

УДК 66.022.389

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ТКАНЯМИ С МИКРОДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2014 И. И. Шустов, С. А. Койтов, В. Н. Мельников

ОАО «Опытное конструкторское бюро «Новатор», г. Екатеринбург

В статье приводятся результаты исследований на термогравиметрическом анализаторе эпоксидных композитов с различными армирующими наполнителями и алюмоборосиликатными микросферами.

Тепловая защита, эпоксидные смолы, микросфера, термогравиметрия.

Для обеспечения работоспособности ряда изделий в условиях набегающего потока воздушной среды используется материал ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, который наносится на металлические корпуса изделий методом трансферного формования. В качестве наполнителя материала используются цельнотканые многослойные заготовки (ЦТМЗ) – стеклоткани объёмного переплетения плотностью $\sim 900 \text{ кг/м}^3$ из кремнезёмной нити, в качестве связующего – двухкомпонентные эпоксидные композиции с высокой жизнеспособностью: КДА+ТЭАТ (ЭДТ-10), КДА+МФД. В связи с ужесточением требований к массовым характеристикам теплозащитных покрытий (ТЗП) изделий в настоящей работе рассматривается возможность снижения веса материала ТЗП за счёт замены стеклонеполнителя на облегчённую многослойную кремнезёмную ткань марки (МКТО) объёмной плотностью $\sim 350 \text{ кг/м}^3$ и за счёт введения в связующее лёгкого дисперсного наполнителя – алюмоборосиликатных полых микросфер.

Основной причиной, определяющей применение именно полых стеклянных микросфер (ПСМ) при формовании композитов, является их низкая плотность – $0,2 \text{ г/см}^3$ [1]. Композиты на основе полых стеклянных микросфер позволяют существенно снизить теплопроводность армированных пластиков. Хорошая адгезия микросфер к полимерным связующим позволяет создавать наполненные композиты (синтактики) на их основе с уникальным комплексом свойств.

Применение ПСМ и МКТО при изготовлении эпоксидных композитов позволяет уменьшить их плотность на 40 % (с 1,6 до $0,95 \text{ г/см}^3$) относительно базового ТЗМКТ-8В-ТЭАТ. Однако наиболее перспективной областью применения ПСМ и МКТО является создание многослойных (сэндвич) теплозащитных композитов (рис. 1).

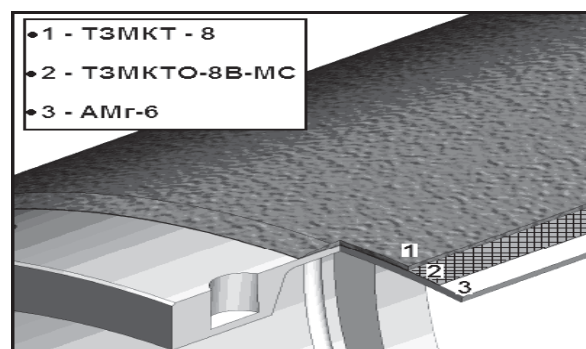


Рис. 1. Конструкция теплозащиты приборного отсека типа «сэндвич»

Сэндвич-структура состоит из трёх основных частей: два прочных лицевых слоя, разделённых между собой лёгким центральным элементом. Главной характеристикой «сэндвич» является удельная прочность. Превосходство комплекса свойств синтактиков перед ненаполненными ПСМ реактопластами открывает принципиально новые возможности применения сэндвич-композитов в качестве теплозащитных покрытий.

В статье приводятся результаты этапа научно-исследовательского проекта по разработке облегчённого теплозащитного покрытия – «термоанализ композитов» (табл. 1).

Таблица 1. Маркировка и описание композиций для термоанализа

Материал	Маркировка	Описание материала
ТЗМКТ-8В-ТЭАТ	В-1	Эпоксидная смола Многослойная кремнезёмная ткань Отвердитель ТЭАТ
ТЗМКТ-8В-МФД	В-2	Эпоксидная смола Многослойная кремнезёмная ткань Отвердитель – МФД (μ-фенилендиамин)
ТЗМКТО-8В-МФД-МС	В-3	Эпоксидная смола Многослойная кремнезёмная ткань объемная Отвердитель – МФД (μ-фенилендиамин) Полые алюмоборосиликатные микросферы
ТЗМКТО-8В-ТЭАТ-МС	В-4	Эпоксидная смола Многослойная кремнезёмная ткань объемная Отвердитель – ТЭАТ (μ-фенилендиамин) Полые алюмоборосиликатные микросферы

Термоанализ материалов ТЗМКТ-8В-ТЭАТ и ТЗМКТ-8В-МФД осуществляли на термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC1, а материалов ТЗМКТО-8В-МФД-МС и ТЗМКТО-8В-ТЭАТ-МС – на универсальном анализаторе NETZSCH STA409. Эксперименты проводили в режиме непрерывного нагрева от 30 до 1500 °С со скоростью 10 (В-1, В-2, В-3, В-4), 30 и 50 °С/мин (В-3, В-4) в воздушной атмосфере и скоростью расхода газа 100 мл/мин. Масс-спектр отходящих газов образцов В-3, В-4 снимали в режиме Scan Bargraph на анализаторе NETZSCH STA409, В-2 на приборе TGA/SDTA 85/e-MS. Регистрировались все выделяющиеся продукты сублимации в диапазоне массовых чисел от 10 до 150. Исследовались навески композиций в диапазоне 10-20 мг.

Количественная оценка потери массы образцом в мг и % в процессе испытаний производилась по интегральной термогравиметрической кривой ТГА, температурный диапазон деструкции образцов определялся с помощью дифференциальных термогравиметрических кривых ДТГ, так как на ДТГ можно более достоверно определить начало и конец ступеней разложения. Пик на кривой ДТГ означает максимальную скорость разложения образца на конкретной ступени процесса термической деструкции материала.

Определение точки начала процесса разложения образца часто является субъективным показателем. В данных исследо-

ваниях начало процесса разложения оценивалось по точке начала отклонения кривой ТГА от касательной к кривой. Температура пика – менее субъективная характеристика. Этот показатель указывается в столбцах оценки каждой ступени превращения материала на термограммах.

ТЗМКТ-8В-ТЭАТ (В-1)

Термограммы процессов деструкции образца В-1 при температурах до ~1500 °С представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, процесс деструкции материала является двухступенчатым. В интервале температур от 30 до 255 °С происходит постепенное удаление сорбированной атмосферной влаги и содержащихся в образце не прореагировавших компонентов связующего и легколетучих фракций композита. С увеличением температуры нагрева образца происходит термическое разложение материала с распадом химических связей и образованием низкомолекулярных продуктов деструкции композита. Согласно кривой ТГА потеря массы образцом происходит в интервале температур от 255 до 460 °С. Максимальная скорость разложения образца материала, как видно по пику на кривой ДТГ, происходит при температуре ~395 °С. Процесс деструкции материала прекращается при температуре ~460 °С, при этом суммарные потери массы образца В-1 при нагреве составили 40,15 %.

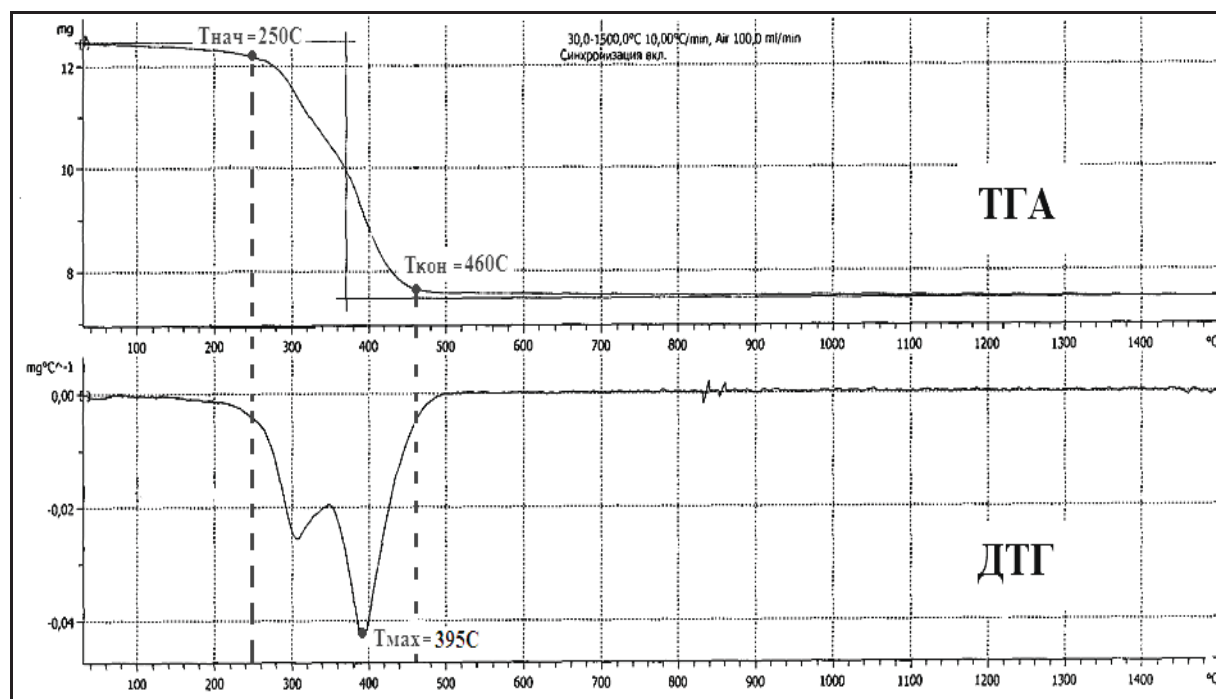


Рис. 2. Кривые ТГА и ДТГ для образца В-1 при скорости нагрева 10 °С/мин.

ТЗМКТ-8В-МФД (В-2)

Термограммы процессов деструкции образца В-2 при температурах до ~1500 °С представлены на рис. 3.

Процесс термической деструкции образца В-2 с использованием отвердителя метафенилендиамин показан на рис. 3. Температура начала интенсивного разложения остается почти неизменной ~260 °С, однако температура, при которой скорость разложения материала максимальна, становится ниже (~295 °С). Потери массы образцом составили 16,82% от навески материала.

На второй ступени деструкции материала в интервале температур от 380 до 550 °С происходит дальнейшее разложение материала с формированием коксового остатка (максимум при температуре ~510 °С), суммарная потеря массы образцом составила 34,45 %.

Анализ газов, выделяющихся при нагреве образцов материалов с постоянной скоростью 10 °С/мин до температуры 800 °С, производился непрерывно в процессе сканирования по молекулярной массе составляющих газа методом масс-спектрометрии. Регистрация полного масс-спектра продуктов разложения материала проходила через определённые интервалы времени (время развёртки спектра 2 мин, общее число спектров 37). Выделяемый при термодеструкции газ является смесью соединений. Согласно полному спектру (массы ионов) продуктов разложения материала образца В-2 по молекулярной массе были определены составляющие газовой фазы: Н (1), NH₂ и O⁺ (16), NH₃ и OH (17), H₂O (18), Ar²⁺ (20), CO⁺ и N₂ (28), O₂ (32), Ar (40), CO₂+ (44), органическое соединение.

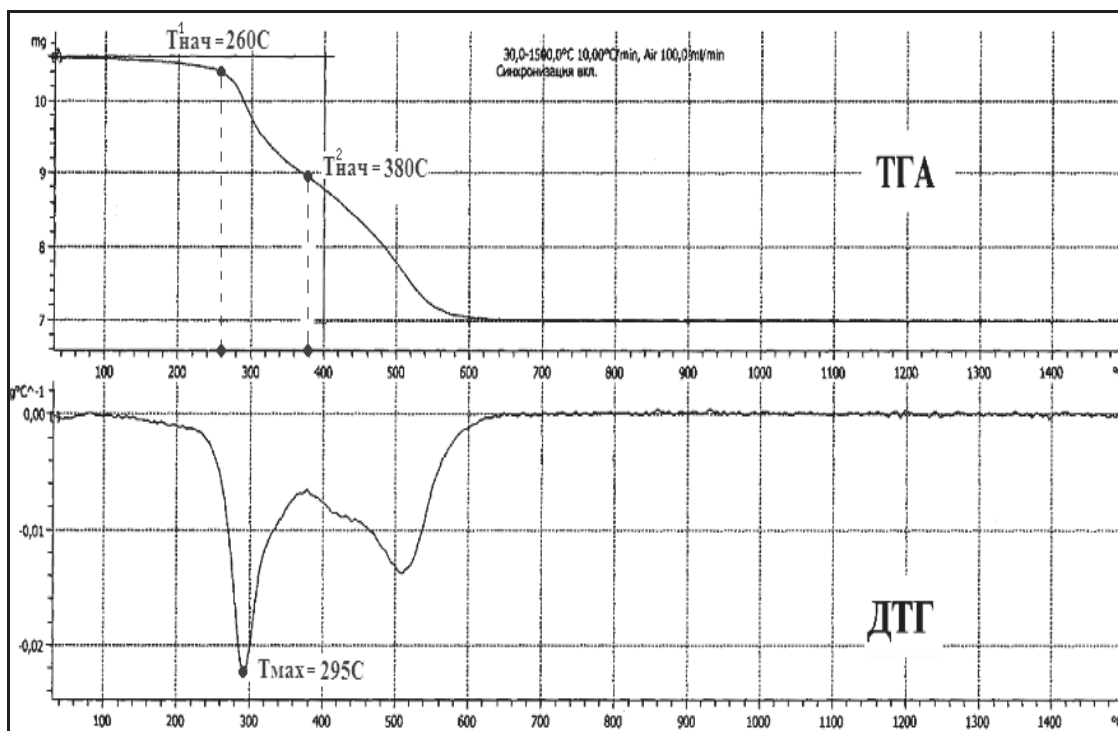


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТГ для образца В-2 при скорости нагрева 10 °С/мин

ТЗМКТО-8В-МФД-МС (В-3)

Комплексные термограммы для образца В-3 представлены на рис. 4 (скорость нагрева 10 °С/мин). После охлаждения образца в тиглях наблюдали образование стеклообразного остатка.

Кривая ТГ имеет две смежные ступени. Первая ступень более резкая, вторая – более пологая. Деструкция связующего начинается выше ~270 °С и заканчивается

около ~554,8 °С, после чего масса больше не изменяется. Общая потеря массы в течение двух стадий составляет 62 %.

В интервале температур деструкции наблюдается значительное тепловыделение (около 6,5 КДж/г навески) с двумя чёткими максимумами при температурах, соответствующих двум стадиям деструкции по кривой ТГ.

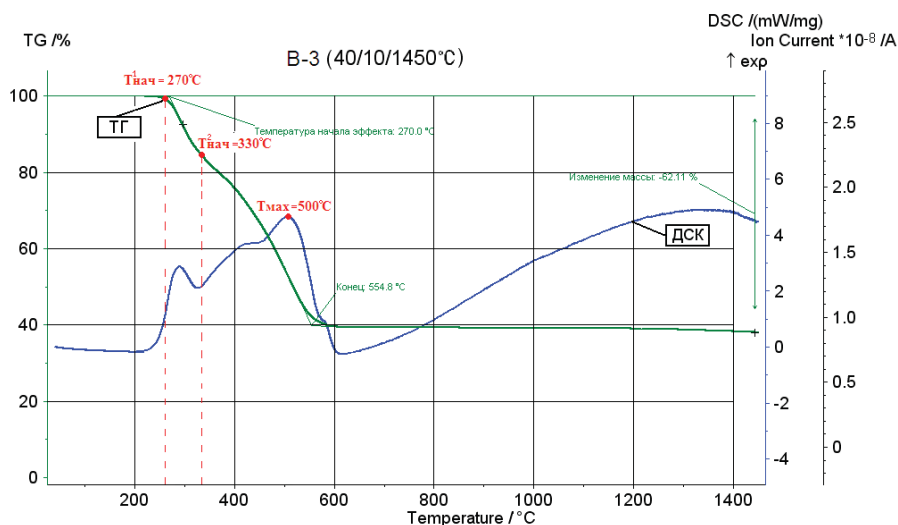


Рис. 4. Термограммы ТГ, ДСК образца В-3 при скорости нагрева 10 °С/мин

Сигнал масс-спектрометра выявляет присутствие в отходящих газах двух основных компонентов – H_2O (м.ч. 18) и CO_2 (м.ч. 44). Детальный масс-спектр регистрирует большое разнообразие продуктов, однако все они присутствуют лишь в фоновой концентрации и содержание ни одного из них не увеличивается в температурном интервале деструкции. Пик CO_2 превышает по площади и высоте пик H_2O . Положение пиков H_2O и CO_2 по шкале температур указывает на то, что первая стадия деструкции на кривой ТГ и первый экзопик ДСК сопряжены с преобладанием выделения воды.

Вероятно, при этом удаляются и выгорают лишь лёгкие углеводородные фрагменты. Большая часть органической матрицы, видимо, обугливается и выгорает в виде CO_2 на второй стадии деструкции при более высокой температуре.

Скорость нагрева влияет на термограммы деструкции образца В-3. С увеличением скорости нагрева температура начала деструкции смещается в область более высоких температур (рис. 5), но значительно в большей степени смещается температура конца деструкции, которая достигает $1000\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

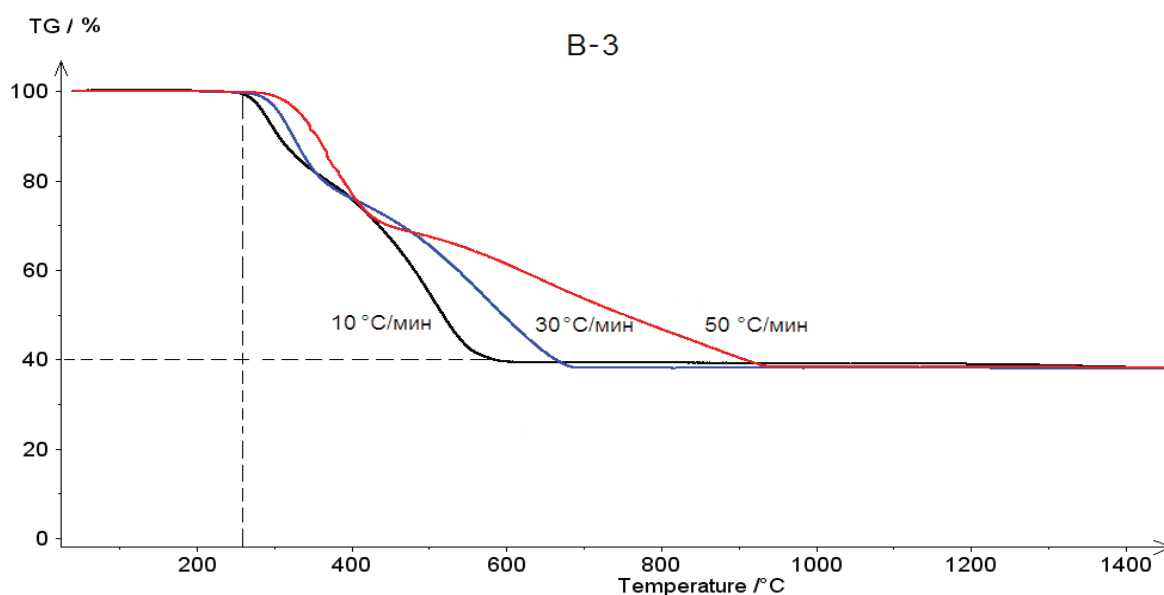


Рис. 5. Кривые изменения массы образца В-3 при разной скорости нагрева

ТЗМКТО-8В-ТЭАТ-МС (В-4)

Комплексные термограммы для образца В-4 представлены на рис. 6 (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). После охлаждения образца наблюдали образование стеклообразного остатка. Образец В-4 в целом подобен образцу В-3.

Кривые ТГ также имеют две смежные ступени. Первая ступень более резкая, вторая – более пологая, при малой скорости нагрева ступени они практиче-

ски сливаются. Деструкция связующего начинается выше $\sim 276,5\text{ }^\circ\text{C}$ и заканчивается около $\sim 475,3\text{ }^\circ\text{C}$, после чего масса больше не изменяется. Общая потеря массы в течение двух стадий составляет 54% , что несколько меньше, чем в случае образца В-3.

В интервале температур деструкции наблюдается значительное тепловыделение (около $6,2\text{ КДж}/\text{г}$).

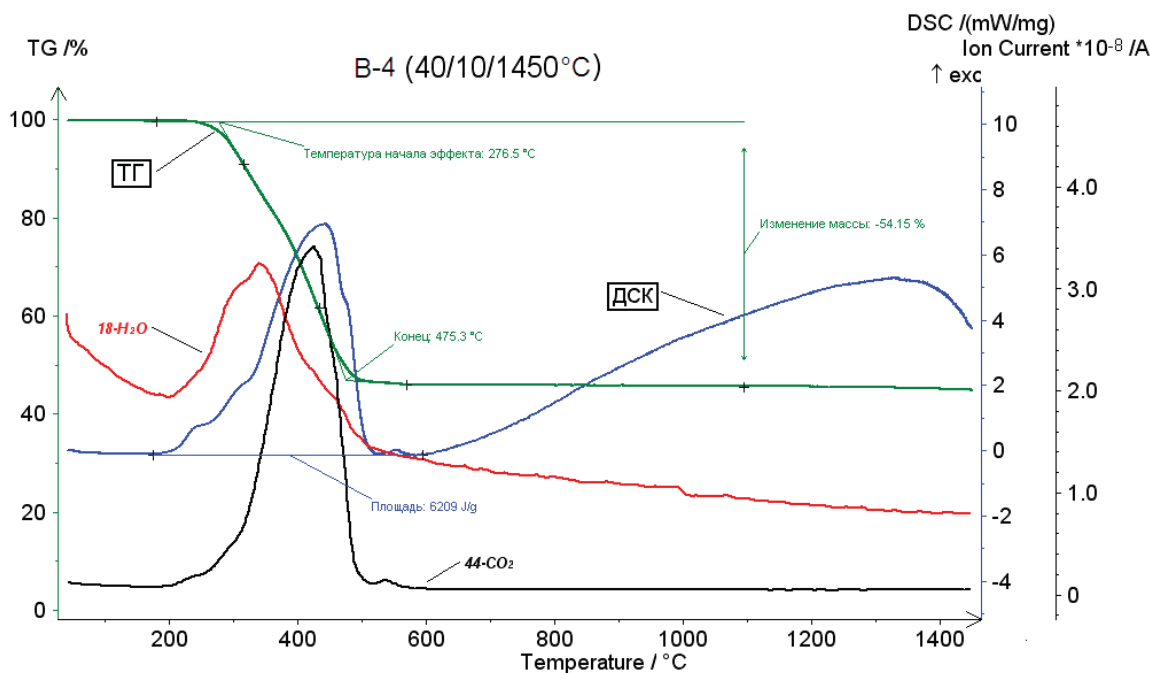


Рис. 6. Термограммы ТГ, ДСК, МС образца В-4 при скорости нагрева 10 °С/мин

Сигнал масс-спектрометра, как и в случае В-3, выявляет присутствие в отходящих газах двух основных компонентов – H_2O (мч 18) и CO_2 (мч 44). Детальный масс-спектр, как и в предыдущих случаях, регистрирует большое разнообразие продуктов, однако все они присутствуют лишь в фоновой концентрации и содержание ни одного из них не увеличивается в температурном интервале деструкции. Подобно образцу В-3 пик CO_2 значительно больше и превышает по площади и высоте пик H_2O .

Положение пиков H_2O и CO_2 по шкале температур указывает на то, что первая стадия деструкции на кривой ТГ сопряжена с преобладанием выделения воды. Вероятно при этом удаляются и выгорают лишь лёгкие углеводородные фрагменты. Большая часть органической матрицы, видимо, обугливается и выгорает в виде CO_2 на второй стадии деструкции при более высокой температуре.

С увеличением скорости нагрева температуры начало и конец деструкции смещаются в область более высоких температур. В отличие от образца В-3 высота первого участка деструкции не изменяется с увеличением скорости нагрева. Второй участок

деструкции на кривой ТГ ведёт себя аналогично В-3, что свидетельствует об общности механизма, связанного с выгоранием углеродистого остатка.

Выводы

Анализ сравнения кинетических параметров эпоксидных композитов ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, ТЗМКТ-8В-МФД, ТЗМКТО-8В-МФД-МС, ТЗМКТО-8В-ТЭАТ-МС позволяет заключить, что термическая деструкция композитов с отвердителем МФД происходит в более широком температурном диапазоне, чем сублимация с отвердителем ТЭАТ. Следовательно, выделение газообразных продуктов у материалов с МФД происходит в более длительном интервале времени, что в условиях работы материалов в составе изделия будет определяющим фактором значительного уноса тепла с поверхности набегающим тепловым потоком при полёте в плотных слоях атмосферы.

Конвективный нагрев лучше всего можно предотвратить организацией массопередачи в противоположном направлении. Абляционные материалы должны выделять большой объём газов низкого молекулярного веса, для того чтобы бло-

кировать поступающий тепловой поток [2]. Максимальная потеря массы в процессе сублимации наблюдалась у образца ТЗМКТО-8В-МФД-МС и составила 62 %. Идентификация продуктов газовой фазы с помощью масс-спектрометрии показала, что компоненты выделяющегося газа при термодеструкции образцов В-1, В-3, В-4 идентичны, но различаются по температурным фазам образования и интенсивности выделения.

Изучение кинетики термического превращения образцов указывает на то, что материал ТЗМКТО-8В-МФД-МС наиболее перспективен для дальнейшего

исследования с целью применения его в качестве абляционной тепловой защиты.

Хотя методы ТГА, ДТГ, ДТА и ДСК позволяют получить обширную информацию о реакциях термического разложения в материалах, их нужно рассматривать только как предварительные, так как они не содержат никаких прямых доказательств работоспособности материалов при воздействии факторов, возникающих в процессе полёта изделия, таких как: тепловой удар, давление, силы сдвига, истирание, силы инерции (ускорения и замедления).

Библиографический список

1. Функциональные наполнители для пластмасс // под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.

2. Конструкционные свойства пластмасс / под ред. Э.М. Бэра. М., Химия, 1967. 464 с.

Информация об авторах

Шустов Илья Игоревич, инженер-химик конструкторского бюро, ОАО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург. E-mail: shustoff_ilya@mail.ru. Область научных интересов: химия и технология неметаллических материалов.

Койтов Станислав Анатольевич, кандидат технических наук, начальник конструкторского бюро, ОАО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург. E-mail: koytov@rambler.ru. Область научных ин-

тересов: химия и технология неметаллических материалов.

Мельников Владимир Николаевич, доктор технических наук, заместитель начальника отдела, ОАО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург. Область научных интересов: тепловая защита изделий от аэродинамического нагрева и продуктов сгорания твёрдых топлив, применение неметаллических материалов в изделиях специального назначения.

STUDY OF THERMAL STABILITY OF MICRODISPERSE FILLER REINFORCED COMPOSITES

© 2014 I. I. Shustov, S. A. Koytov, V. N. Melnikov

Experimental Design Bureau “Novator”, Yekaterinburg, Russian Federation

The article presents the results of studies of composite epoxy-filled materials reinforced with different fillers and aluminum-boric-silica microspheres carried out in a thermal gravimetric analyzer.

Thermal protection, epoxy resin, microspheres, thermogravimetry.

References

1. Funktsional'nye napolniteli dlya plastmass [Functional fillers for plastics]. Edited by M. Ksantos. Translation edited by V. Kulezneva. Saint Petersburg; Nauchnye Osnovy I Technologii Publ., 2010. 462 p. (In Russ.).
2. Konstruktsionnye svoystva plastmass [Practical design characteristics of plastics]. Edited by E. Ber. Moscow: Khimiya Publ., 1967. 464 p. (In Russ.).

About the authors

Shustov Ilya Igorevich, Chemical Engineer, Experimental Design Bureau “Novator”, Yekaterinburg. Area of research: chemistry and technology of non-metallic materials.

Koytov Stanislav Anatolyevich. Candidate of Science (Engineering), Head of Design Office, Experimental Design Bureau “Novator”, Yekaterinburg. Area of research: chemistry and technology of non-metallic materials.

Melnikov Vladimir Nikolayevich, Doctor of Science (Engineering), Academician of the RF Academy of Engineering Sciences, Deputy Head of Department, Experimental Design Bureau “Novator”, Yekaterinburg. Area of research: thermal protection of surfaces against aerodynamic heating and effect of solid fuel combustion products, use of non-metallic materials for special-purpose products.