, J.F. Mustard // *Icarus*. – 1999. – V. 142. – I. 2. – P. 557-570.

143. Pakhomova, S. Polymer Type Identification of Marine Plastic Litter Using a Miniature Near-Infrared Spectrometer (MicroNIR) / S. Pakhomova, I. Zhdanov, B. Bavel // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10(23):8707.

144. Winkelmann, K.H. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil / K.H. Winkelmann // – 2007.

145. Ellis, J.W. Molecular Absorption Spectra of Liquids Below 3 m / J.W. Ellis // *Trans. Faraday Soc.* – 1928. – V. 25. – P. 888-898.

146. Goddu, R.F. Spectra-structure correlations for the Near-Infrared region / R.F. Goddu, D.A. Delker // *Anal. Chem.* – 1960. – V. 32. – № 1. – P. 140-141.

147. Goddu, R.F. Near-Infrared Spectrophotometry / R.F. Goddu // *Advan. Anal. Chem. Instr.* – 1960. – Vol. 1. – P. 347-424.

148. Kaye, W. Near-infrared Spectroscopy; I. Spectral identification and analytical applications / W. Kaye // *Spectrochimica Acta*. – 1954. – V. 6. – P. 257-287.

149. Weyer, L. Spectra-Structure Correlations in the Near-infrared / L. Weyer, S.-C. Lo // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. – 2002. – V. 3. – P. 1817-1837.

150. Workman, J. NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants / J. Workman // *Handbook of Organic Compounds*. – 2000. – V. 1. – P. 77-197.

151. Buback, M. Near infrared absorption of fluid CO and CO<sub>2</sub> / M. Buback, J. Schweer, H. Tups // *Physica B+C*. – 1986. – V. 139–140. – P. 544–546.

152. Ahmed, F.B.M. CO<sub>2</sub> concentration measurements inside expansion-compression engine under high EGR conditions using an infrared absorption method / F.B.M. Ahmed, M.F.C. Esmail, N. Kawahara, E. Tomita // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2022. – V. 11. – P. 787–793.

153. Otto, T. Dual-detector optical MEMS spectrum analyzer: advances, applications, and prospects / T. Otto, R. Saupe, A. Weiss, V. Stock, K. Wiesner, U.

Lampe, M. Fleischer, T. Gessner // in: D.L. Dickensheets, H. Schenk (Eds.), San Jose, CA, 2008: P. 68870D.

154. Mikhailov, M.M. Analysis of diffuse reflection and absorption spectra of ZnO in the near-IR region / M.M. Mikhailov, M.I. Dvoretzskii // Soviet Physics Journal. – 1988. – V. 31. – P. 591–594.

155. Lopes Martins, J.B. The interaction of H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on ZnO surfaces: an Oniom Study / J.B. Lopes Martins, E. Longo, O.D. Rodríguez Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft / Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 400. – P. 481–486.

156. Mizushima, M. In situ near-infrared spectroscopic studies of the structural changes of polyethylene during melting / M. Mizushima, T. Kawamura, K. Takahashi // Polym J. – 2012. – V. 44. – P. 162-166.

157. Воробьев, А.А. Центры окраски в ЩГК / А.А. Воробьев – Томск : ТПУ, 1968. – 387 с.

158. Парфианович, И.А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина – Иркутск : Вост. - Сиб. кн. Изд.-во, 1977. – 208 с.

159. Seitz, F, Color Centers in Alkali Halide Crystals / F. Seitz // Reviews of Modern Physics. –1954. – V. 26(1). – P. 7-94.

160. Tiwald, P. Ab initio perspective on the Mollwo-Ivey relation for F-centers in alkali halides / P. Tiwald, F. Karsai, R. Laskowski, S. Gräfe, P. Blaha, J. Burgdörfer, L. Wirtz // Physical Review B. – 2015. – V. 92(14).

161. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G. Mie // Ann. Phys. – 1908. – V. 25. – P. 377.

162. Mikhailov, M.M., Recording of carbon clusters and (–CH<sub>2</sub>–)<sub>n</sub> radicals in a vacuum at the site of irradiation (in situ) of polyethylene / M.M. Mikhailov // Polymer Degradation and Stability. – 2021. – V. 191.

163. Mikhailov, M.M. Investigation of the nature of polypropylene absorption bands before and after electron irradiation / M.M. Mikhailov, **V.A. Goronchko** // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – V. 202.

164. Huang, J. B. Theoretical studies on bond dissociation enthalpies for model compounds of typical plastic polymers / J.B. Huang, G.S. Zeng, X.S. Li, X.C. Cheng, H. Tong // IOP Conference Series.Earth and Environmental Science. – 2018. – V. 167(1).

165. Tyapkova, O. Characterisation of flavour compounds formed by  $\gamma$ -irradiation of polypropylene / O. Tyapkova, M. Czerny, A. Buettner // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94. – I. 5. – P. 757-769.

166. Kalikeri S. Visible light active Bismuth ferrite embedded TiO<sub>2</sub> nanocomposite structures for dye mineralization by photocatalysis -A strategy to harness solar energy for remediation of water contaminated with mixture of dyes / S. Kalikeri, V.S. Kodialbail // Surfaces and Interfaces. – 2023. – V. 36. 102492.

167. Ma X. Controlling the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> powders obtained by the solution combustion method and their photocatalysis activity / X. Ma, L. Xue, X. Li, M. Yang, Y. Yan // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 11927–11935.

168. Mikhailov, M. M. Radiation stability of ZnO pigment modified by ZrO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders / M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – Vol. 3. – No 6. – P. 897-901.

169. Михайлов, М.М. Исследование оптических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко**, С.М. Лебедев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 7. – С. 14-18.

170. Mikhailov, M.M. Studying the Radiation Stability of the Optical Properties of Polypropylene Modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / М.М. Mikhailov, **V.A. Goronchko**, S.M. Lebedev // Nanoparticles. J. Surf. Investig. – 2021. – V.15. – №4. – P. 655–659.

171. Михайлов, М.М. Исследование оптических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2021. – № 1. – С. 188-191.



172. **Горончко, В.А.** Оптические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами  $TiO_2$  / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // В книге: XLVIII Гагаринские чтения 2022. Сборник тезисов работ XLVIII Международной молодёжной научной конференции. – Москва. – 2022. – С. 524-525.

173. Михайлов, М.М. Изменение электропроводности полипропилена модифицированного наночастицами оксидных соединений / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 6. – С. 29-33.

174. Mikhailov, M.M. Changes in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds / M.M. Mikhailov, **V.A. Goronchko** // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – V. 16 – № 3. – P. 29-33.

175. Chereches, E.I. Electrical Conductivity of New Nanoparticle Enhanced Fluids: An Experimental Study / E.I. Chereches, A.A. Minea // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – P. 1228.

176. Neshchimenko, V. Optical radiation stability of ZnO hollow particles / V. Neshchimenko, L. Chundong, M. Mikhailov, L. Jinpeng // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – P. 22335.

177. Singh, N.L. Electrical properties of ion irradiated polypropylene films / N.L. Singh, A. Sharma, V. Shrinet, A.K. Rakshit, D.K. Avasthi // Bull. Mater. Sci. – 2004. – V. 27. – P. 263.

178. Svoboda, P. Study of crystallization behaviour of electron beam irradiated polypropylene and high-density polyethylene / P. Svoboda, K. Trivedi, K. Stoklasa, D. Svobodova, T. Ougizawa // R. Soc. open sci. – 2021.

179. Yang, T. Enhanced crosslinking of polypropylene in  $\gamma$ -irradiation via Copper(II) doping / T. Yang, Y. Cheng, Y. Wu, B. Yu, T. Huang, H. Yu, M. Zhu // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – V. 194.

180. Ахмедов, Ф. И. Влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства композитов на основе полипропилена и оксида циркония / Ф.И. Ахмедов // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 1. – С. 14-18.

181. Irfan, M. Irradiation effects of Cu ions on the electrical and morphological properties of polypropylene / M. Irfan, S. Ali, M. Tahir, M. Rafique // Polymers and Polymer Composites. – 2019. – V. 27(3). – P. 103-107.

182. Wang, J. Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect with a slow cooling rate / J. Wang, Y. Kazemi, S. Wang, M. Hamidinejad, M.B. Mahmud, P. Pötschke, C.B. Park // Composites Part B: Engineering. – 2020. – V. 183.

183. Бекман, И.Н. Измерение ионизирующих излучений: курс лекций./ И.Н. Бекман – М.: МГУ, 2006.

184. **Горончко, В.А.** Исследование механических свойств полиэтилена модифицированного наночастицами диоксида циркония: / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, «Сборник избранных статей ТУСУР». – 2018. – С. 320.

185. **Горончко, В.А.** Изучение механических свойств полиэтилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // В книге: XLVII Гагаринские чтения 2021. Сборник тезисов работ XLVII Международной молодёжной научной конференции. – Москва. – 2021. – С. 996.-997.

186. Адаменко, Н.А. Конструкционные полимерные композиты / Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов, Г.В. Агафонов – Волгоград, ВолгГТУ, 2010.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**



Акционерное общество  
«Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический  
кабельный институт (НИКИ) г. Томск с опытным производством» (АО «НИКИ г.Томск»)  
634003, Россия, Томская область, г. Томск, ул. Пушкина, д. 44  
Тел.: (3822) 700-900, Факс: (3822) 700-901  
E-mail: niki@niki.ru  
http://www.niki.ru  
ОКПО 00217082, ОГРН 1027000883062  
ИНН/КПП 7020017904/701701001



УТВЕРЖДАЮ  
Директор АО «НИКИ г.Томск»  
А.А. Нор  
«14» 04 2022г.

АКТ  
о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы  
Горончко Владимира Александровича на тему «Исследование оптических, электрических и  
механических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного  
наночастицами»

Полученные в диссертационной работе результаты экспериментальных исследований по изучению механических свойств и электропроводности полипропилена, модифицированных наночастицами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  позволяют оценить степень изменения данных свойств после модифицирования и после облучения ускоренными электронами. Экспериментальные данные показали, что облучение и модифицирование полипропилена приводит к увеличению его механической прочности, что способствует выбору условий модифицирования и режимов облучения для получения материалов, удовлетворяющих конкретным условиям эксплуатации.

Изоляция кабелей для установок погружных электронасосов, в настоящее время, в основном изготавливается из композиций полипропилена. В процессе эксплуатации изоляция кабеля подвержена влиянию многофакторного внешнего воздействия (агрессивная скважинная жидкость, повышенная температура и давление, газовый фактор и др.), что приводит к ее набуханию, деформации и снижению электрических характеристик. Материалы диссертационной работы представляют интерес для нашего предприятия. Они используются для оценки возможного применения модифицированной полипропиленовой изоляции в конструкции кабелей для установок погружных электронасосов.

Заместитель директора  
Е.В. Лазарев  
«14» 04 2022 г.



общество с ограниченной ответственностью  
**ТОМСККАБЕЛЬ**  
 «Томский кабельный завод»



Смирнова ул., д. 3, Томск, 634059  
 Тел./факс (3822) 49-89-89, (3822) 49-80-09.  
 E-mail: cable@tomskcable.ru.  
 Web: http://tomskcable.ru/  
 ОКПО 12427382, ОГРН 1127017015773,  
 ИНН 7017307579/КПП 701701001

УТВЕРЖДАЮ  
 Заместитель  
 генерального директора по развитию  
 А.И. Кочетков  
 «15» 02 2023 г.

### АКТ

о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы  
 Горончко Владимира Александровича на тему  
**ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И  
 РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
 НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В работе исследованы физико-механические характеристики и электропроводность полипропилена, модифицированного оксидными нанопорошками разной концентрации до и после воздействия ионизирующего излучения. В результате модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений установлено увеличение предела текучести и механической прочности полимера, что представляет интерес при изготовлении кабелей для нефтепогружных насосов.

Нефтепогружной кабель используется для подачи электроэнергии к погружным электродвигателям нефтяных и водоподъемных установок. Применяется в установках для перекачки жидкостей из резервуаров, шурфов, водоемов. Такие кабели эксплуатируются в агрессивной среде (зона высокого давления, температуры и химически опасных веществ), что приводит к их деформации и возможному разрушению изоляции из-за перегрева или проникновения газа под изоляцию. Результаты диссертационной работы используются на предприятии при разработке электрической изоляции нефтепогружного кабеля, который содержит в качестве одного из слоёв композиционный материал на основе полипропилена.

Главный технолог  
 Д.В. Перепёлкин  
 «15» 02 2023 г.



## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2767524

## РАДИАЦИОННО СТОЙКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Михайлов Михаил Михайлович (RU), Горончко Владимир Александрович (RU)*

Заявка № 2021106375

Приоритет изобретения 12 марта 2021 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 17 марта 2022 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 12 марта 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 68b80077e14e40f0a94e9bd24145d5c7  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 20.05.2022 по 26.05.2023

*Ю.С. Зубов*

