

УДК 620.22

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА НОВЫХ РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. Т. А. Коновалова^{1,*}, М. Э. Бузоверя^{1,2}

¹СарФТИ НИЯУ МИФИ, г. Саров, Нижегородская область, 607186, Россия

²ФГУП РЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл., 607188, Россия

*e-mail: konovalova0720@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Применение полимерных материалов и композитов на их основе для защиты от различных видов излучений получило достаточно широкое распространение в последние годы. В связи с этим, актуальным является создание новых рентгенозащитных материалов на основе полимеров. Данная работа посвящена разработке комплексной методики с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) для неразрушающего контроля качества рентгенозащитных самоклеющихся полимерных покрытий. Для обеспечения высоких уровней защиты необходимо обеспечить равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Процесс диспергирования частиц в полимере (ПМ) определяется соотношением интенсивности взаимодействия между собой и частиц с полимерной матрицей. Поэтому для оптимизации технологии и состава композиции необходимо контролировать однородность распределения наполнителя в матрице, а также оценивать силу межфазных взаимодействий. Были исследованы образцы на основе разных видов каучуков с наполнителями (барит, свинец). Диагностика образцов проводилась на сканирующем зондовом микроскопе “SolverNext” (про-во “НТ-МДТ”, г. Зеленоград) в нескольких модах АСМ-микроскопии без смены кантилевера: топография; фазовый контраст; силовая спектроскопия. Обработка АСМ-изображений проводилась с помощью штатного программного обеспечения “ImageAnalysisP9”. Показано, что набор взаимодополняющих мод АСМ помог выявить тонкие различия в микроструктуре композита, что важно для оценки качества материалов с использованием нанопорошков.

Ключевые слова: рентгенозащитные самоклеющиеся полимерные покрытия, атомно-силовая микроскопия, сила адгезии, оценка качества

DOI: 10.56304/S2304487X22030038

ВВЕДЕНИЕ

Применение полимерных материалов и композитов на их основе (ПКМ) для защиты от различных видов излучений получило достаточно широкое распространение в последние годы. С точки зрения защиты от гамма-излучения композитные материалы на основе полимеров считаются перспективными для изготовления средств индивидуальной защиты, востребованы также в таких областях как ядерная медицина, эксплуатация и ремонт радиационно-опасных объектов. Особый интерес вызывает разработка методов получения ПКМ комбинированной радио- и радиационной защиты [1].

Качество полимерных композиционных материалов (ПКМ), в числе которых важное место занимают резины, в значительной мере определяются свойствами наполнителя, а также степенью диспергирования наполнителя в полимере. Для обеспечения высоких уровней защиты необходимо обеспечить равномерное распределение ча-

стиц наполнителя в полимерной матрице. Процесс диспергирования частиц в ПМ определяется соотношением интенсивности взаимодействия между собой и частиц с полимерной матрицей [2, 3]. Одним из традиционных методов оценки качества ПКМ является оптическая микроскопия. Однако, имеется ряд трудностей в оценке их композиционной однородности в части диспергирования наполнителя. Разрешающая способность оптических микроскопов ограничивает их использование в диагностике современных материалов с нанопорошковыми наполнителями. В работах [4, 5] показаны возможности АСМ в исследовании полимерэластичных нанокомпозитов.

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии исследовался новый рентгенозащитный материал – самоклеющийся покрытие, разработанные специалистами Мордовского государственного университета им. Огарева [6]. В работах [7, 8] была показана перспективность применения АСМ в исследовании сложной мор-

Таблица 1. Образцы для исследования

№	Маркировка образцов	Состав		Линейный коэффициент поглощения, μ , см^{-1} при энергии 59 кэВ [6]
		матрица	наполнитель	
1	образец 1, серия 1	бутилкаучук	барит	15.58
2	образец 2, серия 2	бутилкаучук	барит	13.1
3	образец 3	бутадиен-стирольный каучук	свинец	13.1
4	образец 4	бутилкаучук	свинец	13.8

фологии этого класса материалов. Цель данной работы — разработка комплексного подхода на основе АСМ, позволяющего получать информацию не только о морфологии поверхности, но и свойствах этих композитов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали четыре образца рентгенозащитных самоклеящихся покрытий размером $5 \times 5 \times 5$ мм. Данные об образцах приведены в таблице 1.

Поверхность образцов исследовалась на отечественном сканирующем зондовом микроскопе “SolverNext” (про-во “НТ-МДТ”, г. Зеленоград) в нескольких модах АСМ-микроскопии. АСМ-сканирование проводилось в полуконтактном режиме на воздухе с использованием зонда марки NSG10/TiN с полем сканирования 30×30 мкм. Для выявления локализации твердого наполнителя в эластомерной матрице наряду с регистрацией топографического изображения использовали моду “фазового контраста”. Режим силовой спектроскопии применялся для определения адгезионных характеристик и оценки межфазных взаимодействий.

Обработку АСМ-изображений проводили с использованием штатного программного обеспечения “ImageAnalysisP9” [9]. Оценка микрорельефа поверхности проводили с помощью программного модуля “Roughness Analysis”. Модуль “Grain Analysis” применяли для определения размеров частиц наполнителя и характера их распределе-

ния. Силовые кривые обрабатывались по программе “Curves Analysis”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важной характеристикой защитных полимерных материалов является равномерность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. В свою очередь, установлено, что характер распределения наполнителя определяется параметрами, характеризующими взаимодействие частиц наполнителя между собой и с окружающими полимером [1, 2]. В связи с этим, на первом этапе исследования нового материала необходимо было получить качественные АСМ-сканы для дальнейшей структурной характеристики образцов.

Как правило, для полимерных материалов и композитов на их основе характерны низкая механическая жесткость, слабая контрастность структуры, что ставит определенные трудности на пути визуализации поверхности этих материалов, как оптическими методами, так и с применением сканирующей микроскопии. В случае с самоклеющимися покрытиями, ситуация оказалась еще более сложная в связи с их липкостью. Однако, удалось отработать режимы визуализации поверхности и получить АСМ-сканы, пригодные для дальнейшего исследования.

На рис. 1 приведены АСМ-сканы топографии поверхности образцов 1–4. Оценка состояния поверхности была выполнена по результатам обработки рельефа сканов размером 30×30 мкм штатной программой “Roughness Analysis”: S_a — усредненная шероховатость; $\min/\max$ — минимальное значение углублений и максимальное значение пиков; Δh — перепад высот (Таблица 2).

По данным таблицы 1 видно, что шероховатость поверхности и другие параметры микрорельефа образцов с баритом выше, чем у образцов со свинцом. Изменение полимерной составляющей в образце 4 (таблица 1), возможно, является причиной появления крупных сферических агломератов (рис. 1в, таблица 2).

Таблица 2. Статистические параметры поверхности

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Шерх, нм	165	189	146	129
Мин, нм	–795	–586	–505	–368
Макс, нм	949	995	926	933
Δh	1745	1580	1431	1301

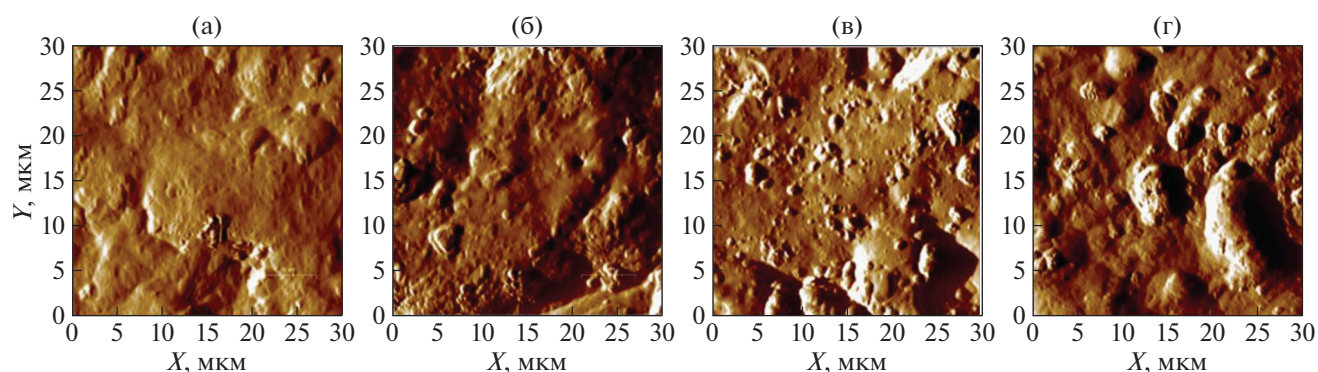


Рис. 1. АСМ-скан поверхности, топография, 30×30 мкм: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4.

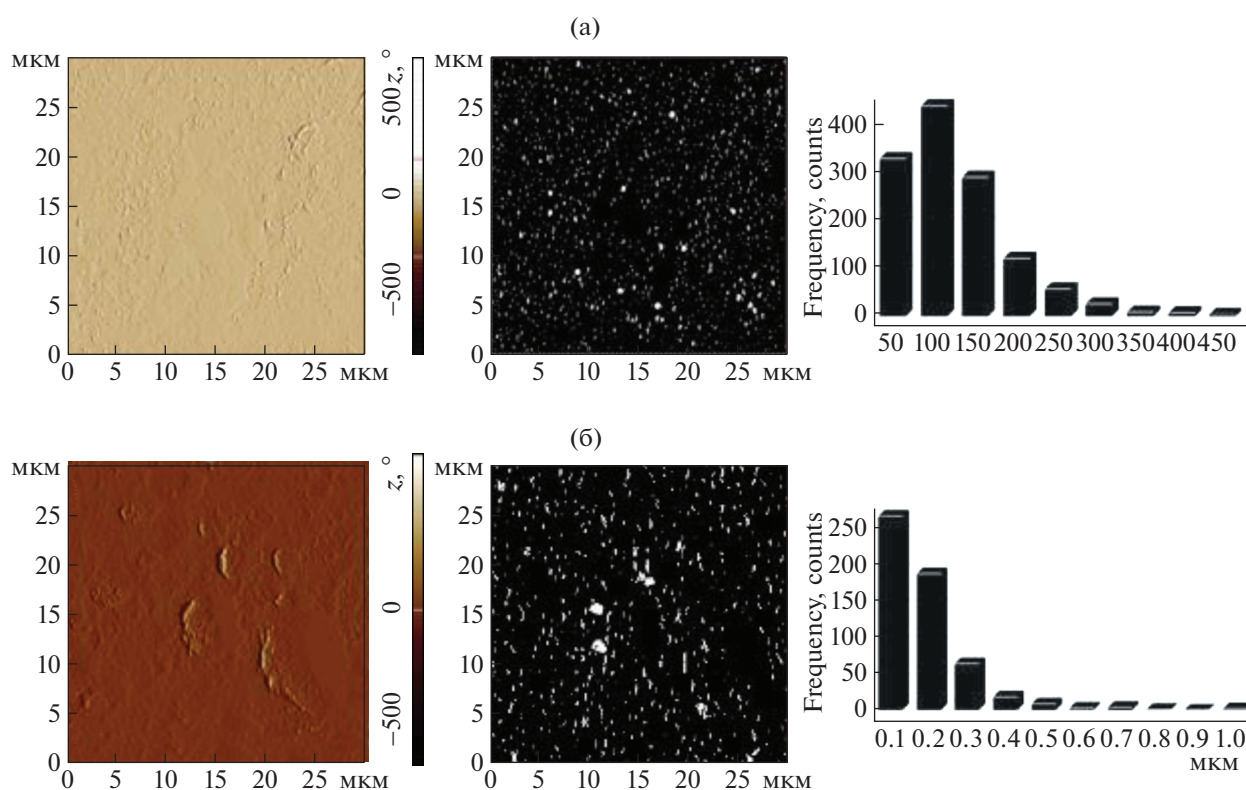


Рис. 2. АСМ-скан поверхности, фазовый контраст, 30×30 мкм: а – образец 1; б – образец 2.

При совместном анализе изображений топографии и фазового контраста были обнаружены участки, где практически отсутствовала структурная составляющая на изображении топографии, и наблюдалось в режиме “фазового контраста” присутствие другой фазы, сильно отличающейся по свойствам. В связи с этим, оценку однородности распределения наполнителя проводили на фазовых изображениях. На рис. 2 приведен пример сравнения образца 1 и образца 2, имеющие идентичные компоненты состава: матрица – бу-

тилкаучук; наполнитель – барит. Светлые области на фазовом изображении соответствуют частицам наполнителя. На рис. 2 приведены для каждого образца три изображения: 1 – АСМ-скан, полученный в режиме “фазы”; 2 – обработанный скан по модулю “Grain Analysis” с выделением наполнителя; 3 – распределение частиц наполнителя по размерам.

Результаты обработки АСМ-сканов программой “Grain Analysis” приведены в таблице 2.

Таблица 3. Характеристика частиц наполнителя в образцах

Параметры	Номер образца	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
	средний размер частиц, нм	100	100	100	100
	min, мкм	0.058	0.1176	0.1176	0.1176
	max, мкм	0.569	1.405	0.6113	1.860
	количество частиц в поле зрения, шт	991	378	295	547
	доля площади наполнителя, %	6.27	6.07	2.03	4.33

Таблица 4. Средние значения сил адгезии в различных зонах образцов

	Образец 1	Ср. кв. откл.	Образец 2	Ср. кв. откл.	Образец 3	Ср. кв. откл.	Образец 4	Ср. кв. откл.
Адгезия на матрице, нН	1085.75	122.87	2502.48	477.2	1415.08	250.5	2377.5	880.12
Адгезия на наполнителе, нН	712	117.3	1996.34	443.44	1576.94	258.76	1601.33	529.77

Как показал анализ АСМ-сканов и результаты их обработки (рис. 2; таблица 3), наполнитель в образце 1 более дисперсен. Полимерная матрица плотная и менее дефектная. Образец 2 имеет большой разброс в размерах частиц наполнителя. Наполнитель в образце 2 склонен к агрегатированию. В области крупных агрегатов матрица дефектна. Согласно работе [1] установлено, что для обеспечения высоких уровней защиты необходимо обеспечить равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Поэтому можно предположить, что неоднородность распределения наполнителя и более дефектная структура материала может являться одной из

причин более низкого линейного коэффициента поглощения, чем у образца 1 (таблица 1).

Для количественной характеристики фаз и межфазных взаимодействий поверхность образцов исследовали в режиме силовой спектроскопии. Силовые измерения проводились на сканах размером 30 × 30 мкм. Для примера на рис. 3 представлены результаты измерения силы адгезии для образца 1 на основе бутылкаучука, наполненного баритом. Линия точек выбрана так, чтобы она проходила и через матрицу, и через наполнитель. Видно, что адгезия на поверхности бутылкаучковой матрицы выше, чем на поверхности наполнителя: среднее значение на матрице – 1086 нН; наполнителя – 712 нН. Переход от наполнителя

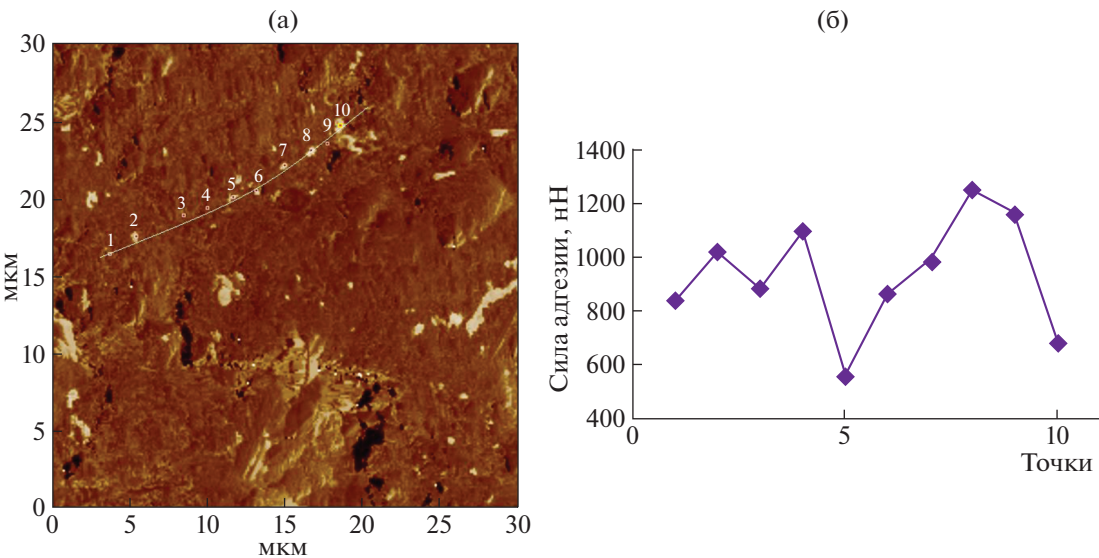


Рис. 3. Результаты измерения силы адгезии образца 1: а – АСМ-скан с линией точек измерения в режиме фазового контраста, размер 30 × 30 мкм; б – зависимость силы адгезии от локализации точки измерения.

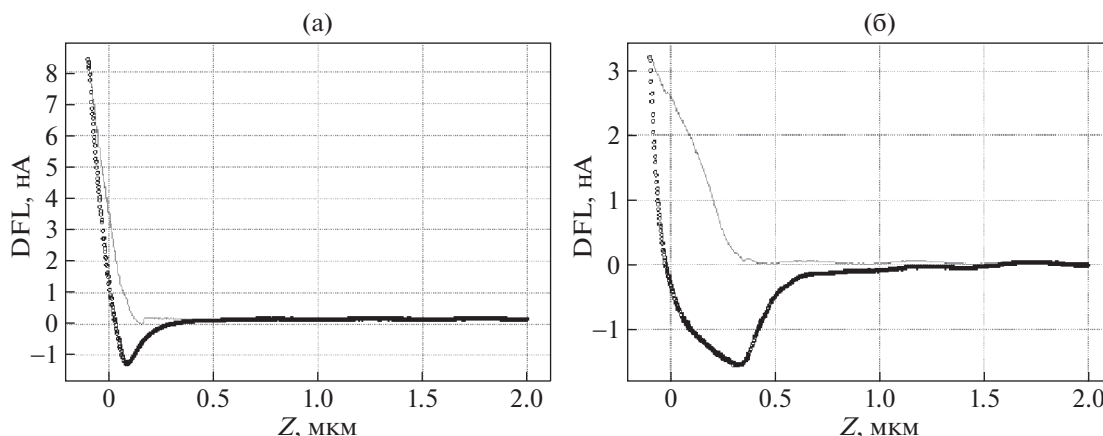


Рис. 4. Силовые кривые для образца 1: а – поверхность барита (сила адгезии 684 нН); б – бутылкаучук (3504 нН). Серая линия – кривая подвода; черная линия – кривая отвода.

к матрице резкий. Наибольшее значение силы адгезии наблюдается на границе раздела фаз “полимер-наполнитель” (точка 8) – 1248 нН.

На рис. 4 приведены характерные силовые кривые. Вид кривых “подвода-отвода” на разных участках поверхности образца качественно различен (рис. 4).

В ходе исследований был получен набор силовых кривых. В таблице 4 приведены результаты обработки силовых кривых с помощью программного модуля “Curves Analysis”. Анализ данных таблицы 4 показал, что, в основном, полимерные матрицы характеризуются более высокими значениями силы адгезии, чем наполнители.

Для более глубокого сравнительного анализа необходимы точные данные о химическом составе композитов и количественном содержании компонентов в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Опробован алгоритм комплексной методики с использованием различных режимов атомно-силовой микроскопии для неразрушающего контроля качества рентгенозащитных самоклеющихся покрытий.

2. Показано, что такой экспериментальный подход значительно расширяет возможности диагностической оценки композитов методом АСМ:

– режим “фазового контраста”, являясь высокочувствительным к неоднородностям, позволяет надежно выявлять тонкие различия в микроструктуре композитов, что важно для оптимизации технологии и поиска эффективных составов новых композиционных материалов с использованием нанопорошков;

– применение силовой спектроскопии дает дополнительную количественную информацию о состоянии материала и его внутренней структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков А.А. Нанокompозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для комплексной радио- и радиационной защиты. Дис. канд. техн. наук. М., 2016. 141 с.
2. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. 99 с.
3. Тялина Л.Н. и др. Новые композиционные материалы: учебное пособие. Тамбов: изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. 80 с.
4. Стрижак Е.А. и др. Оценка неоднородности резин с применением сканирующей атомно-силовой микроскопии // Химия и химическая технология, 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 79–83.
5. Давыдова М.Л., Соколова М.Д. Структурные исследования полимерэластомерного нанокompозита // Материалы Всероссийской конференции научной молодежи. Якутск: изд-во ООО “Цумори Пресс”, 2011. Т. 1. С. 74–77.
6. Черкасов В.Д., Пильщиков В.О., Авдонин В.В., Юркин Ю.В. Самоклеющиеся радиационно-защитные покрытия // Региональная архитектура и строительство, 2019. № 4. С. 20–26.
7. Buzoverya M.E., Cherkasov V.D. Results of the surface morphology of elastic self-adhesive radiation coatings by atomic force microscopy // Materials Physics and Mechanics, 2021. V. 47. P. 117–122.
8. Бузоверея М.Э., Коновалова Т.А. Новые радиационно-защитные материалы. Структура. Свойства // Сборник материалов “XX Всероссийская научно-практическая конференция “Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ – 2020”, 2020. С. 56–59.
9. Модуль обработки изображений “ImageAnalysisP9”. Справочное руководство. Зеленоград, 2017. 528 с.

Evaluation of the Quality of New X-Ray Protective Coatings

T. A. Konovalova^{a, #} and M. E. Buzoverya^{a, b}

^aSarov Physical Technical Institute, Branch of National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Sarov, Nizhny Novgorod oblast, 607186 Russia

^bRussian Federal Nuclear Center All-Russian Scientific Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod oblast, 607188 Russia

[#]e-mail: konovalova0720@gmail.com

Received August 1, 2022; revised September 20, 2022; accepted September 27, 2022

Abstract—The use of polymer materials and composites based on them to protect against various types of radiation has become quite widespread in recent years. In this regard, the creation of new X-ray protective materials based on polymers is relevant. This work is devoted to the development of a comprehensive technique using atomic force microscopy for non-destructive quality control of X-ray self-adhesive polymer coatings. To ensure high levels of protection, filler particles should be uniformly distributed in the polymer matrix. The process of dispersion of particles in a polymer matrix is determined by the ratio of the intensities of interaction of particles with each other and with the matrix. Therefore, in order to optimize the technology and composition of the composite, it is necessary to control the uniformity of the filler distribution in the matrix, as well as to evaluate the strength of interfacial interactions. Samples based on different types of rubbers with fillers (barite, lead) have been examined on a scanning probe microscope SolverNext (NT-MDT, Zelenograd) in several modes of atomic force microscopy without changing the cantilever: topography, phase contrast, and force spectroscopy. Atomic force microscopy images have been processed using the standard ImageAnalysisP9 software. It is shown that a set of complementary modes of atomic force microscopy makes it possible to identify subtle differences in the microstructure of the composite, which is important for assessing the quality of materials using nanopowders.

Keywords: X-ray self-adhesive polymer coatings, atomic force microscopy, adhesion strength, quality assessment

DOI: 10.56304/S2304487X22030038

REFERENCES

1. Bajkov A.A. *Nanokompozity na osnove sverhvyso-komolekulyarnogo polietilena dlya kompleksnoj radio- i radiacionnoj zashchity. Dis. kand.tech.nauk* [Nanocomposites based on ultrahigh molecular weight polyethylene for complex radio and radiation protection. Cand. of techn. sciences diss.]. Moscow, 2016, 141 p.
2. Shevchenko V.G. *Osnovy fiziki polimernyh kompozicionnykh materialov: uchebnoe posobie* [Fundamentals of physics of polymer composite materials: study guide]. Moscow, MGU im. M.V. Lomonosova Publ., 2010, 97 p.
3. Tyalina L.N. i dr. *Novye kompozicionnye materialy: uchebnoe posobie* [New composite materials: study guide]. Tambov, GOU VPO TGTU Publ., 2011, 80 p.
4. Strizhak E.A. i dr. *Ocenka neodnorodnosti rezin s primeneniem skaniruyushchej atomno-silovoj mikroskopii* [Evaluation of the heterogeneity of rubbers using scanning atomic force microscopy] *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 2010, vol. 53, iss. 8, pp. 79–83. (in Russian)
5. Davydova M.L., Sokolova M.D. *Strukturnye issledovaniya polimerelastomernogo nanokompozita* [Structural studies of polymer elastomeric nanocomposite] *Materialy Vserossijskoj konferencii nauchnoj molodezhi. Yakutsk, Izd-vo OOO "Cumori Press" Publ.*, 2011, vol. 1, pp. 74–77. (in Russian)
6. Cherkasov V.D., Pilshchikov V.O., Avdonin V.V., Yurkin Yu.V. *Samokleyushiesya radiatsio-zashitnie pokritiya* [Self-adhesive radiation protective coatings]. *Regionalnaya arhitektura i stroitelstvo*, 2019, no. 4, pp. 20–26. (in Russian)
7. Buzoverya M.E., Cherkasov V.D. *Results of the surface morphology of elastic self-adhesive radiation coatings by atomic force microscopy*, *Materials Physics and Mechanics*, 2021, vol. 47, pp. 117–122.
8. Buzoverya M.E., Konovalova T.A. *Novii radiatsionno-zashitnie materialy. Struktura. Svoistva* [New radiation-protective materials. Structure. Properties]. *Sbornik materialov "XX Vserossiiskaya nauchno-practicheskaya konferentsiya "Dni nauki OTI NIYAU MIFI – 2020"*, 2020, pp. 56–59. (in Russian)
9. *Modul obrabotki izobrazhenii "ImageAnalysisP9". Spravochnoe rucovodstvo* [Image processing module "Image Analysis P9". Reference Guide]. Zelenograd, 2017, 528 p.