



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/06 (2023.08); C08K 3/36 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023123836, 15.09.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2023

Дата регистрации:
14.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.09.2023

(45) Опубликовано: 14.11.2023 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ФГБОУ ВО
"Томский государственный университет систем
управления и радиотехники", Аркатовой
О.Е.

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU),
Горончко Владимир Александрович (RU),
Лалин Алексей Николаевич (RU),
Юрьев Семен Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Томский государственный
университет систем управления и
радиотехники" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2767524 C1, 17.03.2022. RU
2368629 C2, 27.09.2009. RU 2515493 C1,
10.05.2014. RU 2767530, 17.03.2022. CN 107880484
B, 03.07.2020.

(54) Композиционный материал на основе полиэтилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композиционным материалам, обладающим высокой стойкостью к действию ионизирующих излучений. Композиционный материал, на основе полиэтилена марки ПВД 15303-003, модифицирован наночастицами SiO₂ в качестве наполнителя, при этом модифицирование осуществляется наночастицами SiO₂, размером

12 нм, удельной поверхностью 220 м²/г, при концентрации 1 мас.%. Технический результат изобретения заключается в создании нанокompозитного материала с высокими радиационно-защитными характеристиками на основе полиэтилена в виде матрицы, модифицированной наночастицами SiO₂ путем введения их в объем полимера. 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 23/06 (2023.08); C08K 3/36 (2023.08)(21)(22) Application: **2023123836, 15.09.2023**

(24) Effective date for property rights:
15.09.2023

Registration date:
14.11.2023

Priority:

(22) Date of filing: **15.09.2023**(45) Date of publication: **14.11.2023 Bull. № 32**

Mail address:

**634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, FGBOU VO
"Tomskij gosudarstvennyj universitet sistem
upravleniya i radioelektroniki", Arkatovoj O.E.**

(72) Inventor(s):

**Mikhailov Mikhail Mikhailovich (RU),
Goronchko Vladimir Aleksandrovich (RU),
Lapin Aleksei Nikolaevich (RU),
Iurev Semen Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Tomskii gosudarstvennyi
universitet sistem upravleniia i radioelektroniki»
(RU)**

(54) **COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYETHYLENE MODIFIED WITH SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: polymer composite materials.

SUBSTANCE: invention relates to polymer composite materials that are highly resistant to ionizing radiation. The composite material, based on polyethylene grade "ПВД 15303-003", is modified with SiO₂ nanoparticles as a filler, while the modification is carried out with SiO₂ nanoparticles, 12

nm in size, specific surface area of 220 m²/g, at a concentration of 1 wt. %.

EFFECT: creating a nanocomposite material with high radiation-protective characteristics based on polyethylene in the form of a matrix modified with SiO₂ nanoparticles by introducing them into the polymer volume.

1 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к полимерным композиционным материалам, обладающим высокой стойкостью к действию ионизирующих излучений. Такие материалы актуальны для использования в космической, ускорительной, рентгеновской, ядерной технике и в строительной индустрии. Они могут найти применение в качестве изоляционного, функционального и конструкционного материала с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Космические аппараты подвержены действию потоков протонов, электронов и ионов высоких энергий, атомарного кислорода, плазмы, Солнечного электромагнитного излучения, метеорных частиц. Такое радиационное воздействие приводит к разрыву химических связей в полимере и образованию радиационных дефектов, вследствие чего эксплуатационные характеристики ухудшаются. Одним из способов повышения стойкости к действию ионизирующих излучений является модифицирование полимерных материалов наночастицами.

Существует метод радиационной защиты с использованием метрового слоя воды или полиэтилена (ПЭ), который может быть эффективным, но, является нереализуемым и энергозатратным [Паркер Ю. Как защитить космических путешественников // В мире науки. 2006. № 6. с. 14-20]. Для достижения полной радиационной защиты космического аппарата потребуется использовать огромное количество материала – 500 тонн воды или 400 тонн полиэтилена. В настоящее время существуют и другие методы радиационной защиты, которые более оптимальны и эффективны, например, использование специальных материалов, таких как бориды металлов, полимеры высокой плотности и др.

Разработан композиционный материал для защиты от космической радиации, который содержит в себе кремнийорганический лак, политетрафторэтилен и порошок оксида висмута [RU 2515493 C1, опубл. 10.05.2014]. Матрицей является политетрафторэтилен, а кремнийорганический лак применяется в качестве модификатора поверхности Bi_2O_3 . Недостатком этого материала является сложности процессов изготовления как прекурсоров, так и конечного продукта.

Разработан материал, представляющий собой агломераты частиц элементарного бора с полиолефиновым покрытием размером от 20 до 100 мкм [RU 02368629 C2, опубл. 27.09.2009]. Синтезированный материал может применяться для создания портативных нейтронных генераторов и элементов радиационной защиты в медицинской аппаратуре. Его недостатком является использование микропорошков бора, которые в отличие от нанопорошков обладают меньшей радиационной стойкостью.

Прототип представляет собой композиционный материал, основанный на полипропилене марки PPH030GP, который содержит наноразмерные частицы диоксида циркония в количестве 1 мас.% [RU 2767524 C1, опубл. 17.03.2022]. Лабораторные образцы данного материала обладают более высокой стойкостью (в 2,86 раза) к действию ускоренных электронов по сравнению с исходным полипропиленом. Недостатком прототипа является относительно небольшое увеличение радиационной стойкости и отсутствие информации о кинетике увеличения радиационной стойкости в зависимости от флюенса электронов.

Заявляемое изобретение содержит модификатор в виде наночастиц SiO_2 . Оптимальная концентрация нанопорошка в объеме полимера для повышения радиационной стойкости определена экспериментально, составляет 1 мас.%, что совпадает с ее значением для прототипа своим количеством. Методика синтеза нанокompозитов такая же, как и для прототипа, но изменены температурные и временные режимы процесса изготовления из-за использования другой полимерной матрицы – полиэтилена высокого давления. Нанопорошок вводится в расплав полимера при температуре 145-150 °C и

перемешивается в течение 10 минут.

Предлагаемое изобретение направлено на решение задачи создания полимерного нанокompозитного материала с высокой радиационной стойкостью.

Техническим результатом изобретения является нанокompозитный материал с высокими радиационно-защитными характеристиками на основе полиэтилена в виде матрицы, модифицированной наночастицами SiO_2 путем введения их в объем полимера.

Для достижения технического результата использованы полиэтилен высокого давления (марка ПВД 15303-003, гранулы диаметром 2-4 мм, прозрачного цвета) в качестве полимерной основы и нанопорошки SiO_2 (аморфная структура, получены плазмохимическим синтезом, размер частиц 12 нм, удельная поверхность $220 \text{ м}^2/\text{г}$). Используемые нанопорошки обладают высоким значением удельной поверхности, что играет важную роль при образовании слоев наночастиц на поверхности и в объеме полимера при модифицировании, чем больше удельная поверхность нанопорошка, тем больше отражательная способность композитного материала.

Полиэтилен является полимером, наиболее богатым водородом, что позволяет хорошо поглощать высокоэнергетическое излучение, в частности галактические космические лучи. Наночастицы SiO_2 обладают высокой отражательной способностью в области спектра излучения Солнца (200 – 2500 нм), большой удельной поверхностью и высокой стойкостью к действию излучений высокой энергии. В результате добавления наночастиц происходит значительное увеличение стойкости к действию потока электронов.

Для изготовления нанокompозитов необходимой формы применяются методы экструзии и термопрессования. Используя указанные методы, изготовлены образцы размером $0,1 \times 3 \times 5 \text{ см}$ с концентрацией наночастиц от 0 мас.% до 5 мас.% (см. таблица 1).

Экспериментально определена оптимальная концентрация наночастиц в объеме полимера – 1 мас.%, при которой модифицированный ПЭ имеет наибольшую радиационную стойкость. Оценку стойкости к действию электронов осуществляли путём регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ), расчета по ним интегрального коэффициента поглощения Солнечного излучения (a_s) и его изменения (Δa_s) после каждого периода облучения ($\Phi = (1 - 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $E = 30 \text{ кэВ}$).

Коэффициент a_s рассчитывается по 23 точкам, соответствующим равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца (формула 1).

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

где ρ_s – интегральный коэффициент отражения исследуемого образца; ρ_λ – спектр отражения исследуемого образца; S_λ – спектр излучения Солнца; λ_1, λ_2 – диапазон излучения Солнца.

Изменение коэффициента поглощения a_s при облучении (Δa_s) используется для оценки радиационной стойкости модифицированного полиэтилена по сравнению с немодифицированным. Для этого значения Δa_s рассчитываются как для исходного

полимерного материала, так и для модифицированного наночастицами.

При оптимальной концентрации наночастиц SiO₂ в полиэтилене коэффициент эффективности модифицирования (формула 2), рассчитанный по значениям Δa_s , равен 7 (для энергии электронов $E=30$ кэВ и флюенса $\Phi=3 \cdot 10^{16}$ см⁻²).

$$K_{эфф} = \frac{\Delta a_{s0}}{\Delta a_{s-нано}} \quad (2)$$

где $K_{эфф}$ – коэффициент эффективности, рассчитанный по значениям Δa_s ; Δa_{s0} – значение Δa_s немодифицированного ПЭ; $\Delta a_{s-нано}$ – значение Δa_s ПЭ, модифицированного наночастицами.

Таблица 1 – Зависимость Δa_s модифицированного ПЭ от концентрации наночастиц SiO₂ и флюенса электронов с энергией 30 кэВ

C, мас. %		0	0,5	1	3	5
$\Phi, \cdot 10^{16}$ см ⁻²	1	0,012	0,003	0,001	0,009	0,013
	2	0,014	0,005	0,002	0,015	0,018
	3	0,021	0,006	0,003	0,021	0,025

Благодаря тому что полиэтилен хорошо перерабатывается, изделия радиационной защиты из этого материала можно создавать практически любой формы. Методика, которая используется для повышения устойчивости полимерных материалов к ионизирующему излучению, отличается простотой выполнения и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, ее характеризуют малые материальные затраты при изготовлении и высокая эффективность.

Пример реализации:

Для изготовления полимерного нанокompозитного материала используется пластограф Брабендера, где составляющие смешиваются на двухшнековом экструдере, а затем формируются под давлением в прессе.

Исследование радиационной стойкости проводится в установке – имитаторе условий космического пространства «Спектр» без выноса образцов в атмосферу (*in situ*), что позволяет избежать взаимодействия образованных радиационных дефектов с газами. Регистрация спектров ρ_λ осуществляется в диапазоне 0,2 – 2,5 мкм. Образец

нанокompозита закрепляется в алюминиевой подложке, которая является отражающим слоем. Пробег электронов с энергией 30 кэВ не превышает 10 мкм, что значительно меньше толщины образца, равной 1 мм. Изменения в спектрах ρ_λ определяются только радиационными дефектами и соответствующими им полосами поглощения. Образец

устанавливается в вакуумной камере установки с источником электронов, камера откачивается до рабочего давления $5 \cdot 10^{-6}$ торр, регистрируется спектр отражения до облучения, по которому рассчитывается коэффициент a_s , проводится облучение

электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при $T = 300$ К, регистрируется спектр отражения после облучения, рассчитывается коэффициент a_s и его изменение после облучения Δa_s . Далее флюенс электронов увеличивается до $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² и до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² (после каждого периода облучения повторно рассчитывается значение Δa_s).

Кинетика изменения коэффициента Δa_s представлена в таблице 1.

(57) Формула изобретения

Композиционный материал на основе полиэтилена марки ПВД 15303-003, модифицированный наночастицами SiO₂ в качестве наполнителя, отличающийся тем, что модифицирование осуществляется наночастицами SiO₂ размером 12 нм, удельной поверхностью 220 м²/г, при концентрации 1 мас.%.

10

15

20

25

30

35

40

45