

УДК 617.17

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-40-43

*И.В. Парахин¹, А.С. Туманов¹***ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
БОРА НА СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Изучено влияние кислородсодержащих соединений бора на свойства теплозащитных покрытий. Определены прочностные и теплозащитные характеристики полученных материалов. Показана практическая целесообразность использования легкодеструктурируемых соединений бора в качестве наполнителей фенолформальдегидных олигомеров для создания эффективных теплозащитных покрытий.

Ключевые слова: пенопласт, смола, технология, фенопласт, фенольно-каучуковые композиции.

An influence of oxygen-bearing boron compounds on properties of the thermal barrier coatings was studied. The strength and heat resistant properties of the produced materials were tested. The practical significance of the usage of easy-to-decompose boron compounds as fillers for phenol-formaldehyde oligomers to produce effective thermal barrier coatings was shown.

Keywords: foam plastic, rubber, technology, phenoplast, phenolic-rubber compositions.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Полимерные композиционные материалы в настоящее время находят широкое применение для тепловой защиты космических аппаратов от разрушительного действия высоких температур [1–4].

Среди полимерных теплозащитных покрытий (ТЗП) наибольшее распространение получили так называемые «разрушающиеся» покрытия, представляющие собой в упрощенном виде комбинацию связующего и наполнителя. Теплозащитный эффект в подобных «разрушающихся» покрытиях осуществляется за счет различных фазовых превращений, происходящих при воздействии высоких температур, при этом наибольший эффект достигается в случае термодеструкции полимерных ТЗП со значительным эндотермическим эффектом и образованием прочного «трудноуносимого» остатка [7–13].

Однако принцип «работы» подобных ТЗП связан с уносом их массы за счет таких процессов как абляция, сублимация и прочее. В связи с этим накладываются определенные ограничения на минимально допустимые толщины покрытий. Это является особенно критичным при необходимости использования тонкослойных покрытий толщиной <4 мм [14].

Распространенным материалом для создания ТЗП являются фенольные олигомеры, наполненные различными соединениями, такими как кремнийсодержащие полые микросферы, металлы различных групп и валентностей, соединения бора и другие. С этой точки зрения необходимым является исследование возможности создания «тонкослойных» ТЗП на основе композиций коксующихся фенольных смол с некоторыми кислородсодержащими соединениями бора, так как процесс их

разложения проходит в несколько этапов с большим теплопоглощением.

Из кислородсодержащих соединений бора максимально возможным эффектом теплопоглощения могут обладать борная кислота и некоторые бораты, например натриевая соль тетраборной кислоты (бура). Термическая деструкция этих соединений проходит в несколько этапов с выделением значительного количества воды, имеющей одно из самых высоких значений теплоты парообразования [15–19].

Далее рассмотрены результаты работ по изучению свойств тонкослойных ТЗП, полученных на основе фенолформальдегидного резолла, содержащего в качестве наполнителя кислородсодержащие соединения бора с различным количеством связанной воды (борная кислота и бура) и безводные соединения, например борный ангидрид. Композицию ТЗП получали путем смешивания в шаровой мельнице порошкообразной фенолформальдегидной смолы с указанными наполнителями в различных количествах. После смешения композиции проводили отверждение при температуре 180°C.

У полученных отвержденных заготовок определяли:

- прочностные характеристики – по величине разрушающего напряжения при сжатии;
- скорость термической деструкции методом ТГА – по температурам начала деструкции ($T_{нач}$) и 10%-ной потери массы (T_{10}) и количеству летучих продуктов деструкции (в % по массе);
- величину прочности при сжатии твердых продуктов деструкции после пиролиза отвержденных образцов в среде активированного угля при 1000°C в течение 1 ч;

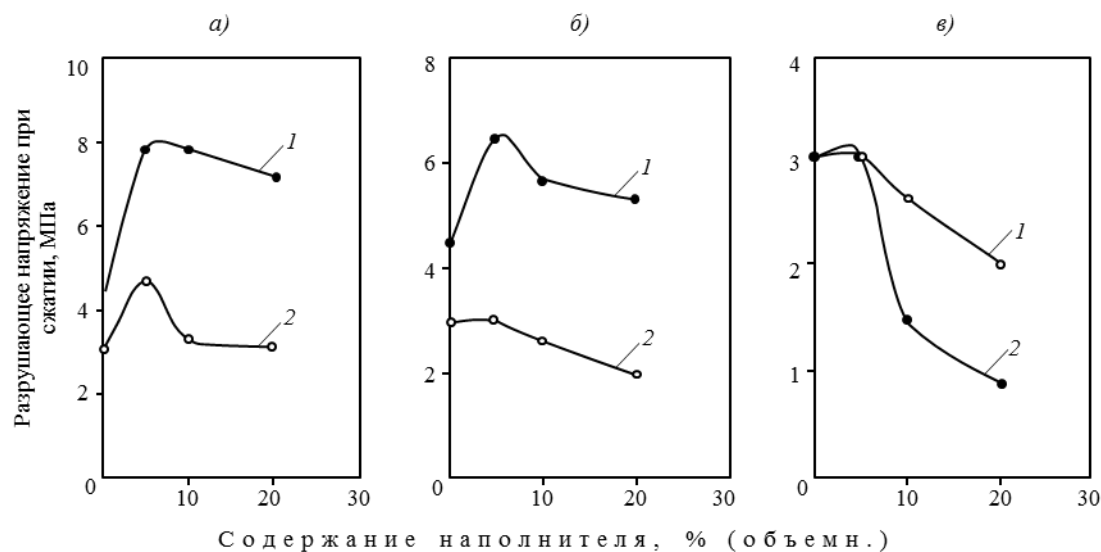


Рис. 1. Прочностные характеристики композиций, содержащих борный ангидрид (а), борную кислоту (б) и буру (в): 1 – исходное покрытие, 2 – покрытие после пиролиза

Таблица 1

Параметры термической деструкции, определенные методом ТГА

Наполнитель		Температура, °С		Величина потери массы при 500°С, %
Тип	Содержание, % (по массе)	начала термодеструкции	после 10%-ной потери массы	
Без наполнителя		200	380	18
Борный ангидрид	5	150	350	22
	10	100	350	22
	20	100	350	23
Борная кислота	5	100	350	22
	10	100	300	24
	20	70	300	25
Бура	5	100	340	23
	10	100	320	28
	20	80	300	30

Таблица 2

Результаты испытания покрытий (толщиной 1 и 2 мм) в пламени кислородно-ацетиленовой горелки

Наполнитель		Температура обратной стороны, °С	
Тип	Содержание, % (объемн.)	через 10 с при толщине покрытия 2 мм	через 5 с при толщине покрытия 1 мм
Без наполнителя		160	230
Борный ангидрид	5	150	210
	10	150	200
	20	155	200
Борная кислота	5	150	200
	10	150	190
	20	145	180
Бура	5	140	217
	10	117	150
	20	105	135

– теплозащитные характеристики – по температуре обратной стороны отвержденных образцов покрытий толщиной 1 и 2 мм при прожиге их в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

Необходимо отметить, что все изучаемые соединения оказались активными наполнителями фенольных полимеров.

Как следует из рис. 1, введение уже 5% (объемн.) борсодержащих наполнителей (особенно безводного борного ангидрида) способствует значительному увеличению механической прочности изучаемых композиций в исходном виде и после термической деструкции при 1000°C. При этом можно отметить, что изучаемые наполнители не оказывают влияния на абсолютные значения величин твердых продуктов деструкции – коксовых остатков (табл. 1). Вероятнее всего это связано с тем, что борный ангидрид представляет собой практически безводный нелетучий продукт, и не исключена возможность дополнительной сшивки фенольной смолы за счет химического взаимодействия ангидрида с гидроксильными группами фенола.

Когда наполнителями в композиции являются борная кислота и бура, механическая прочность композиций после термической деструкции, а также абсолютные значения величин коксовых остатков после пиролиза снижаются (рис. 2). В первую очередь это связано с тем, что реакция дегидратации этих соединений проходит с выделением значительного количества летучих продуктов (паров воды). Это приводит к тому, что в полученном материале образуется большое количество пустот, раковин, микро- и макродефектов и прочее, влияющих на структуру материала, а следовательно, и на комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Результаты определения скорости термической деструкции изучаемых покрытий методом ТГА (см. табл. 1) показали, что введение легкодеструктируемых наполнителей (борная кислота и бура) в композицию приводит к увеличению скорости потери массы всей композиции. С увеличением содержания легколетучих наполнителей абсолютные величины твердых остатков пиролиза и их прочность снижаются. При этом приблизительно одинаковый начальный процесс термической деструкции указанных наполнителей обуславливает и приблизительно одинаковый начальный процесс термической деструкции наполненных покрытий. По мере дальнейшего нагрева более активно теряют массу покрытия, содержащие большее количество деструктируемого наполнителя.

Снижение температуры начала деструкции покрытий, содержащих практически нелетучий борный ангидрид, может быть обусловлено наличием некоторого количества гигроскопичной влаги, которая удаляется при сравнительно низких температурах, после потери которой не происходит никаких фазовых превращений, сопровождающихся теплопоглощением.

Различное содержание в изучаемых покрытиях легкогидратирующей влаги соответствующим образом сказывается и на теплозащитных свойствах покрытий. В табл. 2 приведены результаты испытаний изучаемых покрытий (толщиной 1 и 2 мм) в пламени кислородно-ацетиленовой горелки. Из приведенных данных можно заключить, что наилучшими теплозащитными свойствами обладают покрытия, содержащие максимальное количество буры как более легколетучего наполнителя.

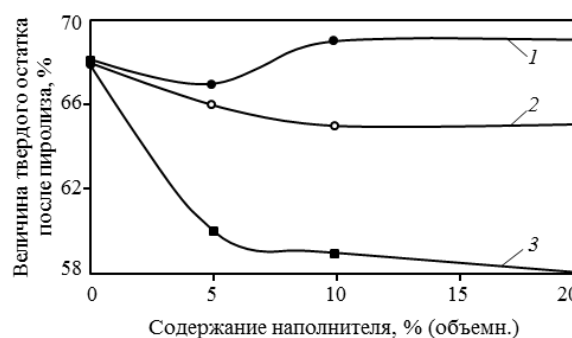


Рис. 2. Величина твердого остатка после пиролиза для композиций, содержащих наполнители: 1 – борный ангидрид; 2 – борная кислота; 3 – бура

Стоит отметить, что небольшие количества (5–10% (объемн.)) изучаемых наполнителей или «практически» нелетучего борного ангидрида не оказывают заметного положительного влияния на теплоизоляционные свойства покрытий. В данном случае выделяющиеся при термической деструкции небольшие количества летучих продуктов деструкции являются недостаточными для заметного теплопоглощения, в результате чего доминирующее влияние на теплопроводность покрытий оказывают их теплофизические константы, которые у композиций с неорганическим наполнителем достаточно высоки.

Таким образом, в результате проведенной работы показана практическая целесообразность использования кислородсодержащих соединений бора в качестве наполнителей для создания эффективных ТЗП.

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. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
5. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие для нового поколения материалов интерьера //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 267–272.
6. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Николаева М.Ф. Новый многослойный уплотнительный материал ВТП-2П //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 32–34.
7. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
8. Солнцев Ст.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст.01 (viam-works.ru).
9. Справочник по пластическим массам: В 2 т. Т.2 /Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. 2-е изд., перераб. М.: Химия. 1975. 568 с.
10. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия. 1978. 296 с.
11. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов: Учебник для вузов. М.: Стройиздат. 1980. 399 с.
12. Sunil Jose T., Anoop Anand K. Joseph Rani On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
13. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №9. P. 663–679.
14. Patel Hasmmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C. Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
15. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
16. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi. Batch Foam Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.
17. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №5. P. 330–341.
18. Seo J.H., Cha S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate //Polym. Plastics Technol. Eng. 2009. V. 48. P. 351–358.
19. Neoh S.B., Azura A.R., Hashim A.S. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS) //Polym. Plastics Technol. Eng. 2011. V. 49. P. 121–126.