

УДК 667.637:638.84:666.1:66.043.2

Н.С. Кутаева, Е.Е. Муханова, И.С. Деев

ВЫСОКОТЕПЛОСТОЙКИЕ ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО ВОЛОКНА

Представлены обзорные материалы по созданию гидрофобизирующих кремнийорганических составов, разработке процессов первичной и повторной гидрофобизации элементов теплозащитной конструкции, основным компонентом которой является плитка ТЗМ на основе супертонкого кварцевого волокна. Особое внимание уделено разработке способов межполетной гидрофобизации. Эксплуатационная эффективность использования составов на основе силоксановых олигомеров для гидрофобизации плиток ТЗМ на основе кварцевого волокна (ТЗМК-10 и ТЗМК-25) подтверждена положительными результатами послеполетного контроля гидрофобных покрытий теплозащитных элементов, демонтированных с возвращаемых летательных аппаратов.

Ключевые слова: гидрофобизирующие составы, высокотемпературостойкие водостойкие покрытия, силоксаны, силзаны, кварцевые волокна, волокнистый теплозащитный материал.

The present paper gives an overview of the creation of waterproofing organosilicon compositions and developments in the field of primary and repeated waterproofing of elements of heat-resistant structure, the main component of which is the tiles based on superfine quartz fibers. Development of methods of waterproof treatment between flights is also emphasized. Operational efficiency of waterproofing compositions based on superfine quartz fiber (TZMK-10 and TZMK-25) is confirmed with positive results of post-flight control of waterproofing coatings of the heat-protective elements dismantled from the round-trip flight vehicles.

Key words: waterproofing compositions, high heat-resistant water-resistant coatings, siloxanes, silazanes, quartz fibers, fibrous heat resistant material.

Одной из важных материаловедческих проблем, успешное решение которой специалистами ВИАМ [1–6] существенно повысило надежность эксплуатации космических летательных аппаратов (КЛА) многоразового использования, явилась разработка процессов гидрофобизации* элементов их теплозащитной конструкции, одним из основных компонентов которой является плитка теплозащитного материала (ТЗМК-10) на основе супертонкого кварцевого волокна [4–7]. Этот материал имеет низкую плотность, высокую пористость и гидрофилен по своей природе, что выражается в способности ТЗМК сорбировать в значительных количествах воду (600–700% (по массе) при погружении в воду) и ее пары (0,6–1,0%). В процессе эксплуатации пересыщение волокнистого материала водой привело бы к чрезмерному утяжелению КЛА, существенному ухудшению прочностных характеристик и снижению теплофизических свойств.

К разрабатываемым гидрофобным покрытиям для пористых ТЗМК были предъявлены следующие основные требования:

- надежная защита материала от воздействия воды и ее паров;
- работоспособность при температуре 400–450°C в течение 30–50 ч;

– незначительный привес материала при нанесении покрытия (не более 0,1%);

– сохранение воздухопроницаемости, прочности и других основных физико-механических характеристик материала на исходном уровне.

Известно [8, 9], что для гидрофобизации стекла и других силикатных материалов широко применяются различные мономерные, олигомерные и полимерные кремнийорганические соединения с активными функциональными группами у атома кремния. Выбор конкретных гидрофобизирующих составов зависит от условий эксплуатации соответствующего материала (температура, время, цикличность воздействия воды и др.).

Проведенное авторами исследование термоокислительной стойкости гидрофобных пленок различного состава на стекле при 200 и 300°C показало, что наиболее высокой термоокислительной стабильностью обладают покрытия из мономерных или олигомерных кремнийорганических соединений с метильными радикалами при атоме кремния, имеющие в своем составе активные функциональные группы ($\equiv\text{Si}-\text{Cl}$, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\equiv\text{Si}-\text{H}$ и др.). Химическое взаимодействие последних с активными группами поверхности стекла приводит к образованию на нем хемосорбированных поверхностных соединений [10].

Однако для научнообоснованного подхода к решению проблемы снижения водопоглощения пористых ТЗМК целесообразно располагать информацией не только о свойствах и условиях приме-

* Работа проводилась под руководством д.т.н. А.Я. Королева (1909–1992 гг.).

нения гидрофобизирующих соединений, но и о состоянии поверхности, подлежащей гидрофобизации. Наличие гидроксильных групп на поверхности кварцевого волокна в значительной степени определяет характер и скорость протекания процессов химического модифицирования поверхности, к числу которых относится гидрофобизация [11–14].

Исследование условий и закономерностей формирования высокотеплостойких гидрофобных покрытий на кварцевых волокнах ТЗМК-10 с использованием силоксановых олигомеров показало, что после жидкофазной обработки указанными олигомерами и последующего прогрева при 200–400°C гидрофобное покрытие распределяется по объему теплозащитного материала на поверхности элементарных волокон в виде тонких сплошных хемосорбированных пленок, сохраняющих свои функциональные характеристики при температуре 400°C в течение 30–50 ч [15].

Для повышения рабочей температуры традиционных материалов на основе полисилоксанов, например, являющихся основой лакокрасочных покрытий, при температурах выше 350°C применяются различные термостабилизаторы, в том числе содержащие соли металлов переменной валентности [16–20]. С целью термостабилизации гидрофобного покрытия на основе силоксановых олигомеров изучена возможность введения в состав гидрофобизатора полиалкиларилсилоксанов, содержащих в цепи атомы металлов переменной валентности (церия, меди, железа и т. п.). Установлено, что использование цериймедькремнийорганической присадки ИНОКСИЛ (разработка ВНИИ НП) обеспечивает максимальный термостабилизирующий эффект, который выражается в увеличении ресурса работы гидрофобных покрытий в ~2,5 раза (с 30 до 70 ч) при температуре 450°C по сравнению с покрытиями без термостабилизатора.

Для определения толщины и характера распределения на поверхности кварцевых волокон в ТЗМК-10 теплостойких гидрофобных покрытий,

полученных из гидрофобизирующих составов жидкофазного (К-21ИТ – на основе продукта К-21) и газофазного (МТЭС – на основе метилтриэтоксисилана) нанесения, проведены электронно-микроскопические исследования. Исследования структуры покрытий проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-35С фирмы «Jeol» (Япония) в режиме вторичных электронов при увеличениях до $\times 20000$.

На рис. 1 представлена структура поверхности волокон материала ТЗМК-10 без гидрофобизатора, а структура поверхности этого материала с покрытиями до и после термостарения при 450°C в течение 36 ч приведена на рис. 2 и 3 соответственно. На рис. 1 видно, что поверхность волокон в исходном материале покрыта слоем связующего, имеющего зернистую структуру с размером зерен 50–100 нм. После гидрофобизации ТЗМК-10 гидрофобное покрытие на основе К-21ИТ обволакивает всю поверхность кварцевых волокон, полностью укрывая зернистую структуру связующего (см. рис. 2 а, б). В отличие от покрытия на основе К-21ИТ, гидрофобное покрытие на основе МТЭС, нанесенное на материал ТЗМК-10 из газовой фазы, распределяется на волокнах более тонкой пленкой (см. рис. 2 в, г). Последняя не полностью укрывает зернистую структуру связующего, но увеличивает размеры его зерен до 80–150 нм. Образование тонких влагозащитных пленок на каждом элементарном волокне ТЗМК-10 не приводит к ухудшению воздухопроницаемости материала после гидрофобизации.

Из сопоставления размеров зерен связующего в материале ТЗМК-10 в исходном состоянии и после гидрофобизации была ориентировочно определена толщина гидрофобных покрытий: для покрытия из состава жидкофазного нанесения К-21ИТ она составляет >100 нм, а для покрытия газофазного нанесения на основе МТЭС – толщина находится в диапазоне 15–25 нм.

Разработанные влагозащитные покрытия для плиток ТЗМК-10 обладают высокими гидрофобными свойствами. Краевой угол смачивания обра-

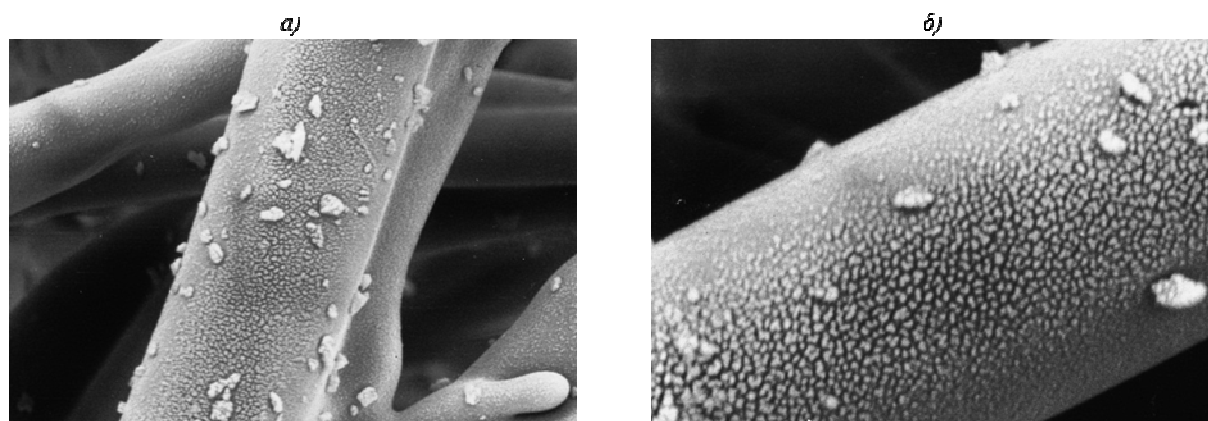


Рис. 1. Микроструктура (а – $\times 10000$; б – $\times 20000$) поверхности волокон в пористом теплозащитном материале ТЗМК-10 без гидрофобных покрытий

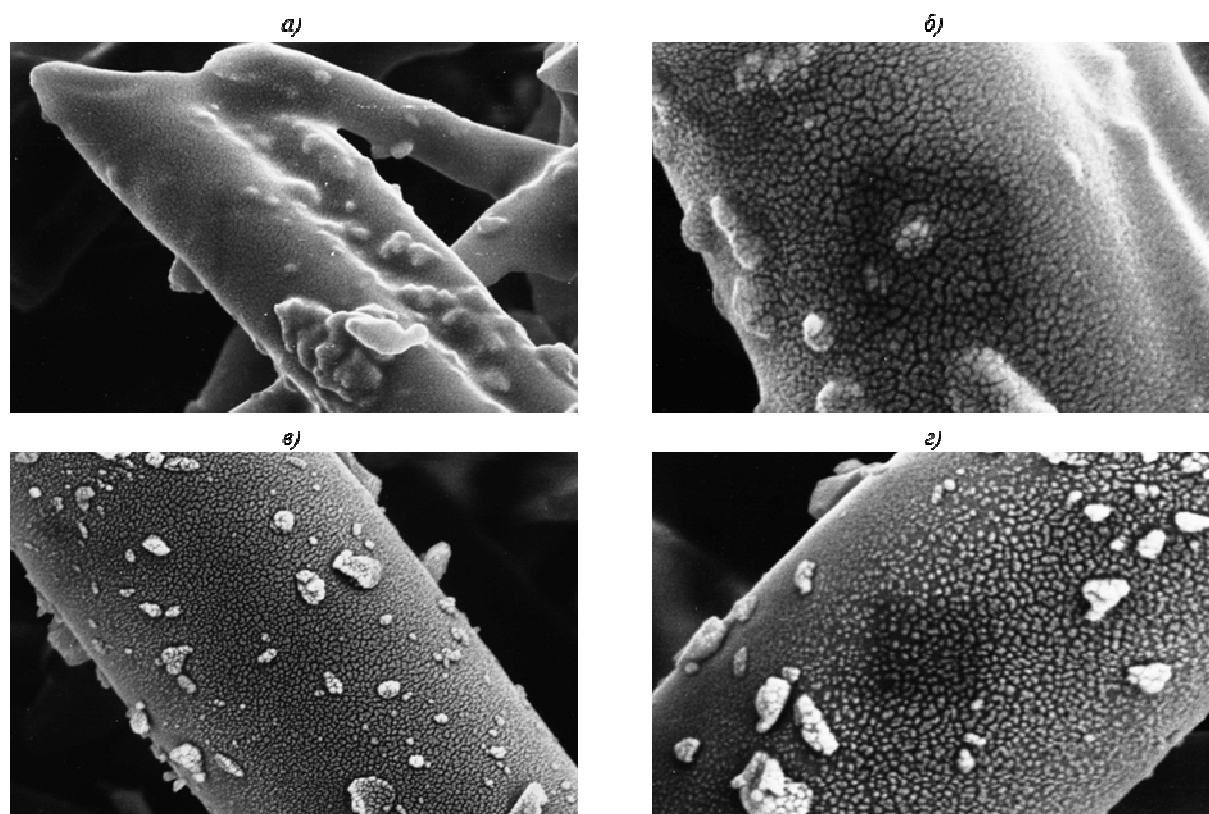


Рис. 2. Микроструктура (*а, в* – $\times 10000$; *б, г* – $\times 20000$) поверхности волокон в пористом теплозащитном материале ТЗМК-10 с гидрофобными покрытиями на основе К-21ИТ (*а, б*) и МТЭС (*в, г*)

ботанной гидрофобным составом поверхности материала ТЗМК-10 водой превышает 90 град, а угол скатывания стандартной капли воды не более 45 град. Газопроницаемость материала плитки после гидрофобизации сохраняется на исходном уровне. Результаты испытаний на водопоглощение плиток ТЗМК-10 до и после гидрофобизации их составом на основе продукта К-21 приведены в таблице.

После старения при 450°C в течение 36 ч наблюдалось частичное разрушение пленки гидрофобного покрытия из К-21ИТ (см. рис. 3, *а, б*), что проявлялось в уменьшении ее толщины, увеличении рельефности структуры материала и более четком проявлении зернистой структуры связующего на поверхности волокна. На отдельных волокнах, обработанных этим составом, происходило значительное разрушение гидрофобного покрытия в результате термоокислительной деструкции. В этих же условиях разрушение состава газозащитного нанесения на основе МТЭС происходило в меньшей степени, по-видимому, вследствие образования более оптимальной сшитой структуры гидрофобной кремнийорганической пленки (см. рис. 3, *в, г*).

При опробовании разработанных гидрофобизаторов в заводских условиях использовалась капиллярная установка, разработанная на Тушинском машиностроительном заводе совместно со

специалистами ВИАМ. Применение установки позволяет осуществить равномерное нанесение строго дозированного количества гидрофобизатора в виде водной эмульсии на плитку ТЗМК, а также в значительной степени повысить производительность труда.

После нанесения и отверждения гидрофобного покрытия плитка ТЗМК приклеивается к демфирующей подложке, которая, в свою очередь, приклеивается к обшивке КЛА. При полете КЛА в областях плитки, нагреваемых выше 500°C, происходит термодеструкция гидрофобного покрытия, вследствие чего возникает необходимость его возобновления для придания материалу водоотталкивающих свойств во всем объеме плитки с целью предотвращения водопоглощения теплозащитного покрытия летательного аппарата на период его межполетной стоянки.

При разработке процессов нанесения влагозащитных покрытий на ТЗМК были изучены его эксплуатационные характеристики с целью оценки возможного влияния разрабатываемых гидрофобизирующих составов. При жидкофазной обработке составами К-21 и К-21ИТ гидрофобизатор непосредственно контактирует только с материалом плитки. В результате проведенных исследований установлено, что обработка указанными составами материала ТЗМК не вызывает увеличения содержания α -кристобалита выше нормы

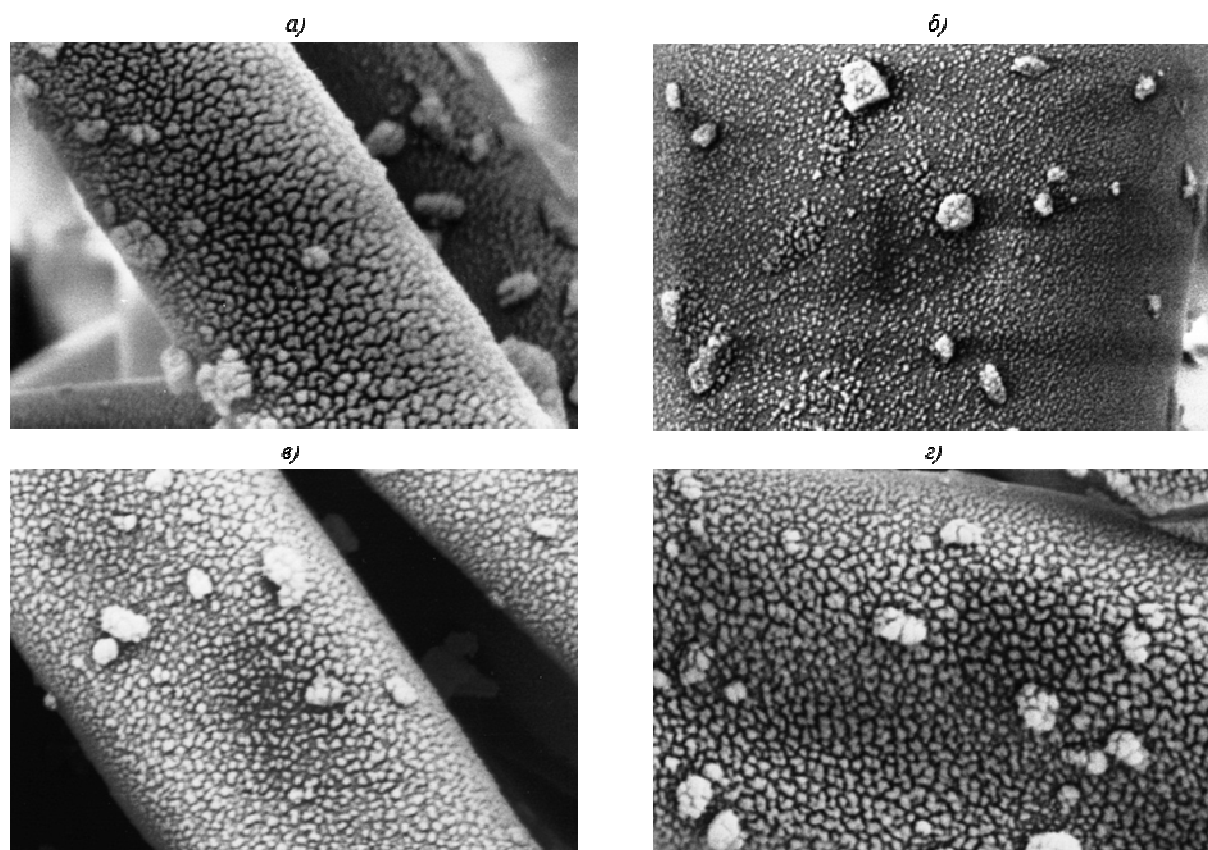


Рис. 3. Микроструктура ($\times 20000$) поверхности волокон в пористом теплозащитном материале ТЗМК-10 с гидрофобными покрытиями на основе К-21ИТ (а, б) и МТЭС (в, з) после термостарения при 450°C в течение 36 ч

Водопоглощение плиток ТЗМК-10 до и после их гидрофобизации составом на основе продукта К-21

Вид испытаний	Водопоглощение, %	
	в исходном состоянии	после гидрофобизации
Принудительное погружение ТЗМК в воду на 24 ч	600	0,7–1,2
Экспозиция в тропической камере в течение 3 сут	360	0,5–0,6
Выдержка в камере с относительной влажностью 98% в течение 90 сут	0,6	0–0,2

(>5%) и не оказывает влияния на его физико-механические, теплофизические и диэлектрические свойства.

В случае межэксплуатационной гидрофобизации теплозащитная конструкция в целом подвергается воздействию паров гидрофобизатора. Выбор гидрофобизаторов для повторной (межполетной) гидрофобизации и разработка способа их нанесения проводились с учетом специфики осуществления данного процесса, связанной с необходимостью формирования влагозащитных покрытий непосредственно на КЛА при комнатной температуре, без применения дополнительной термообработки. Для создания гидрофобных покрытий во всем объеме плитки ТЗМК представлялось целесообразным использование нанесения из паровой фазы химических соединений с невысо-

кой температурой кипения, большой летучестью и упругостью паров, имеющих активные функциональные группы для осуществления химической связи между гидрофобным покрытием и поверхностью кварцевого волокна. В качестве таковых опробовались гексаметилдисилазан (ГМДС) и его смеси с олигометилсилоксанами линейной и циклической структуры. Гексаметилдисилазан обладает высокой активностью в реакциях с гидроксильными группами поверхности кварцевого волокна, которые протекают довольно быстро уже при температуре $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$. При взаимодействии ГМДС с поверхностными силанольными группами происходит образование хемосорбированного мономолекулярного слоя из триметилсиланольных групп с выделением незначительного количества аммиака. Процесс хемосорбции протекает по меха-

низму электрофильного замещения протона силанольной группы и сопровождается гетеролитическим расщеплением связи $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ в атакующей молекуле силана.

Следует отметить, что гексаметилдисилазан фирмы «Dow Corning» торговой марки DC-Z-6079 также применялся NASA для повторной гидрофобизации плиточной теплозащиты воздушно-космических аппаратов [21, 22]. Недостатком его шестикратного применения явилось снижение прочности грунтового покрытия обшивки возвращаемого космического корабля «Челленджер», что повлекло за собой замену нескольких тысяч дорогостоящих плиток [23].

Использование в качестве гидрофобизатора гексаметилдисилазана в сочетании с олигометилсилосиланами имело целью снижение токсичности процесса межполетной гидрофобизации и уменьшение количества выделяющегося аммиака, являющегося коррозионно-активным агентом по отношению к конструкционным металлам и сплавам КЛА. Кроме того, пониженная летучесть смеси ГМДС с олигометилсилосиланами по сравнению с ГМДС также играет положительную роль, обеспечивая удерживание молекул гидрофобизатора на обрабатываемой поверхности в течение определенного времени. По-видимому, в присутствии гексаметилдисилазана происходит раскрытие цикла октаметилциклотетрасилоксана и происходит прививка линейного силосилана к поверхности кварцевого волокна. При этом в сравнении с другими опробованными вариантами увеличивается степень модифицирования субстрата метильными группами, которые являются носителями гидрофобных свойств, что выражается в пониженном водопоглощении гидрофобизированного материала.

Разработка способов межполетной гидрофобизации проводилась сотрудниками ВИАМ совместно со специалистами ИНЭП ХФ АН СССР, НПО «Молния» и НИАТ и завершилась созданием трех способов:

- диффузионного насыщения (пакетный);
- шприцевания;
- аппликации.

Вышеперечисленные способы являются разновидностями парофазной обработки пористого теплозащитного материала и отличаются лишь методом подачи гидрофобизатора в объем плитки ТЗМК-10. Обработка способом диффузионного насыщения проводится путем помещения в межплиточные зазоры с двух противоположных сторон плитки ТЗМК пакетов – испарителей с вкладышами, смоченными гидрофобизатором. Испаряясь, последний через «гидрофобный пояс» легко диффундирует во внутренний объем плитки и образует влагозащитное покрытие на кварцевых волокнах материала.

По второму способу внутрь плитки ТЗМК с помощью шприца подается жидкий гидрофобизатор, последующее испарение и диффузия паров которого по всему объему плитки также приводит к образованию водоотталкивающих пленок на поверхности волокон материала.

В случае аппликационного способа используется специальная оснастка. Прижатие оснастки к обрабатываемой поверхности осуществляется сжатым воздухом. Нанесение гидрофобизатора на подложку производится путем его пропитки перед помещением в оснастку или непосредственно в момент прижима оснастки через стенки силиконовой трубки, уложенной на подложке и являющейся проницаемой для используемого гидрофобизатора. Последний, испаряясь с поверхности подложки, по межплиточным зазорам и через «гидрофобный пояс» проникает в плитку ТЗМК и взаимодействует с гидроксильными группами кварцевого волокна, образуя гидрофобное покрытие.

Одновременно с разработкой рецептур и способов первичной и повторной гидрофобизации пористого ТЗМК на основе кварцевого волокна специалистами ВИАМ проводилась адаптация известных методов контроля качества гидрофобных свойств поверхности применительно к пористому материалу (измерение краевого угла смачивания водой, определение угла скатывания капли воды), а также создание новых методов контроля, позволяющих оценить не только влагозащитные характеристики материала (определение ширины гидрофобной зоны, измерение стойкости к воздействию водного столба), но и воздухопроницаемость ТЗМК до и после гидрофобизации.

Таким образом, в результате проведенных исследований была решена проблема снижения водопоглощения пористого теплозащитного материала на основе кварцевого волокна (ТЗМК-10) путем его гидрофобизации составами на основе кремнийорганических продуктов. Эксплуатационная эффективность использования составов на основе силосановых олигомеров для гидрофобизации плиток ТЗМК подтверждена положительными результатами послеполетного контроля гидрофобных покрытий теплозащитных элементов, демонтированных с летательных аппаратов Бор-3 (53 шт.), Бор-4 (73 шт.), Бор-5 (78 шт.) и КЛА «Буря» (107 шт.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. 520 с.
4. Многоцветный орбитальный корабль «Буран» /Под ред. Ю.П. Семенова, Г.Е. Лозино-Лозинского и др. М.: Машиностроение. 1995. 448 с.
5. Гофин М.Я. Жаростойкие конструкции многоцветных аэрокосмических аппаратов. ЗАО «ГФ «Мир». 2003. 671 с.
6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» /Под общ. ред. акад. РАН Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
7. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
8. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия. 1975. С. 166–172.
9. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1998. С. 492–496.
10. Муханова Е.Е., Виноградова Л.М., Королев А.Я. Термоокислительная стойкость гидрофобных пленок на стекле /В сб.: Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 1985. №4. С. 74–78.
11. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР. 1960. 212 с.
12. Воронков М.Г., Ласская Е.А., Пащенко А.А. О природе связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизированных материалов //Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. №7. С. 1483–1487.
13. Пащенко А.А., Воронков М.Г. Кремнеорганические защитные покрытия. Киев: Техника. 1969. 259 с.
14. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка. 1973. 238 с.
15. Виноградова Л.М., Королев А.Я., Муханова Е.Е. Гидрофобные покрытия для пористых теплозащитных материалов //Техника воздушного флота. 1982. №4–5. С. 58–59.
16. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия. 1972. 542 с.
17. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия. 1979. 272 с.
18. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. Heat-resistant polymers: technology useful materials //N.-Y. and L. Plenum press. 1983. V. XIV. 462 p.
19. Островский В.В., Харитонов Н.П. Термостабилизация полиорганосилоксанов оксидами переходных металлов IV периода //Журнал прикладной химии. 1985. Т. 58. №10. С. 2386–2389.
20. Папков В.С., Климов А.К., Лифшиц Н.Л., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. Ингибированное окисление полидиметилсилоксана, содержащего церий //ВМС. 1984. Сер. А. Т. 26. №1. С. 176–181.
21. Attachment system for silica tiles: pat. 4.338.368 US. filed 17.12.1980. Appl. №217336. publ. 06.07.1982.
22. Schomburg C., Dotts R.L., Tillian D.J. Moisture absorption characteristics of the orbiter thermal protection system and method used to prevent water ingestion //SAE Technical Paper Series. 1983. №8311117.
23. Повреждение теплозащитного покрытия ВКС в 13-ом полете: Воздушно-космические аппараты //ЭИ ЦАГИ по материалам иностранной печати. Сер. Авиационная и ракетная техника. 1984. №1325. С. 5.