

Булат А.Ф.
Иванов В.А.
Голов К.С.
Зыбайло С.Н.
Емельянов Ю.В.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА РАЦИОНАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Наведені результати експериментальних досліджень з метою вибору раціональних технологічних параметрів, які забезпечують отримання високих радіаційно-захисних властивостей тонкошарових полімерних покриттів.

GROUND OF CHOICE OF RATIONAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF FORMING OF POLYMERIC SHEETING

Results of experimental researches with a purpose there is the choice of rational technological parameters which provide the receipt of high radiation-protective properties of thin layer polymeric coverages.

Развёртывание отечественного производства высокоэффективных и относительно доступных радиационно-защитных (РЗ) материалов нового технического уровня [1], в частности, на основе модифицирования различных матриц полидисперсной смесью сложных окислов редкоземельных элементов (ОРЗЭ), сырьевой базой которых могут быть накопленные техногенные отходы в виде фосфогипса, для Украины является чрезвычайно актуальным.

Целью настоящей работы является обоснование выбора рациональных технологических параметров, обеспечивающих получение РЗ свойств полимерных покрытий, на основе модифицирования их матриц полидисперсной смесью сложных ОРЗЭ. Работа направлена на обоснование выбора рациональных технологических параметров, в частности, путем формирования РЗ покрытий на тканых перчатках с перспективой их использования, например, в качестве защитных средств обслуживающим персоналом на втором контуре отечественных АЭС. Данное направление соответствует утвержденной Кабинетом Министров Украины целевой научно-технической программе «Ресурсозберігаючі технології нового покоління в гірничо-металургійному комплексі» [2].

Интенсивный поиск и разработка технологий по созданию РЗ материалов нового технического уровня началось, благодаря открытию неизвестного ранее явления аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами [3]. Однако многочисленные попытки реализовать на практике возможности открытого явления показали, что это сопряжено с освоением, так называемых, высоких технологий, недостаточная изученность которых до настоящего времени является серьёзным препятствием на пути получения надёжных результатов даже в лабораторных условиях. В тоже время лабораторные исследования показали, что введение полидисперсных РЗ модификаторов в различные объёмные матрицы обеспечивает

проявление в последних синергетического эффекта. Так, введение полидисперсных РЗ модификаторов на основе вольфрама типа «Протектор» и «Конгломерат» в объемные матрицы, соответственно в виде гипса и силикатной массы обеспечивают аномально высокое повышение РЗ свойств не при увеличении, а при уменьшении концентрации РЗ модификатора [1]. Аналогичный эффект наблюдается и при модифицировании объемных полимерных матриц полидисперсным модификатором в виде сложного ОРЗЭ [4]. Однако для этого необходимо создать условия для самоорганизации энергетических ансамблей из частиц полидисперсной смеси РЗ модификатора. При этом следует добиться, чтобы гранулометрический состав полидисперсной РЗ смеси включал, с одной стороны, ультрадисперсные частицы (УДЧ) с размерами ($10^{-7} \div 10^{-6}$) м, а с другой стороны, более крупные частицы (включая и агломераты) с размерами ($10^{-5} \div 10^{-3}$) м. Поскольку УДЧ и более крупные частицы в полидисперсной смеси имеют различные уровни энергии Ферми, между ними происходит перезарядка, сопровождаемая обменом электронами, что, в свою очередь, приводит к поляризации частиц и образованию энергетических ансамблей в соответствии с приобретенной указанными частицами величиной разноименных зарядов. Вследствие этого при введении полидисперсной РЗ смеси в модифицируемую матрицу возникают сильные электростатические поля, а в энергетических ансамблях крупные частицы, заряженные положительно, оказываются окруженными мелкими частицами, заряженными отрицательно. В результате при взаимодействии энергетических ансамблей с проникающим излучением аномально возрастает сечение фотопоглощения.

В тонкослойных полимерных покрытиях под действием сил поверхностного натяжения энергетические ансамбли частиц приобретают слоистую фрактальную структуру. Это обусловлено тем, что равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое материала покрытия не равна нулю (как в объеме матрицы) и направлена внутрь той фазы, в которой силы сцепления больше, т.е. в сторону поверхности покрываемого изделия. При этом, естественно, технологические аспекты формирования полимерных РЗ покрытий в отличие от объемных матриц имеют свою специфику.

Информация об оптимальных концентрациях РЗ модификатора в различных матрицах, разработчиками и производителями конкретной РЗ продукции не публикуется и не раскрывается полностью в патентах, а нюансы технологии получения РЗ свойств закрыты в виде “know-how”.

При технологической подготовке РЗ модификатора непосредственно перед использованием очень важно избавиться его от влаги, которую он впитал в себя из окружающей среды в процессе хранения. С повышением влажности напряженность электростатических полей в полидисперсной смеси РЗ модификатора падает. Это, в свою очередь, препятствует самоорганизации частиц в энергетические ансамбли, при которой оптимизируются расстояния между частицами в матрице, что, затрудняет или вообще прекращает взаимный обмен электронами между частицами различных размеров как на стадии формирования полимерного защитного покрытия, так и в процессе его взаимодействия с проникающим

излучением. В результате наблюдается резкое снижение РЗ свойств полимерного защитного покрытия. Поэтому каждую порцию РЗ модификатора перед использованием просушивают в сушильном шкафу при температуре (110-130) °С.

Исходными компонентами для приготовления полимерной композиции, наносимой в качестве РЗ покрытия на изделия, являются натуральный каучук, растворитель и РЗ модификатор.

Указанные компоненты смешивают и наносят на изделия (в нашем случае на тканную хлопчатобумажную перчатку) методом окунания. Смешивание компонентов осуществляют по следующей схеме: в приготовленный раствор каучука в одном из отобранных типов растворителей (Табл. 1.) добавляют предварительно активированную кратковременным (в течение одной минуты) ультразвуковым воздействием мегагерцового диапазона (1,5 МГц) суспензию РЗ модификатора в том же растворителе. При перемешивании суспензии полидисперсной смеси РЗ модификатора в процессе ультразвукового воздействия, наряду с разрушением агломератов, активизируется процесс поляризации частиц в ансамблях с возрастанием напряжённости электростатических полей в ансамблях частиц.

Вязкость полимерной композиции подбирают из условия, чтобы за одно окунание на перчатку наносился слой не более 200 мкм, что обеспечивает требуемую высокую адгезию и равномерность покрытием. Каждое нанесенное покрытие перед формированием нового слоя подсушивают обогревателем направленного действия типа NNR UFO-14 при температуре (60 – 70) °С.

В качестве критериев выбора рациональных технологических параметров были приняты: высокий уровень РЗ свойств полимерного покрытия; высокие значения таких его физико-технических характеристик, как адгезия к ткани, межслойная адгезия, отсутствие скважности и равномерность полимерного покрытия на поверхности изделия. Наряду с этим, в качестве дополнительного критерия уровня РЗ свойств изделия было принято и количество последовательно наносимых слоев РЗ покрытий.

Перед началом реализации вышеприведенного технологического процесса был осуществлен предварительный отбор нескольких типов растворителей, из условия способности их растворять натуральный каучук, а также, из условия их рыночной доступности (как с точки зрения стоимости, так и с точки зрения дефицитности). В результате для исследований были выбраны растворители, краткая характеристика которых приведена в табл. 1. [5].

В основу же дальнейшей сравнительной оценки указанных растворителей были положены следующие соображения. Время испарения растворителя из полимерного покрытия должно быть меньше времени гравитационной седиментации частиц полидисперсной смеси РЗ модификатора в растворителе. При этом время кристаллизации каучука в РЗ покрытии должно быть меньше времени седиментации РЗ модификатора. Только в этом случае под действием электростатических полей произойдет самоорганизация защитных энергетических ансамблей. Следует подчеркнуть, что при этом ансамбли частиц в активированном состоянии будут зафиксированы закристаллизовавшейся матрицей

каучука, в результате чего РЗ покрытие приобретет высокие функциональные свойства.

Таблица 1 – Растворители, выбранные для приготовления полимерной композиции для получения РЗ покрытия

Растворитель	Брутто-формула	Плотность при $t=20^\circ$, кг/м ³	Температура кипения, °С
Хлористый метилен	CH_2Cl_2	1325	41,1
Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	1252	83,7
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	900	77,1
Толуол	C_7H_8	867	110,6

Изучение времени седиментации частиц РЗ модификатора в виде сложного ОРЗЭ в растворителях (Табл. 1) были проведены по известной [4], но несколько усовершенствованной нами методике. При этом 0,2 г сложного ОРЗЭ предварительно взбалтывали в пробирке с 10 мл растворителя, затем, в отличие от известной методики, полученную суспензию дополнительно подвергали ультразвуковому воздействию в течение одной минуты при частоте 1,5 МГц, после чего пробирку с суспензией ставили на отстой с фиксацией времени седиментации частиц. Воздействие на суспензию ультразвуком разрушает агломераты и увеличивает долю УДЧ в ней, что обуславливает увеличение времени гравитационной седиментации частиц. Результаты проведенного исследования приведены на диаграмме (Рис. 1), из которой очевидно, что наиболее предпочтительным по времени гравитационной седиментации частиц РЗ-модификатора в растворителе, является хлористый метилен.

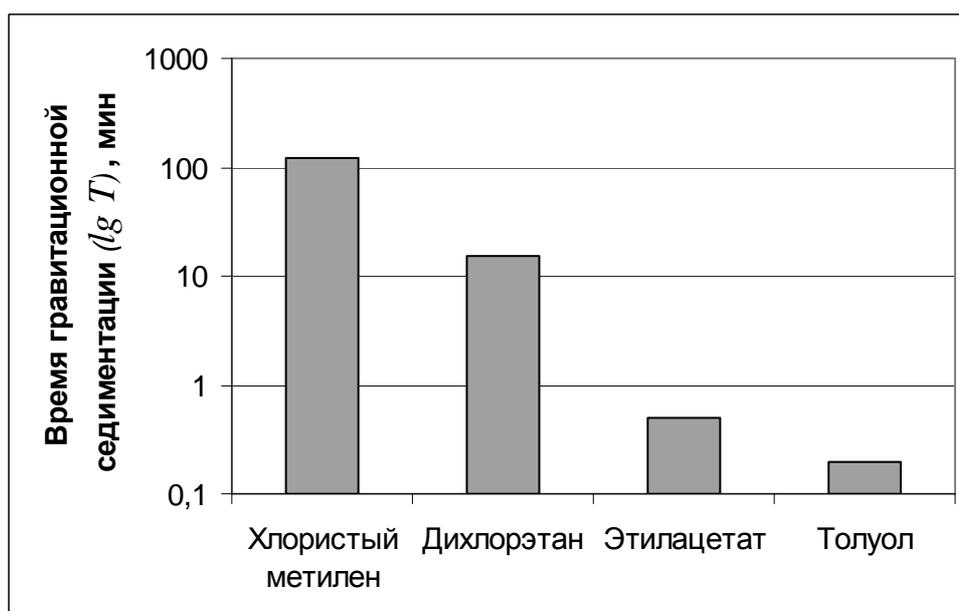


Рис. 1 – Сравнительная диаграмма времени гравитационной седиментации частиц РЗ модификатора в виде сложного ОРЗЭ в различных растворителях

С точки зрения эффективности придания РЗ свойств полимерным матрицам и, в частности, в виде покрытий преимущества принятого РЗ модификатора определяются следующим: 1) имея сравнительно низкую плотность, сложные ОРЗЭ более сочетаемы с каучуками; 2) имея в своем составе набор лантаноидов, сложные ОРЗЭ обеспечивают «растянутый» максимум поглощения рентгеновского излучения.

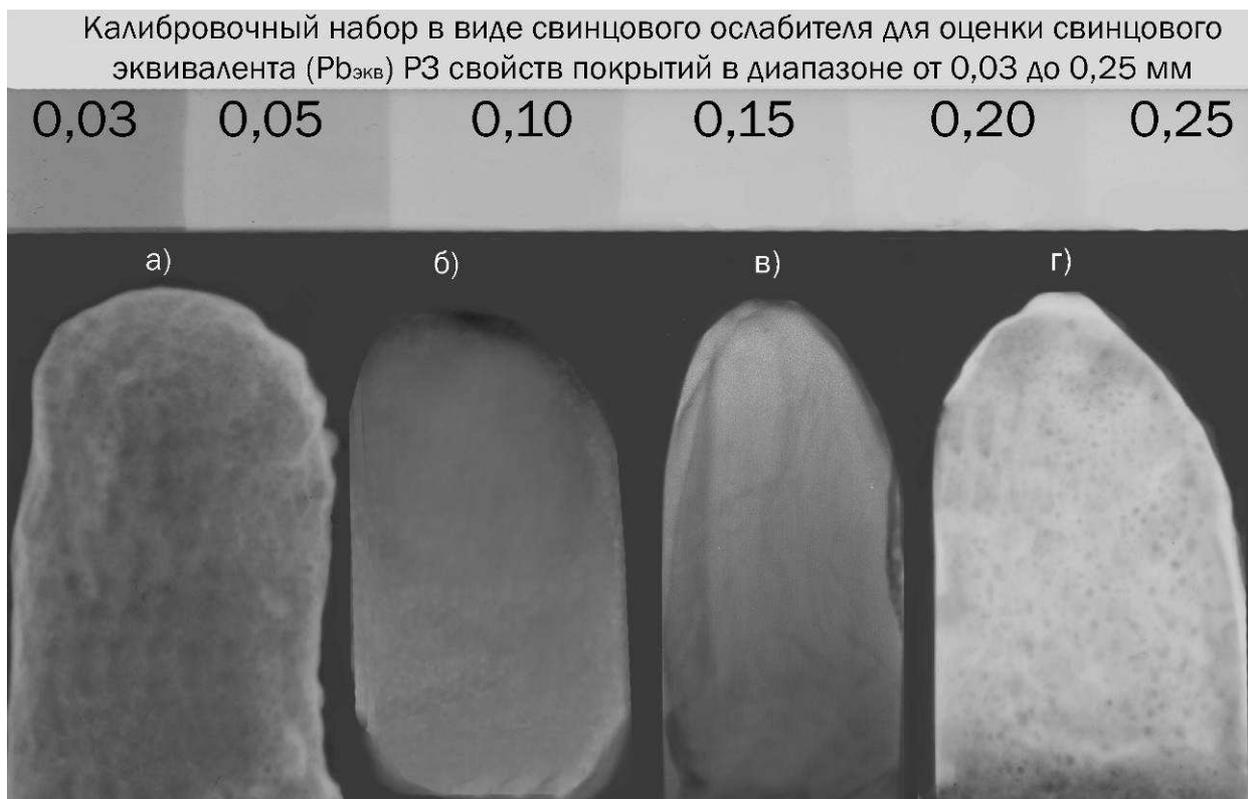
С учетом вышеизложенного, на идентичных четырех образцах в виде тканых хлопчатобумажных перчаток были нанесены многослойные полимерные РЗ покрытия суммарной толщиной 1 мм на каждом. Образцы при нанесении покрытия окунали в полимерную РЗ композицию, приготовленную на основе конкретного растворителя, выбранного из предварительно отобранного ряда (Табл. 1.). При этом концентрация РЗ модификатора по отношению к сухому остатку полимерной композиции на всех образцах была выдержана одинаковой. С целью упрощения технологии изготовления образцов и удобства при их рентгенографическом тестировании использовали только пальцы перчаток. Облучение образцов осуществляли на рентгеновской установке типа «РУМ» с диагностическим рентгеновским излучателем «РИД-2-2» по ТУ 25-06.910-76 с рентгеновской трубкой «БД 21-150» при следующих режимах: величина ускоряющего напряжения – 69 кВ; количество электричества – 25 мА·с; время экспозиции – 0,5 с; расстояние до исследуемого объекта – 1000 мм.

Вместо традиционной денситометрии рентгеновских снимков было использовано оборудованное люминесцентной лампой с холодным катодом сканирующее устройство EPSON Perfection V700 Photo, с помощью которого был получен электронный вариант негатива рентгеновской пленки. Обработку пленки осуществляли с использованием компьютерной программы Adobe Photoshop CS3 Extended, позволяющей получить объективную денситометрическую информацию об уровне РЗ свойствах покрытий.

На рис. 2. представлены результаты рентгенографического тестирования полимерных РЗ покрытий на основе использования для приготовления полимерных композиций различных растворителей.

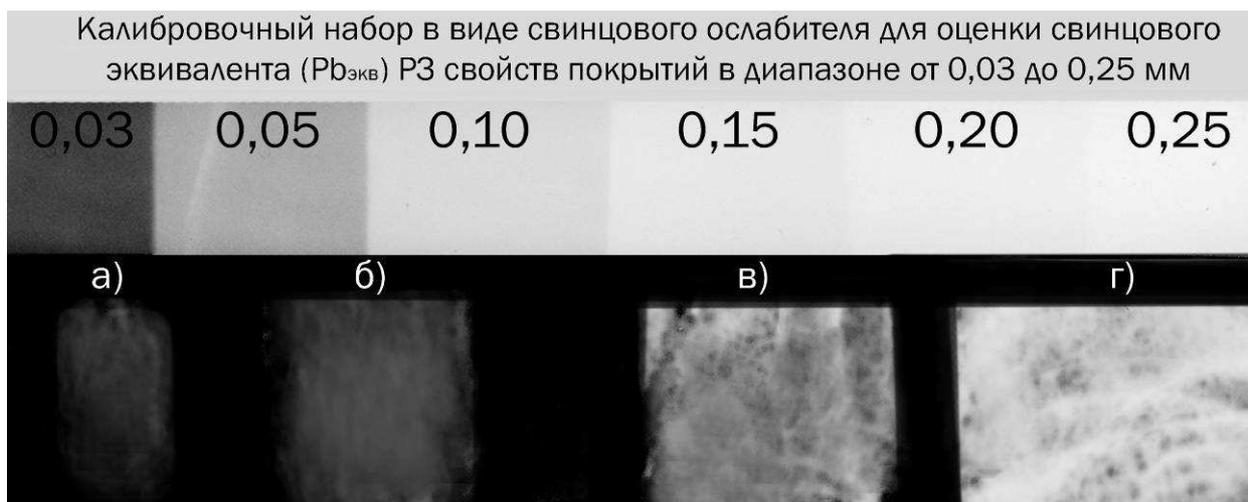
Сравнительная оценка контраста свинцового ослабителя с полученными рентгеновскими снимками исследуемых полимерных покрытий на образцах в виде пальцев хлопчатобумажных перчаток показала, что наибольшим уровнем РЗ свойств обладает образец, полученный с использованием в качестве растворителя полимерной композиции хлористого метилена. Этот результат обусловлен тем, что хлористый метилен в ряду растворителей (Табл. 1.) имеет наибольшую скорость испарения. При этом скорость гравитационной седиментации полидисперсной смеси частиц ОРЗЭ в нем наименьшая.

В свою очередь, как следует из рис. 3, многослойные покрытия позволяют наращивать РЗ свойства изделий без варьирования концентрацией РЗ модификатора в полимерной композиции. Ниже представлены тканые образцы с РЗ покрытием, с использованием в качестве растворителя хлористого метилена.



а) толуол – $Pb_{эқв} \approx 0,04$ мм; б) этилацетат – $Pb_{эқв} \approx 0,05$ мм;
 в) дихлорэтан – $Pb_{эқв} \approx 0,05$ мм; г) хлористый метилен – $Pb_{эқв} \approx 0,20$ мм.

Рис. 2 – Результаты сравнительного рентгенографического тестирования полимерных РЗ покрытий на образцах в виде пальцев хлопчатобумажных перчаток при использовании различных типов растворителей:



а) один слой; $Pb_{эқв} \approx 0,03$ мм; толщина покрытия РЗ; б) два слоя; $Pb_{эқв} \approx 0,04$ мм; толщина покрытия РЗ; в) три слоя; $Pb_{эқв} \approx 0,05$ мм; толщина покрытия РЗ; г) четыре слоя; $Pb_{эқв} \approx 0,10$ мм; толщина покрытия РЗ

Рис. 3 – Влияние количества слоев на РЗ свойства покрытия:

Обобщая результаты проведенных исследований, можно заключить, что выбор рациональных технологических параметров формирования РЗ полимерных покрытий, прежде всего, призван обеспечить эффективную самоорганизацию полидисперсных частиц РЗ модификатора в энергетические ансамбли, обеспечивающие при их взаимодействии с проникающим излучением увеличение сечения фотопоглощения. При этом, как установлено, необходимо соблюдать следующий технологический регламент:

1) в качестве РЗ модификатора использовать полидисперсную смесь сложных ОРЗЭ, которую предварительно следует просушивать при температуре $(110 \div 130)$ °С, а после помещения в растворитель подвергать непродолжительному (в течение 1 минуты) УЗ воздействию мегагерцовой частоты;

2) вязкость полимерной композиции, определяемая толщиной ее слоя, удерживаемого на покрываемой поверхности при однократном окутании, подбирать, исходя из функционального назначения РЗ изделия; в нашем случае, для тканых РЗ перчаток толщина такого слоя не превышала 200 мкм;

3) при формировании многослойных покрытий перед нанесением каждого нового слоя предыдущий слой следует подсушивать при температуре $(60 \div 70)$ °С;

4) в качестве растворителя полимерной композиции применять хлористый метилен, в котором время гравитационной седиментации частиц полидисперсной смеси РЗ модификатора в виде сложных ОРЗЭ значительно превышает время кристаллизации натурального каучука, что, в свою очередь обеспечивает оптимальные условия для эффективной самоорганизации полидисперсных частиц в энергетические ансамбли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булат А. Ф. Радиационно-защитные материалы нового технического уровня / Булат А. Ф., Иванов В. А. // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2006. – Вип. 64. – С. 3-14.

2. Перелік державних наукових і науково-технічних програм з пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки на 2002-2006 роки : [Електрон. ресурс]. / Верховна Рада України. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?nreg=1716-2001-%EF>

3. Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами [Иванов В. А., Катрашук Г. К., Конохов С. Н. и др. Диплом на открытие №57] / Научные открытия ученых СНГ: краткий справочник / Клименко Ф. К., Зыбайло С. Н. – Д. : Новая идеология, 2008. – С. 112-113.

4. Булат А. Ф. Исследование радиационно-защитных свойств резиновых матриц с «квантовыми ловушками» из полидисперсной смеси сложного окисла редкоземельных элементов / Булат А. Ф., Иванов В. А., Голов К. С. // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2007. – Вип. 69. – С. 25-34.

5. Дринберг С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / Дринберг С. А., Ицко Э. Ф.; справочное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1986. – 208 с.