

УДК 678.07:536.2

А.И. Лукина¹, И.В. Парахин¹

ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-4-4

Рассмотрены теплозащитные материалы на основе полигетероариленов различных типов. Определены их теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость), термостойкость (методом ТГА при скорости подъема температуры 5°C/мин), величины коксовых остатков и их прочностные характеристики (прочность при сжатии) после пиролиза полимерных материалов в среде угольной засыпки при 1000°C в течение 1 ч, теплозащитные характеристики – по температуре на обратной стороне образца толщиной 20 мм и скорости потери массы после испытаний на односторонний тепловой нагрев (принцип радиационного нагрева) до 800–1000°C, а также эрозионностойкие абляционные характеристики. Выявлено, что материалы на основе полигетероариленов различных типов обладают улучшенным комплексом эксплуатационных свойств (по сравнению с материалами, полученными на основе фенолформальдегидных смол) и могут применяться в качестве материалов теплозащиты.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 16.1. «Полимерные синтактные и пеноматериалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: теплозащитные материалы, полигетероарилены, полиимиды, теплофизические свойства, полимерные композиционные материалы, гетероциклы.

In present article the thermo-resistant materials based on polyheteroarilens different types are described. The thermophysical (thermal conductivity, heat capacity) properties, thermal stability (TGA method, with increases temperature 5°C/min), the value of coke residue and strength properties (compression strength) after pyrolysis of polymer materials in coal at 1000°C during 1 hour, heat shield properties on temperature on the back side of sample (20 mm) and velocity of radiation heating as far as 800–1000°C and also erosion ablation properties are determined. It is shown, that material, based on different types of polyheteroarilens have improved operational properties versus material based on phenolic resins. Such material can be used as thermal protections materials.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 16.1. «Polymeric and foam materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: thermal protection materials, phenolic resin, ablation, erosions characteristic, heat-proof characteristic, polyheteroarilens.

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

Введение

В современном самолето- и ракетостроении для защиты внешних поверхностей летательных аппаратов и элементов их двигательных установок от высокотемпературного нагрева используют различные виды теплозащитных материалов (ТЗМ). Среди различных типов ТЗМ наиболее известны так называемые «абляционные» полимерные материалы, способные «поглощать» значительное количество подводимой тепловой

энергии в результате сублимирования, испарения и других химических реакций, проходящих под воздействием подводимых тепловых потоков [1–3].

Для создания абляционных ТЗМ большое распространение получили композиции на основе фенолформальдегидной смолы в сочетании с ткаными (асбест или стеклоткань) или дисперсными (маршалит, перлит и т. п.) наполнителями.

Широкое использование фенолформальдегидных смол для создания ТЗМ обусловлено их сравнительно высокой теплостойкостью и способностью к образованию значительного количества прочных твердых остатков при термоллизе, что обеспечивает при «работе» материалов минимальную величину уноса массы [4].

В связи с тем, что теплостойкость фенольных полимеров, а также прочностные характеристики твердых продуктов их карбонизации являются одними из определяющих факторов повышенной эффективности ТЗМ, представляло интерес рассмотреть теплозащитные характеристики материалов, полученных на других, более термостойких ароматических полимерах [5, 6].

Более высокой тепло- и термостойкостью, а также способностью образовывать при пиролизе большее количество твердых остатков, по сравнению с фенольными смолами, обладают гетероциклоцепные полимеры (ГЦЦП) ароматического типа – полигетероарилены (ПГА) [7, 8]. Из большого числа синтезированных в настоящее время ПГА широкую практическую известность получили полиимиды (ПИ), полибензимидазолы (ПБИ), полибензооксазолы (ПБО) и полиоксадиазолы (ПОД). В зависимости от структуры ПГА, степеней их циклизации и сшивки теоретически можно достичь максимально возможной величины термостойкости для органических полимеров (250–400°C), что будет ограничиваться только термостабильностью основного «строительного» элемента этих полимеров – бензольных колец [9–11].

Предпосылками возможности создания эффективных ТЗМ с участием ПГА является то, что практически все ПГА характеризуются высокой термочувствительностью, низкой скоростью термодеструкции, в том числе и в кислородсодержащей атмосфере, а также способны сохранять при пиролизе до 70% и выше исходной массы, т. е. образовывать коксовые остатки, прочностные характеристики которых могут определять эрозийноустойчивые характеристики материалов [12–14].

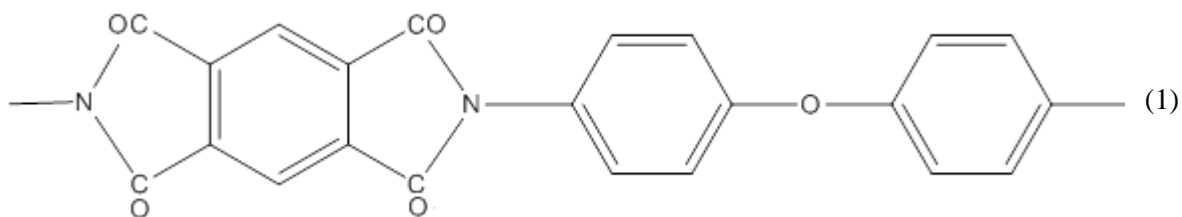
С учетом вышеизложенного представляло интерес оценить возможную эффективность использования для создания ТЗМ некоторых типов сетчатых циклизированных ПГА, содержащих термоустойчивые циклы, а также сопоставить эти свойства в сравнении с традиционно применяемыми для создания ТЗМ фенольными смолами [15].

Материалы и методы

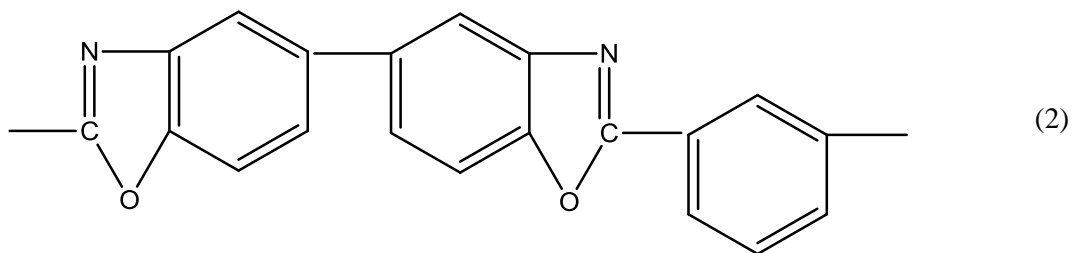
Для сравнительного анализа выбрали некоторые типы наиболее термостойких ПГА, полученных на основе продуктов взаимодействия ароматических дикарбоновых кислот и диаминов.

В качестве объектов исследования для сравнительного изучения теплозащитных свойств термостойких ПГА выбрали следующие марки полимеров, разработанных в ОАО «НИИПМ им. А.В. Петрова»:

– ароматические полиимиды марки СП-97 на основе пирромелитового диангирида и диаминодифенилэфира с общей формулой:

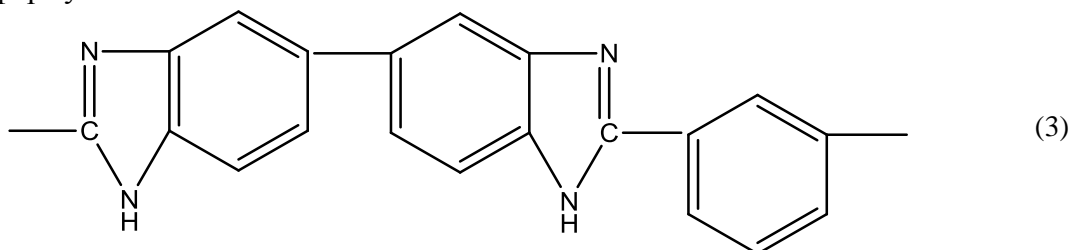


- жесткоцепные полимеры полибензазолы:
- *полибензооксазолы*, имеющие повторяющееся структурное звено с общей формулой:

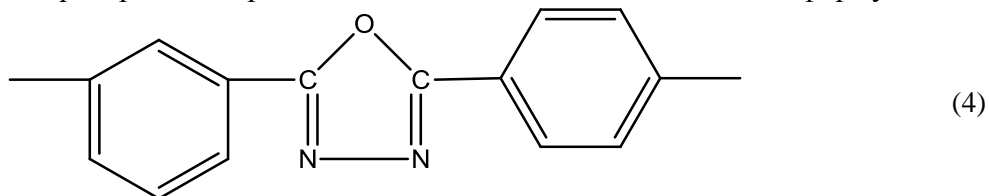


Полибензооксазолы для данного исследования выбраны двух типов:

- полученные на основе ароматических дикарбоновых кислот и диоксидаминов (марка Оксолон);
- полученные на основе метоксизамещенных полиамидов (марка Метолон ИД);
- *полибензимидазолы* (марки ПБИ-1), полученные на основе ароматической дикарбоновой кислоты и ароматического тетрамина, структурное звено которых представлено общей формулой:



- полиоксадиазолы (марки ПОД-2) – линейные кристаллические полимеры, сочетающие свойства ароматических гетероцепных полимеров и термостойких термопластов, полученные на основе дигидразид изофталиевой кислоты и представляющие собой циклоцепной полимер с тремя гетероатомами в пятичленном цикле общей формулой:



Изучали свойства как ненаполненных исходных полимеров, так и полимерных материалов, полученных в виде слоистых пластиков, армированных кремнеземной тканью КТ-11, а также свойства эластомерных материалов на основе фенолкаучуковых композиций (нитрильного каучука БНКС-40 и фенольной смолы), содержащих 40–45 мас. ч. полимеров в виде порошкообразных наполнителей.

Изучаемые полимерные материалы изготавливали по технологическим режимам (температуры сшивки, циклизации, отверждения, время выдержки и т. п.), рекомендованным для каждого конкретного типа полимера. Полученные результаты испытаний сопоставляли с результатами испытаний аналогичных материалов, полученных на фенолоальдегидных смолах (лак ЛБС-1 и резол СФ-3021).

Изучению подлежали:

- теплофизические свойства материалов (теплопроводность, теплоемкость);
- термостойкость – по температуре 10%-ной потери массы при нагреве в воздушной атмосфере (метод ТГА) при скорости подъема температуры 5°С/мин;
- величина коксовых остатков и их прочностные характеристики (прочность при сжатии) после пиролиза полимерных материалов в среде угольной засыпки при 1000°С в течение 1 ч;
- теплозащитные характеристики – по температуре на обратной стороне образца толщиной 20 мм и скорости потери массы после испытаний на односторонний тепловой нагрев (принцип радиационного нагрева) до 800–1000°С;
- эрозионностойкие абляционные характеристики – по скорости разрушения поверхностных слоев (потеря массы) и температуре на обратной стороне образца при испытании в дозвуковом газовом потоке в пламени кислородно-ацетиленовой горелки (температура 3000°С, тепловой поток 700 Вт/см², продолжительность 2–3 мин, толщина образца 19 мм).

Результаты и обсуждение

При определении термической стабильности ненаполненных полимеров, прошедших необходимые стадии термической обработки (сшивки и циклизации), выявлены определенные преимущества большинства изучаемых ПГА перед фенолформальдегидными полимерами. При этом наибольшей термостойкостью обладает полимер полиимидного ряда марки СП-97.

По убывающей термической стабильности (по температуре 10%-ной потери массы – метод ТГА) все исследуемые полимеры можно расположить в следующем порядке: СП-97 (610°С); ПБИ-1 (570°С); ПМ-68 (550°С); Оксолон (510°С); ПОД-2 (450°С); фенольная смола марки БСЛ (445°С).

Экспериментальные данные по результатам пиролиза полимеров при 1000°С в среде угольной засыпки выявили определенные преимущества большинства изучаемых ПГА перед фенольными смолами только по абсолютным величинам коксовых остатков. По сохранности геометрических размеров и прочностным характеристикам коксовых остатков все изучаемые ПГА значительно уступают фенолоальдегидным смолам.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты пиролиза полимеров при 1000°С в среде угольной засыпки

Полимер	Величина коксового остатка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Резол СФ-3021	55	1,2
ПБИ-1	62	1,0
СП-97	64	0,8
Оксолон	74	1,3
ПОД-2	20	Пористая структура

Определение элементного состава продуктов карбонизации ПГА показало, что твердые продукты пиролиза существенно отличаются от карбонизатов на основе фенольной смолы наличием азота, значительно меньшим содержанием водорода и у большинства – большим содержанием углерода, что «теоретически» должно быть выгодно при создании разрушающихся ТЗМ (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав коксовых остатков полимеров

Исходный полимер	Содержание элементов, % (по массе)				
	водород	углерод	азот	кислород	минеральный остаток
Фенольная смола	6,0	76	–	18	–
ПБИ-1	1,0	87	5,2	6,5	0,3
СП-97	2,7	69	7,3	21	–
Оксолон	2,2	76	2,5	17,6	1,7
ПОД-2	2,0	81	2,4	13,5	1,1

Определение механических и теплофизических свойств изучаемых полимеров, полученных в виде слоистых пластиков, армированных кремнеземной тканью КТ-1, не выявило существенных преимуществ ПГА в сравнении с аналогичными материалами на основе фенольных связующих. Так, если прочность при сжатии у некоторых ПГА превышает аналогичные показатели у фенольных пластиков, то после карбонизации этих материалов их прочность либо одинакова, либо значительно меньше.

Исключение составляет полиимид СП-97, у которого выше процент сохранения прочности карбонизата. Снижение прочности у некоторых карбонизатов на основе ПГА объясняется сильной пористостью, а также наличием всевозможных пустот и трещин.

Теплофизические свойства всех материалов на основе ПГА в исходном виде и при повышенной температуре практически одинаковы, однако превышают по теплопроводности материалы на основе фенольных связующих в области высоких температур (табл. 3).

Таблица 3

Механические и теплофизические свойства слоистых пластиков на основе ткани КТ-11 (плотность 160–170 кг/м³)

Исходный полимер	Предел прочности при сжатии, МПа		Сохранение прочности, %	Теплофизические свойства			
				теплопроводность, Вт/м		теплоемкость, Дж/кг	
	в исходном состоянии	после пиролиза		при температуре, °С			
				20	300	20	300
Фенольная смола	140	17	12	0,29	0,5	1000	1550
ПБИ-1	175	Вспенен	0	0,25	0,38	980	1600
СП-97	55	12	23	0,24	0,28	850	1300
Оксолон	150	17	11	0,24	0,36	800	1400
ПОД 2	100	Вспенен	0	0,3	0,35	980	1300

Результаты определения теплозащитных свойств (при одностороннем тепловом ударе) и эрозионной стойкости (при прожиге в кислородно-ацетиленовом пламени) изучаемых полимеров в исходном виде и в виде слоистых пластиков приведены в табл. 4.

Таблица 4

Теплозащитные и эрозионностойкие характеристики слоистых пластиков

Полимер	Односторонний тепловой удар		Кислородно-ацетиленовая горелка	
	суммарная потеря массы, %	время достижения 200°С на обратной стороне, с	линейная потеря массы, мм/с	время достижения 200°С на обратной стороне, с
Фенольная смола	13–15	100	0,13–0,15	35–37
ПБИ-1	10–12	150	0,15–0,17	25–30
СП-97	9–10	160	0,16–0,20	22–24
Оксолон	10–12	120	0,14–0,16	27–29
ПОД-2	15–20	180	0,18–0,22	18–20

Из сопоставления полученных результатов можно заключить, что по теплоизоляционным характеристикам все ПГА превосходят аналогичные материалы на основе фенольных смол, при этом наилучшими показателями характеризуются полимеры, способные при термодеструкции выделять большее количество летучих продуктов. С этой точки зрения наилучшими свойствами отличаются пластики, в состав которых входит ПОД-2. Однако по устойчивости в скоростных газовых потоках (по эрозионной стойкости) практически все изучаемые ПГА коррелируют между собой с одной стороны, а с другой – показывают более низкие значения в сравнении с материалами на основе фенольных смол. Изучение влияния на теплозащитные свойства ПГА, присутствующих в составе ТЗМ в качестве термостойких наполнителей материалов на основе эластомеров, показало, что в результате пиролиза в среде угольной засыпки все пластики характеризуются близкими значениями абсолютных величин коксовых остатков, кроме слабо сшитых пластиков, содержащих линейные звенья (табл. 5).

Таблица 5

Результаты пиролиза фенолокаучуковых композиций при 1000°C

Полимер (наполнитель)	Результаты пиролиза	
	величина коксового остатка, %	предел прочности при сжатии, МПа
Фенольная смола	34	0,5
ПБИ-1	34	0,4
СП-97	38	Вспенен
Оксолон	39	0,55
ПОД-2	20	Вспенен

Теплоизоляционные свойства (результаты испытаний на односторонний тепловой удар) всех фенолокаучуковых композиций, содержащих в качестве наполнителей ПГА, значительно превосходят свойства аналогичных материалов (кроме наполненного марки ПОД-2), наполненных отвержденной фенольной смолой. Однако потеря массы у всех ТЗМ практически одинакова. Указанное преимущество у ТЗМ, содержащих ПГА, выявлено лишь при отсутствии скоростного газового потока (табл. 6).

Таблица 6

Теплоизоляционные и эрозионностойкие характеристики фенолокаучуковых композиций, наполненных порошкообразными полимерами

Полимер	Односторонний тепловой удар		Кислородно-ацетиленовая горелка	
	суммарная потеря массы, %	температура на обратной стороне, °C	суммарная потеря массы, %	температура на обратной стороне, °C
Фенольная смола	47	100–110	45	80
ПБИ-1	53	50–70	40	89
СП-97	48	60–70	69	100
Оксолон	49	60–70	73	79
ПОД-2	48	100–120	68	83

С увеличением скорости газового потока (стенд АКГ) увеличиваются сдвиговые деформации, воздействующие на материал, в связи с чем полимерные материалы с меньшими значениями коксовых остатков имеют меньшую эрозионную стойкость.

Таким образом, в работе исследованы теплозащитные и эрозионностойкие характеристики ТЗМ, полученных на основе полигетероариленов. Наилучшими показателями характеризуются полимеры, выделяющие большое количество летучих веществ при термодеструкции, например на основе полиоксодиазолов (ПОД-2).

Заключение

В работе исследованы теплозащитные материалы на основе полигетероариленов различных типов. Исследуемые материалы значительно превосходят по теплофизическим свойствам широко известные композиты на основе фенольных связующих. Наилучшими показателями характеризуются полимеры, выделяющие большое количество летучих веществ при термодеструкции. С увеличением скорости газового потока (стенд АКГ) увеличиваются сдвиговые деформации, воздействующие на материал, в связи с чем полимерные материалы с меньшими значениями коксовых остатков имеют меньшую эрозионную стойкость. Наилучшими показателями теплостойкости и эрозионной стойкости обладают материалы на основе полиоксодиазолов (ПОД-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. *Химия в авиационном материаловедении* // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 231–242.
4. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 265–272.
5. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 380–386.
6. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
7. Теплостойкий пеногерметик: пат. 2263130 Рос. Федерация; опубл. 25.06.04.
8. Власенко С.Ф., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2016).
9. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2016).
10. Михайлин Ю.А. *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы*. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
11. Михайлин Ю.А. *Специальные полимерные композиционные материалы*. СПб.: НОТ, 2009. 658 с.
12. Койтов С.А., Мельников В.Н. Анализ теплофизических свойств полимеров с целью выбора оптимального композиционного материала теплозащитного покрытия летательного аппарата // *Вестник ЮУрГУ*. 2012. №12. С. 194–198.
13. Ahmad Reza Bahramian. Effect of external heat on the thermal diffusivity and ablation performance of carbon fiber reinforced novolac resin composite // *Iranian Polymer Journal*. 2013. V. 22. №8. P. 579–589.
14. Torre L., Kenny J.M., Maffezzoli A.M. Degradation behavior of a composite material for thermal protection systems. Part I. Experimental characterization // *Journal of Material Science*. 2010. V. 33. №12. P. 3137–3143.
15. Stirna U., Beverte I., Yakushin V., Gabulis U. Polyurethane and polyisocyanurate foams in external tank cryogenic insulation // *Polymers and cryogenic temperatures*. 2013. V. 1. P. 203–244.