

УДК 678.632:629.7.023.224

РАЗРАБОТКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТАКТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

А. М. ПОТАПОВ¹, А. Н. СИМБИРКИНА¹, О. В. ЧЕРВАКОВ², В. М. КИСЕЛЬ³

¹ ГП “КБ “Южное”, Днепропетровск;

² ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск;

³ Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев

Приведена информация о разработке и эксплуатационных свойствах синтактных пенопластов марки НТЗП-У на основе полиуретановых водных дисперсий, стеклянных и полимерных микросфер. Указаны данные о теплофизических свойствах и стойкости разработанных теплозащитных материалов в условиях, моделирующих температурный режим поверхности на покрытии головного обтекателя ракетносителя “Днепр” в полете.

Ключевые слова: теплозащитные материалы, синтактные пенопласты, метод пневматического распыления, физико-механические характеристики.

Для получения наружного теплозащитного покрытия (НТЗП) ракетно-космической техники (РКТ) используют жидкие композиции, наносимые методами пневматического или безвоздушного распыления. Среди разнообразия материалов для тепловой защиты привлекают внимание синтактные пенопласты (СП) – газонаполненные материалы, состоящие из полимерной матрицы и распределенных в ней полых микросфер различной природы (стеклянных, керамических, металлических или полимерных). Формируют ячеистую структуру СП введением в полимерную матрицу газосодержащих микросфер. При этом их физическая структура и обычных пенопластов, получаемых методом вспенивания, подобна. Пенопласты и СП – гетерофазные системы типа “твердое тело–газ”. Отличительная особенность последних – наличие в составе трех и более фаз, поскольку химический состав материала стенок полых микросфер зачастую отличается от состава полимерной матрицы. СП иногда относят к наполненным пластикам, поскольку процесс их изготовления исключает химическое вспенивание полимерной матрицы и заключается в механическом ее наполнении полыми микросферами. Поэтому их часто называют физическими пенами [1]. Ячеистая структура СП зависит от содержания, равномерности распределения и размера частиц наполнителя. Поскольку вводимые в связующее полые микросферы имеют, как правило, сплошную оболочку, то получаемые материалы содержат изолированные газоструктурные элементы, а следовательно, их можно назвать абсолютными пенопластами. Это обстоятельство, а также отсутствие анизотропии макроструктуры, благодаря “идеальной” сферичности микросфер и равномерности их наполнения обуславливают ценные свойства СП. По сравнению с обычными “химическими” они обладают более высоким соотношением прочности и массы, гораздо меньшим водопоглощением и способны выдерживать значительные гидростатические давления. Их свойства можно варьировать в достаточно широких пределах, изменяя как тип и соотношение связующего и наполнителя, так и технологию получения и отверждения [1].

В космической технике наиболее распространенным является теплозащитное покрытие ТПП-ФСУ с плотностью $0,28...0,44 \text{ g/m}^3$, представляющее собой СП на основе хлорсульфированного полиэтилена и полых фенол-формальдегидных микросфер. Кроме микросфер, такие материалы также содержат и другие порошкообразные наполнители – полиметилметакрилат, полипропилен и древесную муку [2]. Покрытия такого типа получают из жидких композиций, содержащих толуол – токсичный органический растворитель, вызывающий раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, а также поражающий нервную систему [3]. Учитывая вредность и опасность применения таких органических растворителей в напыляемых теплозащитных композициях, предпринимают попытки создать СП на основе водных дисперсий полимеров: бутадиен-стирольных, стирол-акрилатных и поливинилацетатных латексов, водных дисперсий сополимеров акрилового ряда, поливинилацетата, поливинилхлорида, полиуретана и др. [4–9]. Водные латексы и дисперсии обладают важными преимуществами в сравнении с органоразбавляемыми связующими: пожаро- и взрывобезопасностью, высокой концентрацией целевого компонента, не выделяют вредных веществ.

Иногда как связующее используют смеси латексов или дисперсий. Тогда можно достичь необходимого уровня паропроницаемости покрытий и их адгезии к защищаемым поверхностям, а также расширить температурный диапазон их эксплуатации. Так, для получения покрытий, способных выдерживать многократные перепады температур от -70 до $+100^\circ\text{C}$, в состав смеси водного связующего вводят высокоэластичные латексы, например бутадиенстирольный, бутадиеновый, поливинилхлоридный или на основе сополимеров вышеуказанных полимеров [5].

Установлено, что разработанные ранее теплозащитные, теплоизоляционные и огнестойкие составы СП на основе водоразбавляемых полимерных материалов не предназначены для защиты элементов конструкций космических аппаратов и по многим параметрам не могут быть применены в этой отрасли техники.

В соответствии с условиями эксплуатации к НТЗП для элементов конструкций космических аппаратов предъявляют достаточно жесткие требования. В частности, их высокие физико-механические характеристики должны сохраняться при резком подъеме температуры до $350...450^\circ\text{C}$ в условиях высокоскоростного аэродинамического нагрева и сильной вибрации. Коэффициент теплопроводности и удельная теплоемкость должны находиться на уровне $0,13 \text{ W/(m}\cdot^\circ\text{C)}$ и $1,71 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$ соответственно [2]. Желательна невозможность возгорания материала в процессе полета.

ГП “КБ “Южное” совместно с ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет” разработали негорючий СП напыляемого типа (НТЗП-У) на основе полиуретановых водных дисперсий, стеклянных и полимерных микросфер, порошкообразных антипиренов и технологических добавок [13]. НТЗП-У термически стабилен до 250°C и обладает достаточно хорошим комплексом физико-механических свойств: плотность $0,4...0,6 \text{ g/cm}^3$, прочность при растяжении $0,80...1,65 \text{ МПа}$, относительное удлинение $12,8...69,0\%$, прочность при отрыве $0,98...1,04 \text{ МПа}$ [14].

Чтобы достичь таких прочностных свойств, в качестве полимерной матрицы использовали смеси полиуретановых водных дисперсий. При этом одна из них – самосшивающаяся (полиуретанакриловая дисперсия Joncryl HYB 6336, Neoresins, Голландия) – должна обеспечить получение покрытий с пространственно сшитой структурой и высокой термической стабильностью, а вторая (полиуретанакриловая дисперсия NeoPack E-106, BASF, Германия) – эластичность разрабатываемых композиций.

Ниже сравнены результаты исследования теплофизических свойств и термоэрозионных испытаний разработанных напыляемых СП марки НТЗП-У и покрытия ТТП-ФСУ, применяемого в производстве РКТ. Материалы марки НТЗП-У получали послойным нанесением с применением пневматического распыления (толщина одного наносимого слоя 0,3...0,4 mm) его жидких составов на поверхность алюминиевой фольги. Каждый слой покрытия сушили при комнатной температуре и при 60...70°C при наборе каждого 1 mm толщины покрытия. Методом оптической микроскопии получили микрофотографии СП состава НТЗП-У разработанного ранее ТТП-ФСУ (рис. 1).

Рис. 1. Микрофотографии разломов СП на основе составов НТЗП-У (содержание микросфер 28,7 mass.%, плотность 0,51 g/cm³) (a) и ТТП-ФСУ (соответственно 10,0 mass.% и 0,39 g/cm³) (b).

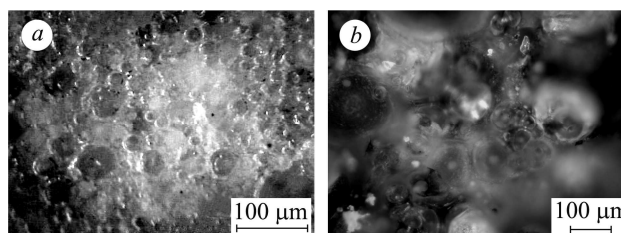


Fig. 1. Microphotos of syntactic foams based on НТЗП-У (content of microspheres 28.7 mass.%, density 0.51 g/cm³) (a) and ТТП-ФСУ (correspondingly 10.0 mass.% and 0.39 g/cm³) (b) materials.

Выявили, что СП марки НТЗП-У равномерно распределяется, имеет плотную упаковку микросфер, а ТТП-ФСУ содержит микросферы с более широким диапазоном диаметров частиц. Это обусловлено особенностью технологии получения жидких композиций СП, предусматривающей введение в композицию НТЗП-У полых микросфер двух типов: полимерных и стеклянных, взятых в массовом соотношении 1:1, предварительно фракционированных. Как полимерные использовали микросферы на основе сополимера акрилонитрила, винилиденхлорида и метилметакрилата типа Expancel[®] марок 461 WE 20 d 36 и 461 WE 80 d 36 (Azko Nobel, Голландия) с размером частиц 40 и 80 μm соответственно, а стеклянные микросферы марок HGS 16 и HGS 130 (производитель Larand Chemical Corp., США) – с размером частиц 30 и 40 μm соответственно.

По мнению авторов патентов [5, 6], наиболее равномерно в объеме композиционного материала распределяются микросферы с разными размерами и разной насыпной плотностью, причем различие между этими параметрами должно быть максимальным. В то же время фенольные микросферы марки БВ-01, вводимые в ТТП-ФСУ, характеризуются достаточно широким распределением полых частиц по диаметру. Предварительно их просеивают через сетку 0,63. При этом установили (рис. 2), что после отсева до 53% фенольных микросфер имеют диаметр частиц до 100 μm, а диаметр остальных находится в пределах ~200...600 μm.

Построили (рис. 3) зависимость удельной теплоемкости материала НТЗП-У (содержание микросфер 28,7 mass.%, плотность 0,50 g/cm³), а также ТТП-ФСУ

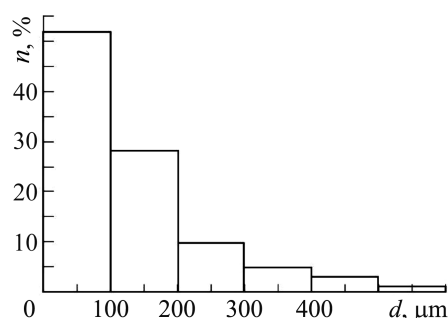


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц фенольных микросфер БВ-01 по диаметру после отсева на сетке 0,63.

Fig. 2. Histogram of distribution of phenolic microspheres particles БВ-01 along the diameter after sizing on the grid 0.63.

(соответственно 10,0 mass.% и 0,39 g/cm³) от температуры в виде массива экспериментальных данных, их средних значений и аппроксимирующей кривой. Удельную теплоемкость определяли в диапазоне температур –40...250°C на приборе ИТ-С-400.

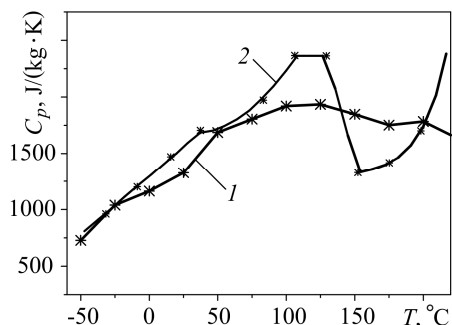


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости материала НТЗП-У (кривая 1) и ТТП-ФСУ (кривая 2) от температуры.

Fig. 3. Dependence of specific heat capacity of НТЗП-У (curve 1) and ТТП-ФСУ (curve 2) materials on temperature.

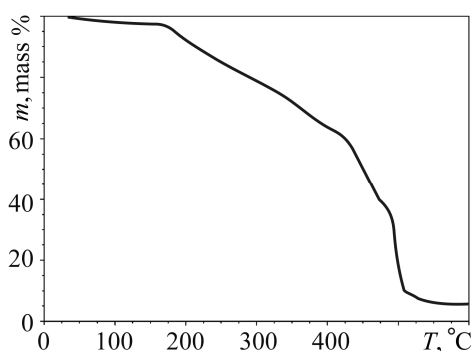


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа штатного покрытия ТТП-ФСУ (плотность 0,39 g/cm³).

Fig. 4. Data of thermogravimetric analysis of the standard coating ТТП-ФСУ (density 0.39 g/cm³).

Выявили, что удельная теплоемкость для всех испытанных образцов НТЗП-У значительно ниже, чем для штатного покрытия ТТП-ФСУ. Ее снижение для ТТП-ФСУ при 150...175°C, очевидно, связано с разложением связующего (пленкообразующего) этого материала – хлорсульфированного полиэтилена (рис. 4)

Установили (рис. 5), что коэффициент теплопроводности для обоих материалов с повышением температуры монотонно увеличивается. При этом для синтактной пены типа ТТП-ФСУ в области температур от –50 до 50°C его значения более высокие, чем для НТЗП-У. Это может быть следствием значительно более низкого содержания полых микросфер в составе ТТП-ФСУ,

чем в НТЗП-У. Для оценки принципиальной возможности применения разработанного состава НТЗП-У использовали результаты их испытания в условиях теплового режима, моделирующего температурный режим поверхности покрытия головного обтекателя ракетносителя (РН) “Днепр” в полете.

Испытывали на установке, разработанной в Институте проблем материаловедения им. И. М. Францевича. Образец нагревали потоком горячего воздуха, подогреваемого промышленным феном с электронной стабилизацией температуры и расхода воздуха (GHG660 LCD, фирма Bosch, ФРГ), установленным на штативе с возможностью вертикального перемещения. Температуру поверхности T_h регулировали по заданной программе в ручном режиме, варьируя режимы работы фена и расстояние от среза его сопла до поверхности образца. Нагреватель задавал температуру нагрева воздуха T_f в диапазоне от 50 до 660°C с шагом 10°C и точностью стабилизации $\pm 5\%$. Расход воздуха 0,25...0,5 m³/min. Выходной диаметр сопла 20 mm. Максимальный тепловой поток в холодную стенку 60 kW/m² достигали при заданной его температуре 660°C на минимальном расстоянии от среза сопла (25 mm).

Температуру T_h измеряли пирометром-регистратором Flus IR-86 1U со спектральной чувствительностью в диапазоне длин волн $\lambda = 8...14 \mu\text{m}$ и точностью из-

мерений $1,5\% \pm 2^\circ\text{C}$ в диапазоне $0 \dots 500^\circ\text{C}$. Пирометр устанавливали на расстоянии 250 mm от поверхности образца, на котором диаметр пятна измерения 5 mm . Коэффициент излучения принимали равным $\epsilon = 0,9$. Интегральная температура поверхности (интеграл температуры поверхности по времени испытаний) для всего эксплуатационного режима составляла $T_{\Sigma(\tau = 200)} = 27450^\circ\text{C}\cdot\text{s}$, для периода при температуре поверхности более $100^\circ\text{C} - T_{\Sigma(T_w > 100)} = 19775^\circ\text{C}\cdot\text{s}$.

Рис. 5. Сравнительные данные зависимости коэффициента теплопроводности материалов НТЗП-У (кривая 1) и ТТП-ФСУ (кривая 2) от температуры.

Fig. 5. Comparative data of dependence of heat conduction coefficient of НТЗП-У (curve 1) and ТТП-ФСУ (curve 2) materials on temperature.

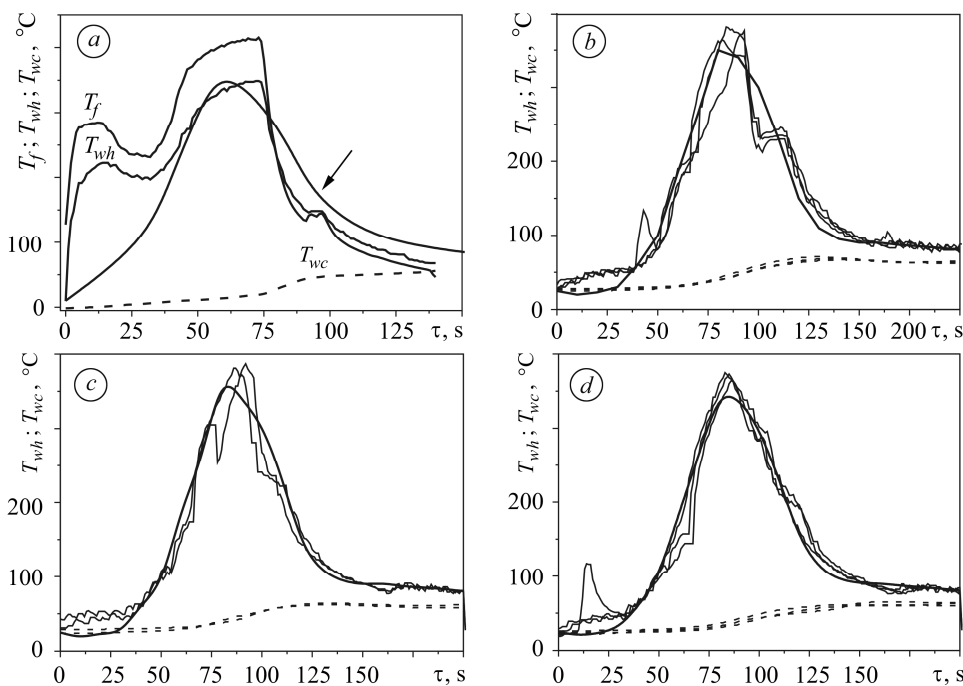
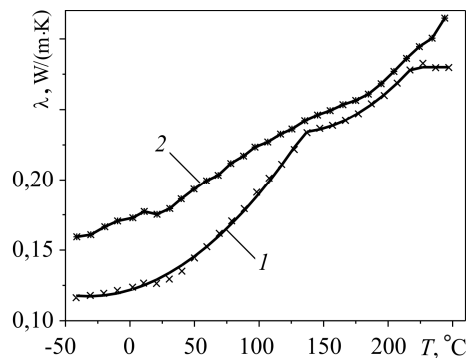


Рис. 6. Температуры набегающего потока воздуха T_f , нагреваемой поверхности T_{wh} и нижней поверхности T_{wc} образцов СП на основе НТЗП-У (a-c), содержащих соответственно 28,7 (a), 30,4 (b) и 32,6% (c) смеси стеклянных и полимерных микросфер (при массовом соотношении 1:1), и ТТП-ФСУ (d) в условиях, моделирующих температурный режим поверхности головного обтекателя РН “Днепр” в полете. Стрелкой указан шаблон режима. (b-d: T_{wh} – сплошная кривая; T_{wc} – пунктирная). Толщина образцов $3,0 \dots 5,2 \text{ mm}$.

Fig. 6. Temperatures of ram air T_f , of heated surface T_{wh} and lower surface T_{wc} of syntactic foam samples based on НТЗП-У (a-c), which contain accordingly 28.7 (a), 30.4 (b) and 32.6% (c) of glass and polymer microsphere mixtures (at 1:1 mass ratio), and ТТП-ФСУ (d) under conditions, simulating thermal profile of the launch vehicle “Dnepr” payload fairing surface in flight. Arrow indicate the form of regime. (b-d: T_{wh} – solid curve; T_{wc} – dashed). Thickness of the tested samples $3.0 \dots 5.2 \text{ mm}$.

В ходе эксперимента также определяли температуру нижней поверхности образца (T_{wc}), которая характеризовала теплоизолирующие свойства изучаемых материалов. Изменения при испытаниях температур горячей (T_{wh}) и холодной (T_{wc}) поверхностей образцов синтактных пен типа НТЗП-У с различными содержанием микросфер и плотностью (28,7% и 0,51 g/cm³, 30,4% и 0,45 g/cm³; 32,6% и 0,39 g/cm³) и ТПП-ФСУ иллюстрирует рис. 6.

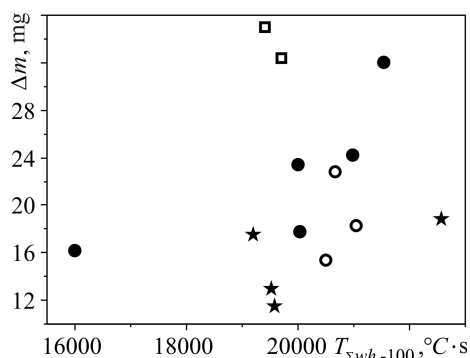


Рис. 7. Зависимость массового уноса Δm материалов НТЗП от интегральной температуры при температуре поверхности более 100°C: ● – ТПП ФСУ; НТЗП-У с содержанием микросфер 28,7% (★), 30,4% (●) и 32,6% (■).

Fig. 7. Dependence of HTZP materials mass ablation Δm on integrated temperature at the surface temperature higher than 100°C: ● – ТПП ФСУ; НТЗП-У with content of microspheres 28.7% (★), 30.4% (●) and 32.6% (■).

На основании экспериментальных данных построили зависимости массового уноса Δm (mg) от интегральной температуры $T_{\Sigma wh-100}$ (°C·s) при температуре поверхности более 100°C и нагрева задней стенки ΔT_{wc} (°C) от интегральной температуры $T_{\Sigma wh}$ (°C·s) за время испытаний $\tau = 200$ s (рис. 7 и 8). Интегральная температура при температуре поверхности более 100°C в качестве аргумента первой зависимости выбрана в предположении, что при более низких значениях скорость уноса массы незначительна.

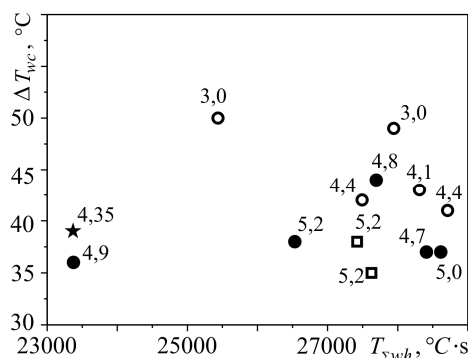


Рис. 8. Зависимость максимального нагрева задней стенки ΔT_{wc} материалов НТЗП от интегральной температуры за время испытаний $T_{\Sigma wh}$ (цифры возле экспериментальных точек – толщина образцов в mm): ● – ТПП ФСУ; НТЗП-У с содержанием микросфер 28,7% (★), 30,4% (●) и 32,6% (■).

Fig. 8. Dependence of back wall maximum heating ΔT_{wc} of HTZP materials on integrated temperature during testing $T_{\Sigma wh}$ (figures at experimental points – sample thickness in mm): ● – ТПП ФСУ; НТЗП-У with the content of microspheres 28.7% (★), 30.4% (●) and 32.6% (■).

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан отечественный напыляемый синтактный пенопласт марки НТЗП-У, который можно рекомендовать в качестве теплозащитного материала при изготовлении РКТ, взамен ранее освоенного на ГП “КБ “Южное” материала типа ТПП-ФСУ. Синтактные пенопласты НТЗП-У, содержащие до 28,7...32,6% смеси стеклянных и полимерных микросфер (при массовом соотношении 1:1), имеют меньший унос, чем материалы типа ТПП-ФСУ. Так как температура нагрева задней стенки теплозащитного материала определяется, кроме его теплопроводности, еще и суммарным тепловым потоком (характеризуемым

интегральной температурой нагреваемой поверхности), а также толщиной образца, то все представленные на рис. 8 НТЗП-У имеют соизмеримые с покрытием ТТП-ФСУ теплоизоляционные свойства, удовлетворяющие условиям эксплуатации РКТ.

РЕЗЮМЕ. Наведена інформація про розробку та експлуатаційні властивості синтактичних пінопластів марки НТЗП-У на основі поліуретанових водних дисперсій, скляних і полімерних мікросфер. Подано результати про теплофізичні властивості і тривкість розроблених теплозахисних матеріалів в умовах, що моделюють температурний режим поверхні на покритті головного обтічника ракетноносія “Дніпро” у польоті.

SUMMARY. The information on the development and performance properties of syntactic polyfoams НТЗП-У based on polyurethane water dispersions, glass and polymeric microspheres is presented. Thermophysical properties and durability data of the developed heat-protective materials under the conditions simulating the surface temperature mode at the payload fairing coatings of Dnepr launch vehicle in flight are given.

1. *Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці* / С. О. Джур, Л. Д. Кучма, Т. А. Манько, В. Г. Сітало, Ф. П. Санін, А. Ф. Санін: Підруч. – К.: Вища освіта, 2003. – 400 с.
2. *Воздействие толуола на организм человека и меры профилактики* / С. В. Витрищак, В. В. Бондаренко, И. И. Изоркина, С. Ю. Гаврик, М. В. Бондаренко, Е. В. Санина // Укр. журн. клінічної та лабораторної медицини. – 2013. – 8, № 2. – С. 12–16.
3. *Берлин А. А., Шутов Ф. А.* Упрочненные газонаполненные пластмассы. – М.: Химия, 1980. – 222 с.
4. *Патент 2304119* Россия, МПК C04B 28/26, C04B 111/28. Огнезащитная композиция / Л. И. Натейкина, В. П. Эндюськин, Н. Б. Тяпина, Н. Н. Стулова. – Оpubл. 10.08.07; Бюл. № 22.
5. *Патент 2251563* Россия, МПК⁷ C09D 5/02, C09D 5/08. Антикоррозионное и теплоизоляционное покрытие на основе полых микросфер / В. С. Беляев. – Оpubл. 10.05.05; Бюл. № 13.
6. *Патент 2502763* Россия, МПК C09D 5/08, C09D 5/02. Антикоррозионное и теплоизоляционное покрытие на основе полых микросфер / А. С. Платов. – Оpubл. 27.12.13; Бюл. № 36.
7. *Патент 2311397* Россия, МПК C04B 41/48, C09D 5/18, C09D 109/04, C09D 113/02. Состав для получения теплозащитных покрытий / С. Т. Самсоненко. – Оpubл. 27.11.07; Бюл. № 33.
8. *Патент 2306328* Россия, МПК C09K 21/00, C09D 5/18, C09D 161/10. Огнезащитная композиция для покрытий / Н. Н. Федченко, В. Г. Кустов, А. Н. Парахин, А. А. Старкова. – Оpubл. 20.09.07; Бюл. № 26.
9. *Патент 2245350* Россия, МПК⁷ C09D 5/08, C09D 1/04. Термозащитная краска / В. Н. Фасюра, Е. Ю. Владиславлева, С. С. Захваткин. – Оpubл. 27.01.05; Бюл. № 3.

Получено 22.09.2015