

Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором**Composite materials based on polyethylene modified with boron***М.В. ГОЛОВАТЕНКО¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, И.Н. ЦАПЕНКО²,**К.М. МАРАХОВСКИЙ², О.В. КАДАНЦЕВА³**M.V. GOLOVATENKO¹, N.M. CHALAYA¹, I.N. TSAPENKO²,**K.M. MARAKHOVSKY², O.V. KADANTSEVA³*¹ ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия² АО «МИПП-НПО «Пластик», Москва, Россия³ АО «СНИИП», Москва, Россия¹ D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Moscow, Russia² JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russia³ JSC SNIIP, Moscow, Russia

Tschalaya@yandex.ru

Разработан композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности, модифицированного аморфным бором. Представлены результаты физико-механических и реологических исследований разработанного материала. Изучено влияние концентрации аморфного бора в составе полимерного композиционного материала на радиационную стойкость. Показано, что с увеличением концентрации аморфного бора в полиэтилене растёт количество поглощённых нейтронов и плотность потока нейтронов снижается.

Ключевые слова: композиционный материал, полиэтилен, аморфный бор, плотность потока нейтронов, радиационная стойкость

A composite material based on high-density polyethylene modified with amorphous boron has been developed. The results of physicomachanical and rheological studies of the developed material are presented. The influence of amorphous boron concentration in the polymer composite material on radiation resistance has been studied. It is shown that as the concentration of amorphous boron in polyethylene increases, the amount of absorbed neutrons increases and the neutron flux density decreases.

Keywords: composite material, polyethylene, amorphous boron, neutron flux density, radiation resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-42-45

Введение

В XXI веке атомная энергетика приобретает все большее значение на фоне глобального потепления и сокращения запасов природных ресурсов. Одним из условий функционирования объектов атомной энергетики является их безопасная эксплуатация, которая возможна при использовании материалов, блокирующих проникновение радиации.

В процессе ядерной реакции в результате столкновения ядер атомов образуются протоны, электроны, нейтроны и альфа-частицы.

При строительстве защитных сооружений для атомной энергетики, главным образом, ориентируются на потоки гамма- и нейтронных излучений, так как, в отличие от α - и β -частиц, они имеют большой пробег в воздухе, и их не способны устранить стандартные методы защиты, как, например, применение свинцовых элементов. Поэтому важной задачей является создание новых более эффективных радиационно-защитных материалов [1].

В течение последних лет ведется разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиолефинов, наполненных аморфным бором, так как бор имеет высокое поперечное сечение поглощения нейтронов [2, 3]. Полиэтилен обладает высокой радиационной стойкостью, а также является эффективным замедлителем нейтронов [4]. В связи с этим задачей данной работы являлось создание полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и аморфного бора и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

В представленной работе объектом исследования является композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности марки ПЭВП 21008-075 (ООО «Биохим Северо-Запад», Россия),

выпускаемого в виде гранул по ГОСТ 16338–85; аморфного бора марки Б-99В (далее бор) (АО «Авиабор», Россия) от 10 до 50 масс.%, изготавливаемого по ТУ 1-92-154–90 в виде порошка плотностью 1,73 г/см³, удельной площадью поверхности частиц неправильной формы 10–15 м²/г; 3 масс.% технологической добавки – полиолефинового эластомера (ПОЭ) марки РОЕ LC565 (LGChem, Корея), изготавливаемого в виде гранул, плотность РОЕ LC565 составляет 0,865 г/см³.

В таблице 1 представлены составы разработанных композиций.

Таблица 1. Составы разработанных композиций.

№ ПКМ	ПЭВП, масс.%	Аморфный бор, масс.%	ПОЭ, масс.%
1	87	10	3
2	82	15	3
3	77	20	3
4	72	25	3
5	67	30	3
6	57	40	3
7	47	50	3

Полимерный композиционный материал в виде гранул получали на экструзионной линии фирмы BUSS, отличительной особенностью которой является специальный принцип работы экструдера, где шнековый вал за один оборот производит синхронное возвратно-поступательное движение в осевом направлении, что позволяет существенно увеличить эффективность смешения композиционной линии представлены в таблице 2.

Компоненты ПКМ предварительно смешивали, приготовленную смесь загружали в экструдер BUSSASV 46/35 через основной

дозатор. После смешения и гомогенизации расплав через фланцевый коллектор с входным отверстием поступал в разгрузочный одношнековый экструдер PR 46/11. После чего расплав выходил из сопла экструдера в виде прутка-стренги, охлаждался в водяной ванне, гранулировался в роторной ножевой дробилке, подавался на сушильный циклон и выгружался в тару.

Таблица 2. Характеристики одношнекового экструдера BUSSAV 46/35.

Показатель	Значение
Диаметр компаундирующего шнека, мм	35
Диаметр разгрузочного шнека, мм	35
Зоны нагрева	4
Отношение L/D компаундера	36
Отношение L/D разгрузочного экструдера	24
Система «нагрев – охлаждение»	масляно-водяное
Производительность, кг/ч	3–18
Скорость вращения шнека, об/мин	6–600

Технологические параметры получения борсодержащих композиций представлены в таблице 3.

Таблица 3. Технологические параметры получения композиций.

Характеристика	Показатель
Температура зоны загрузки, °C	66
Температура зоны 1, °C	180
Температура зоны 2, °C	192
Температура зоны 3, °C	222
Температура зоны 4 (головка), °C	222
Обороты шнека компаундера, об/мин	570
Обороты шнека разгрузочного экструдера, об/мин	567
Давление на головке, бар	54

Качество распределения наполнителя оценивалось косвенно при определении механических характеристик по разбросу полученных значений.

Для переработки полученного материала в изделие важным параметром является показатель текучести расплава (ПТР), который определяли по ГОСТ 11645–2021. ПТР композиционного материала определяли при температуре 190°C и нагрузке 5 кг, при этом использовался капилляр длиной 8,000±0,025 мм с внутренним диаметром (2,095±0,005) мм.

Результаты определения ПТР представлены на рис. 1.

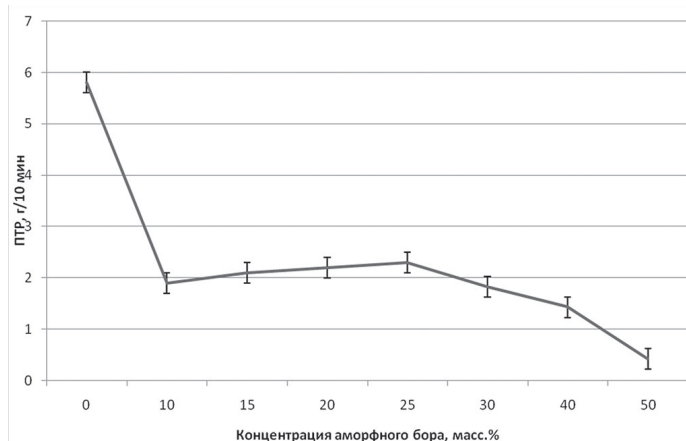


Рис. 1. Зависимость ПТР от концентрации аморфного бора.

Таблица 4. Результаты определения физико-механических свойств образцов разработанных композиционных материалов.

№ ПКМ	Состав композиционного материала	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м²
1	ПЭВП марки 21008-075	766 ± 105	24,0 ± 1,0	207 ± 42	9 ± 1
2	(ПЭВП + ПОЭ) + 10 масс.% бор	1092 ± 90	26,7 ± 0,6	58 ± 16	12 ± 2
3	(ПЭВП + ПОЭ) + 15 масс.% бора	1122 ± 135	28,6 ± 0,7	9 ± 4	49 ± 5
4	(ПЭВП + ПОЭ) + 20 масс.% бора	1242 ± 155	29,0 ± 0,4	5 ± 1	46 ± 4
5	(ПЭВП+ПОЭ) + 25 масс.% бора	1339 ± 150	30,1 ± 0,6	3 ± 1	46 ± 3
6	(ПЭВП+ПОЭ) + 30 масс. % бора	1345 ± 90	22,7 ± 0,6	9 ± 5	42 ± 2
7	(ПЭВП+ПОЭ) + 40 масс. % бора	1493 ± 135	23,3 ± 0,7	6 ± 4	41 ± 5
8	(ПЭВП+ПОЭ) + 50 масс. % бора	1864 ± 155	23,6 ± 0,4	2 ± 1	35 ± 4

Из полученных данных видно, что при введении в ПЭВП 10 масс.% бора ПТР уменьшается примерно в 3 раза. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя от 15 до 25 масс.% в ПЭВП приводит к незначительному повышению ПТР, вероятно, связанному с эффектом пристенного скольжения ПКМ в канале капилляра ИИРТ [6]. Дальнейший рост концентрации наполнителя от 30 до 50 масс.% в ПЭВП приводит к снижению ПТР на 70–90%, что связано с увеличением концентрации неорганического наполнителя в композиции, которое влечет за собой повышение вязкости материала.

Образцы для исследования механических характеристик ПКМ изготавливали методом прессования композиционного материала, в соответствии с ГОСТ 12019–66. Материал в виде гранул распределяли по пластине с размерами 20×20×0,4 см. Затем пластину устанавливали в гидравлический пресс GT-7014-H30C (Gotech, Китай) при температуре 230°C. Образец выдерживали при данной температуре 10 мин, затем подавали давление 28 кгс/см² и выдерживали еще 10 мин, после чего пластину охлаждали и вырезали из нее образцы необходимой формы и размера с применением стандартных вырубных штампов.

Испытания проводили на разрывной машине МИМ–10 (ООО «ГОСТ», Россия) с измерительной системой ГОСТ-ТЕСТ, в соответствии с ГОСТ 9550–81 для определения модуля упругости при растяжении (скорость перемещения зажимов 1 мм/мин) и ГОСТ 11262–2017 для определения прочности и относительного удлинения при разрыве (скорость перемещения зажимов 100 мм/мин).

Испытания на ударную прочность по Изоду проводили на маятниковом копре GT-7045-HML (Gotech, Китай) по ГОСТ 19109–2017. Для испытания использовались образцы – ISO 180/A с надрезом типа А. Результаты исследований отражены в таблице 4.

Как видно из таблицы 2, введение бора в полимерную матрицу приводит к следующим результатам:

- модуль упругости ПКМ №1 увеличился примерно на 30%, ПКМ №2 – на 32%, ПКМ №3 – на 38%, ПКМ №4 и №5 – на 43%, ПКМ №6 – на 49% и ПКМ №7 – на 59% по сравнению с ПЭВП без наполнителя. Разброс показателей может быть связан с неравномерностью распределения наполнителя;
- прочность при разрыве с увеличением концентрации наполнителя до 30% увеличивается, затем снижается примерно на 25%. Удлинение при разрыве всех исследованных композиций существенно снижается;
- ударная вязкость ПКМ №1 увеличилась на 25% по сравнению с ненаполненным ПЭВП, однако уже при содержании наполнителя 15% ударная вязкость возрастает на 82%. Но при увеличении содержания наполнителя до 50% ударная вязкость снижается, а относительно ненаполненного ПЭВП увеличивается на 74%. Такое поведение композиций связано с вопросами трещинообразования в ПКМ после воздействия ударных нагрузок. Вероятно, что частицы бора, распределенные в полиэтиленовой матрице, препятствуют распространению трещин в ПКМ до определенной степени наполнения аморфным бором [7].

Изучение литературных источников показало наличие нескольких разработок по созданию борсодержащих композиций. Один из методов был предложен Ермаковым В.И. с соавторами. Это изобретение ориентировано на защиту от нейтронного излучения, используемого в атомных энергетических установках. Композиция представляет собой смесь нейтронного поглотителя (бора) и нейтронного замедлителя (полиэтилена) и включает в себя следующие компоненты: аморфный бор в количестве от 7 до 11 масс.% и полиэтилен низкой плотности от 89 до 93 масс.% [7].

Острцов И.А. с соавторами предложили изготовление боросодержащей композиции, где исходные компоненты – полиэтилен линейной структуры в количестве от 90 до 93 масс.% и нитрид бора в количестве от 7 до 10 масс.% – смешивались с последующей пластикацией в экструдере [8].

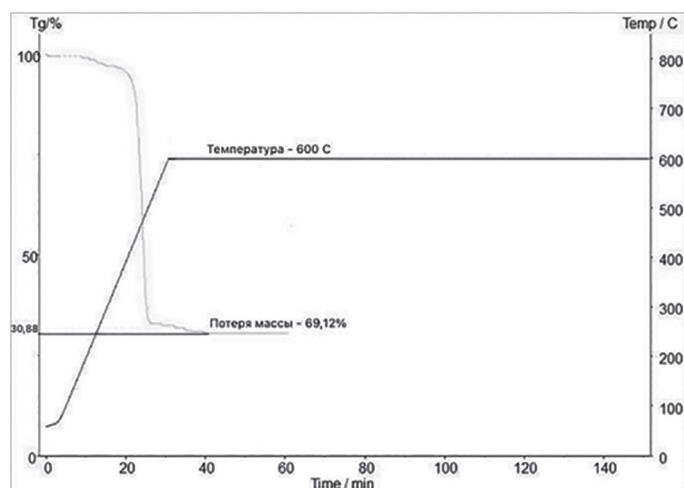


Рис. 2. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 30 масс.% бора.

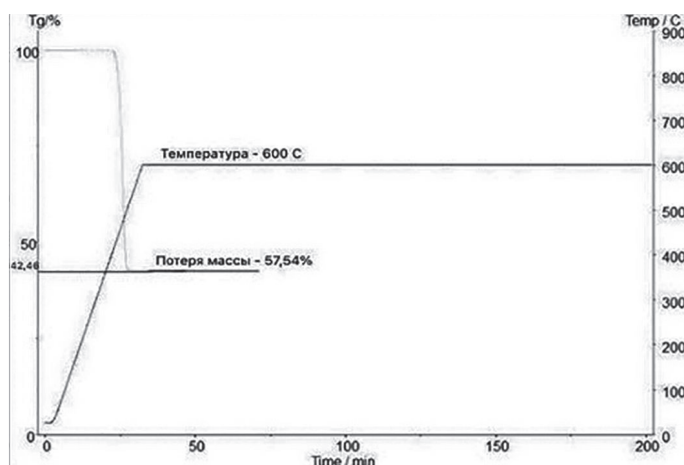


Рис. 3. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 40 масс.% бора.

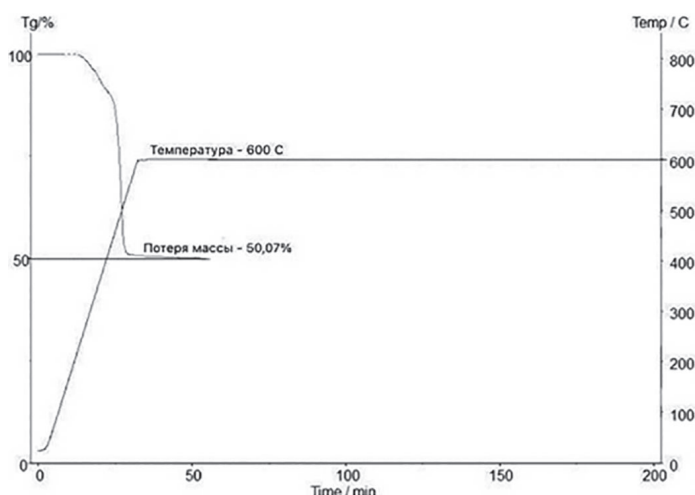


Рис. 4. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 50 масс.% бора.

В представленной работе были получены ПКМ с содержанием от 30 масс.% до 50 масс.% аморфного бора. Для подтверждения наличия такого количества наполнителя в полимерной матрице был проведен термогравиметрический анализ. Испытание проводили на приборе Thermo Gravimetric Analyzer SKZ1053A (SKZ International, Китай) в инертной атмосфере азота по ГОСТ 29127–91 до температуры 600°C при скорости подъема температуры 20°C/мин, масса исходного образца – 100 мг. На рис. 2–4 представлены результаты определения количества наполнителя при воздействии температуры на образцы с содержанием наполнителя 30 масс.%, 40 масс.% и 50 масс.%.

Как видно из рисунков 2–4, количество наполнителя в композициях, которое должно было быть достигнуто при смешении исходных материалов, соответствует заданному значению. После выгорания полимерного компонента кривая зависимости массы от температуры выходит на плато, что говорит о завершении процесса разложения полимера, и в тигле остается только неорганический наполнитель.

Так как основным назначением данного материала является его использование для защиты от ионизирующего излучения, было проведено испытание на определение радиационной стойкости в специализированном научно-исследовательском институте приборостроения АО «СНИИП».

Первым этапом была определена плотность потока быстрых нейтронов без установки какого-либо материала (пусто), а затем с установкой пластин из ПЭВП, ПКМ №№1–7. Пластины размером 10×10×0,4 см изготавливали методом прессования. На установке КИС-НРД-МБ подавался пучок нейтронного излучения, измерялся поток нейтронов до прохождения через пластину из ПКМ и после. Таким образом измерялось, насколько снизилось количество нейтронов при прохождении через материал, т.е. плотность потока нейтронов в результате поглощения материалом. Измерение плотности потока быстрых нейтронов проводили с использованием кадмиевого экрана и без него. Результаты, полученные без кадмиевого экрана, показывают поглощение рассеянных нейтронов и нейтронов, летящих напрямую от источника. Результаты, полученные с использованием кадмиевого экрана, показывают только поглощенные нейтроны, рассеянные от окружающих источников, как показано на рис. 5. Для оценки поглощения тепловых нейтронов вычисляют разницу между значениями поглощения нейтронов без кадмиевого экрана и с ним.

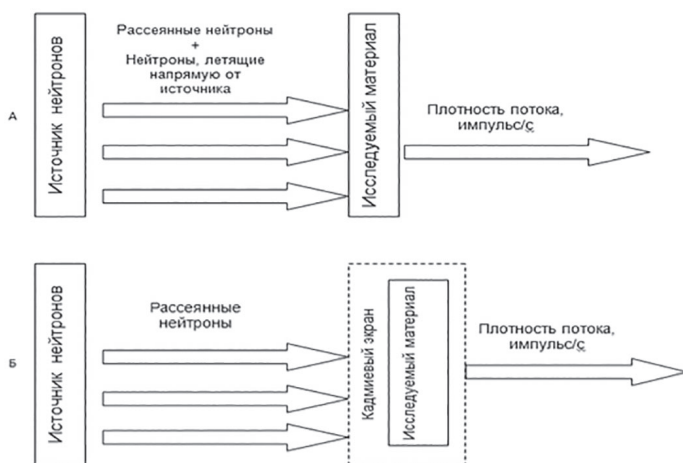


Рис. 5. Плотность потока нейтронов при измерении без кадмиевого экрана (а) и с кадмиевым экраном (б).

Гистограмма плотности потока быстрых нейтронов представлена на рис. 6.

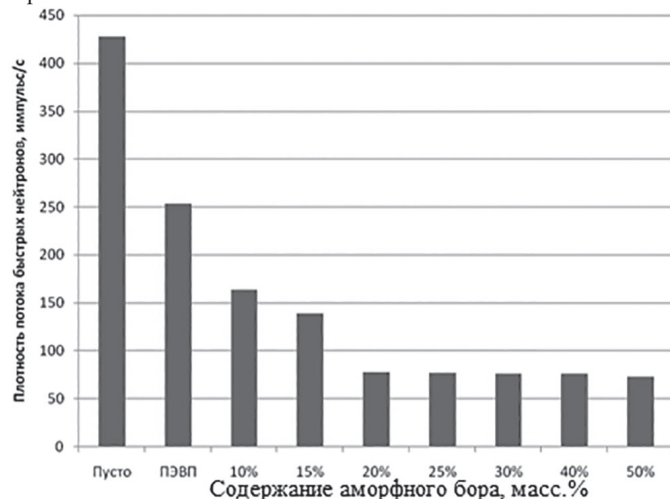


Рис. 6. Гистограмма плотности потока быстрых нейтронов для проанализированных композиций.

Плотность потока нейтронов снижается с увеличением концентрации аморфного бора, а именно: по сравнению с ненаполненным ПЭВП плотность потока ПКМ №1 снизилась на 40%, ПКМ №2 – на 60%, ПКМ №№3–7 – примерно на 80–82%. Следовательно, при уменьшении плотности потока увеличивается количество поглощенных нейтронов.

Слой половинного ослабления по нейтронному и гамма-излучению – это толщина материала, уменьшающая радиацию в два раза.

Таблица 5. Результаты определения слоя половинного ослабления по нейтронам/гамма-излучению.

Материал	Плотность, г/см ³	Слой половинного ослабления по нейтронам, см	Слой половинного ослабления по гамма-излучению, см
ПЭВП	0,92	3,00	20,0
Свинец	11,30	12,0	3,0
(ПЭВП+ПОЭ) + 10 масс.% бора	0,89	2,80	12,0
(ПЭВП+ПОЭ) + 15 масс.% бора	0,95	2,76	7,50
(ПЭВП+ПОЭ) + 20 масс.% бора	0,96	2,46	6,30
(ПЭВП+ПОЭ) + 25 масс.% бора	0,98	2,10	3,90
(ПЭВП+ПОЭ) + 30 масс.% бора	1,02	2,03	3,82
(ПЭВП+ПОЭ) + 40 масс.% бора	1,15	1,90	3,60
(ПЭВП+ПОЭ) + 50 масс.% бора	1,22	1,85	3,50

Определение плотности методом гидростатического взвешивания проводили в соответствии с ГОСТ 15139–69 на весах AF224RCE (Vibra, Япония). Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности, называемой рабочей жидкостью – дистиллированная вода.

Исходя из результатов исследования, представленных в таблице 5, можно заметить, что по сравнению со свинцом слой половинного ослабления по нейтронам для ПКМ ниже в 4 раза, а значит, для поглощения одинакового количества нейтронов необходима в 4 раза меньшая толщина ПКМ. Показано, что слой половинного ослабления с увеличением концентрации аморфного бора снижается. Эффективность защиты от гамма-излучения у ПКМ значительно выше, чем у ненаполненного ПЭВП, и по показателям приближена к свинцу.

Заключение

Таким образом, исследование влияния аморфного бора на радиационную стойкость ПКМ показало, что наиболее эффективной его концентрацией является 50 масс.%, так как именно такое его содержание защищает не только от нейтронного, но и от гамма-излучения. Стоит отметить, что для поглощения одного и того же количества нейтронов необходим слой в 12 см свинца или 1,85 см ПКМ, содержащего 50 масс.% аморфного бора. При этом плотность свинца составляет 11,35 г/см³, а плотность композиции – 1,45 г/см³, следовательно, конструкции из ПКМ для защиты от радиации могут быть более технологичными.

Показано, что увеличение концентрации наполнителя приводит к росту физико-механических характеристик ПКМ, а именно – к увеличению модуля упругости на 30–40%, прочности – на 15–20%, при этом удлинение при разрыве значительно снижается, вплоть до 98%, по сравнению с ненаполненным ПЭВП. Ударная вязкость ПКМ при комнатной температуре с увеличением концентрации наполнителя возросла на 82% по сравнению с ненаполненным ПЭВП.

Введение 50 масс.% аморфного бора привело к снижению ПТР по сравнению с ненаполненным ПЭВП в 10 раз.

Литература

1. Барабаш Д.Е., Волков В.В., Боровлев Ю.А. Особенности проектирования рецептур радиационностойких композитов для биологической защиты // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №2(32). С. 231–238. EDN:UGMYNJ.
2. Shin J.W., Lee J.W., Yueta S. Polyethylene/boron-containing-composites for radiation shielding // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 585. PP. 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.039>.
3. Матюшонок Н.С., Князев В.С. Биологическое действие гамма-излучения // Научный журнал: Успехи современного естествознания. 2011. С. 120. <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=27709>.
4. Xiaoling Li, Ming Yu, Xiaohui Xu et al. Optimization design and application study on a high temperature resistant borated polyethylene shielding material // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 675. 012215. P. 9. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/675/1/012215>.
5. Тихонов Н.Н. Технология и оборудование современных процессов переработки полимеров: в 2 ч. Ч. 1: учебное пособие. М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. 212 с. ISBN 978-5-7237-1559-2.
6. Ивицкий И.И. Моделирование пристенного скольжения полимера // Технологический аудит и резервы производства. 2014. №5/3 (19). С. 8–11. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2014.27927>.
7. Севастьянов А.В., Горохов Т.И. Процесс трещинообразования в композитных материалах // Kazakhstan science journal. 2020. Т. 3, №10, С. 57–62. EDN: WWWIV.
8. Патент № 2096431 Российская Федерация, МПК C08L 23/12 (2006.01), C08K 3/38 (2006.01). Боросодержащая композиция: №95101199/04: заявл. 27.01.1995: опубл. 20.11.1997/Ермаков В.И., Крынский В.Н., Салюков В.Н., Плешков И.Н., Кревский В.В., Тимков Н.Ф., Соловьев В.Ф. – 5 с.
9. Патент №2737188 Российская Федерация, МПК C08J 3/12 (2006.01), C08J 3/20 (2006.01), C08L 23/06 (2006.01), C08K 3/38 (2006.01), B29B 9/10 (2006.01), G21F 1/10 (2006.01). Способ получения нейтронозащитного материала на полимерной основе: № 2019129775: заявл. 20.09.2019: опубл. 25.11.2020 / Острецов И.А., Ярошенко В.В., Корнеев В.В., Бодряшкина Н.А., Царев М.В., Смиркалов В.В., Козлов С.А., Шумкин Ю.А., Надькто Б.А., Прудова Н.С. 10 с.