

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

В. И. Кодолов  
В. В. Кодолова-Чухонцева  
М. Р. Королева



E.LANBOOK.COM

В. И. КОДОЛОВ,  
В. В. КОДОЛОВА-ЧУХОНЦЕВА,  
М. Р. КОРОЛЕВА

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

*Учебное пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА  
КРАСНОДАР  
2022

УДК 621.453/.457

ББК 39.65я73

**К 57      Кодолов В. И.** Композиционные полимерные материалы в ракетных двигателях твердого топлива : учебное пособие для вузов / В. И. Кодолов, В. В. Кодолова-Чухонцева, М. Р. Королева. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 176 с. : ил. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-8505-5**

В учебном пособии изложены современные представления о материалах, применяемых при изготовлении ракетных двигателей (РДТТ), работающих на смесевых твердых ракетных топливах (СТРТ), а также о процессах, протекающих с соответствующими материалами в ходе эксплуатации РДТТ. Большое внимание уделено основам физики и химии полимеров, а также основам получения и свойствам композиционных полимерных материалов (КПМ). Приведены сведения об используемых новых материалах, включая материалы, модифицированные наноструктурами. Показаны возможные пути перехода от химических ракетных двигателей к фотонным двигателям.

УДК 621.453/.457

ББК 39.65я73

**Обложка**  
**П. И. ПОЛЯКОВА**

© Издательство «Лань», 2022  
© Коллектив авторов, 2022  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2022

## ВВЕДЕНИЕ

### КРАТКАЯ СПРАВКА О РДТТ И ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В НИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ (КПМ)

Известно [1], что ракетная техника начала свое развитие с пороховых ракет. Древние китайцы конструировали и применяли ракетные двигатели с использованием спрессованного черного пороха. В составе черного пороха есть уголь и аммиачная селитра ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). При горении черного пороха образуются вода, азот и углекислый газ. Корпус этих двигателей изготавливался из стволов бамбука (природного полимерного материала, в основе которого лежит целлюлоза).

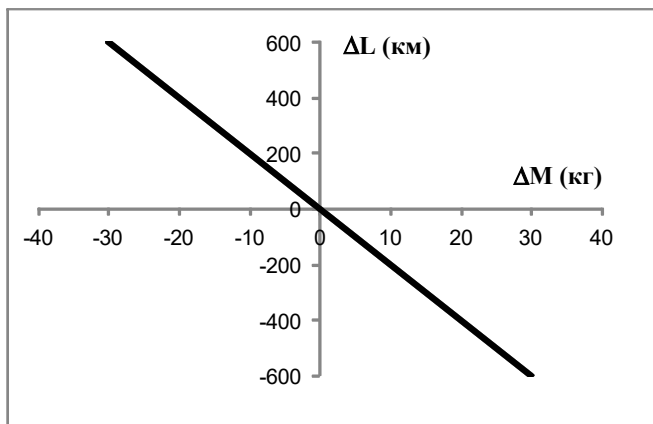
Для увеличения дальности полета, начальной скорости и повышения удельного импульса разработчикам ракетных двигателей пришлось увеличить давление в камере сгорания до 100 атм, что, в свою очередь, привело к замене природного полимерного материала (бамбука) на металл.

В дальнейшем, при развитии ракетной техники, на смену твердому топливу (баллистическому топливу — пороху) в ракетных двигателях стали применять жидкие ракетные топлива, применение которых позволило повысить регулируемость скорости на траектории и удельный импульс. Удельный импульс обеспечивает дальность полета и полезную нагрузку ракеты.

В настоящее время наблюдается тенденция к росту производства ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ), произведенных методом намотки из композиционных полимерных материалов. Это согласуется со следующими преимуществами РДТТ перед двигателями ЖРД (ракетные двигатели на жидком топливе), ВРД (ракетные двигатели с использованием воздушно-газовой смеси) и других типов химических двигателей: а) простота изготовления; б) большая безопасность; в) возможность длительного хранения; г) быстрота запуска; д) малая себестоимость.

Простота изготовления обусловлена тем, что процесс заключается в проведении последовательной укладки на «оправку» или топливный заряд теплозащитного покрытия с промежуточным и герметизирующим слоями перед проведением дальнейшей операции — «намотки». Операция «намотки» проводится путем намотки на подготовленную «оправку» лент или нитей, смоченных полимерным связующим, при отверждении которого образуется прочный пластиковый корпус с теплозащитным покрытием внутри. При этом производственный цикл сокращается в зависимости от размера и вида снаряжения дви-

гателя в 5–10 раз, число занятых специалистов тоже в 5–10 раз, что, естественно, сказывается на снижении себестоимости. Упрощение технологии связано с новыми конструктивными решениями, приводящими к уменьшению массы двигателя и ракеты. В свою очередь, снижение массы приводит к увеличению дальности полета (рис. В.1) или увеличению полезной нагрузки.



**Рис. В.1**

Изменение дальности полета ракеты в зависимости от ее массы.

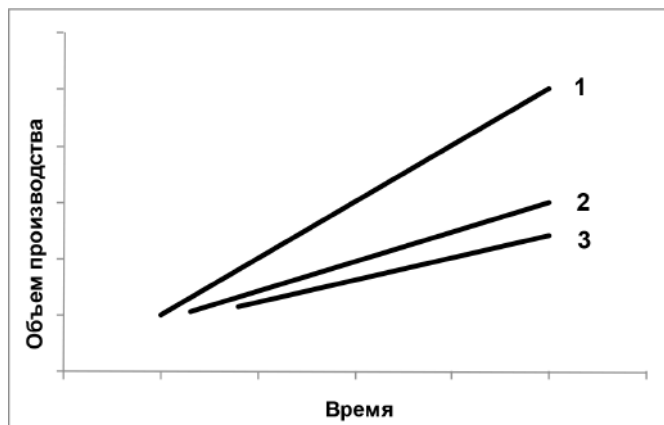
Обозначения:  $\Delta L$  — изменение дальности полета;  $\Delta M$  — изменение массы двигателя.

Из рисунка следует, что снижение массы ракеты (двигателя) на 1 кг приводит к увеличению дальности полета на 26 км. Вывод в космос 1 кг груза с помощью РДТТ обходится в 2–4 раза дешевле, чем с помощью ЖРД.

Из-за простоты изготовления пластиковых корпусов РДТТ произведена замена материалов, из которых производят двигательные установки. Большинство ракет в настоящее время снабжены РДТТ с корпусами из стеклопластиков, органопластиков и углепластиков с применением боропластиков для некоторых деталей. Производство композиционных полимерных материалов имеет опережающую тенденцию по темпам роста по сравнению с другими композиционными материалами (керамическими и металлическими) (рис. В.2). Развитие металлических (2) и керамических (3) материалов задерживается по следующим причинам: для материалов (2) — из-за высокой плотности, что ведет к удорожанию продукции и снижению дальности полета, а для материалов (3) — из-за высокой стоимости технологии [2].

Основные требования к материалам, используемым в РДТТ, заключаются в следующем:

- 1) высокая прочность при малой плотности;
- 2) равнопрочность корпуса (минимальный разброс физико-механических свойств по корпусу);
- 3) минимальная газопроницаемость;
- 4) стабильность физико-механических свойств и геометрических размеров при эксплуатации и длительном хранении;



**Рис. В.2**

Тенденция роста производства композиционных материалов:

- 1 — композиционные полимерные материалы;
- 2 — композиционные металлические материалы;
- 3 — композиционные керамические материалы.

5) минимальное снижение прочности и упругих характеристик при тепловых воздействиях;

6) простота и надежность технологии и контроля;

7) недефицитность исходных материалов;

8) экономическая выгода;

9) надежность и безопасность оборудования.

Корпуса из композиционных полимерных материалов являются практически газонепроницаемыми и сохраняют свои характеристики до 50 атм внутреннего давления. По сравнению с металлами стекло- и органопластики имеют небольшую плотность и высокие значения удельной прочности. Отметим, что удельная прочность рассчитывается как частное от деления значений разрушающего напряжения при растяжении на величину плотности.

Ниже приведены разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma$ , МН/м<sup>2</sup>), плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) и удельная прочность ( $\sigma/\rho$ , кН·м<sup>3</sup>/кг·м<sup>2</sup>) в сравнении со сталью и титановым сплавом (табл. В.1).

*Таблица В.1*

**Изменение прочностных характеристик и плотности стеклопластика  
в сравнении с металлами**

Название материала	$\sigma$ , МН/м <sup>2</sup>	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma/\rho$ , кН·м <sup>3</sup> /кг·м <sup>2</sup>
Сталь СП-43	21,0	8000	2,63
Титановый сплав ТС 6-1	14,0	4900	2,86
Стеклопластик, изготовленный методом ППН	19,5	2100	9,29

*Примечание:* метод ППН — метод продольно-поперечной намотки.

Как видно из таблицы, стеклопластик имеет более высокую удельную прочность по сравнению со сравниваемыми металлами. Кроме того, стеклопластик имеет следующие преимущества: а) устойчивость к концентраторам напряжения; б) низкие значения тепло- и электропроводности; в) небольшая стоимость по сравнению с металлами (стоимость пластикового корпуса в 3–5 раз меньше стоимости металлического корпуса); г) коррозионная стойкость.

В настоящее время ракетная техника бурно развивается и пополняется новыми ракетными двигателями, которые позволяют ракетам двигаться со сверхзвуковой скоростью (ядерные ракетные двигатели — ЯРД) и в ряде случаев приближающейся к скорости света (фотонные ракетные двигатели — ФРД). Фотонные ракетные двигатели основаны на организации направленного светового потока с помощью фокусирующих его магнитных полей.

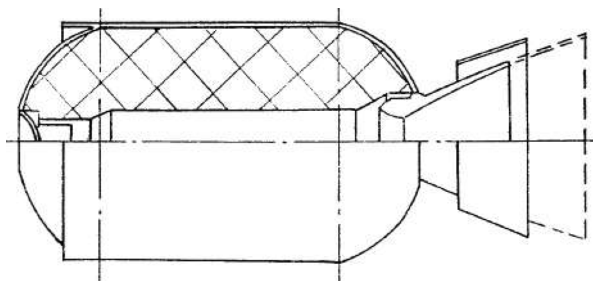
Однако производству ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ) по-прежнему уделяется большое внимание при совершенствовании используемых материалов, конструкции и технологии их производства. В качестве материалов используются композиционные материалы, в основном композиционные полимерные материалы (КПМ). КПМ разного характера и назначения применяются во всех частях ракетных двигателей: силовой оболочке (материалы днищ, обечайки, соплового блока), теплозащите (внутренней и наружной), топливном заряде. Различают РДТТ с жестко скрепленным зарядом и с вкладным зарядом. Вкладной заряд в корпусе двигателя (в обечайке) укладывают на специальные упоры. В этом случае предусмотрена защита (бронирующее покрытие, «бронировка») определенных поверхностей заряда от сгорания со скоростью горения топливного заряда. В двигателях с вкладным зарядом внутренняя поверхность обечайки силовой оболочки защищается теплозащитным покрытием (ТЗП) от высоких температур (температура внутри двигателя меняется «по тракту» от 2000 до 1200 К). При изготовлении жестко скрепленного топливного заряда с силовой оболочкой ее защита обеспечивается защитнокрепящим слоем (ЗКС). Особое внимание оказывается теплозащите заднего днища и критическому сечению сопла. Для многоступенчатых ракетных двигателей приобретает большое значение защита (тепловая и к динамическим нагрузкам) узлов соединений секций двигателя. На рисунках В.3–В.8 приведены схемы разного вида ракетных двигателей с обозначением расположения указанных в них материалов.

В сопловом блоке применяют пассивные и активные термозащитные материалы. В критическом сечении сопла помещается вкладыш и втулка (рис. В.7).

Основные требования к сопловому вкладышу:

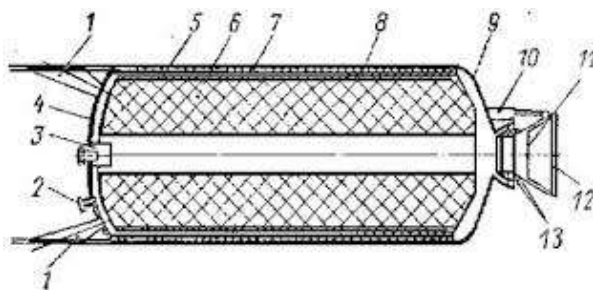
- 1) максимальное рассеивание тепла;
- 2) минимальное химическое взаимодействие с продуктами сгорания;
- 3) достаточная устойчивость к термическому воздействию ( $T = 1100\text{--}1500\text{ К}$ , скорость потока в пределах от звуковой до сверхзвуковой скорости).

В работе сначала приведены основные понятия и теоретические положения о полимерах и полимерных материалах, а затем в соответствующей последовательности изложены сведения о всех перечисленных материалах и правилах подбора их для соответствующих элементов РДТТ.



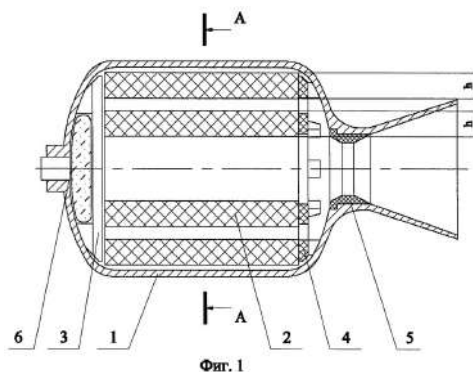
**Рис. В.3**

Конструктивно-компоновочная схема ракетного двигателя на твердом топливе (переднее днище с воспламенителем, обечайка с защитнокрепящим и промежуточным слоями, заднее днище с теплозащитным покрытием, сопловой блок с теплозащитой)



**Рис. В.4**

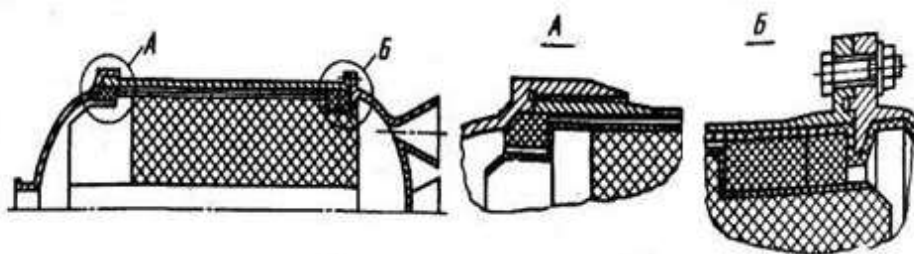
Схема прямоточного ракетного двигателя с жестко скрепленным зарядом:  
 1 — узел крепления к предыдущей ступени; 2 — клапан сброса давления;  
 3 — воспламенитель; 4 — переднее днище; 5 — обечайка силовой оболочки;  
 6 — защитнокрепящий слой; 7 — промежуточный слой; 8 — топливный заряд с продольным каналом; 9 — заднее днище с теплозащитой; 10 — узел крепления соплового блока; 11 — критическое сечение сопла; 12 — раструб сопла; 13 — теплозащита критического сечения, сопловой вкладыш.



**Рис. В.5**

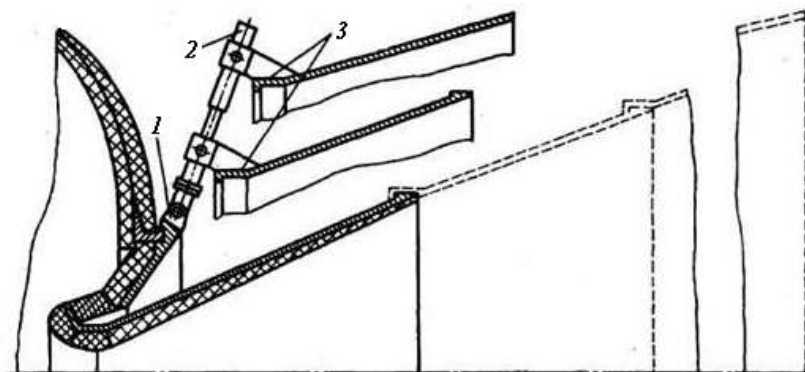
Схема прямоточного ракетного двигателя с вкладным зарядом с тремя каналами:  
 1 — корпус с сопловым блоком; 2 — топливный заряд; 3 — передний упор для топливного заряда; 4 — четыре задних упора для топливного заряда;  
 5 — сопловой вкладыш; 6 — воспламенитель.





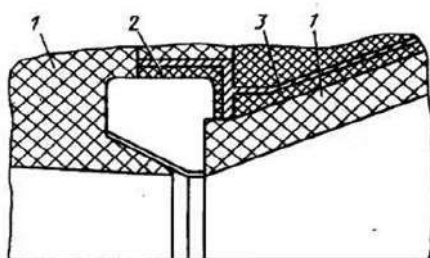
**Рис. В.6**

Свободновложенный заряд и узлы его крепления в корпусе:  
 А — передний узел; Б — задний узел.



**Рис. В.7**

Поворотное раздвижное сопло:  
 1 — заделка привода; 2 — привод; 3 — раздвижные части.



**Рис. В.8**

Элементы тракта сопла:  
 1 — углепластик, применяемый в качестве облицовки;  
 2 — стеклопластик, используемый как изолятор;  
 3 — теплоизолятор, выполненный из ТМЗ.

## Глава 1

# ОСНОВЫ ТЕОРИИ НАУК О ПОЛИМЕРАХ. КЛАССИФИКАЦИЯ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 1.1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И СТАНОВЛЕНИЯ «ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ»

Развитие химии полимеров началось в 1897 г. с изучения А. М. Бутлеровым (рис. 1.1) процессов ди- и тримеризации изобутилена, полученного им впервые.

В 1899 г. И. Л. Кондаков разрабатывает метод получения бутадиена и доказывает его полимеризацию в каучукоподобное вещество. В 1910 г. С. В. Лебедев (рис. 1.2) разрабатывает промышленный способ получения бутадиена и из него каучука.



**Рис. 1.1**

А. М. Бутлеров — один из первых инициаторов исследований высокомолекулярных соединений



**Рис. 1.2**

С. В. Лебедев — создатель промышленного способа получения каучуков и резин

В 1936 г. У. Карозерс (рис. 1.3), исследуя взаимодействие адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, получил полигексаметиленадипамид («найлон»), ставший представителем нового класса полимеров — полиамидов.

В 1938 г. Рой Дж. Планкетт (рис. 1.4) открыл (на этот раз открытие было «случайным») синтез политетрафторэтилена (тефлона), нового класса фторорганических полимеров, которые в настоящее время востребованы в различных областях жизнедеятельности человека, включая космическую сферу.



**Рис. 1.3**  
Уоллес Карозерс —  
создатель класса полиамидов



**Рис. 1.4**  
Рой Дж. Планкетт — основатель  
химии фторопластов,  
создатель политетрафторэтилена

Главной причиной того, что к началу 1950-х гг. наука о полимерах сформировалась в самостоятельную область химии, стало осознание решающей роли «макромолекулярности» как необходимого общего качества, благодаря которому полимерные вещества соответствующего химического состава и строения способны выполнять разнообразные функции. Проще говоря, только тела, построенные из длинных молекулярных цепей, могут обладать свойствами высокоэластичных резин, высокопрочных нехрупких волокон и пластиков, твердых тел, способных набухать в жидкостях, поглощая их в количестве сотен и тысяч процентов от собственного исходного объема. Только из макромолекул могут быть построены вещества с «магическими» свойствами белков и нуклеиновых кислот. Кроме того, цепочечное строение макромолекул кардинальным образом влияет на закономерности, проявляющиеся при их синтезе и химических превращениях их функциональных групп, в том числе через посредство специфических физических факторов, обусловленных макромолекулярностью и отсутствующих в реакциях низкомолекулярных веществ.

Огромную роль в становлении науки о полимерах как интегрированной области знания сыграл академик В. А. Каргин (рис. 1.5).



**Рис. 1.5**  
Академик  
Валентин Алексеевич Каргин

В конце 1930-х гг. он совместно с С. П. Папковым и З. А. Роговиным впервые показал, что растворы полимеров, вопреки тогдашним представлениям, являются термодинамически обратимыми системами, которые подчиняются правилу фаз. Исследования механических свойств полимеров в широком интервале температур привели В. А. Каргина к принципиально важным выводам о природе их физических и фазовых состояний. Идея о связи надмолекулярной (или супрамолекулярной) структуры с физико-механическими свойствами полимера, высказанная в середине 1950-х гг., в дальнейшем получила многочисленные экспериментальные подтверждения, в том числе в теории прочности академика С. Н. Журкова.

Академик С. Н. Журков (рис. 1.6) является создателем теории прочности полимерных материалов, основанной на выявлении закономерностей между строением надмолекулярных структур и физическими, физико-механическими характеристиками полимеров и различных полимерных материалов. Исследования надмолекулярных структур полимеров тесно увязывались с работами по исследованию свойств полимерных материалов школы С. Н. Журкова. В современной науке о полимерах высказанная В. А. Каргиным идея определила методологию и маршруты исследований в полимерной химии в последующие годы, в том числе в направлении создания и применения полимерных материалов.

Известный ученый, академик В. В. Коршак (рис. 1.7) разделил полимерные материалы на следующие основные классы: 1) пластмассы; 2) резины (каучуки); 3) волокна (ткани); 4) полимерные покрытия (лаки, краски и т. д.).



**Рис. 1.6**  
Академик  
Серафим Николаевич Журков



**Рис. 1.7**  
Академик  
Василий Владимирович Коршак

В. В. Коршак открыл много реакций, ведущих к синтезу полимеров, синтезировал большое количество новых полимеров, в том числе сделал открытие линейной формы углерода — карбина. Большой вклад сделан В. В. Коршаком в развитие новых классов термостойких полимеров. Много Василий Владимирович внес в развитие теории полимеров и полимерных материалов, а также в развитие технологии производства полимерных материалов, в частности таких синтетических волокон, как «анид» и «лавсан».

Большой вклад в развитие физикохимии полимеров и полимерных материалов внес академик Николай Сергеевич Ениколопов (Ениколопян) (рис. 1.8).



**Рис. 1.8**  
Академик  
Николай Сергеевич Ениколопов

Его основные работы посвящены изучению механизма и кинетики химических реакций образования и превращений полимеров. На основе кинетических, термодинамических и структурных исследований им предложен метод регулирования молекулярных и надмолекулярных структур полимеров в ходе их синтеза. К важным достижениям Н. С. Ениколопова относится открытие возможности полимеризации при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига. Этот метод был развит профессором Альфредом Анисимовичем Берлиным для получения наноструктур. Н. С. Ениколопов является создателем нового класса высоконаполненных полимерных материалов — «норпластов» (в переводе с армянского «нор» — новый, по национальности Николай Сергеевич — армянин). Им был предложен новый подход к созданию электропроводящих полимерных материалов, много плодотворных исследований было проведено им с сотрудниками в области композиционных полимерных материалов с прогнозируемыми характеристиками.

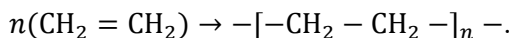
Перечисленные ученые заложили основы развития физики, физикохимии и химии полимеров и полимерных материалов.

## **1.2. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ХИМИИ, ФИЗИКОХИМИИ И ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Полимерные вещества делят на три уровня: полимеры, полимерные системы и полимерные материалы. Во всех полимерных материалах основным компонентом является полимер (высокомолекулярное соединение), который содержит макромолекулы, представляющие собой повторяющиеся элементы

(звенья), которые соединяются между собой ковалентными связями. Иначе говоря, полимер (poly — много, mer — часть; многочастный) представляет собой совокупность макромолекул. В свою очередь, макромолекула состоит из многократно повторяемых элементов структуры: мономерных и повторяющихся звеньев. Мономерные и повторяющиеся звенья в случае полимеров, полученных полимеризацией, совпадают. Для полимеров, полученных поликонденсацией, можно говорить только о повторяющихся звеньях. Звенья состоят из атомов, соединенных ковалентными связями. Полимеры могут быть получены из олигомеров или мономеров (olygo — несколько, mono — одна). Во многих случаях классификация макромолекул и полимеров или высокомолекулярных соединений совпадает.

Число звеньев, составляющих полимерную молекулу, может быть от двух до многих тысяч и даже миллионов. В зависимости от степени полимеризации полимеры называются высокополимерами или олигомерами. Повторяющиеся группы атомов в полимере, которые обычно формируют скелет полимерной молекулы, называются звеньями полимерной цепи:



Число звеньев в цепи соответствует степени полимеризации ( $n$ ). При формировании полимерной цепи сохраняются валентные углы и длины ковалентных не участвующих в реакции связей. В приведенном примере приведена макромолекула полиэтилена, полученного полимеризацией этилена. Поэтому звено можно назвать мономерным звеном, а проекцию полимерной цепи на плоскость — зигзагом цепи. Произведение  $M_{\text{зв}} \cdot n$ , где  $n$  — степень полимеризации,  $M_{\text{зв}}$  — молекулярная масса одного звена цепи, приблизительно равняется массе макромолекулы,  $M$ . Высокополимеры имеют  $M = 10^4$ – $10^6$  и  $M > 10^6$ . Олигомеры имеют молекулярную массу  $M \leq 10^4$  и  $n \leq 10$ . В качестве примеров олигомеров можно назвать эпоксидные смолы.

Основные положения теории макромолекулярного строения:

- 1) полимерные соединения представляют собой совокупность макромолекул и отличаются друг от друга строением и составом звеньев;
- 2) атомы, составляющие основную цепь макромолекул, совершают непрерывные колебательные движения вокруг ковалентной связи, приводящие к изменениям конформаций макромолекул;
- 3) свойства полимера зависят от его молекулярной массы, строения макромолекул, их гибкости, химического состава, а также от природы межмолекулярного взаимодействия (надмолекулярной структуры);
- 4) растворы полимеров являются термодинамически устойчивыми системами, а силы ассоциации и сольватации велики и приводят к малым отличиям разбавленных от насыщенных растворов.

По первому пункту теории различают линейные, разветвленные и сшитые макромолекулы. К линейным полимерам относят также слаборазветвленные, такие как полистирол, в котором в боковом ответвлении ароматическое кольцо. Боковые ответвления в таких полимерах, как полиакрилаты, поливинилацетат, представляют собой сложноэфирные группировки. При полимеризации и сопо-

лимеризации возможны три варианта соединений мономеров: «голова к хвосту», «голова к голове» или «хвост к хвосту». Порядок и способ чередования звеньев называется первичной структурой макромолекулы. Макромолекула называется стереорегулярной, если характеризуется периодическим порядком в ориентациях боковых ответвлений (заместителей или радикалов). При ориентации ответвлений вправо рассматривается правая конфигурация  $d$ , при ориентации ответвлений влево — левая конфигурация  $l$ . Если макромолекула имеет  $d$  или  $l$  конфигурацию, то она называется изотактической макромолекулой. Если макромолекула содержит сегменты  $d$  и  $l$  конфигураций, то она называется синдиотактической макромолекулой. Сегмент — часть макромолекулы, которая имеет достаточно степеней свободы, чтобы перемещаться в пространстве как макромолекула.

**Стереорегулярность** — это условие для того, чтобы макромолекулы могли кристаллизоваться.

Поскольку реально только отдельные части цепи стереорегулярны, вводится понятие **степени стереорегулярности**, которая представляет собой отношение числа звеньев, входящих в стереорегулярные участки цепи к общему числу звеньев.

Есть еще понятие **«тактичность»**, которое включает степень стереорегулярности, ее характер и характер чередования стереорегулярных участков.

По второму пункту теории известно следующее определение **«конформации»** — это расположение частей макромолекулы, обусловленное вращением атомов или атомных групп (заместителей) вокруг отдельных связей с сохранением структуры, длины связей и валентных углов.

Основные положения макромолекулярной теории отражены при классификации полимеров и полимерных материалов.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Известны следующие методы классификации полимеров:

- а) по способу производства из природных веществ;
- б) в соответствии с составом цепи макромолекул;
- в) в соответствии со структурой цепи макромолекул;
- г) в соответствии с методами получения полимеров;
- д) в соответствии с физической структурой полимеров;
- е) классификация по типам полимеров в соответствии с составом, содержанием и структурой функциональных групп.

**А.** Известны природные, искусственные и синтетические полимеры:

- полимеры, существующие в природе (протеины, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал и природные смолы);
- искусственные полимеры (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза);
- синтетические полимеры (полиэтилен, полипропилен, фенолформальдегидные смолы и т. д.).



**Б.** Известны такие полимеры, как гомоцепные, карбоцепные, гетероцепные, элементарноорганические и неорганические. Например:

• **карбоцепные полимеры:**

- $[-CH_2 - CH_2 -]_n$  — полиэтилен;
- $[-CH_2CH(CH_3) -]_n$  — полипропилен;
- $[-CH_2CHCl -]_n$  — поливинилхлорид;
- $[CH_2CH(OH) -]_n$  — поливиниловый спирт;
- $[CH_2CH(C_6H_5) -]_n$  — полистирол;
- $[-CH_2CH(CN) -]_n$  — полиакрилонитрил;
- $[-CH_2CH(O(O)CCH_3) -]_n$  — поливинилацетат;
- $[-CH_2(CH_3)C(C(O)OCH_3) -]_n$  — полиметилметакрилат и др.;

• **гетероцепные полимеры:**

*фенолформальдегидные смолы:*

- $[-(OH)C_6H_3CH_2 -]_n$  — новолачные смолы;
- $[-(OH)C_6H_2(CH_2-)CH_2 -]_n$  — резольные смолы;

*полиамиды:*

- $[-(O)C(CH_2)_5NH -]_n$  — поликапроамид (ПА-6), или капрон;
- $[-NH(CH_2)_6NH(O)C(CH_2)_4C(O) -]_n$  — полигексаметиленадипамид (ПА-66), или нейлон;

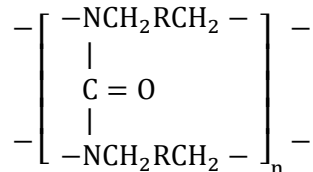
*поликарбонаты:*

- $[-RO(O)COArOC(O)O -]_n$  — поликарбонат;

*полиэфир:*

- $[-OCH_2CH_2O(O)CC_6H_4C(O) -]_n$  — полиэтилентерефталат (лавсан);
- $[-ArO(O)CArC(O)O -]_n$  — полиарилат;

*карбамидоформальдегидные смолы:*



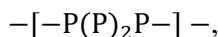
*элементарноорганические полимеры:*

полидиметилсилоксан (один из органосиликсановых полимеров) имеет вид  $[-(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2O -]_n$ ,

иногда полимеры, содержащие фосфор (органотрифосфонитрилы) и, например, имеющие вид  $[-(C_2H_5O)_2P = N -]_n$  (полидиэтоксифосфонитрил), относят к элементарноорганическим полимерам;

• **неорганические полимеры:**

простыми неорганическими полимерами являются красный и фиолетовый фосфор. Первое соединение представляет собою линейный полимер:



второй имеет сетчатую структуру.

Стекла и фарфор также относятся к классу неорганических полимеров.



**В.** В соответствии со структурой цепи полимеры делятся на следующие типы: линейные, разветвленные, полимеры с поперечными связями (сетчатая плоская или пространственная структура). Полимеры, построенные из одинаковых звеньев, называются гомополимерами, а те, что имеют разные звенья, называют сополимерами. Соплимеры (линейные), основная цепь которых включает в себя сегменты, составленные из одинаковых звеньев, являются блочными сополимерами. Если основная цепь содержит одинаковые звенья, а звенья боковой цепи принадлежат к другому типу, такие полимеры называют привитыми сополимерами.

**Г.** Полимеры производятся с использованием следующих основных методов или реакций:

- полимеризацией;
- сополимеризацией;
- поликонденсацией;
- сополиконденсацией;
- химическими превращениями полимеров (полимераналогичные превращения полимеров).

Известны кристаллические и аморфные полимеры. Кристаллическим полимерам присущи такие качества, как стереорегулярность и тактичность молекулярной структуры. Эти понятия упоминаются далее.

**Стереорегулярность** определяется последовательным расположением одинаковых звеньев в макромолекулярной цепи.

**Тактичность** молекулярной структуры характеризуется тем же самым расположением боковых групп с учетом основной цепи.

С учетом тактичности молекулярной структуры кристаллические полимеры делят на следующие типы (рис. 1.9.):

- атактические;
- изотактические;
- синдиотактические.



**Рис. 1.9**  
Схемы структур полимеров

Атактические полимеры возникают, когда боковые группы имеют нерегулярное расположение.

Изотактические полимеры (полимеры боковой группы) расположены по одну сторону от зигзага макромолекулярной цепи.

Синдиотактические полимеры возникают, когда боковые группы расположены регулярно по одну и другую сторону от зигзага макромолекулярной цепи.

Д. Классификация полимеров проводится по реакциям их получения. Есть полимеризационные и поликонденсационные полимеры, поэтому для понимания свойств полимеров ниже представлены основные реакции их получения.

Е. Часто имеет место классификация полимеров в связи с присутствием соответствующих функциональных групп.

Ниже приведен пример такой классификации.

1. Карбоцепные полимеры:

- полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.);
- галогенированные полиолефины, например политетрафторэтилен, поливинилхлорид и др.;

- полистирол и его производные;
- поливинилацетат, поливинилацетали;
- поливиниловые эфиры, поливиниловый спирт;
- полиакрилаты, полиметакрилаты и т. д.

2. Гетероцепные полимеры:

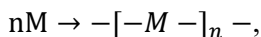
- простые и сложные полиэфиры;
- полиамиды;
- карбамидоформальдегидные смолы;
- фенолформальдегидные смолы;
- эпоксидные смолы;
- поликарбонаты;
- полиарилаты;
- полиимиды;
- полиуретаны и т. д.

### 1.3. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Основные реакции получения полимеров — это реакции полимеризации (первый тип) и подобные реакции (сополимеризации), поликонденсации (второй тип) и подобные реакции (сополиконденсации), превращения полимеров или полимераналогичные превращения полимеров (третий тип).

Известно много типов полимеризации: радикальная полимеризация, ионная полимеризация (или каталитическая полимеризация), ступенчатая полимеризация, полимеризация циклов и т. д.

В целом полимеризация — это реакция соединения подобных молекул в сложные молекулы с большой молекулярной массой:



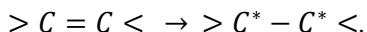
где  $M$  — молекула мономера;  $-[M-]_n-$  — молекула полимера;  $n$  — степень полимеризации.

Продукт полимеризации имеет одинаковый элементный состав, соответствующий исходному веществу, при этом реакция не дает побочных продуктов.

Рассмотрим два типа полимеризации: радикальную и ионную полимеризацию.

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

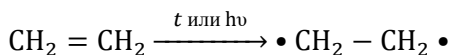
Радикальная полимеризация протекает с образованием свободных радикалов. Это экзотермическая реакция, однако для ее протекания необходим расход определенного количества энергии. В этом случае происходит гомолитический распад  $\pi$ -связи в двойной связи:



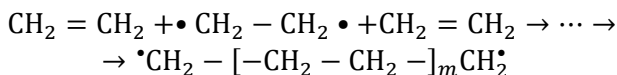
В результате происходит образование бирадикала. Затем бирадикал взаимодействует с молекулами мономера. Выделение энергии в этой реакции объясняется образованием из  $\pi$  связей  $\sigma$  связей ( $\sigma + \pi < 2\sigma$ ), а значение этой энергии равно 445 кДж/моль. Энергия реакции определяется окружением двойной связи, например при полимеризации этилена тепловой эффект процесса равен 3344 кДж/моль.

### Основные стадии полимеризации

#### 1. Инициирование цепи



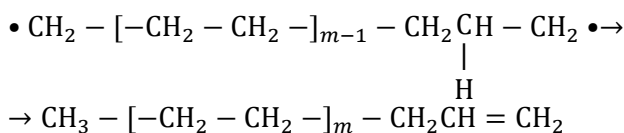
#### 2. Рост цепи



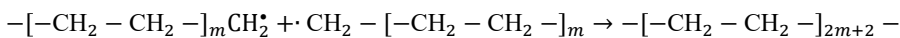
#### 3. Обрыв цепи или перенос цепи.

Обрыв цепи может происходить из-за реакций диспропорционирования или рекомбинации.

Реакция диспропорционирования:



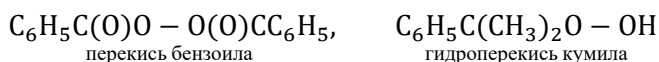
Реакция рекомбинации:



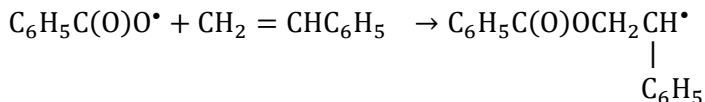
Методы инициирования радикальной полимеризации:

- термический;
- радиационный;
- с добавлением инициаторов.

Обычно инициаторы радикальной полимеризации — это органические пероксиды или гидропероксиды, например перекись бензоила и гидроперекись кумила:



В случае использования перекиси бензоила стадию иницирования радикальной полимеризации можно записать:



## ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Существует два вида ионной полимеризации: катионная и анионная. В этих случаях происходит гетеролитический распад  $\pi$  связей и наблюдается образование карбкатиона и карбаниона. Эти виды ионной полимеризации также называют каталитической полимеризацией. Вид ионной полимеризации определяется по типу активного центра:

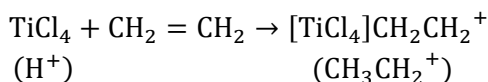
- если карбкатион является концом растущей цепи, то имеет место катионная полимеризация;
- если в конце растущей цепи находится карбанион, значит, протекает анионная полимеризация.

Катионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, содержащих электрофильные функциональные группы, например: кислоты Льюиса —  $\text{H}^+\text{AlCl}_4^-$ , катализаторы Циглера — Натта —  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

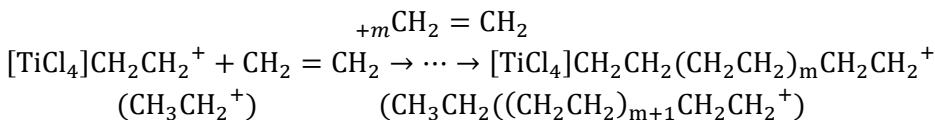
Анионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, содержащих нуклеофильные группы, например алкоголяты или амиды металлов.

### Катионная полимеризация

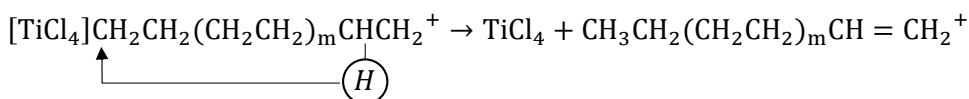
1. Иницирование цепи:



2. Рост цепи:



3. Обрыв цепи (диспропорционирование):



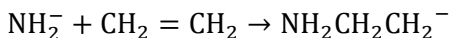
## Анионная полимеризация

### 1. Инициирование цепи:

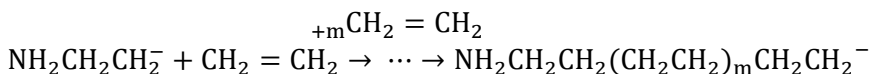
а) распад амида натрия



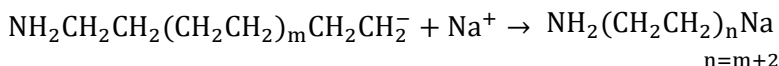
б) взаимодействие мономера с  $\text{NH}_2^-$ -анионом



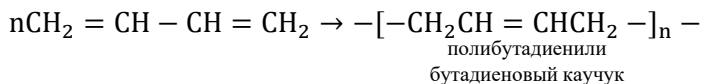
### 2. Рост цепи:



### 3. Обрыв цепи (рекомбинация):

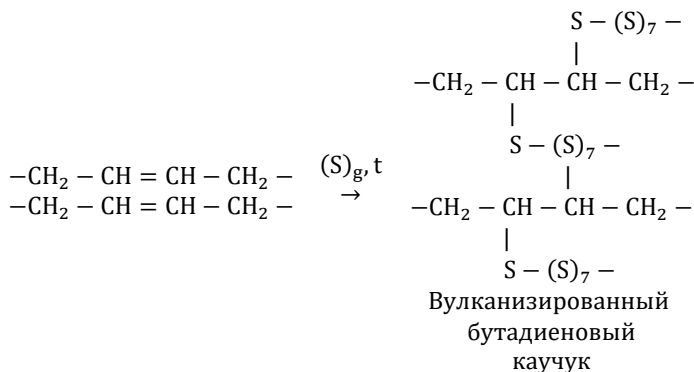


Если мономер содержит две или более двух двойных связей, то сначала получают линейный полимер, содержащий двойные связи, например при полимеризации бутадиена:



Известны бутадиен стирольный каучук и бутадиен акрилонитрильный каучук, они находят широкое практическое применение.

Чтобы превратить сырой каучук в промышленный продукт, его наполняют различными наполнителями и добавками и подвергают вулканизации (или химическому превращению полимера, равноценному образованию сетки). Вулканизация заключается в «сшивании» полимерных цепей. Обработка серой во время процесса вулканизации вызывает образование поперечных связей полимерных цепей за счет мостиковых сульфидных связей внутри трехмерной сетчатой структуры:



Если все двойные связи использованы для образования поперечных связей цепей с помощью дисульфида ( $\text{S}_2$ ), каучук теряет свою эластичность.

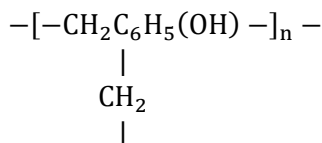
## Процессы поликонденсации

**Поликонденсация** — это метод для синтеза соединений с высокой молекулярной массой, основанный на реакции замещения или обмена между функциональными группами исходных мономеров.

В отличие от полимеризации эта реакция дает продукты, отличающиеся по составу от исходных соединений из-за образования веществ, явно не являющихся полимерами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и т. д.).

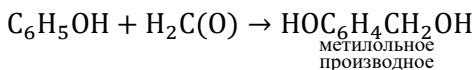
Один из старых видов поликонденсационных полимеров — это фенолформальдегидные смолы. Они созданы Баером в 1872 г. из фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) и формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). Различают два вида фенолформальдегидных смол: новолачные и резольные смолы.

Резольные смолы имеют «ветвистую» структуру, и их получают в основной среде ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) в присутствии избытка формальдегида (обычно 6 молей фенола на 7 молей формальдегида). Структура резольных смол следующая:

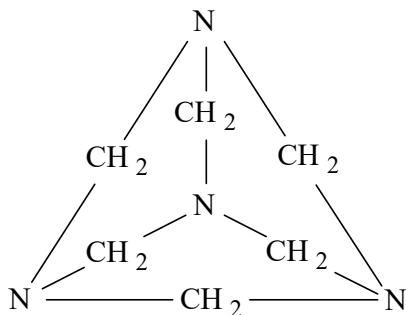


Образование поперечных связей резольных смол осуществляется при нагревании. Сначала образуется разветвленный и сетчатый полимер с плоской сеткой (резитол), а затем трехмерный сетчатый, неплавящийся и нерастворимый полимер (резит).

Новолачные смолы имеют линейную структуру и являются термопластами. Их получают в кислой среде (катализаторами являются хлористоводородная или щавелевая кислоты) в присутствии избытка фенола, как показано в следующей реакции:



Образование поперечных связей в новолачных смолах осуществляется уротропином (или гексаметилентетрамином):



При взаимодействии гексаметилентетрамина (отвердителя) с новолачной смолой («новолаком») происходит реакция третичного азота отвердителя с гидроксильной группой «новолака» и образуются мостики из уротропина между молекулами смолы.

## 1.4. НОМЕНКЛАТУРА НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Названия полимеров формируются из приставки «поли» и соответствующих фрагментов, образующих полимерную цепочку. Например, для полиолефинов, в основе которых находятся мономерные звенья, в начале названия пишут приставку «поли», а затем название мономера. Если мономер — этилен, то название полимера, полученного из него, будет «полиэтилен». Соответственно при замене этилена на пропилен название полимера на основе пропилена будет построено так же — поли ↔ пропилен. В случае образования искусственных каучуков на основе изопрена и бутадиена названия полимеров будут «полиизопрен» и «полибутадиен».

Номенклатура гетероцепных полимеров следующая:

- названия полиэфиров начинаются на «поли» и заканчиваются на «ат», между ними следует вписать фрагменты названий соединений, участвующих в реакции поликонденсации:

*поли этилен терефтал ат,*  
*поли этилен малеин ат;*

- названия полиамидов начинаются с «поли», а заканчиваются на «амид», между ними вписывают фрагменты названий соединений, участвующих в реакции создания полимера:

*поли капро амид,*  
*поли гексаметилен адип амид.*

В последнем случае мы можем назвать полимеры как полиамид 6, или ПА-6, в соответствии с числом углерода в единице макромолекулярной цепи, и полиамид 66, или ПА-66, потому что в кислотном осадке присутствуют 6 атомов углерода, и в основном осадке также есть 6 атомов углерода.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Известны следующие методы классификации полимерных материалов:

- 1) в соответствии с температурой их превращений и переработки;
- 2) в зависимости от вида наполнения и типа наполнителя;
- 3) в зависимости от природы материала.

1. По отношению к термическим воздействиям полимерные материалы делят на термопластичные и термореактивные материалы. Первый тип поли-

мерных материалов может перерабатываться в изделия вторично или многократно, второй тип разрушает при высоких температурах.

2. Среди полимерных материалов различают ненаполненные, наполненные и газонаполненные полимерные материалы.

Ненаполненные полимерные материалы содержат пластификаторы (сложные эфиры фталевой кислоты, сложные эфиры фосфорной кислоты, различные масла) и/или красители и другие добавки. К ним относятся полиолефины (например, полиэтилен) и полиметилметакрилат (оргстекло).

К наполненным полимерным материалам относят различные виды резин и пластиков (композитов). Обычно пластики содержат наполнители, пластификаторы и красители. Среди композитов особо выделяют (по прочностным показателям) армированные пластики. В пластиках используются такие наполнители, как волокна, ткани, порошки. В качестве порошкообразных наполнителей применяют тальк, каолин, сажа, оксид магния, мел, асбест, опилки.

Газонаполненные пластмассы — это пено- и поропласты, которые имеют пористую структуру. Их можно получить из всех известных полимеров. Их классифицируют как пенопласты (пластики с мелкоячеистой структурой) и поропласты (в которых есть открытые поры, соединенные с атмосферой). Эти пластмассы обладают звукоизоляционными свойствами, являются хорошими термо- и электроизоляторами. Их используют в ракетостроении, самолетостроении, при строительстве зданий, при производстве мебели и тому подобных областях.

3. В зависимости от природы полимерные материалы делят на следующие основные классы:

- пластмассы;
- резины (каучуки);
- волокна (ткани);
- полимерные покрытия (лаки, краски и т. д.). Например, при создании современного ракетного двигателя используют резину, эластомеры, пластмассы и армированные пластики.

Применение различных видов композиционных полимерных материалов в ракетных двигателях, работающих на твердом топливе, рассматривается в следующих главах.



## Глава 2

# ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРОВ. СОСТАВ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, ОТНОШЕНИЕ К ТЕМПЕРАТУРЕ И МЕХАНИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зависимость свойств полимеров от их молекулярной массы (п. 3 макромолекулярной теории, глава 1) связана с методами определения молекулярной массы, которые используют при «входном контроле» полимеров для оценки качества сырья. Следует отметить, что полимеры характеризуются полидисперсностью, которая обусловлена наличием совокупности полимеров-гомологов или макромолекул с различной молекулярной массой и степенью полимеризации. Полидисперсность полимера определяется кривыми молекулярно-массового распределения (рис. 2.1).

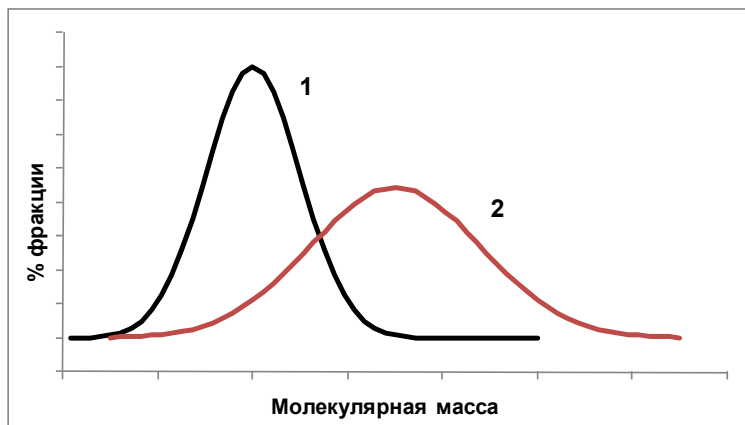


Рис. 2.1

Кривые молекулярно-массового распределения:  
1 — узкое молекулярно-массовое распределение;  
2 — широкое молекулярно-массовое распределение.

Поэтому молекулярная масса и степень полимеризации являются для каждого полимера среднестатистическими величинами. По методам определения молекулярных масс различают среднечисловые и среднемассовые молекулярные массы. Среднечисловые молекулярные массы определяют методами функционального анализа, вискозиметрическим, с помощью методов криоскопии или эбуллиоскопии. Среднемассовые молекулярные массы определяют оптическими методами.

Методы функционального анализа имеют, кроме определения молекулярной массы, самостоятельное значение. Эти методы позволяют отнести тот или иной полимер к определенному классу и основаны на определении функциональных групп. Ниже приведены основные функциональные группы, которые обычно присутствуют в срединных и концевых звеньях, а также в боковых ответвлениях (табл. 2.1). При этом выделяют срединные функциональные группы (левая колонка), а также концевые и боковые ответвления (правая колонка таблицы). Определение концевых групп обычно используют в функциональном анализе для определения кислотного числа, процента гидроксильных групп, молекулярной массы, размера олигомера.

Таблица 2.1

## Основные функциональные\* группы в полимерах

Концевые и боковые ответвления	Срединные группы
$\text{CH}_2 = \text{CH}-, \text{CH}_2 =$ $= \text{CHC}(\text{O})\text{O}-, -\text{C}(\text{O})\text{OH}, -\text{C}(\text{O})\text{SH}$	$-\text{CH} = \text{CH}-, -\text{C} \equiv \text{C}-, -\text{C}(\text{O})\text{O}-,$ $\text{OC}(\text{O})\text{O}-, -\text{ROR}-$
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-,$ $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{CN}$	$-\text{RNHR}-, -\text{C}(\text{O})\text{NH}-,$ $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-, -\text{C}(\text{O})-$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-, \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONH}-,$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}-, \text{RO}-, \text{C}_6\text{H}_5-,$ $\text{CH}_2\text{CHCH}_2-, \text{CH}_3\text{O}-, \text{ArO}-,$ $-\text{C}(\text{O})\text{H}, -\text{SH}, \text{LO}^\perp$	$-\text{RSR}-, -\text{SO}_2-, -\text{S}(\text{O})-,$ $-\text{S}(\text{S})-, -\text{Ar}'\text{OAr}'-,$ $(\text{O})\text{COC}(\text{O})-, -(\text{O})\text{CNHC}(\text{O})-,$ $-\text{Ar}'-, -\text{Ar}'\text{SAr}'-$
$-\text{SO}_2\text{Cl}, \text{Cl}(\text{O})\text{C}-, \text{Cl}-\text{C}-,$ $\text{F}-\text{C}-, -\text{C}_6\text{H}_3-, -\text{SO}_3\text{H},$ $[\text{C}(\text{O})]_2\text{O}, -\text{C}_6\text{H}_3, \{[\text{C}(\text{O})]_2\text{NH}\},$ $-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}, -\text{C}(\text{O})-\text{NH}_4^+$	$-\text{C}_6\text{H}_3[\text{C}(\text{O})]_2\text{N}-, -\text{Ar}'\text{NHAr}'-,$ $-\text{P}(\text{O})\text{O}-, -\text{Ar}'\text{SSAr}'-,$ $-\text{R}[\text{C}(\text{O})]_2\text{N}-,$ $-\text{O}(\text{O})\text{CCH} = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-$

*Примечание.* \* Различают функциональные и углеводородные группы. Последние группы  $-CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$  обладают меньшей реакционной способностью.

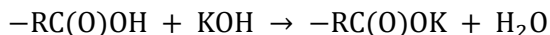
Функциональный анализ заключается в проведении химических реакций, избирательно проходящих с определяемыми функциональными группами, или в определении функциональных групп с помощью инструментальных методов, либо в сочетании химических реакций с функциональными группами и инструментальных методов.

Основные химические реакции, применяемые в функциональном анализе, включают кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы, а также процессы комплексообразования.

Наиболее широко используют кислотно-основные процессы (реакции замещения), поскольку большинство полимеров или продуктов их разрушения проявляют кислые или основные свойства. Например, полиэфирные смолы типа ПН (полиэтиленмалеинаты или полиэтиленфумараты) имеют срединные ненасыщенные и сложноэфирные группы  $[-O(O)CCH=CHC(O)OR]_m$  и концевые кислотную  $-C(O)OH$  и гидроксильную  $-OH$  группы. Различие между малеинатами и фумаратами состоит в разном расположении водородов у двойной связи: в малеинатах водороды находятся по одну сторону от двойной связи, а в фумаратах — по обе стороны от двойной связи.

Полный функциональный анализ указанных смол предваряет технологические операции производства РДТТ и называется «входным контролем», он включает определение кислотного числа (равноценно содержанию карбоксильных групп), процента гидроксильных групп и количества двойных связей (по количеству присоединенного к ним брома — «бромное число»).

В химических реакциях используют методы титрования, т. е. прикапывания измеряемого количества титранта (обычно раствора щелочи) к анализируемому раствору навески полимера. Различают прямое титрование и не прямое титрование (косвенный метод). Кислотное число определяют методом прямого титрования, а процент гидроксильных групп — косвенным методом. Под кислотным числом полиэфира понимается количество мг КОН, эквивалентное числу карбоксильных групп  $-C(O)OH$  в 1 г полиэфира, что соответствует реакции:



Титрование проводят спиртовым раствором щелочи КОН навески полиэфира в растворе спирта или ацетона в присутствии индикатора до перехода окраски. Расчет кислотного числа определяется по формуле

$$K. Ч._1 = [(V_1 - V_0) \cdot k \cdot 56] / g_1; \overline{K. Ч.} = \Sigma(K. Ч.) / n, \quad (2.1)$$

где  $K. Ч._1$  — кислотное число первой навески;  $\overline{K. Ч.}$  — среднее кислотное число полиэфира, рассчитанное по кислотным числам для не менее чем трех навесок;  $V_1$  — число раствора КОН (мл), пошедшее на титрование первой навески  $g_1$ ;  $V_0$  — среднее число раствора КОН (мл), пошедшее на титрование определенного количества растворителя (не менее 5 мл), необходимого для растворения навески;  $k$  — титр щелочи;  $n$  — число навесок, но не менее трех.

Теоретическое кислотное число полиэфира (при условии, что карбоксильная группа — концевая, а не в боковом ответвлении) равно

$$K. Ч._{теор.} = 56000 \text{ мг КОН/М. м. (полимер) г.} \quad (2.2)$$

Сопоставляя значения теоретического и среднего, найденного из эксперимента кислотных чисел, можно определить примерное значение молекулярной массы полимера, степень полимеризации, предположить строение полимера (олигомера). В случае, если полиэфир имеет концевые кислотные и гидроксильные группы, достоверность представлений о его строении подтверждается анализом процента гидроксильных групп. Теоретическое значение процента гидроксильных групп рассчитывается по формуле

$$\% \text{ОН} = \frac{17 \cdot 100\%}{\text{М.м. (полимер)}} \Gamma, \quad (2.3)$$

где 17 — масса гидроксильной группы.

Содержание гидроксильных групп определяется путем титрования раствором щелочи КОН, не вступившего в реакцию с гидроксильными группами уксусного ангидрида.

Расчет процента ОН групп проводят по формуле

$$\% \text{ОН} = \frac{[(V_k - V_1) \cdot k \cdot k_1]}{g_1}, \quad (2.4)$$

где  $V_k$  — объем титранта, пошедший на титрование контрольной пробы, содержащий раствор уксусного ангидрида и пиридина;  $V_1$  — объем титранта, пошедший на титрование раствора первой навески полимера (полиэфира), уксусного ангидрида и пиридина;  $k$  — титр;  $k_1$  — переводной коэффициент в граммы, соответствующий массе гидроксильных групп в полиэфире,  $g_1$  — навеска первой пробы полиэфира.

Среднее значение процента гидроксильных групп рассчитывается, аналогично расчету среднего кислотного числа, на основании значений трех-пяти проб.

Молекулярная масса, определенная на основе кислотного числа, эфирного числа (для полиэфиров), процента гидроксильных групп и других подобных величин для функциональных групп, например бромного или йодного чисел, называется среднечисловой. Последние два числа (бромное и йодное) применяются для определения количества ненасыщенных групп, что очень важно для технолога при расчете соотношений реагирующих компонентов для получения пространственной сетки в полимерном композите.

Среднечисловая молекулярная масса рассчитывается по формуле

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i, \quad (2.5)$$

где  $v_i$  — числовая доля фракции макромолекул  $i$ -го вида с молекулярной массой, равной  $M_i$ ;  $N$  — число фракций.

Для высокомолекулярных полимеров используют методы седиментации и светорассеяния [2]. В этом случае полученная молекулярная масса называется среднемассовой и рассчитывается по формуле

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N \omega_i M_i, \quad (2.6)$$

где  $\omega_i$  — массовая доля фракций макромолекул  $i$ -го вида с молекулярной массой, равной  $M_i$ .

В том случае, когда число звеньев ( $n$ ) в полимере велико, учет концевых групп практически не влияет на молекулярную массу и свойства полимера. Однако, если степень полимеризации ( $n$ ) мала, то молекулярная масса полимера рассчитывается по формуле

$$(\text{М. м. п.}) = (M_{\text{зв}}) \cdot n + (M_{\text{к.г.}}), \quad (2.7)$$

где  $(\text{М. м. п.})$  — молекулярная масса полимера;  $(M_{\text{зв}})$  — масса звена полимера;  $(M_{\text{к.г.}})$  — масса концевых групп.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение влияют на свойства полимеров, такие как температуры текучести (плавления) и вязкость расплавов.

**Определение температурных и реологических характеристик** также относится к операциям входного контроля.

*Температурные характеристики:*

1) *температура хрупкости* — это температура, при которой полимер становится хрупким, ломким и теряет способность сопротивляться ударным нагрузкам (эластичные материалы в двигателе должны выдерживать температуры запуска до  $-60^{\circ}\text{C}$ );

2) *температура стеклования* — это температура, при которой полимер приобретает высокоэластические свойства (фазовый переход второго рода, соответствующий колебаниям по цепи или конформациям макромолекул);

3) *температура текучести* (в ряде случаев равноценна *температуре пластичности*) — это температура, при которой полимер переходит в вязкотекучее состояние или совершается пластическая деформация при небольшой нагрузке (соответствует смещению макромолекул относительно друг друга);

4) *теплостойкость по Вика* — температура, при которой в образец вводится игла на 1 мм под нагрузкой примерно  $0,5 \text{ кН/м}^2$ ;

5) *теплостойкость по Мартенсу* — температура, при которой происходит пластическая деформация бруска полимерного материала под действием изгибающей нагрузки примерно в  $5 \text{ кН/м}^2$ ;

6) *температура липкости* — это температура, при которой материал прилипает к нагретой поверхности при простом прикосновении;

7) *температура размягчения* — это температура, при которой происходит деформация полимерного материала или полимера без нагрузки;

8) *температура плавления кристаллов* (кристаллической фазы в полимерном материале) означает фазовый переход первого рода;

9) *температура разложения* — это температура, при которой происходит деструкция (химическое разрушение) полимера.

Температурные характеристики составляют необходимую часть технологических и эксплуатационных характеристик, определяющих условия формирования и возможности эксплуатации полимерных материалов.

Одним из основных методов определения технологических температурных характеристик является метод термомеханических кривых, по которым можно судить о поведении полимеров под нагрузкой при изменении температуры. Прибор для получения термомеханических кривых представляет собой обогреваемый цилиндр («печь») с открытым верхним отверстием, через которое внутрь помещается образец полимерного материала, который нагружается и при определенных температурах начинает продавливаться пуансоном. Через определенное время действия нагрузки, например 20 с, отмечают перемещение пуансона по отклонению отраженного луча. Таким образом, определяется деформация полимерного материала с изменением температуры, скорость повышения которой постоянна и обычно не превышает  $3^{\circ}\text{C/мин}$ . В настоящее время появилось более совершенное оборудование для исследования и определения

термомеханических характеристик различного типа полимеров и полимерных материалов (рис. 2.2).



**Рис. 2.2**

Термомеханический анализатор TA Instruments TMA Q400EM

Термомеханический анализатор Q400EM позволяет точно измерять изменение линейных размеров образца в условиях контролируемой температуры, времени, нагрузки и атмосферы образца. Многолетний опыт фирмы TA Instruments в разработке и интеграции таких важных компонентов, как печь, устройства измерения температуры, размера образца, система контроля состава атмосферы, с гибким и мощным программным обеспечением позволил максимально оптимизировать множество различных режимов эксперимента, в которых может работать ТМА Q400EM. Традиционный режим для определения коэффициента термического расширения материала, температуры стеклования и модуля сжатия. Плоский стандартный зонд на расширение помещается на поверхность образца (при этом может прикладываться небольшая статическая нагрузка) и производится нагревание по заданной программе. Движение зонда отображает расширение или сжатие образца. Использование макрозонда позволяет проводить исследования мягких образцов, пленок, порошков или образцов неправильной формы. Пенетрационный эксперимент (пенетрация означает проникновение) использует зонд с небольшим тонким наконечником, чтобы сфокусировать приложенную нагрузку на небольшой площадке поверхности образца. Это позволяет проводить определение температур стеклования ( $T_g$ ), размягчения и плавления. Данный вариант измерения важен для исследования покрытий без необходимости снятия материала с подложки. Зонд работает так же, как зонд на расширение, но приложенная сила больше. Альтернативой такому зонду является полусферический зонд, позволяющий измерять температуры размягчения для твердых веществ.

При режиме сжатия образец подвергается статической, линейно меняющейся или осциллирующей нагрузке при одновременном прохождении по определенной температурной программе и при контролируемой атмосфере. Смещение зонда (деформацию) регистрируют с использованием зондов на пе-

нетрацию и используют для определения внутренних свойств материала, вязко-эластических свойств (ДТМА) или тепловых переходов, а также разделения перекрывающихся переходов (МТМА).

Динамический режим, доступный на приборе ТМА Q400ЕМ, позволяет измерять механические свойства образца как на кварцевом, так и на специальном металлическом роликовом (для снижения трения) зажиме.

В данном виде приборов могут быть использованы дополнительные зажимы, позволяющие расширить возможности приборов. В ходе исследований полимеров или полимерных материалов получают термомеханические кривые.

На рисунке 2.3 приведена типичная термомеханическая кривая линейного аморфного полимера.

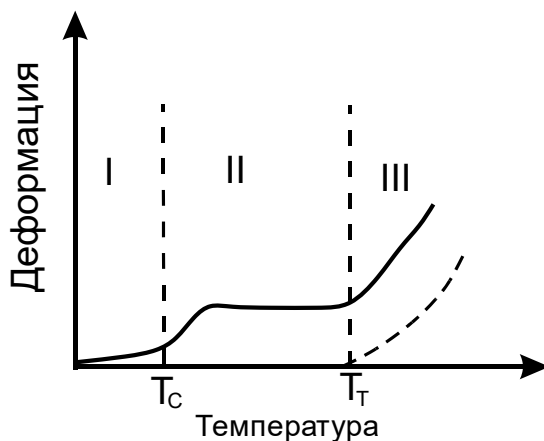


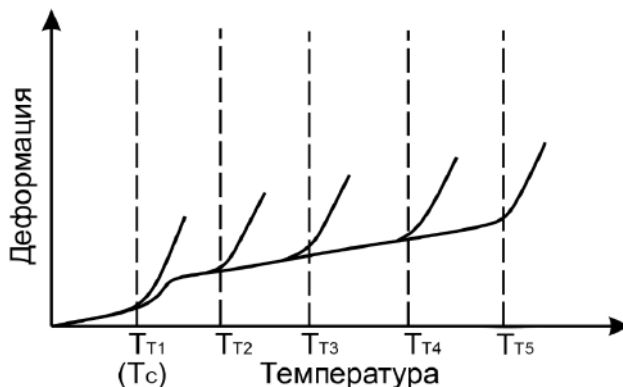
Рис. 2.3

Типичная термомеханическая кривая линейного полимера:

$T_c$  — температура стеклования;  $T_t$  — температура текучести; I, II, III — температурные области соответственно стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний; пунктирная линия — зависимость истинной остаточной деформации от температуры.

Каждому из указанных на рисунке состояний соответствуют определенные деформации: I — упругие, II — упругоэластические, III — пластические. При снятии нагрузки в области I деформация материала исчезает практически мгновенно, в области II — через время, определенное как время релаксации, в области III материал остается деформированным. Упругоэластические деформации возможны при условии проявления гибкости цепи. Полимеры, для которых конформационные превращения затруднены, характеризуются отсутствием на термомеханической кривой участка высокоэластичности. (Конформация — это переменное распределение в пространстве атомов и атомных групп, образующих молекулу, т. е. различные пространственные формы молекул, возникающие при поворотах, внутренних вращениях атомов и групп вокруг связей, при изгибе связей и т. п.)

Увеличение фрагментов, придающих гибкость макромолекулам, приводит к увеличению участка высокоэластичности. При этом с увеличением молекулярной массы растут температура текучести и разница между температурами текучести и стеклования ( $T_T - T_C$ ) (рис. 2.4).



**Рис. 2.4**

Тенденции изменения термомеханических кривых с увеличением молекулярной массы линейных аморфных полимеров за счет увеличения фрагментов, придающих гибкость макромолекулам:

1–5 — с нарастанием молекулярной массы и числа фрагментов, придающих гибкость цепям полимеров, растет температура текучести.

Гибкость цепей обеспечивается обычно группами  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ .

Введение в полимерные цепи ароматических, циклических или гетероциклических групп, а также полярных групп, обеспечивающих межмолекулярные взаимодействия (амидные  $-\text{NHC(O)}-$ ), приводит к уменьшению гибкости цепей и снижению участка высокоэластичности.

Для полимергомологов  $-(\text{CH}_2-)-$ , в данном случае полиметилена, увеличение числа метиленовых групп сопровождается ростом  $T_T$ , т. е.  $T_T = F(M, m)$  при  $T_C = \text{const}$ . Для таких полимеров В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой установлена зависимость между степенью полимеризации  $n$  и размером сегмента, а также температурным интервалом ( $T_T - T_C$ ):

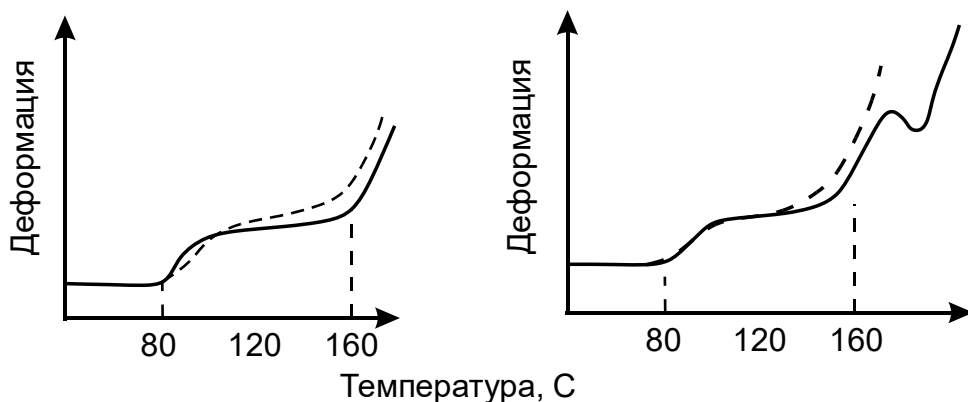
$$\lg n = \lg n_c + [A - (T_T - T_C)]/[B + (T_T - T_C)], \quad (2.8)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда;  $n_c$  — степень полимеризации сегмента макромолекулы.

Изменение формы термомеханической кривой при химических превращениях макромолекул оказалось весьма информативным для оценки химических реакций, развивающихся при повышенных температурах, например процессов сшивания (снижение деформации на ТМ кривой) и деструкции (необратимый подъем кривой).



При этом открывается возможность оценивать эффективность введенных в полимер термостабилизаторов (рис. 2.5).



**Рис. 2.5**

Термомеханические кривые стабилизированного (а) и нестабилизированного (б) поливинилхлорида (пунктирная линия — предварительно прогретые образцы)

Термомеханические исследования используются для изучения кристаллизации, пластификации, наполнения, модификации полимеров. В производстве изделий из полимерного сырья эти методы нашли применение для оценки температуры и режима переработки полимерных материалов в изделия, при контроле химической стабильности конкретных партий полимерного сырья и т. п.

Перед переработкой полимерных материалов в изделия обычно по той же технологии получают образцы испытаний температурных характеристик теплостойкости и термостойкости, имеющих большое значение при оценке качества продукции для ракетных двигателей.

Существуют два метода определения теплостойкости — по Вика и по Мартенсу. Оба метода используются при входном контроле полимерных материалов на производстве.



**Рис. 2.6**

Приборы для определения теплостойкости по Вика и по Мартенсу

Приборы для определения теплостойкости (рис. 2.6) состоят из трех основных узлов:

- 1) приспособления для зажима и загрузки трех проб;
- 2) индикаторного приспособления;
- 3) термостата с терморегулятором.

Скорость нагрева периодически меняется [3] с тем, чтобы точно определить температуру, при которой происходит «заданная» деформация образца:

- по Вика: внедрение индентора в образец на 1 мм;
- по Мартенсу: деформация на 6 мм под действием изгибающей нагрузки.

Обычно ежечасное повышение температуры составляет  $50^{\circ}\text{C}$ , а максимальная температура для большинства приборов, установленных в заводских лабораториях, не превышает  $250^{\circ}\text{C}$ , что соответствует теплостойкости большинства термопластов и связующих. Для материалов, применяемых в РДТТ, приходится устанавливать максимальную температуру более  $300^{\circ}\text{C}$ .

Термохимические параметры, такие как температура начала деструкции (пиролиза), полураспада (температура разложения полимера на 50% —  $T_h$ ) и конца деструкции (пиролиза), определяют методами термогравиметрии, дифференциального термического анализа и калориметрии. Определение проводят на соответствующих приборах (термовесах, дериватографах и калориметрах) (рис. 2.7).



**Рис. 2.7**

Термоанализатор Setsys для проведения ДТА–ТГА исследований

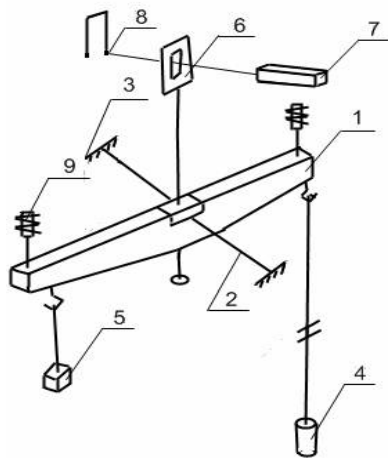
Первые приборы такого типа появились в Венгрии благодаря изобретению двух Паулик и их коллеги Эрдея. Основа изобретения — фигурный тигель для образца с упором для термопары, являющегося одновременно рычагом коромысла весов и регистрирующего температуру, изменения ее, изменение массы образца устройства. Приборы производились под названием «Дериватограф» и довольно успешно распространялись. Подобные усовершенствованные уста-

новки под названием «термовесы» и «термоанализатор» вскоре стали производиться во многих странах. Ниже приведена характеристика термоанализатора Setsys (рис. 2.7).

Комплексная установка (термоанализатор Setsys) предназначена для проведения DTA/DSC, TGA, TGA-DTA/DSC исследований. В зависимости от типа используемой термопары рабочий температурный диапазон прибора составляет 25–1750°C. Обладает высокой чувствительностью (0,3–1 мкВ/мВт), поэтому возможно использовать образцы массой менее 5–10 мг.

Установка обеспечивает реализацию практически любой термической программы при изменении скорости нагрева и охлаждения 1–50°C/мин.

Обеспечивается контроль состава и количества подаваемого в печь газа, существует возможность исследований при разряжении (при давлении около  $10^3$  Па, а при необходимости — около 10 Па). Установка снабжена чувствительными электронными весами, схема которых приведена на рисунке 2.8. При этом навеска должна иметь массу до 5 г, диапазон измерения изменяющейся при эксперименте массы  $\pm 200$  мг, точность измерения массы в указанном диапазоне  $\pm 0,1$  мг.



**Рис. 2.8**

Схематическое изображение электронных весов Setsys Evolution-1750:

- 1 — коромысло весов; 2 — торсионная нитка; 3 — жесткие опоры;  
4 — тигель с исследуемым веществом; 5 — противовес; 6 — пластина; 7 — источник света;  
8 — два фотодиода; 9 — компенсирующие соленоиды.

Основные значимые части дериватографа (термовесов) — печь с регулируемым нагревом с постоянной скоростью (обычно 1–100°C/мин), фигурный тигель для образца с упором для термопары. Метод дериватографии (ДТА–ТГ исследований) позволяет оценить возможность переработки полимерного материала, содержащего добавки, в определенных температурных интервалах.

Установка ДТА–ТГ (или дериватограф) позволяет получить четыре кривые: температурную (Т), термогравиметрическую (ТГ), дифференциальную термогравиметрическую (ДТГ) и кривую дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 2.9).

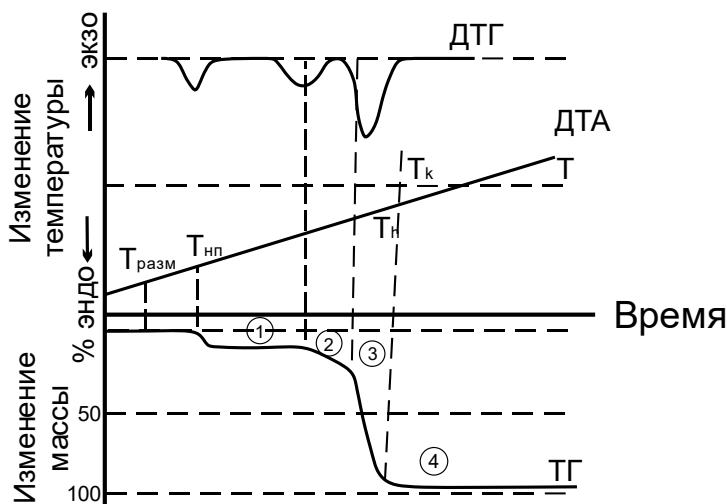


Рис. 2.9

Типичная картина (дериватограмма), полученная в результате дериватографии: экзо — экзотермический эффект (с выделением тепла); эндо — эндотермический эффект (с поглощением тепла);  $T_{\text{разм}}$  — температура размягчения (фазовый переход, появление жидкой фазы);  $T_{\text{нп}}$  — температура начала пиролиза (в данном случае 1);  $T_{\text{к}}$  — температура полураспада;  $T_{\text{к}}$  — температура конца пиролиза;  $T$  — температурная кривая; ТГ — термогравиметрическая кривая; ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА — кривая дифференциального термического анализа;  $I$  — выделение низкомолекулярных добавок из материала; 2 — обычно соответствует дегидратации, эндо-эффект; 3 — деструкция; 4 — обычно соответствует карбонизации.

Большое значение для оценки режима переработки и определения качества полученных изделий имеют вязкость полимерных систем или их реологические характеристики. Вязкость определяют как свойство полимерных систем, находящихся в вязкотекучем состоянии, оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца. Вязкость обусловлена внутренним трением в жидкости. Жидкости, скорость деформации ( $\dot{\gamma}$ ) которых можно описать простой пропорциональностью

$$\dot{\gamma} = \sigma_s / \eta, \quad (2.9)$$

где  $\sigma_s$  — напряжение сдвига;  $\eta$  — вязкость жидкости или пластифицированного материала, относят к ньютоновским жидкостям.

Иначе говоря, если вязкость жидкости постоянна и не зависит от условий деформирования, то эти жидкости называют ньютоновскими (символ  $N$ ). Вязкость измеряется с помощью капиллярных, ротационных вискозиметров, а так-

же вискозиметров на основе методов падающего шарика или сдвига параллельных пластин.

В капиллярном методе жидкость протекает через капилляр диаметром  $a$  и длиной  $l$  под действием собственного веса  $P$ . Скорость потока  $U$  независима от расстояния вдоль оси капилляра и рассчитывается по формуле Пуазейля

$$U = \frac{\pi P a^4}{8 \eta l} \quad (2.10)$$

где коэффициент вязкости упрощается:

$$\eta = k \rho \tau,$$

где  $k$  — коэффициент, характеризующий вискозиметр;  $\rho$  — плотность;  $\tau$  — время.

Для описания метода «падающего шарика» пригодно уравнение Стокса для расчета коэффициента трения жидкости о поверхность шарика:

$$f = 6 \pi R \eta. \quad (2.11)$$

Этот метод реализуется в вискозиметрах Гепплера или в реовискометрах.

Представленный на рисунке 2.10а вискозиметр соответствует требованиям немецких норм DIN 53015, ISO 12058 и может использоваться в качестве эталонного прибора. В сочетании с циркуляционным термостатом данный аппарат обеспечивает точность, не достижимую ни на каком другом приборе.



Рис. 2.10

Вискозиметр Гепплера (а), внесенный в Госреестр и поставляемый с госповеркой, и полностью автоматизированное устройство для определения вязкости полимеров (б)

Принцип действия вискозиметра прост: падение давления в стальных капиллярах, вызываемое потоком раствора полимера, сравнивается с падением давления, вызванного потоком растворителя; оба давления измеряются одновременно в двух связанных капиллярах. Относительная вязкость раствора по-

лимера является производной отношения давления и характеристической вязкости и рассчитывается с учетом массы введенной пробы.

Рассмотрим основные понятия учения о вязкости и теории реологии. Для жидкостей важными характеристиками являются их вязкость или реологические характеристики. По характеру течения жидкости разделяют на ньютоновские и неньютоновские. Для ньютоновских жидкостей определяют вязкость как характеристику жидкости, отражающую сопротивление жидкости передвиганию одного слоя относительно другого. Для неньютоновских жидкостей известна аномалия вязкости. В этом случае характеристикой течения является эффективная вязкость, определяемая по реологическим характеристикам.

Что такое реология? **Реология** — это наука о течении (раздел механики), посвященная изучению деформации материала.

Поскольку вязкость связана с внутренним трением, увеличение объема, не занятого молекулами в жидкости, или свободного объема, приводит к уменьшению вязкости согласно формуле Бачинского

$$\eta = c/(v - w), \quad (2.12)$$

где  $c$  — параметр, зависящий от природы жидкости;  $v$  — удельный объем жидкости;  $w$  — объем жидкости, занятый при плотной упаковке молекул;  $(v - w)$  — свободный объем в жидкости.

При рассмотрении движения одного слоя в жидкости относительно другого вводятся понятия коэффициента трения, силы трения, напряжения сдвига и скорости деформации (в реологии).

Перемещение одного слоя жидкости относительно другого можно выразить в виде схемы (рис. 2.11).

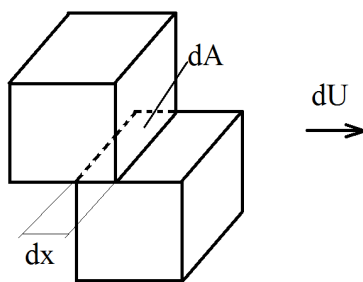


Рис. 2.11

Схема движения одного слоя жидкости относительно другого при воздействии силы трения между слоями:

$dx$  — бесконечно малое изменение перемещения одного слоя относительно другого;

$dU$  — бесконечно малое изменение скорости смещения одного слоя жидкости относительно другого;  $dA$  — бесконечно малое изменение площади взаимодействия передвигающихся друг относительно друга слоев.

Если  $dF_{\text{трения}}$  — бесконечно малое изменение силы трения между слоями жидкости, а  $dF/dA$  — напряжение сдвига,  $\gamma = dU/dx$  — скорость деформации,

$\eta$  — коэффициент вязкости, то можно написать формулу, связывающую приведенные параметры:

$$dF_{\text{трения}} = \eta \frac{dU}{dx} dA, \quad (2.13)$$

или

$$\frac{dF_{\text{трения}}}{dA} = \eta \frac{dU}{dx}. \quad (2.14)$$

Поскольку  $\sigma_{\text{сд}} = dF_{\text{трения}}/dA$  (напряжение сдвига), то предыдущее уравнение может быть записано как

$$\sigma_{\text{сд}} = \eta \gamma. \quad (2.15)$$

Измерения динамической вязкости ньютоновских жидкостей производят капиллярным методом или методом падающего шарика с помощью капиллярных вискозиметров и вискозиметров Гепплера.

Для капиллярного вискозиметра записывают формулу Пуазейля, определяющую скорость сдвига одного слоя относительно другого слоя

$$U = \frac{\pi P a^4}{8 \eta l}, \quad (2.16)$$

где  $U$  — скорость потока жидкости в капилляре,  $P = \rho g h$ ;  $\rho$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения;  $h$  — высота столба жидкости;  $P$  — вес столба жидкости в капилляре;  $a$  — диаметр капилляра;  $l$  — длина капилляра.

Для коэффициента трения поверхности шарика и слоев жидкости в вискозиметре Гепплера применяют формулу Стокса

$$f_0 = 6 \pi R \eta, \quad (2.17)$$

где  $f_0$  — коэффициент трения;  $R$  — радиус шара.

Обычно параметры вискозиметров оцениваются соответствующими коэффициентами, а измерение времени течения жидкости в капилляре или времени падения шарика в жидкости определяется секундомером, плотность жидкости определяется ареометром. Тогда формула для определения вязкости записывается следующим образом:

$$\eta = k \rho \tau, \quad (2.18)$$

где  $\tau$  — измеренное время.

Динамическую вязкость растворов полимеров или олигомеров сравнивают с соответствующей вязкостью растворителя. При таком сравнении получают такие параметры, как относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость.

Относительная вязкость представляет собой соотношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя —  $\eta/\eta_0$ .

Удельная вязкость — это соотношение разности вязкости раствора и вязкости растворителя к вязкости растворителя —  $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{уд}}$ .

Приведенная вязкость отражает соотношение удельной вязкости к концентрации раствора —  $\eta_{\text{уд}}/C$ , где  $\eta_{\text{уд}}$  — удельная вязкость,  $C$  — концентрация.

Характеристическая вязкость — это предельное значение приведенной вязкости при концентрации, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}}/C) \text{ при } C \rightarrow 0. \quad (2.19)$$

Для неньютоновской жидкости используют параметр эффективной вязкости  $\eta_{\text{э}}$ . Напряжение сдвига  $\sigma_{\text{сд}}$  в этом случае определяется по формуле

$$\sigma_{\text{сд}} = \eta_{\text{э}} \gamma^n. \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) преобразуется в формулу для эффективной вязкости следующим образом:

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\sigma_{\text{сд}}}{\gamma^n} = \frac{\mu \gamma}{\gamma^n} = \mu \gamma^{1-n}, \quad (2.21)$$

где  $\sigma_{\text{сд}}$  — напряжение сдвига, определенное по формуле, близкой по написанию для ньютоновской жидкости;  $\mu$ ,  $n$  — реологические характеристики вязкой ньютоновской жидкости, которые меняются в зависимости от напряжения сдвига и других условий, например температуры.

При  $n = 1$  коэффициент эффективной вязкости превращается в коэффициент динамической вязкости ньютоновской жидкости. К неньютоновским жидкостям относятся полимерные вязкие или пластичные материалы. Для них принято проводить оценку по кривым течения, которые строятся в координатах  $\ln \dot{\gamma} - \ln \sigma_{\text{сд}}$ .

Кривые течения характеризуют поведение полимера в широких интервалах изменения параметров формирования (скорости сдвига, температуры, давления) и характеристик материала (молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, влажности материала). На кривых течениях (рис. 2.12) можно в общем случае выделить три характерных участка.

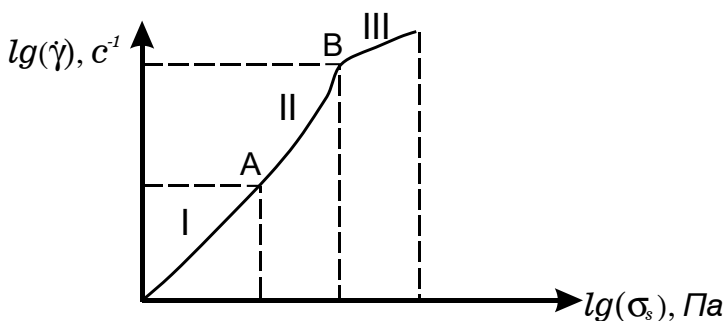


Рис. 2.12

Типичная кривая течения полимерного материала:

*I* — участок кривой, отражающий поведение полимерного материала как ньютоновской жидкости при низких напряжениях сдвига; *II* — нелинейный участок кривой АВ, характеризующий аномально вязкое течение; *III* — участок кривой, соответствующий течению с постоянной наименьшей вязкостью.



При критической скорости сдвига, в первую очередь в высокоэластическое состояние, переходят высокомолекулярные фракции, что приводит к снижению вязкости. Уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига связаны также с нарушением ориентационных эффектов и нарушением надмолекулярных структур (*надмолекулярная структура полимеров — взаимное расположение в пространстве макромолекул или их агрегатов и характер взаимодействия между ними*). Чем интенсивнее развивается аномалия вязкости, тем круче ход зависимости вязкости от скорости сдвига в нелинейной области.

В теории гибридной вязкости для вязких жидкостей рассматривается обычно два параметра: «свободный объем» и энергия взаимодействия скользящих относительно друг друга молекул (или энергия торможения химических частиц в соседних слоях). При этом для вязкости полимерных жидких систем записывают следующее уравнение:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\{\gamma(V_S/V_f) + \epsilon_a^*/RT\}, \quad (2.22)$$

где  $\eta$  — вязкость полимерной жидкой системы;  $\eta_0$  — коэффициент вязкости вещества, выбранного за стандарт при стандартных условиях;  $\gamma$  — множитель, численно равный соотношению занятого и свободного объема для вещества-стандарта при стандартных условиях;  $V_S$  — занятый объем (сумма объемов составляющих молекулы атомов);  $V_f$  — свободный объем, равный разности действительного и занятого объемов;  $\epsilon_a^*$  — энергия электростатического взаимодействия двух скользящих друг относительно друга молекул (энергия торможения двух несвязанных близко расположенных в пространстве химических частиц);  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура.

Уравнение (2.22) напоминает уравнение Аррениуса для расчета относительных констант скоростей процессов, хотя в данном случае рассматривается процесс деформации вязких текучих тел, в том числе растворов полимеров.

Растворению обычно подвержены линейные и слаборазветвленные полимеры. При этом растворению предшествует процесс набухания. Набухание — это процесс односторонней диффузии молекул растворителя в полимер. Оценивается степень набухания ( $\alpha$ ), иначе по отношению объема или веса полимера, поглотившего растворитель, к объему или весу исходного полимера:

$$\alpha = \frac{V_n + V_p}{V_n} \text{ or } \alpha = \frac{P_n + P_p}{P_n}, \quad (2.23)$$

где  $V_n$ ,  $P_n$  — объем и вес исходного полимера;  $V_p$ ,  $P_p$  — объем и вес поглощенного полимером растворителя.

При набухании нарушаются межцепные взаимодействия в полимере, полимерное тело разрушается, происходит его растворение. В зависимости от того, «плохой» или «хороший» растворитель, макромолекулы полимера сворачиваются в клубок или разворачиваются в спираль. Увеличение содержания полимера в растворе приводит к образованию отдельных ассоциатов или агрегатов макромолекул.

Поскольку даже в расплаве и в стеклообразном состоянии макромолекулы не представляют собой вытянутые цепочки, имеет смысл понятие «расстояние

между концами цепи», а не «длина цепи». Расстояние между концами цепи в сочетании со степенью полимеризации определяет степень свернутости макромолекулы. Обычно с нарастанием гибкости макромолекул вероятность сворачивания макромолекулы в статистический клубок увеличивается. Вместе с тем при этом увеличивается возможность ориентации макромолекул в силовом поле, рост межмолекулярных взаимодействий при температуре вблизи температуры стеклования. И в том, и в другом случаях (при образовании клубков и образовании агрегатов) уменьшаются угловые скорости поворотов атомов и групп около ковалентных связей, вокруг «зигзага» цепи, а также взаимные перемещения сегментов. При этом увеличиваются межмолекулярные взаимодействия, и можно говорить о возможности заторможенных конформаций и укладке макромолекул в определенном порядке, характеризующем тип надмолекулярной структуры. Возникающая упорядоченность, регулярность в упаковке макромолекул приводит к появлению кристалличности в полимерах. Для линейных полимеров с небольшими боковыми ответвлениями известные уже описанные ранее (в гл. 1) полимеры (рис. 2.13).

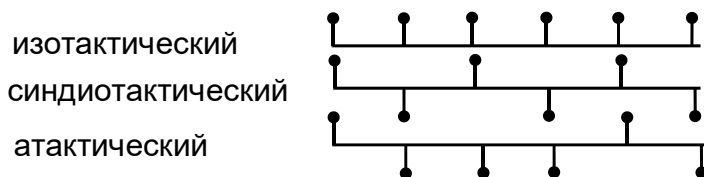
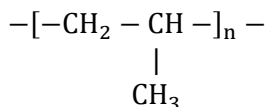


Рис. 2.13

Графические изображения кристаллических форм линейных полимеров с боковыми ответвлениями

При одинаковых условиях формирования по химической природе боковых ответвлений вероятность более плотной упаковки макромолекул в синдиотактических полимерах выше, чем в изотактических и атактических полимерах. При температуре кристаллизации способный кристаллизоваться полимер высаживается из раствора в виде пластинок, имеющих характерные черты кристалла. Для полимеров характерен полиморфизм, т. е. полимеры могут в зависимости от условий кристаллизоваться в различные формы. Например, изотактический полипропилен



обычно кристаллизуется в моноклинной форме, однако если его быстро охлаждать, то он начинает образовывать агломераты из гексагональных кристаллитов. Если полимер не подвержен воздействию силового поля или это действие недостаточно для «распутывания» клубка, в который свернулись макромолекулы, то в таком материале образуются шаровидные образования, называемые «глобулами». При воздействии на полимерный материал механической нагруз-

ки или наличии в макромолекулах полимера жестких фрагментов образование клубков становится маловероятным. В этом случае образуются в большинстве своем складчатые структуры, в которых макромолекулы уложены в «пачки». В свою очередь, пачки образуют ламели (пластинки и ленты), или «фибриллы» (стержневидные образования или подобные им протяженные структуры). Возможно образование и того, и другого. В таком случае скопление ламелей соединяет фибриллы. При дальнейшей кристаллизации возможно образование «сферолитов» (звездообразных или аналогичных им кристаллов, например «мальтийский крест») или «дендритов» (трехмерных древовидных структур). Надмолекулярные структуры можно представить в виде следующих уровней (рис. 2.14).

1)	клубки	пачки
2)	глобулы	фибриллы ламели
3)	сферолиты	дендриты

**Рис. 2.14**

Уровни формирования надмолекулярных структур

Надмолекулярные структуры сильно изменяются в зависимости от условий формирования и последующей обработки полимеров. Вместе с тем надмолекулярные структуры в полимерах и свойства стеклообразных полимеров определяются их химической структурой, которая создается типом реакций образования полимеров и видом участвующих в реакциях мономеров.

Свойства линейных полимеров были изучены лучше, чем свойства полимеров, имеющих разветвленные и сетчатые структуры. Линейные полимеры характеризуются степенью полимеризации, величиной молекулярной массы, числом функциональных групп, а также отношением этих полимеров к растворителям, изменениям температур и механическим нагрузкам.

Следует отметить, что степень полимеризации — это статистическая величина, так же как и молекулярная масса полимера. В любом полимере присутствуют макромолекулы с разной молекулярной массой, вот почему существует параметр «молекулярно-массовое распределение», которое можно показать следующим образом (рис. 2.15).

Узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) лучше широкого ММР, потому что в первом случае полимер перерабатывается без разрушения макромолекул, а следовательно, без снижения средней молекулярной массы и основных характеристик. Известно, что температура плавления и вязкость полимерного расплава увеличиваются с увеличением молекулярной массы полимера.

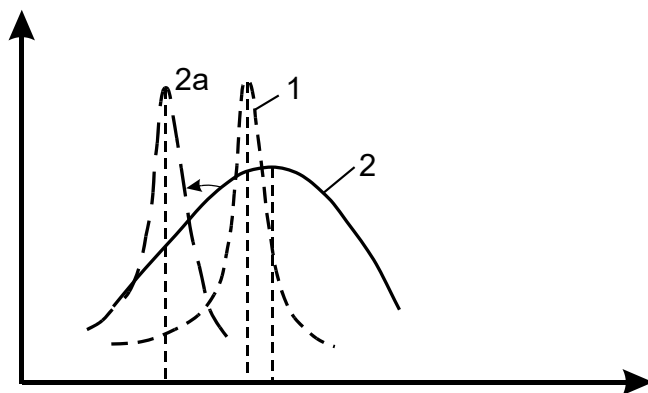


Рис. 2.15

Типичные кривые молекулярно-массового распределения (ММР):  
1 — узкое распределение; 2 — широкое распределение.

Понятие о длине макромолекулы нельзя практически определить из-за сложного расположения цепей макромолекул в пространстве. Имеет смысл понятие «расстояние между концами цепи».

Расстояние между концами цепи можно измерить в разбавленных растворах полимеров. Однако это значение не равно длине цепи, потому что цепь макромолекулы свернута и в пространстве может иметь различные конфигурации (конформации). Крайние положения цепи в пространстве (конформации) — клубок и спираль. Во всех случаях имеет место вращение боковых групп, вот почему используется понятие «конформация макромолекул».

Известно, что в кристаллических полимерах существуют «заторможенные» конформации (атактические, изотактические и синдиотактические). Ранее приведено понятие «тактичность молекулярной структуры».

Цепи макромолекул в пространстве взаимодействуют между собой, образуя вторичную или «физическую» структуру.

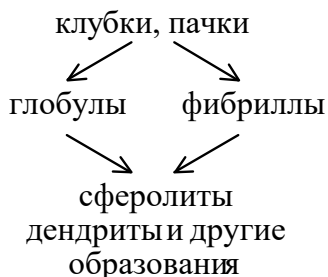
На первой стадии образуются «пачки». Затем возможно образование «глобул» или «фибрилл», из которых позднее могут быть получены большие кристаллы, которые относят к «сферолитам» или «дендритам».

Последние большие кристаллы можно наблюдать в оптическом микроскопе. Итак, физическая макромолекулярная структура рассматривается через образование следующих систем (рис. 2.16).

Образование соответствующих структур в полимерах сопровождается изменением таких свойств, как плотность и теплоемкость, обычно с увеличением этих характеристик.

Для определения теплофизических характеристик, таких как теплоемкость ( $c_v$ ,  $c_p$ ), теплопроводность ( $\lambda$ ) и температуропроводность ( $a$ ), обычно применяют методы монотонного теплового режима, которые основываются на закономерностях приближенного анализа нелинейного уравнения теплопроводности. Под монотонным тепловым режимом принято понимать плавный разогрев или

охлаждение тел в широком диапазоне изменения температуры со слабопеременным полем скорости внутри образца.



**Рис. 2.16**

Схема, иллюстрирующая этапы формирования надмолекулярных структур

По характеру основных закономерностей монотонный режим является обобщением квазистационарного теплового режима. Монотонный режим используется в случаях с переменными теплофизическими свойствами веществ, таких как  $\lambda = \lambda(t)$ ;  $a = a(t)$ ;  $c\rho = c\rho(t)$ , и скоростью нагревания (охлаждения)  $b = b(x, \tau)$ . Методы монотонного теплового режима позволяют из одного опыта получить температурную зависимость исследуемого параметра во всем интервале нагревания образца и носят иногда название динамических методов.

Из методов монотонного режима для определения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  материалов используется метод тонкой пластины. Метод тонкой пластины основан на закономерностях монотонного разогрева исследуемого образца в режиме, когда его температурное поле остается близким к стационарному режиму и использует расчетные уравнения для коэффициента теплопроводности,  $\lambda$ .

В качестве образцов используются диски диаметром 10–20 мм и толщиной 0,5–10 мм. Испытуемый образец помещается внутри металлического ядра  $\lambda$  калориметра (ДК- $\lambda$ -400), окруженного теплозащитной оболочкой, и монотонно разогревается вместе с ним. При реализации метода обычно используется вторая пластина (стержень) с известной теплоемкостью  $c_z$ , выполненная из металла с высокой теплопроводностью и контактирующая с поверхностью исследуемой пластины, благодаря чему обеспечивается совместный их разогрев.

Условия опыта создаются такими, при которых перепад температуры в стержне остается малым по сравнению с перепадом в образце и скорость разогрева стержня практически совпадает со скоростью разогрева для контактирующей грани образца. В опыте производятся необходимые температурные измерения, конкретное сочетание которых зависит от расчетной формулы. Для варианта метода без тепломера при наличии адиабатной оболочки (ДК- $\lambda$ -400) расчетная формула имеет вид

$$\lambda = h c_c b_c (1 + \eta c) / (S \Delta t), \quad (2.24)$$

где  $h$  и  $S$  — толщина и площадь поперечного сечения образца;  $c_c$  — полная теплоемкость стержня;  $b_c$  — скорость разогрева стержня;  $\Delta t$  — перепад температуры в образце;  $\eta c = c / (2c_c)$  — поправка, учитывающая поглощаемый образцом тепловой поток;  $c$  — полная теплоемкость образца.

Метод реализован без тепломера и с тепломером в виде калориметров приборного оформления массового назначения применительно к твердым теплоизоляторам и полупроводникам с  $\lambda = 0,1\text{--}10$  Вт/(м К) в диапазоне температур от  $-100$  до  $400^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений не превышает 7%.

Для определения коэффициента температуропроводности материалов применяют метод непрерывного нагрева, аксиального или радиального разогрева. Метод непрерывного нагрева основан на закономерностях квазистационарного режима при монотонном изменении температуры образца, когда  $b \neq \text{const}$ .

Расчетное уравнение для определения коэффициента  $a$ , полученное при решении дифференциального уравнения теплопроводности с учетом зависимости теплофизических параметров от температуры применительно к образцу в форме неограниченного сплошного цилиндра при равномерном нагревании его боковой поверхности, имеет вид

$$a = R_2 (1 + \varepsilon + \eta) / (4 \Delta \tau), \quad (2.25)$$

где  $R_2$  — радиальное расстояние между фиксированными точками на оси и поверхности образца;  $\Delta \tau$  — время запаздывания температуры на оси образца по сравнению с температурой на его поверхности;  $\varepsilon$  — поправка, учитывающая влияние непостоянства скорости нагревания;  $\eta$  — поправка, учитывающая зависимость теплофизических параметров от температуры.

В выражения для поправок  $\varepsilon$  и  $\eta$  входит  $\Delta t_R$  (поправка на перепад температуры по радиусу образца). Образец в виде круглого стержня диаметром 20–50 мм, в среднем сечении которого на оси и поверхности заложены термодпары, помещается внутри электрического нагревателя и разогревается вместе с ним. В опыте измеряются время запаздывания  $\Delta \tau$  и перепад  $\Delta t_R$ . Поправкой  $\eta$  можно пренебречь, когда режим нагревания соответствует малым температурным перепадам, если  $\Delta t_R \leq 40^\circ\text{C}$ . Поправкой  $\varepsilon$  также можно пренебречь через несколько минут после начала опыта. Вышеприведенный метод получил дальнейшее развитие в варианте метода радиального и аксиального разогрева в монотонном режиме для определения температуропроводности твердых теплоизоляторов и полупроводников.

Наряду с приборами ДК- $\lambda$ -400 и ДК-ас-400 для измерения теплоемкости и теплопроводности применяются приборы ИТС.

На рисунке 2.17 приведено изображение одного из приборов этой серии, а ниже — его характеристики.



**Рис. 2.17**  
Прибор ИТС-1с-3

Прибор ИТС-1с-3 предназначен для измерения теплопроводности и теплоемкости веществ в области температур от  $-30$  до  $80^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении. Исследоваться могут любые вещества теплопроводностью от  $0,10$  до  $1,0 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Измерения проводятся в открытой среде. Образцы размещаются в специальных ампулах с рабочим объемом  $10^{-4} \text{ см}^3$ . Теплопроводность и теплоемкость определяются в независимых опытах, в разных ампулах. Опыт проводится в режиме регулярного нагрева или охлаждения образца. Образец предварительно нагревается или охлаждается, а затем помещается в тепловую ячейку, находящуюся в среде комнатной температуры. Подготовка ампулы к опыту не превышает  $10$  мин. Опыт продолжается  $3\text{--}10$  мин (время зависит от свойств образца). Теплопроводность определяется с погрешностью  $5\text{--}10\%$ , теплоемкость — с погрешностью  $3\text{--}5\%$ .

Прибор оснащен специализированным контроллером, обеспечивающим автоматизированное управление рабочим опытом и обработку информации. Предусмотрена возможность дополнительного анализа результатов с помощью персонального компьютера. Это настольный прибор, выполненный в одном корпусе, в котором находятся тепловая ячейка, малогабаритная печка и электронный управляющий пульт. Занимаемая площадь  $\sim 0,1 \text{ м}^2$ .

## Глава 3

# ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ. КОМПОНЕНТЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. СОВМЕСТИМОСТЬ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРЕНИЯ. УСЛОВИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

### 3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В общем случае композиционный полимерный материал представляет собой многокомпонентный и многофазный материал, образованный из композиции, отверждаемой при получении материала и изделия одновременно и содержащей минеральные и органические, в частности полимерные, вещества, как правило, с преобладанием одного из компонентов, например минеральных наполнителей, что позволяет получить уникальные свойства. В полимерные композиции входят компоненты полимерного характера. Это полимеры, полимерные системы или полимерные смеси. Кроме них в композиции входят компоненты неполимерного характера. К ним относят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, сшивающие агенты, красители и другие вещества (различного характера добавки). Характер разрушения и прочность композиционных полимерных материалов, или, иначе, полимерных композитов, определяются характером взаимодействия компонентов и адгезией между образующимися фазами — компонентами. В ряде случаев полимерные композиции называют «премикс» или «препрег».

**Премикс** — полимерная композиция, содержащая распределенные в полимерной матрице мелкодисперсные частицы наполнителя.

**Препрег** — полимерная композиция, наполненная непрерывными волокнами, тканью, бумагой, или, иначе, волокнистыми материалами.

### ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Различают полимерные системы, смеси и полимерные сплавы. Различие их в том, что полимерные системы представляют собой смеси полимеров и сопутствующих компонентов полимерного характера, а полимерные сплавы — это



растворы полимеров или смесь термодинамически совместимых полимеров. Для полимерных систем Л. Сперлингом предложена своеобразная классификация и номенклатура [5]. Она дает информацию о следующем: 1) какие полимеры образуют систему; 2) каков принципиальный способ образования системы; 3) какова временная последовательность реакций образования полимерной системы. Информация о массовых соотношениях, молекулярных массах полимеров, входящих в систему, морфологии (структуре) и стереорегулярности включается как вспомогательная.

Достоинством классификации Сперлинга является то, что кроме фиксирования определенного положения полимерной системы по отношению к другой вводится обозначение операций, с помощью которых получается та или иная полимерная система.

Для обозначения полимеров, участвующих во взаимодействии при образовании полимерных систем, и операций взаимодействия применяют буквы и буквенные обозначения латинского алфавита.

Например, для полимеров и полимерных систем применяется следующая система обозначения: P — линейный; R — статистический (random); A — чередующийся (alternating); M — механическая смесь (mixture); G — привитой (graft); C — сшитый (crosslinked); B — блоксополимер; S — звездообразный (starblock); I — взаимнопроникающая сетка (interpenetrating); U — неизвестная смесь (unknown).

Для обозначения операций, проводимых с полимерами, предложена другая система: OR — образование статистического сополимера; OA — образование чередующегося сополимера; OM — физическое смешение; OG — образование привитого сополимера; OC — образование сшитого сополимера; OB — образование блок-сополимера; OS — образование звездоподобного сополимера; OI — образование взаимнопроникающей сетки; OU — взаимодействие в неизвестной реакционной смеси.

В качестве примера приведем запись по Сперлингу названия для трехблочного (бл) сополимера в сочетании с прививкой (пр) полиметилметакрилата (P3) к полибутадиену (P2), если на концах цепи полистирола (P1).

Вид записей:

поли (стирол бл бутадиеи пр метилметакрилат бл стирол);

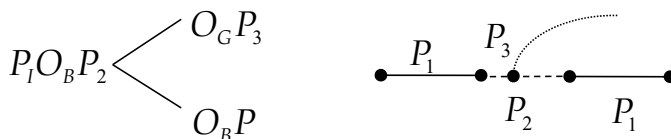


Рис. 3.1

Пространственное и плоскостное изображение  
блочного сополимера с привитой цепью

При написании в строчку обозначение сополимера будет выглядеть следующим образом:  $P_1OBR_2(OR_3)OBR_1$ .

Дополнительная информация о молекулярных массах вводится в круглых скобках. Например,  $P_1 (5 \cdot 10^4 \text{ г/моль}) OR_2 (3 \cdot 10^5 \text{ г/моль})$ . Соотношение полимеров в полимерной системе выставляется перед обозначением полимеров, как в статистическом полимере —  $P_1OR_5P_2$ .

Такой способ позволяет сравнительно надежно записать состав и структуру полимерных систем и полимерных композиций.

### **3.2. СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Одним из главных вопросов, который поднимается при рассмотрении полимерных систем, является вопрос о равновесной совместимости полимерных компонентов в смеси.

«Совместимость» — это способность образовывать в конкретных условиях (при определенных  $T$ ,  $P$ ,  $C$ ) термодинамически устойчивую систему, состоящую из диспергированных компонентов.

Смеси полимеров характеризуются по меньшей мере частичным смешением сегментов на макроскопическом уровне, что означает либо термодинамическую совместимость (смешение компонентов на молекулярном уровне), либо физические ограничения разделения фаз (прививка, сшивка, образование взаимнопроникающих сеток), либо быстрое охлаждение полимерной смеси до температуры, при которой разделение фаз кинетически затруднено.

В большинстве случаев полимеры в смесях термодинамически несовместимы.

Поэтому существует показатель «эксплуатационная устойчивость».

Эксплуатационная устойчивость — время, в течение которого изменение характеристик материала не выходит за пределы значений, допустимых по условиям эксплуатации.

Образование устойчивых полимерных систем приводит к увеличению механических свойств. Если изменение свободной энергии смешения  $\Delta G_m < 0$ , то из двух- или многокомпонентных систем может образоваться однофазная система. Величина  $\Delta G_m$  зависит от объемных долей полимеров в смеси, степени их полимеризации и параметра взаимодействия и определяется по уравнению Скотта (3.1)

$$\Delta G_m = RT \cdot (V/V_\delta) \cdot [(\varphi_1/x_1) \cdot \ln \varphi_1 + (\varphi_2/x_2) \cdot \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2], \quad (3.1)$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $V_\delta$  — мольный объем звена;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли полимеров 1 и 2 в смеси;  $x_1$  и  $x_2$  — степени полимеризации полимеров 1 и 2 соответственно;  $\chi_{12}$  — параметр взаимодействия.

Для смесей полимер-полимерных или полимер-олигомерных систем, включая смесь пластификатор — полимер, диаграммы состояния (фазовые диаграммы) определяются построением диаграмм растворимости в координатах «температура — состав» при постоянном давлении. На диаграммах растворимости бинарных систем имеется область существования двух фаз, отделенная от области существования одной фазы (растворе) кривой, называемой бинодалью. Бинодаль имеет две сопряженные ветви, каждая из которых является геометрическим местом точек, обозначающих фазы, находящиеся в равновесии. Линии, соединяющие точки находящихся в равновесии фаз, называют нодами. Точки, в которых сходятся ветви бинодали и исчезает различие между сопряженными фазами, называют верхней и нижней критическими точками смешения, а отвечающие им температуры — соответственно верхней и нижней критическими температурами смешения. Большинство систем с расслоением характеризуются только верхней критической точкой смешения (ВКТС). Расслоение может сохраняться до температуры стеклования или до температуры деструкции. При появлении новых фаз происходит усложнение фазовых диаграмм.

Фазовые диаграммы обычно рассчитывают из значений теплот смешения. В смесях, характеризующихся положительной теплотой (эндотермический эффект) и положительной энтропией смешения, наблюдается верхняя критическая точка смешения (ВКТС), а в смесях с отрицательной теплотой (экзотермический эффект) и энтропией смешения — нижняя критическая точка смешения (НКТС).

Критическое значение параметра взаимодействия  $\chi_{12\text{кр}}$  между компонентами полимерной системы определяется уравнением (3.2):

$$\chi_{12\text{кр}} = \frac{1}{2}[(1/\sqrt{x_1}) + (1/\sqrt{x_2})]^2 \cdot [1/(1 - \varphi_\delta)], \quad (3.2)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — массовые доли компонентов 1 и 2 в полимерной системе;  $\varphi_\delta$  — объемная доля растворителя.

Для промышленных полимеров  $\chi_{12\text{кр}}$  мало.

Если для любой смеси полимеров граница между стабильными и метастабильными состояниями носит название «бинодаль», то для границы метастабильных и нестабильных состояний принято название «спинодаль», т. е. между спинодалью и бинодалью находится метастабильная область, а за бинодалью — однофазная система (рис. 3.2). Параметр взаимодействия на границе области абсолютно нестабильных двухфазных смесей выражается следующим образом:

$$(\chi_{12})_{\text{сп}} = \frac{1}{2} \cdot [(1/x_1(\varphi_1)_{\text{сп}}) + (1/x_2(\varphi_2)_{\text{сп}})], \quad (3.3)$$

где  $(\varphi_1)_{\text{сп}}$  и  $(\varphi_2)_{\text{сп}}$  — объемные доли компонентов на границе нестабильных двухфазовых смесей.

Сравнение параметров взаимодействия компонентов  $\chi_{12}$  в смеси с их критическим значением позволяет определить вероятность расслоения полимерных смесей. Если  $\chi_{12} > \chi_{12\text{кр}}$ , то полимерная система представляет собой термодинамически устойчивую однофазную систему. При этом взаимодействие между разнородными компонентами смеси (полимеры 1 и 2) превышает взаимодействие внутри самих компонентов:  $\chi_{12} > \chi_{11}$  и  $\chi_{12} > \chi_{22}$ .

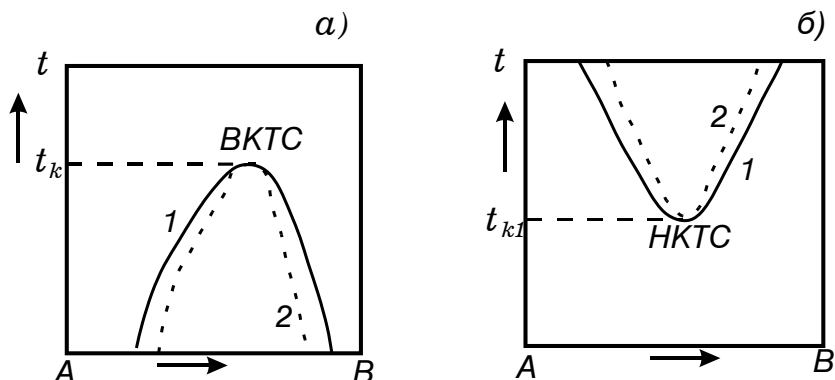


Рис. 3.2

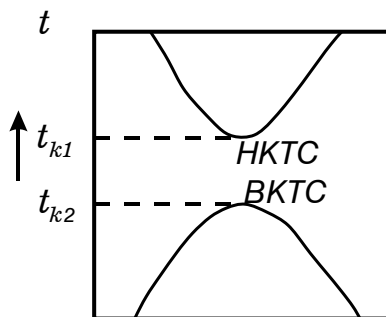
Фазовые диаграммы двухкомпонентных полимерных систем с верхней (ВКТС) (а) и нижней (НКТС) (б) критическими точками смешения:  
1 — бинодаль; 2 — спинодаль;  $t_k$  — ВКТС;  $t_{k1}$  — НКТС.

Для определения разделения фаз используют термооптический метод, согласно которому определяется температура при заданном составе, при которой происходит помутнение смеси, свидетельствующее о разделении фаз. Если первоначально гомогенная смесь разделяется на фазы при понижении температуры, то кривая точек помутнения представляет собой кривую, выпуклую вверх. Такая форма кривой отвечает существованию ВКТС (рис. 3.2а). При росте молекулярных масс полимеров, составляющих полимерную систему, максимум кривой смещается в сторону более высоких температур. Для ряда систем наблюдается уменьшение взаимной растворимости при увеличении температуры. В этом случае кривая точек помутнения вогнута, что означает существование НКТС.

В некоторых случаях на фазовых диаграммах полимерных систем наблюдаются и та и другая критические точки смешения (рис. 3.3). В целом на форму и расположение бинодалей и спинодалей оказывают влияние молекулярные массы, коэффициенты теплового расширения полимеров в смеси, параметры взаимодействия. Эффект разделения фаз возрастает с увеличением градиента коэффициентов теплового расширения, а также с ростом молекулярных масс. При наличии НКТС рост градиента коэффициентов теплового расширения сдвигает НКТС в область низких температур, что приводит зачастую к полной несовместимости. Параметры взаимодействия разделяют на энтальпийный  $\chi_{12}$  и энтропийный  $Q_{12}$ . При небольших положительных значениях  $\chi_{12}$  существуют ВКТС и НКТС (рис. 3.3).

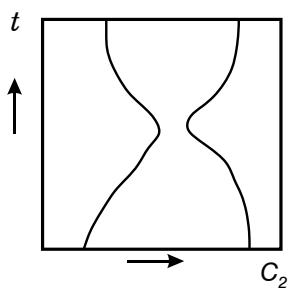
В пределе возможно наложение кривых с образованием фазовых диаграмм, напоминающих по виду «песочные часы» (рис. 3.4).

Фазовую структуру многокомпонентных полимерных систем определяют с помощью двух факторов: термодинамического и кинетического. Термодинамический фактор связывают с фазовыми равновесиями. В том случае, если в системе протекают химические реакции, то рассматриваются фазовые равновесия в исходной системе и в сформированной при реакции системе.



**Рис. 3.3**

Фазовая диаграмма полимерной системы, содержащей полиметилметакрилат и сополимер стирола и акрилонитрила



**Рис. 3.4**

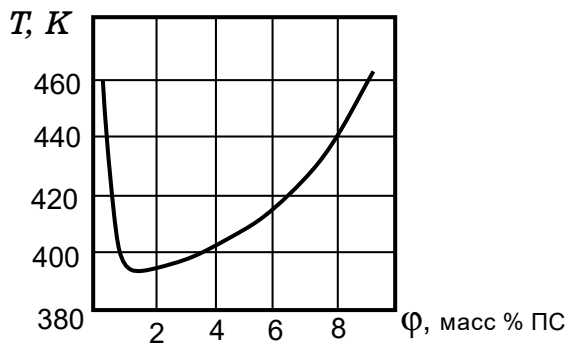
Фазовая диаграмма двухкомпонентной полимерной системы с наложением кривых

Кинематический фактор заключается в том, что внутри каждой из областей фазовой диаграммы в зависимости от близости к бинадали, спинодали или критическим точкам существуют различия в кинетике разделения фаз.

Обычно фазовые диаграммы полимерных систем приведены для практически значимого диапазона концентраций и температур, чтобы ориентировать технолога-переработчика пластмасс на оптимальный вариант составления или выбора полимерной композиции. Пример фазовой диаграммы системы, включающей полистирол (М.м. 100 тыс. ед.) и поливинилметилэфир (М.м. 48 тыс. ед.), приведен на рисунке 3.5.

Фазовые диаграммы и фазовые равновесия можно изменить, варьируя внешние условия при использовании добавки.

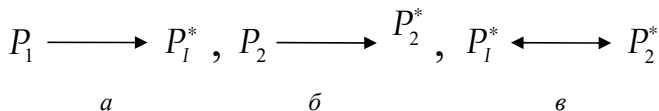
Один из путей увеличения совместимости двух высокомолекулярных компонентов — это введение третьего компонента, представляющего собой статистический сополимер, который включает звенья того и другого полимера, иначе  $P_1 + P_2 (+R_{12})$ . Второй путь повышения совместимости — модификация полимеров в смеси путем введения в звенья ионогенных групп, взаимодействующих между собой.



**Рис. 3.5**

Фазовая диаграмма полимерной системы «ПС — ПВМЭ»

При этом достигается взаимодействие макромолекул одного полимера с макромолекулами другого полимера (рис. 3.6).

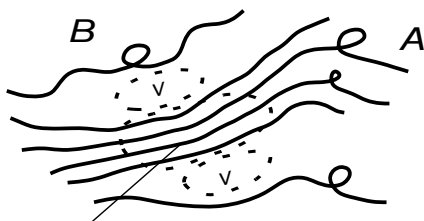


**Рис. 3.6**

Взаимодействие макромолекул полимеров  $P_1$  и  $P_2$

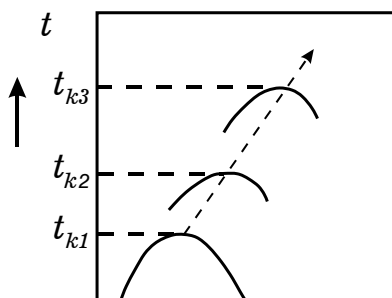
Существенное влияние на фазовые равновесия оказывают физические воздействия: электрическое поле, давление, напряжение сдвига. Управление фазовым равновесием будет плодотворно при понимании механизма фазового разделения. В метастабильной области фазовой диаграммы фазовое разделение происходит по механизму нуклеации и роста. Вблизи бинодали образуется микроскопическая капля чистой фазы — критический зародыш (рис. 3.7). Устойчивость критического зародыша компенсируется образованием свободного объема. После выделения заметного количества одного из компонентов (А) в микрообласть новой фазы критический размер зародыша возрастает. В дальнейшем идет «поглощение» мелких капель более крупными. Внутри спинодали процесс разделения фаз начинается с преимущественного роста интенсивности флуктуаций определенной величины и возрастания периодичности. Этот процесс получил название «спинодальный распад». Два механизма фазового разделения установлены в ранее приведенном примере смеси полистирола и поливинилметилового эфира. Определены размеры микрообластей (до 60 нм) и коэффициенты взаимодиффузии (до  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с).

В реагирующих полимерных системах отмечено влияние фазовых равновесий на условия протекания химических реакций и на размер макромолекул. Ниже приведен пример реагирующей системы (рис. 3.8).



**Рис. 3.7**

Схема образования критического зародыша (3) фазы (A)  
и свободного объема  $V$



**Рис. 3.8**

Изменение положения ВКТС в фазовой диаграмме системы «полимер — мономер»  
при радикальной полимеризации мономера ( $C_p$  — концентрация полимера)

В данном случае происходит сдвиг положения двухфазной области в высокотемпературную и высококонцентрированную область (рост  $C_p$ ).

В заключение следует отметить, что знание фазовых диаграмм полимерных систем дает технологу инструмент управления режимами переработки полимерных систем, а в ряде случаев — полимерных композиций в изделия.

### **3.3. КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О НЕПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТАХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Основные непolyмерные компоненты композиций:

- 1) сшивающие агенты;
- 2) пластификаторы;
- 3) наполнители;
- 4) структурообразователи;
- 5) стабилизаторы;
- 6) порообразователи;
- 7) антиоксиданты;
- 8) красители;

- 9) смазывающие вещества;
- 10) замедлители горения (антипирены).

Каждый из неполимерных компонентов подбирается согласно производимому им эффекту в композиции в зависимости от состава и взаимодействий между компонентами композиции.

### **Сшивающие агенты**

К сшивающим агентам относят отвердители олигомеров и полимеров, а также вулканизующие агенты для каучуков.

В свою очередь, отвердители делят на две группы:

- 1) собственно отвердители — вещества полимерного или олигомерного характера, содержащие функциональные группы;
- 2) инициаторы и катализаторы отверждения — вещества, способствующие отверждению по механизму радикальной полимеризации (инициаторы) или по механизму ионной полимеризации или поликонденсации (катализаторы).

Количество отвердителей (собственно отвердителей) определяется числом функциональных групп в олигомере или полимере и отвердителе. Обычно используют отверждающую систему, включающую собственно отвердитель, инициатор (или катализатор), ускоритель (регулятор скорости реакции).

Инициаторы — это вещества, распадающиеся с образованием свободных радикалов во время отверждения и способствующие началу роста макромолекулярной цепи.

Катализаторы отверждения определяются характером реакции функциональных групп олигомера (полимера) и собственно отвердителя.

Катализатор в отличие от инициатора не участвует в образовании трехмерной сетки, однако остается в полимере и может оказывать влияние на его свойства (например, влагопоглощение и диэлектрические свойства). Количество катализатора, используемого в реакции, соответствует 2–5 масс.% от отвержденного олигомера, а количество инициатора — 0,1–0,5 масс.% на массу полимера.

Подбор отвердителей осуществляется по совместимости с олигомером или полимером, сочетанию жизнеспособности композиции, скорости и глубины отверждения. Вместе с тем отвердители должны быть нетоксичными, удобными для технологических процессов (дозирование, контроль качества и т. д.). Для увеличения совместимости используют жидкие или легкоплавкие вещества — отвердители. Жизнеспособность композиции (иногда называют «живучесть») может быть повышена за счет микрокапсулирования отвердителей или использования комплексов отвердителей.

### **Вулканизующие агенты**

Вулканизующие агенты (вулканизаторы) применяют для сшивания макромолекул каучука в пространственную структуру. Вулканизующими агентами являются сера и ее аналоги, такие как органические серосодержащие соединения, например тиурам, ди- и полисульфиды, а также органические пероксиды, оксиды металлов, производные хинонов и фенолов, диамино- и другие азотсодержащие дифункциональные соединения, органические смолы, содержащие соответствующие функциональные группы.



Вулканизирующие агенты или фрагменты их молекул входят в поперечные «сшивки» между макромолекулами. Обычно вулканизация каучуков осуществляется с помощью вулканизирующих систем, в которые входят вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации. Вулканизирующие системы должны обеспечивать реакции «сшивания», не способствуя подвулканизации резиновых смесей. При подборе вулканизирующих агентов или вулканизирующих систем необходимо учитывать вероятность их взаимодействия с другими неполимерными компонентами. В частности, отрицательное влияние на вулканизацию перекисями оказывают антиоксиданты и некоторые пластификаторы, являющиеся одновременно антиоксидантами. В ряде случаев (бутадиен-стирольный каучук) вулканизирующими агентами могут быть мономерные или олигомерные ненасыщенные соединения (производные метакриловой кислоты).

### **Пластификаторы**

Эти вещества вводят в полимерные материалы для придания или повышения их пластичности, а также пластичности в условиях переработки и эксплуатации. Одна из основных целей введения пластификаторов в полимерные материалы — уменьшить температуры переработки полимерных материалов в изделия. Вместе с тем пластификаторы облегчают диспергирование в полимерных композициях сыпучих компонентов, а в ряде случаев некоторые пластификаторы способны придать полимерным композициям негорючесть, термо- и светостойкость.

Основные требования к пластификаторам:

- 1) совместимость с основным полимером, иначе способность образовывать с полимерной системой устойчивую композицию при введении больших количеств пластификатора;
- 2) малая летучесть или низкое парциальное давление;
- 3) бесцветность и отсутствие запаха;
- 4) устойчивость пластифицирующего действия с изменением температуры;
- 5) химическая стойкость на уровне пластифицируемого полимера;
- 6) отсутствие экстрагирования из полимерной композиции маслами, растворителями, моющими средствами;
- 7) сохранение основных эксплуатационных характеристик полимерного материала.

Для подбора пластификатора, соответствующего полимерной композиции, в последние годы исследование начинают с изучения фазовых диаграмм растворимости (совместимости основной полимерной системы и пластификатора).

Пластификаторы классифицируют по химической природе и совместимости. По совместимости пластификаторов с основным полимером их разделяют на первичные пластификаторы, обладающие хорошей совместимостью, и вторичные, обладающие ограниченной совместимостью. Это деление условно, поскольку совместимость пластификатора с полимером зависит от температуры, давления, влажности и химического состава окружающей среды, солнечной радиации и т. д. Обычно первичные и вторичные пластификаторы вводят совместно.

Важнейшими пластификаторами пластмасс являются эфиры ароматических и алифатических кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксидированные соединения.

В качестве пластификаторов для каучуков используют: продукты нефтепереработки, сложные эфиры, растительные масла, жирные кислоты, продукты переработки лесохимического сырья и каменного угля. Использование кумароноинденовых смол в качестве пластификаторов в резиновых смесях позволяет повысить их клейкость. Пластификаторы для каучуков делят также на собственно пластификаторы и «мягчители». К пластификаторам первого типа относят те вещества, которые понижают температуру стеклования и температуру хрупкости, увеличивая область высокоэластического состояния. К пластификаторам второго типа относят вещества, понижающие температуру текучести, но не оказывающие влияния на морозостойкость резин.

### **Наполнители**

Разделяют наполнители для пластмасс и для резин. Такое деление обусловлено различием указанных материалов по их природе.

Наполнители пластмасс — это твердые, жидкие, газообразные вещества органического или неорганического характера, которые вводят в термо- и реактопласты.

Твердые наполнители обычно представляют собой порошки, волокна, зерна, листы. Наполнители могут не менять свойства полимерных композиций (инертные) или упрочнять их (активные).

Основные требования к наполнителям:

- 1) способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем с образованием однородных композиций;
- 2) хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимерной композиции, или системы;
- 3) стабильность свойств при хранении, переработке или эксплуатации.

Кроме того, есть специальные требования к наполнителям, применяемым в реактопластах и термопластах, обусловленные особенностями их переработки.

Наполнители, используемые в реактопластах, не должны оказывать влияния на отверждение полимерных композиций. Вместе с тем наполнители должны взаимодействовать с макромолекулами полимерных систем, т. е. быть активными, что приводит к увеличению плотности полученного полимерного материала. Прочность материала при этом растет.

Взаимодействие наполнителей с расплавами термопластичных композиций — обязательное условие для равномерного распределения наполнителя в материале. В то же время это не должно приводить к выделению из полимерной системы пластификаторов и адсорбции пластифицирующих добавок на поверхности наполнителя.

### **Порошкообразные наполнители**

Полимерные композиции, содержащие порошкообразные наполнители, в большинстве случаев изотропны.

Прочностные характеристики полимерных композитов обычно увеличиваются с уменьшением частиц наполнителя и ростом удельной поверхностной энергии наполнителя.

При этом надо учитывать склонность частиц наполнителя к агломерации и седиментации, особенно при уменьшении вязкости связующего. Размер частиц активного наполнителя, который одновременно содействует структурообразованию (структурообразователь), не превышает 40 мкм. Для высоконаполненных полимерных композиций, чтобы улучшить их технологические свойства, применяют порошки с размером частиц по 300 мкм. Порошкообразные наполнители делятся на органические и неорганические. Правильнее все-таки говорить об углеродсодержащих наполнителях, среди которых широко используют древесную муку, измельченные древесную кору и целлюлозу, газовую сажу, измельченные кокс, графит, а также тонкодисперсные порошки полимеров. Для облегчения технологии переработки ряда полимерных композиций, например наполненных полиамидов, а также для снижения коэффициента трения пластмасс применяют политетрафторэтилен (фторопласт 4) и другие фторлоны. Количество наполнителя в полимерной композиции определяется назначением наполнителя. Если наполнитель является одновременно структурообразователем, то его вводят в полимерную композицию в размере 2–5% от массы связующего, согласно теоретическим положениям академика Ю. С. Липатова. Этого достаточно для повышения физико-механических характеристик (рис. 3.9). Повышение прочностных характеристик может быть обусловлено образованием мелкокристаллической структуры при введении наполнителя, частицы которого служат зародышами кристаллизации (рис. 3.9б).

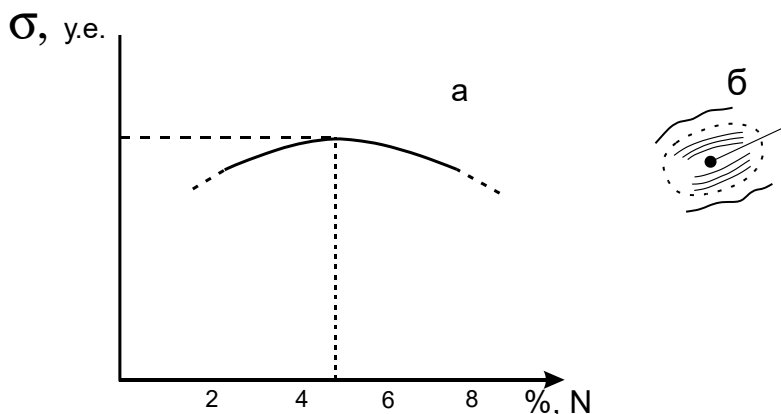


Рис. 3.9

Влияние содержания наполнителя-структурообразователя на прочность КППМ

Повышение содержания более чем на 5% приводит к повышению вероятности агломерации частиц с уменьшением мелкокристалличности.

Из неорганических порошкообразных наполнителей широкое применение находят следующие вещества: мел, каолин, тальк, слюда, «белая сажа» ( $\text{SiO}_2$ ),

природные двуокись кремния, силикаты, соли металлов, металлические порошки.

Для улучшения смачиваемости частиц порошкообразных наполнителей их обрабатывают поверхностно-активными веществами или соединениями-аппретами, образующими химические связи с поверхностью наполнителя и с полимером («связующим»).

Для наполненных полимерных композиций содержание наполнителя составляет 25–50 масс. ч., а в высоконаполненных композициях может составлять 300 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера (это так называемые норпласты).

Для лучшего совмещения наполнителей с термопластами проводят предварительное гранулирование. Предварительную подготовку совмещения наполнителей со «связующими» также проводят для последующей переработки реактопластов.

### Волокна

В качестве волокнистых наполнителей применяют непрерывные волокна и рубленые волокна (короткие и длинные). Полимерные материалы, полученные из композиций с рубленным волокном, называют волокнитами. При определенных содержаниях длинных волокон возможно зацепление их между собой, что приводит к повышению прочностных характеристик (рис. 3.10).

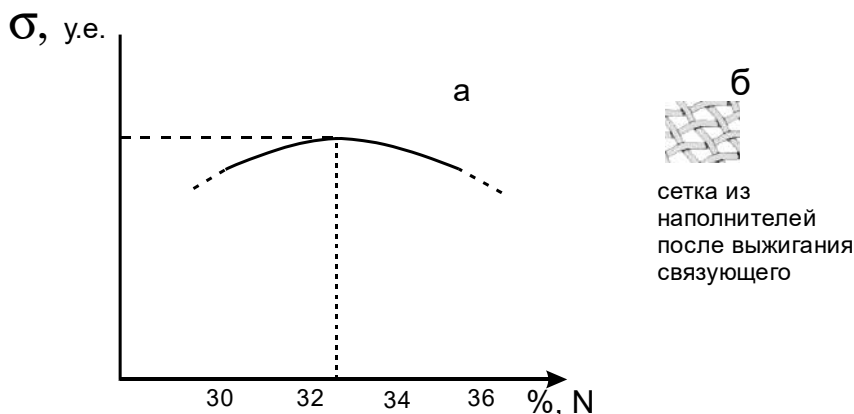


Рис. 3.10

Изменение прочности КПП с изменением содержания длинных волокон в волокните

Длина волокна для получения волокнитов на основе термопластов не должна быть менее 200 мкм. Применяют органические, углеродные и неорганические волокна, а также металлические проволоки. Для увеличения прочностных характеристик волокна аппретируют, т. е. обрабатывают реакционноспособными веществами (аппретам), осуществляющими связь наполнителя и связующего.

Реактопласты, например эпоксидные смолы, наполненные непрерывными стекловолокнами, содержат по 80 масс.% наполнителя (рис. 3.11). Увеличение содержания волокна в материале может привести к образованию не смачиваемых

полимером участков наполнителя из-за недостатка связующего и образования источников образования трещин («непроклеев»). Введение в поверхностные слои волокон активных модификаторов, например наноструктур, может обеспечить рост адгезионной прочности.

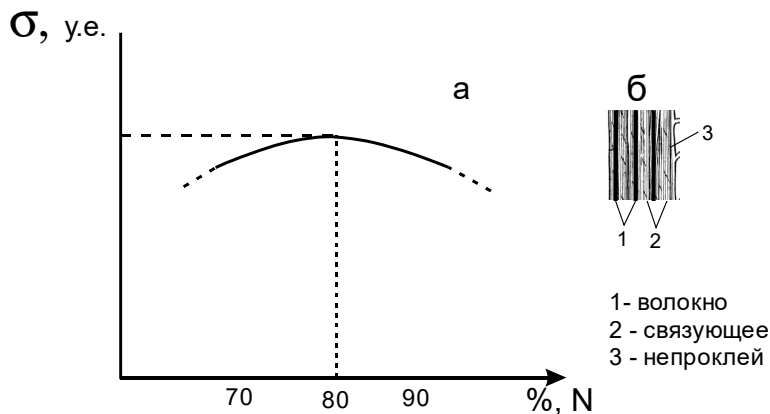


Рис. 3.11

Изменение прочности КПМ в зависимости от наполнения непрерывными волокнами

Модификация поверхности волокон и полимерного связующего мезоскопическими модификаторами обычно приводит к улучшению прочностных, теплофизических и термохимических свойств.

### Стекланные волокна

Изготовление стекланных волокон начинается с изготовления стекланных шариков диаметром примерно 19 мм. Шарики получают путем сплавления оксидов металлов (для высокомодульного стекловолокна, применяемого в РДТТ, оксидов алюминия и магния) с оксидом кремния. Состав волокна, используемого в стеклопластиковых корпусах, близок к следующему: 64%  $\text{SiO}_2$ , 26%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{MgO}$ . Полученные стекланные шарики помещают в платиновую лодочку с электрообогревом. Масса помещенного стекла — 2,27 кг. Стекланные шарики в лодочке расплавляются, расплав вытягивается через фильеры, имеющие круглое, квадратное (или прямоугольное) и треугольное сечения. Диаметр волокон (круглое сечение) обычно не превышает 9 мкм. Скорость вытяжки составляет 3200 м/мин. Вытягивается сразу около 200 волокон, которые образуют прядь и наматываются на бобины. Достижимая при этом прочность стекловолокна равна 4900  $\text{мН/м}^2$ . Для сравнения прочность стальной проволоки 4200  $\text{мН/м}^2$ . Для того, чтобы стекланные нити не потеряли прочности в процессе вытяжки из лодочки и наматывания на бобину из-за трения между нитями или воздействия на них атмосферной влаги, на волокно при выходе его из фильеры наносится замасливатель. Различают два вида замасливателей: текстильные и прямые. Текстильные замасливатели представляют собой углеводородную смазку, предохраняющую волокна от перетирания и химического воздействия окружающей среды. Перед использованием стекловолокон для изготовления стеклопластика с поверхности

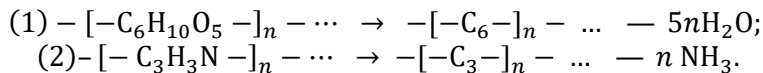
волокон текстильные замасливатели удаляют. Прямые замасливатели содержат в своем составе кроме смазки еще и связку (аппреты).

**Аппреты** — это вещества, необходимые для повышения адгезии стекловолокна к полимеру («связующему»).

После нанесения замасливателей полученные пряжи собираются в «ровницу» или «жгут». «Ровница» представляет собой просто собранные вместе некрученные стеклянные пряжи. Для получения «жгута» пряжи пропускают через крутильную машину. На предприятия для намотки изделий из стеклопластиков стекловолокна поставляются в виде жгута или ровницы.

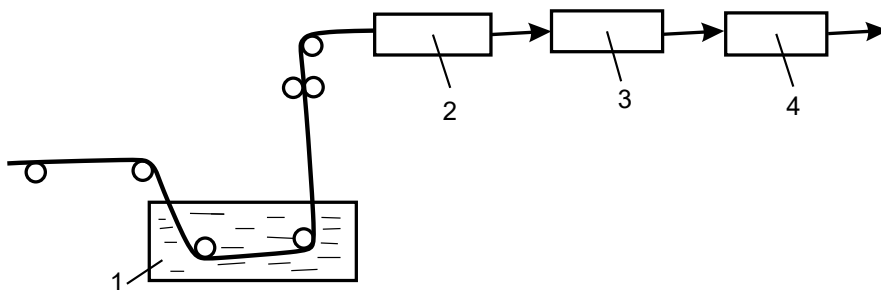
### Углеродные волокна

Углеродные волокна получают из вискозного волокна (1), полиакрилонитрильных волокон (2) и нефтяного пека.



Рассмотрим схему получения углеродного волокна из вискозного волокна.

Вискозное волокно содержит 44% углерода, может быть представлено приближенной формулой  $-[C_6H_{10}O_5-]_n-$ . Углеродное волокно содержит 100% углерода. Получают его трехстадийной температурной обработкой с предварительным нанесением и пропиткой вискозного волокна растворами катализаторов дегидратации, карбонизации и графитации. Схема процесса представлена на рисунке 3.12. В первой печи (позиция 2) протекает процесс дегидратации и содержание углерода в волокне увеличивается с 44 до 60%, во второй печи происходит карбонизация и содержание углерода увеличивается до 100%. На последней стадии увеличиваются содержание кристаллитов и их размеры, происходит образование графитированного волокна.



**Рис. 3.12**

Схема процесса получения углеродного волокна:

- 1 — ванна с раствором катализаторов дегидратации и карбонизации;
- 2–4 — печи с температурными режимами  
(2 — 300°C; 3 — 1000°C; 4 — 2000°C).

Углеродные волокна применяют в пластиках, которые устойчивы к температурным и ударным механическим нагрузкам.

## Органические волокна

Органические волокна получают из расплава или насыщенного раствора соответствующих полимеров путем продавливания или вытягивания через фильеры. Для получения высокомодульных волокон, например полиамидных, применяют вытягивание волокон, что облегчает образование кристаллических участков в волокне. При этом происходит ориентация макромолекул относительно друг друга, что облегчает межмолекулярное взаимодействие с ростом поляризации, обеспечивающей формирование кристаллитов. К органическим волокнам могут быть отнесены природные и синтетические волокна.

Материалы, содержащие в качестве наполнителей непрерывные волокна, называют армированными полимерными материалами или армированными пластиками.

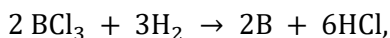
В зависимости от вида волокна пластики делятся на органопластики, стеклопластики, углепластики, боропластики. Обычно эти материалы получают пропиткой пряжей или жгутов из волокон с последующей намоткой на оправки и дальнейшим отверждением.

Волокна (армирующие материалы) получают вытяжкой из расплавов или растворов. При этом образуются кристаллические участки макромолекул. Согласно теории прочности Журкова, чередование кристаллических и аморфных участков в цепях макромолекул обеспечивает оптимальные прочностные характеристики получаемых материалов.

Формирование нити из насыщенного раствора полимера производят за счет пропускания через фильеру раствора в осадительную ванну. При этом удаляется растворитель и из струи раствора образуется нить.

### Борное волокно

Как было указано выше, борное волокно получают путем осаждения бора на вольфрамовую или молибденовую проволоки. Можно осаждать бор также на углеродное волокно. Получают бор по следующей реакции:



а осаждение проводят в печах, схема которых приведена на рисунке 3.13.

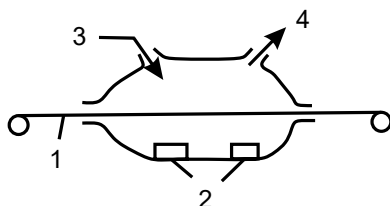


Рис. 3.13

Схема печи для получения борного волокна

1 — нить, на которую осаждается бор; 2 — печь с нагревателем

(на входе 980°C, на выходе 1260°C);

3 — смесь хлорида бора и водорода;

4 — отходящий газ (хлористый водород).

По модулю упругости борные волокна превосходят стеклянные, по прочности близки к органическим и стеклянным волокнам. В частности, прочность борного волокна, полученного на вольфрамовой проволоке, составляет 3440 мН/м<sup>2</sup>.

### **Сферы и зернистые наполнители**

Для уменьшения плотности КПИМ в качестве наполнителей вводят в полимерные композиции полые сферы. Используют также для придания полимерным материалам специальных свойств зернистые наполнители. Широкое применение находят листовые, жидкие и газообразные наполнители.

### **Листовые наполнители**

Этот вид наполнителей применяют для получения слоистых пластиков. К листовым наполнителям относят ткани, пленки, сетки, бумагу и другие материалы, имеющие волокнистую или пористую структуру. Листовые наполнители применяют для термореактивных полимерных материалов. Полученные материалы обладают значительной анизотропией.

### **Жидкие наполнители**

Это обычно вода или минеральные масла. Полимерные материалы с жидкими наполнителями получают отверждением эмульсий.

### **Газообразные наполнители**

К этому виду наполнителей относят газы, образующиеся при разложении твердых компонентов (порофоров) или при диффузии газов в композицию на стадии смешения и отверждения, а также низкокипящие вещества, используемые для вспенивания полимерных материалов.

*Деление наполнителей резин* проводится по тем же признакам, что и деление наполнителей для пластмасс. Обычными широко используемыми наполнителями резин являются сажи, двуокись кремния и силикаты металлов, а также органические наполнители, из которых большое значение имеют синтетические смолы, например фенолоформальдегидные смолы.

Из предыдущего следует, что ряд структурообразователей и порообразователей (порофоров) представляют собой порошкообразные вещества и могут быть отнесены, поскольку в материале являются самостоятельной фазой, к наполнителям. В литературе указывается, что к стабилизаторам можно отнести такие вещества по их назначению, как антиоксиданты, антиозонаты, антирады, светостабилизаторы, противоутомители. Введение добавок, снижающих горючесть полимерных материалов («огнезамедлителей», это более правильное название, чем «антипирен»), еще увеличивает число компонентов в композиции. Увеличение компонентов в композиции приводит к уменьшению вероятности достоверного прогноза влияния отдельного компонента на поведение композиционного полимерного материала при реальных и экстремальных условиях эксплуатации его в изделиях. Поэтому обычно совмещают функции в веществах-добавках, например сочетание свойств антиоксиданта или термостабилизатора и огнезамедлителя. При этом для стабилизации полимерных материалов, защиты их от огня, УФ-облучения, воздействия окружающей среды используют системы добавок, которые вводятся в композицию в виде определенных выпускных форм (гранул, микрокапсул, «маточной» смеси). Ниже рассмотрены некоторые из добавок, которые обычно используют в полимерных материалах.



### Антиоксиданты

Процессы старения полимерных материалов протекают с их окислением. Причем начало процессов окисления происходит при меньших температурах, чем начало термодеструкции. Поэтому для уменьшения вероятности окисления полимеров применяют вещества, называемые антиоксидантами, которые ингибируют процессы окисления. К антиоксидантам относят вещества, содержащие аминогруппы, фрагменты фенолов, хинонов, органические сульфиды и фосфиты, а также сочетание их, так называемые синергические смеси. (Синергизм — усиление действия в системе одного компонента другим.) Механизм действия антиоксидантов заключается не только в ингибировании процессов окисления, но и в разрушении гидроперекисей, которые активируют окисление. Антиоксиданты существенно замедляют процессы окисления, а следовательно, изменение структуры и свойств полимерных материалов при их хранении, переработке и эксплуатации. На рисунке 49 в качестве примера приведено сравнение кинетических кривых окисления полипропилена без антиоксиданта и с антиоксидантом.

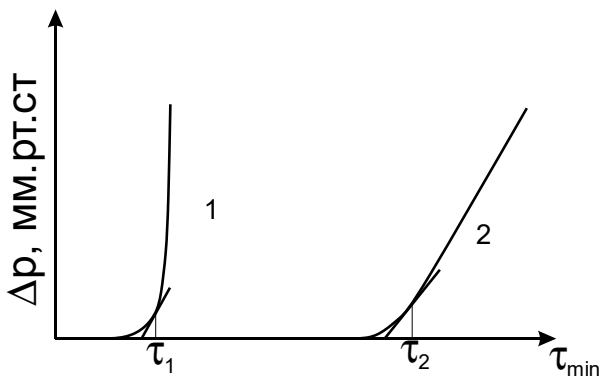


Рис. 3.14

Кинетические кривые окисления полипропилена:

1 — без антиоксиданта; 2 — с антиоксидантом;

$\tau_1$  и  $\tau_2$  — периоды индукции без антиоксиданта и с антиоксидантом соответственно;

$\Delta p$  — уменьшение давления кислорода в сосуде в процессе окисления

(1 мм рт. ст.  $\approx 133$  Н/м<sup>2</sup>).

Различают окрашивающие и неокрашивающие антиоксиданты. Некоторые антиоксиданты могут проявлять также свойства светостабилизаторов. Однако из-за их сравнительно быстрого расходования выгоднее применять их совместно с УФ-стабилизаторами.

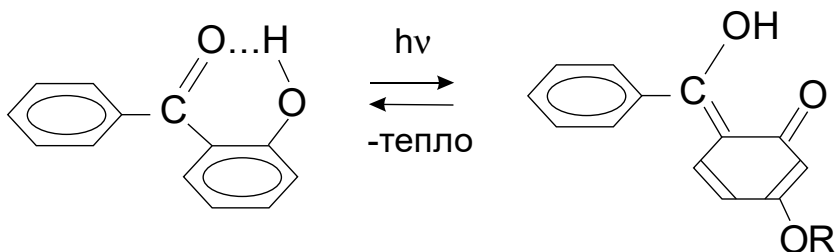
### УФ-стабилизаторы

УФ-стабилизаторы делят по механизму их действия на два вида:

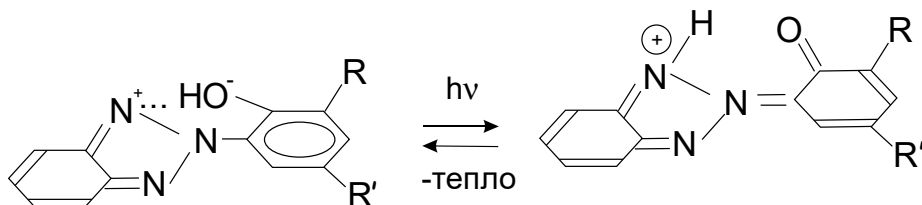
- 1) добавки, поглощающие ультрафиолетовые лучи (УФ-лучи);
- 2) добавки, взаимодействующие со свободными радикалами.

Первые называют поглотителями УФ-лучей, или экранирующими агентами, вторые — дезактиваторами возбужденного состояния. В свою очередь,

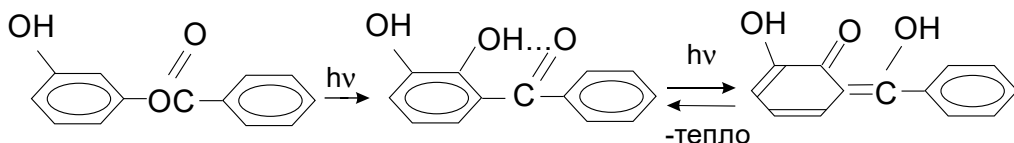
поглотители УФ-лучей можно представить в виде двух групп добавок, не совмещающихся с полимерной матрицей (газовая сажа и пигменты) и совмещающихся с полимерами. В последней группе различают четыре основных класса. К первому классу относятся производные 2-оксибензофенона, которые при поглощении УФ переходят в другую изомерную формулу:



Второй класс представляет собой производные оксифенилбензотриазола. При поглощении УФ-лучей образуется, так же как и в предыдущем случае, хиноидная структура:



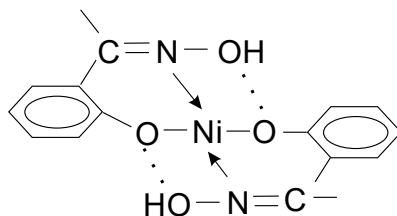
К третьему классу относят сложные эфиры ароматических кислот, содержащие фенольные группы. При воздействии УФ происходят следующие превращения:



В этом случае возможно образование побочных продуктов, проводящих к окрашиванию материала.

Добавки четвертого класса (УФ-стабилизатора) являются производными коричной кислоты. Они слабо поглощают УФ-излучение, их эффективность зависит от природы полимерной системы или материалов, в которые они вводятся. В основном их используют в том случае, когда предъявляются высокие требования к прозрачности материала, поскольку эти добавки практически не поглощают «видимого света».

Дезактиваторы возбужденного состояния в полимерах рассеивают избыточную энергию в виде инфракрасных лучей. Обычно для этой цели применяют никелевые комплексные соединения типа



Эти соединения также поглощают УФ-лучи.

Обобщая представленный материал об используемых добавках в полимерных композициях, можно провести соответствующую классификацию. Пример такой классификации приведен ниже.

Л. Маския [6] предложил следующее определение добавок: «соединения, которые можно диспергировать в полимере, не изменяя при этом существенно его молекулярную структуру».

Л. Маския предложил следующую классификацию добавок.

- |   |   |
|---|---|
| 1. Добавки, улучшающие условия переработки.<br>Смазки.<br>Добавки для повышения текучести.<br>Тиксотропные агенты для увеличения течения.   | Стабилизаторы для повышения стойкости в процессе переработки. |
| 2. Добавки, модифицирующие механические свойства.<br>Добавки, применяемые для повышения ударной вязкости.   | Пластификаторы.<br>Армирующие наполнители.                    |
| 3. Добавки, снижающие стоимость материала.  | Дисперсные наполнители.<br>Жидкие и твердые разбавители.      |
| 4. Добавки, изменяющие теплофизические свойства и способствующие снижению горючести.  | Вспенивающие агенты.<br>Огнезамедлители или антипирены.       |
| 5. Модификаторы поверхностных свойств.<br>Добавки, применяемые для уменьшения износа.<br>Добавки, способствующие предотвращению слипания.<br>Добавки, способствующие повышению адгезии. | Антистатика.<br>Антифрикционные добавки.                      |
| 6. Модификаторы оптических свойств.   | Пигменты и красители.<br>Структурообразователи.               |
| 7. Добавки, повышающие стойкость к старению.  | Антиоксиданты.<br>УФ-стабилизаторы.<br>Фунгициды.             |

Основные факторы, влияющие на выбор добавки или смеси добавок для соответствующей полимерной композиции:

- 1) совместимость добавки или смеси добавок с другими компонентами полимерной композиции, в особенности с полимерной системой;
- 2) отсутствие разделения фаз при введении добавки и выпотевания или смеси добавок из композиционного полимерного материала в процессе его эксплуатации или хранения;
- 3) отсутствие влияния добавок на основные эксплуатационные свойства материалов, в частности на электрические свойства, физико-механические и оптические характеристики;
- 4) отсутствие токсичности добавок и материала, особенно при применении материалов для пищевой промышленности.

## Глава 4

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ. СТАНДАРТЫ

### 4.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ХАРАКТЕРИСТИК КПМ

Ранее дано определение композиционного полимерного материала, полученного из полимерной композиции, представляющей собой смесь равномерно распределенных компонентов, из которых один или несколько являются полимерными веществами.

Ряд ученых относят к композиционным полимерным материалам (КПМ) или, как определяют за рубежом, полимерным композитам, наполненные материалы, отличающиеся уникальными свойствами.

Академик Ю. С. Липатов [7] считает, что к КПМ относятся наполненные полимеры (порошкообразный наполнитель), армированные материалы и полимерные смеси.

Известный ученый Л. Нильсен [5] определяет КПМ как гетерогенные системы, которые представляют собой один из возможных вариантов:

а) матричные дисперсии, включающие полимерную матрицу и дискретные частицы;

б) композиты, содержащие волокнистые наполнители;

в) композиты, имеющие скелетную или взаимопроникающую структуру двух или более непрерывных фаз.

В большинстве КПМ значительную роль играют наполнители и адгезия связующих (полимерных веществ) к наполнителю. Обычно введение наполнителей в КПМ приводит к росту модуля упругости материалов.

*Важнейшими факторами, определяющими увеличение модуля упругости, являются содержание наполнителя, форма частиц и характер их распределения (упаковки) в материале, природа наполнителя и отношение модулей упругости компонентов.*

На модуль упругости КПП межфазные взаимодействия между компонентами оказывают небольшое влияние.

Деление композиционных полимерных материалов проводят по ряду признаков, из которых наиболее значимыми являются функциональное назначение материала и природа наполнителя.

Классификация КПП может преследовать следующие цели:

1) определение классов материалов, обладающих сходными признаками по природе материала, его функциональному значению, составу и структуре, что предполагает сходство основных свойств;

2) определение признаков, по которым можно не только провести деление материалов на классы, но и спрогнозировать их поведение в условиях эксплуатации и при экстремальных нагрузках.

Достижение первой цели определяет традиционный подход к классификации веществ и материалов.

При этом назначение материала зачастую предопределяет его природу. Например, для конструкционных материалов предпочтительны армированные высоконаполненные пластики, а для теплозащитных материалов применяют нередко пенопласты, т. е. материалы, содержащие замкнутые поры.

Из-за разнообразия наполнителей, полимерных матриц и добавок осуществить деление полимерных композитов по составу и структуре сложно. Поэтому наиболее рациональным представляется деление полимерных композитов по природе наполнителя: металлические (металлопластики), минеральные (стекло-, боро- и углепластики), полимерные (органопластики).

При производстве двигателей летательных аппаратов наибольшее распространение получили стеклопластики, боропластики, углепластики и органопластики, т. е. материалы, в которых наполнителями являются однонаправленные, «бесконечные» волокна или ленты.

Используют также материалы на основе тканей (текстолиты), названия которых получены из названий волокон. Например, если наполнители в материале — органические ткани, то композит относится к текстолитам, стеклянные ткани — к стеклотекстолитам, асбестовые ткани — к асботекстолитам и т. п.

Таким образом, классификация композиционных полимерных материалов проводится по форме частиц наполнителя:

- волокна («бесконечные», длинные, короткие);
- ткани, сетки;
- порошки разной дисперсности;
- шарики, стержни, полые сферы или трубки;
- ленты, фольга и др.

В двигателях летательных аппаратов применяют армированные пластики, текстолиты, волокниты, слоистые пластики, материалы, наполненные порошкообразными частицами. Материалы делят по степени наполнения: малонаполненные, средненаполненные, высоконаполненные.

Армированные пластики содержат обычно 60–80% об. наполнителя. Полимерные материалы с высоким наполнением порошкообразными частицами

называют норпластами. Если наполнитель имеет или образует переплетения, то степень наполнения обычно не превышает 50% об.

Следующий уровень классификации связан с расположением фаз в материале (по его объему). Возможны следующие варианты:

- 1) статистическое;
- 2) регулярное расположение фаз;
- 3) преимущественно поверхностное расположение более плотной фазы;
- 4) преимущественно поверхностное расположение менее плотной фазы;
- 5) промежуточные между ними расположения фаз или фазовых зон, различающихся по плотности.

В слоистых материалах, материалах с ориентированным расположением наполнителя проявляется анизотропия свойств. В зависимости от расположения в объеме материала, природы (состава и форм) наполнителя и степени наполнения меняются существенно свойства материала и возможности его применения в конструкциях ракетных двигателей на твердом топливе. При этом при делении композиционных полимерных материалов целесообразно учесть полимерные системы, которые имеют существенное значение, особенно в мало- и средненаполненных материалах, где преобладают явления структурирования полимерной матрицы и адгезионные явления. Следующий уровень — традиционная классификация полимеров по функциональным группам.

Для достижения второй цели можно выделить четыре классификационных признака и пять параметров, на основе которых можно определить классы композиционных полимерных материалов.

Классификационные признаки:

- 1) количество компонентов и фаз;
- 2) содержание отдельной фазы или отдельного компонента;
- 3) распределение фаз по материалу;
- 4) природа фаз.

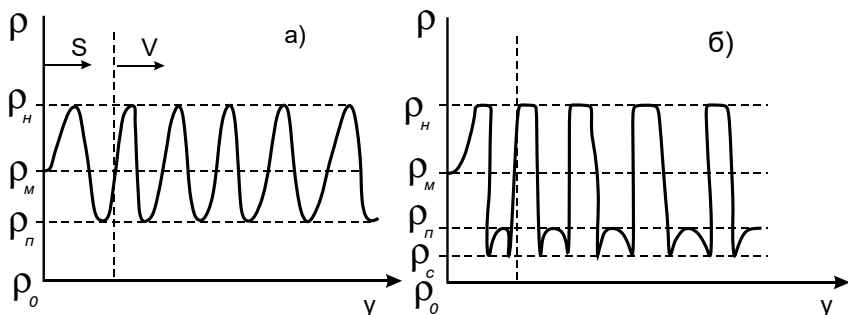
Последний признак предлагается определить пятью параметрами: плотностью ( $\rho$ ), теплоемкостью ( $C_p$ ), теплопроводностью ( $\lambda$ ) и дополнительными: твердостью ( $H$ ) и модулем упругости ( $E$ ).

Для обеспечения изменений соответствующих параметров в материале при «движении» от границы поверхности (газ — твердое тело) вглубь материала предлагаются плоские или пространственные картины в координатах «свойство — линейный размер». Здесь учитывается характер формирования межфазных слоев. Для них возможны два крайних случая:

- 1) образование связей на границе раздела фаз;
- 2) создание в межфазной области лабильного слоя за счет выхода на границу раздела фаз примесных химических частиц (рис. 50а, б).

В первом случае образуется плотный межфазный слой, во втором — неплотный межфазный слой.

На рисунке 4.1 приведено изменение плотности материала при движении вглубь материала без учета микротрещин и пор.

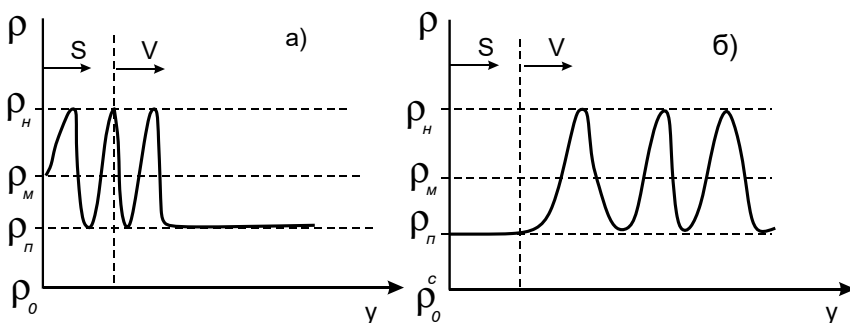


**Рис. 4.1**

Статистическое распределение порошка наполнителя ( $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$ ) в полимерной матрице ( $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ ) с образованием «плотных» (а) и «неплотных» (б) межфазных слоев:  $V$  — объемный слой;  $S$  — поверхностный слой;  $\rho_c$  — плотность межфазного слоя;  $\rho_m$  — плотность материала;  $\rho_p$  — плотность полимера;  $\rho_n$  — плотность наполнителя.

В случае *a* адгезия связующего к частицам порошка достаточно велика за счет образования химических связей между активными центрами поверхности частиц и функциональными группами полимера. В случае *б* на границе раздела фаз накапливаются низкомолекулярные с малой плотностью вещества и химические связи полимерной фазы с наполнителем практически не образуются. Происходит разделение фазы наполнителя и полимерной фазы, между ними образуется слой примесей с меньшей плотностью.

При разделении фаз: частицы порошка в большей степени концентрируются в поверхностном слое *a* или, наоборот, ближе к центру образца *б* — изменение плотности будет выглядеть иначе (рис. 4.2а, б).



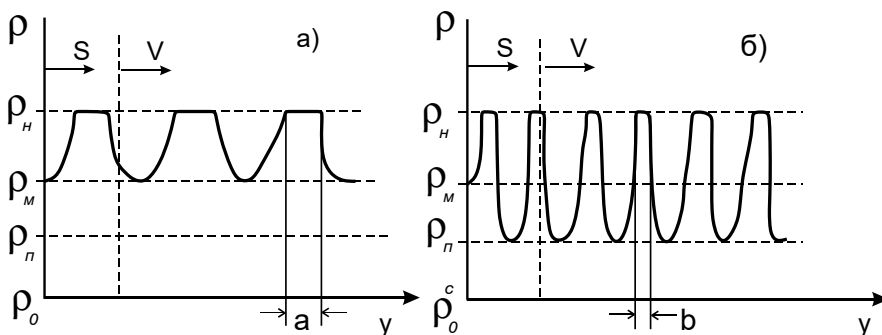
**Рис. 4.2**

Изменение плотности в композиционных полимерных материалах (КПМ) при преимущественном расположении порошка наполнителя в поверхностном слое (а) или при расположении порошка наполнителя в объемном слое (б)

При изменении формы частицы наполнителя, например при применении иголок, изменение плотности по толщине материала определяется не только содержанием и распределением наполнителя в материале, но и ориентацией их



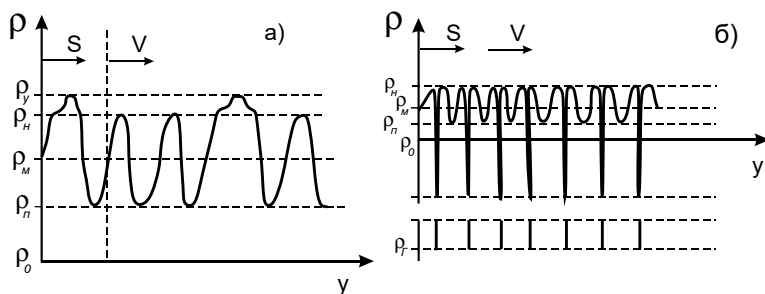
в образце. Если размеры игл близки между собой, то при их ориентации по направлению  $Y$  получим изменение плотности, как на рисунке 4.3а, а при расположении игл перпендикулярно  $Y$  картина изменения плотности меняется (рис. 4.3б).



**Рис. 4.3**

Изменение плотности в КПМ при изменении ориентации наполнителя (частицы в форме игл) по направлению  $y$  (а) и перпендикулярно этому направлению (б):  $a$  — длины игл;  $b$  — диаметр игл.

При переплетении нитей, использовании тканей или сеток образовавшиеся или имеющиеся узлы обладают большей плотностью по сравнению с плотностью той же фазы рядом с узлом (рис. 4.4а). Если КПМ заполнен полыми сферами, то при наличии сфер близких размеров в картине изменения плотности будут наблюдаться провалы, ниже  $\rho_0$  (рис. 4.4б).



**Рис. 4.4**

Изменение плотности КПМ, наполненного сеткой (а) и равномерно распределенными стеклянными сферами (б):  $\rho_y$  — плотность узлов сетки;  $\rho_r$  — плотность газа в сфере.

Изменение плотности пенопласта с распределенными пузырьками отличается от аналогичного изменения плотности по направлению  $y$  в интегральном пенопласте (рис. 4.5).

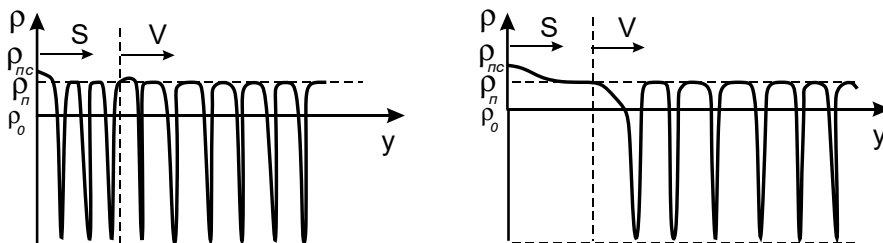


Рис. 4.5

Изменение плотности в пенопласте с распределением пузырьков газа (а)  
и в интегральном пенопласте (б)

Такой подход к делению и описанию полимерных композитов позволит спрогнозировать их свойства и выбрать наиболее удачную конструкцию материала для конкретного изделия.

В последние годы разрабатываются методы компьютерного проектирования изделия и материала одновременно. При этом решается обратная задача: от требований к эксплуатационным характеристикам изделия к составу и структуре композитного полимерного материала, а затем решению по составу полимерной композиции и технологии ее переработки в материал.

Выбор полимерных композиций осуществляется по следующей схеме:

- 1) определяют назначение изделия и условия его эксплуатации. При этом характеристики материала отнесены к условиям эксплуатации изделия;
- 2) учитывают, что изготовление высококачественного изделия зависит от условий переработки полимерной композиции и свойств полимерных композитов;
- 3) учитывают экономическую целесообразность и наиболее полное использование в изделии возможностей материала.

Компьютерное проектирование корпусов ракетных двигателей из армированных пластиков (полимерных композитов), составляющих основу указанных изделий, позволяет сократить время и средства на ряд исследовательских и конструкторско-проектных работ.

В ряде случаев для выбора эффективной конструкции и оптимальных КПМ применяют математико-статистические методы, например определяют «степень удовлетворенности материалом (D)», которая выражается следующей формулой:

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_k)^{1/k}, \quad (4.1)$$

где  $d$  — вероятность получения необходимого свойства, называемая степенью желательности и меняющаяся от 0 до 1;  $k$  — количество необходимых для оценки материала свойств.

Такая система выбора принята для подбора материалов в авиационных концермах США.

Компьютерное проектирование РДТТ в сочетании с компьютерным проектированием и отбором композиционных полимерных материалов начинает внедряться в практическую деятельность соответствующих предприятий.

## 4.2. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ПОДБОРА КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ КПМ

На прочность полимерных композитов, или композиционных полимерных материалов, решающее влияние оказывает межфазная граница раздела, в первую очередь прочность сцепления наполнителя с полимерным связующим.

Под **межфазной границей в полимерных композитах** понимается не только геометрическая поверхность раздела между наполнителем и связующим, но и прилегающие к ней области, на которые простирается влияние физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии наполнителя или минеральных добавок и полимерной матрицы (связующего) на стадии формирования композита и его эксплуатации.

На формирование и состояние межфазной границы раздела оказывает влияние физико-химическая и термомеханическая совместимость компонентов, образующих композит.

Физико-химическая совместимость определяет полноту контакта, природу, количество и прочность физических и химических связей, возникающих при взаимодействии матрицы с поверхностью частиц наполнителя или непрерывных волокон. Это явление оказывает влияние на формирование структуры, изменение состава и свойств матрицы и наполнителя в пограничных слоях за счет взаимной диффузии, избирательной сорбции, каталитического влияния на процесс отверждения полимерного связующего.

Термомеханическая совместимость определяет взаимное соответствие компонентов композитов, обеспечивающее их монолитность (сплошность) в процессе получения и эксплуатации (нагрева, набухания, нагружения и т. п.) и степень напряженности в этих условиях границы раздела компонентов, обусловленной различием в их деформационных свойствах (изменении объема и линейных размеров).

Межфазное взаимодействие в композиционном материале является результатом химических реакций между функциональными группами, расположенными на поверхности наполнителя и связующего, а также результатом физического взаимодействия этих групп при сорбции, ориентации молекул или участков цепей связующего и механического закрепления их на поверхности путем заполнения пор и трещин. Площадь поверхности взаимодействия между компонентами в композите, приходящаяся на единицу его объема, зависит от степени наполнения частицами наполнителя и/или добавок, их геометрических размеров, удельной поверхности, а также площади контакта между поверхностью наполнителя и матрицей.

Взаимодействие связующего с поверхностью наполнителя начинается на стадии получения композита, со смачивания, о полноте которого можно судить по разнице между поверхностной энергией наполнителя и связующего. Хорошее смачивание предопределяет высокую адгезию, обусловленную силами химического и физического взаимодействия на границе контакта двух фаз.

#### 4.2.1. СМАЧИВАЕМОСТЬ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ

Для характеристики смачивания определяют краевые углы смачивания  $\theta$  или  $\cos \theta$ . Для анализа смачиваемости твердых поверхностей в большинстве случаев используют оптические приборы для измерения краевого угла. Оптический метод основан на анализе формы капли жидкости, лежащей на поверхности твердого образца. Известны методы «сидячей капли» и «висячей капли». Чем меньше угол смачивания, тем лучше смачиваемость поверхности наполнителя (частиц или волокон).

Угол смачивания можно найти по формуле

$$\cos \theta = [k'X_m + 1/X_m]/(1 + k') = [k'(X_m^2 + 1)]/[(1 + k')X_m], \quad (4.2)$$

где  $X_m$  — отношение радиуса капли к размеру частицы (радиуса волокна) наполнителя;  $k'$  — коэффициент, определяющий природу наполнителя.

Измерения краевого угла смачивания проводили на полностью автоматизированном приборе ОСА 200.

Оборудование оснащено системой дозирования, с помощью которой капля жидкости помещается на исследуемую поверхность. Камера регистрирует процесс растекания капли по поверхности и передает изображение на компьютер с установленной на нем расчетной программой (рис. 4.6). Линия поверхности и контур капли регистрируются, после чего происходит расчет краевого угла смачивания. В точке соприкосновения капли с поверхностью образца (точка трех фаз) программа проводит касательную. Угол между плоскостью образца и касательной к поверхности капли называют краевым углом смачивания ( $\theta$ ). Изображение определения значения краевого угла смачивания представлено на рисунке 4.7.

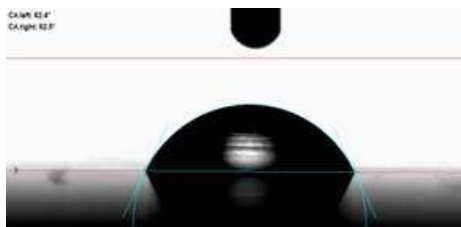


Рис. 4.6

Отображение профиля капли  
в программном обеспечении SCA

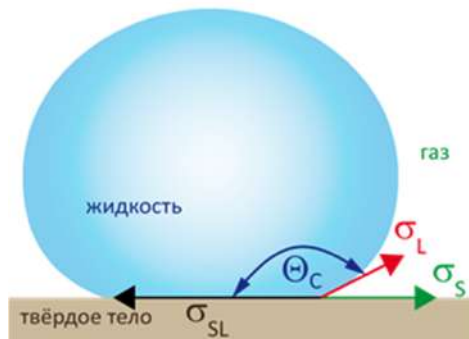


Рис. 4.7

Краевой угол смачивания и силы  
поверхностного натяжения на границах фаз:  
 $\sigma_s$  — удельная свободная поверхностная  
энергия твердого тела;  $\sigma_L$  — поверхностное  
натяжение жидкости;  $\sigma_{SL}$  — межфазное  
натяжение «твердая поверхность — жидкость»

При достижении равновесия в точке трех фаз можно рассчитать значение удельной свободной энергии поверхности ( $\epsilon_n$ ) твердого образца по уравнению Янга — Лапласа (4.3):

$$\sigma_L \cos \theta_C = \sigma_S - \sigma_{SL}, \quad (4.3)$$

где  $\sigma_L$  — поверхностное натяжение жидкости;  $\sigma_S$  — удельная свободная поверхностная энергия твердого тела;  $\sigma_{SL}$  — межфазное натяжение «твердая поверхность — жидкость»;  $\theta_C$  — краевой угол смачивания.

Более полную информацию о явлении смачиваемости дает знание полярных и дисперсионных составляющих значений поверхностной энергии  $\epsilon_n$ . Именно полярная составляющая определяет активность поверхности в процессе склеивания или нанесения покрытия, поэтому предварительная обработка поверхности направлена на увеличение именно этого параметра. В большинстве случаев  $\epsilon_n$  и ее составляющие рассчитывают по теории Оуэнса — Вендта. Для этого необходимо знать  $\theta$  каплей жидкостей с известным поверхностным натяжением и полярностью на исследуемом образце. Теория предполагает гладкую поверхность без неровностей, гомогенную по своим физическим и химическим параметрам и не вступающую с тест-жидкостями в химические реакции. Представляя уравнение в виде линейной регрессии, можно рассчитать коэффициент регрессии  $RQ$ . Его в уравнении нет, так как уравнение — некая регрессия сама по себе. Коэффициент регрессии рассчитывается программой. Величина  $RQ < 0,9$  свидетельствует о том, что либо поверхность не соответствует допущениям теории, либо тест-жидкость не подходит для исследуемой поверхности.

$$\frac{\frac{\sigma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\sigma_L^d}}}{y} = \underbrace{\sqrt{\sigma_S^p}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_L^p}{\sigma_L^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_S^d}}_c, \quad (4.4)$$

где  $\sigma_L$  — поверхностное натяжение жидкости;  $\sigma_L^d$  — дисперсионная часть поверхностного натяжения жидкости;  $\sigma_L^p$  — полярная часть поверхностного натяжения жидкости;  $\sigma_S^d$  — дисперсная часть  $\epsilon_n$  твердого тела;  $\sigma_S^p$  — полярная часть  $\epsilon_n$  твердого тела;  $\theta$  — краевой угол смачивания.



**Рис. 4.8**  
Оптический прибор ОСА 200  
для измерения  
краевого угла смачивания

В качестве тест-жидкостей использовали диiodметан, этиленгликоль и тиодигликоль. При низких значениях RQ дополнительно применяли воду. Эти жидкости имеют высокое значение поверхностного натяжения, различную полярность, нелетучи и практически нетоксичны. Фотография оптического прибора ОСА 200 представлена на рисунке 4.8.

#### 4.2.2. ТЕОРИИ АДГЕЗИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Известны четыре представления (теории) о причинах адгезии, или «прилипания», и введены два понятия о взаимодействующих при адгезии веществах. Вещество, которое «прилипает», называют «адгезив», а вещество, которое взаимодействует с адгезивом, определяется как «субстрат». Если субстрат имеет наружные микротрещины или микропоры, в которые «затекает» при смачивании адгезив и затем отверждается, то при этом возникают механические зацепления, которые препятствуют отрыву адгезива от субстрата. Именно так механическая теория адгезии объясняет прочность сцепления адгезива и субстрата. Повышение температуры и механической нагрузки снижает так называемую адгезионную прочность. Большое экспериментальное подтверждение получила диффузионная теория адгезии, согласно которой подвижные фрагменты молекул или частицы адгезива и субстрата проникают друг в друга, происходит взаимная диффузия фрагментов или частиц. Адгезия возможна также за счет электростатического взаимодействия адгезива и субстрата. Особенно это характерно для полимерных поверхностей, на которых накапливается статическое электричество (электростатическая теория адгезии). Однако наиболее прочные соединения в системе «адгезив — субстрат» возникают при образовании химических связей между адгезивом и субстратом (химическая теория адгезии). Конечно, образование химических связей между молекулами или частицами адгезива и субстрата приводит к более высоким значениям адгезионной прочности и обеспечивает достаточно высокую «сплошность» полученных материалов. Количественно адгезию принято выражать адгезионной прочностью, или, точнее, прочностью сцепления наполнителя с матрицей.

**Методы измерения адгезии** классифицируют по способу нарушения адгезионной связи: неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг [5]. Разрушающие методы могут быть статическими и динамическими. Однако следует иметь в виду, что не существует методов, при использовании которых напряжения распределялись бы действительно равномерно и представляли бы собой сдвиг или отрыв в чистом виде. Поэтому такая классификация весьма условна. В зависимости от метода испытания за меру адгезии могут быть приняты *сила*, *энергия* или *время*. Для динамических методов показателем прочности адгезионного соединения служит число циклов нагружения до разрушения.

Наиболее распространены методы неравномерного отрыва (отслаивания, расслаивания). Они позволяют выявить колебания в величине адгезии на отдельных участках испытуемого образца. Кроме того, эти методы дают доста-

точно хорошую воспроизводимость результатов и отличаются простотой. Предположение об одновременном нарушении связи между адгезивом и субстратом по всей площади контакта (методы равномерного отрыва и сдвига) не всегда правильно. По этой причине усилие отрыва или сдвига, отнесенное к площади отрыва, можно рассматривать только как весьма приближенную характеристику адгезии [5].

Наряду с количественной характеристикой прочности адгезионного соединения необходимо знать характер разрушения (когезионный, адгезионный или смешанный).

Методы определения адгезионной прочности при подборе материалов и их сочетаний различаются в зависимости от назначения материалов: конструкционные, термозащитные или ракетные твердые смесевые топлива. Обычно для определения «надежности сцепления» полимерных материалов в термозащитных материалах используют классические методы отслаивания или расслаивания. Эти методы относятся к методам неравномерного отрыва и весьма разнообразны. Общим признаком для них является нарушение связи между адгезивом и субстратом, причем усилие прикладывается не к центру соединения, а к одному его краю, поэтому связь нарушается постепенно. Разделение двух гибких материалов называют расслаиванием, а отделение гибкого материала от жесткого — отслаиванием. Если пленка адгезива (покрытия) недостаточно прочна, то при отделении от субстрата она может разрушиться. Чтобы этого не произошло, пленка укрепляется подходящим армирующим материалом. Пользоваться армирующим материалом приходится и в тех случаях, когда адгезив или субстрат под действием расслаивающего усилия способен сильно деформироваться (растягиваться). В тех случаях, когда разделяются путем постепенного нарушения связи два монолитных, негибких материала, такое испытание называют раскалыванием или отрывом. Все эти виды испытаний могут быть объединены одним общим термином «неравномерный отрыв». Различные схемы испытаний на неравномерный отрыв приведены на рисунке 4.9.

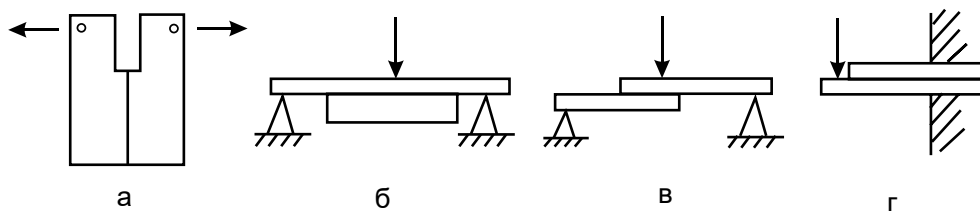


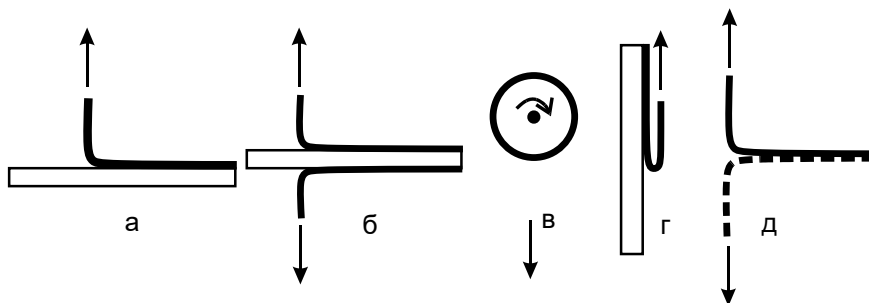
Рис. 4.9

Схемы испытаний по отслаиванию жестких материалов:

а — внецентренное растяжение для блочных материалов; б — изгиб для плиточного и листового материалов; в — изгиб для листового материала; г — консольный изгиб.

Распределение напряжений в системе зависит от угла приложения силы. Меняя угол приложения силы, можно получить чистый сдвиг, чистое расслаивание, а также их сочетание (рис. 4.10). Сопротивление отслаиванию при по-

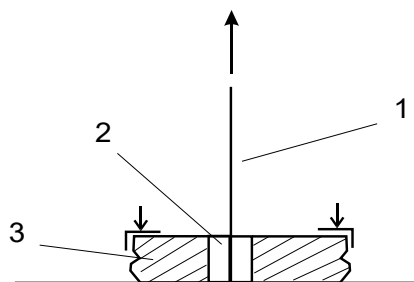
стоянной скорости и прочих равных условиях является функцией величины угла отслаивания — угла между направлением действующей силы и плоскостью склеивания.



**Рис. 4.10**  
Схемы испытаний по отслаиванию гибких материалов от жесткой подложки под углом  $90^\circ$  (а–в) и  $180^\circ$  (г) и по расслаиванию гибких материалов (д)

Представленные схемы испытаний используются при определении адгезионной прочности теплозащитных покрытий (ТЗП) к внутренней поверхности металлических корпусов, а также многослойных ТЗП.

Определение адгезионной прочности армирующего материала к полимеру связующего проводится методом выдергивания волокна или проволоки из отвержденного связующего (рис. 4.11).



**Рис. 4.11**  
Схема измерения адгезии связующего к волокну:

1 — стекловолокно (углеродное или органическое волокно или металлическая проволока);  
2 — слой полимерного связующего; 3 — планка с отверстием.

Все рассмотренные методы измерения адгезии характеризуются кратковременным приложением нагрузки. Это статические методы. Но иногда проводят измерения адгезии путем приложения знакопеременных циклически изменяющихся нагрузок, ударных и длительных статических нагрузок.

Практически многие методы, применяющиеся при статических кратковременных испытаниях, могут быть использованы для испытаний на длитель-



ную статическую прочность. Это относится к испытаниям клеевых соединений металлов и других материалов, применяемых в РДТТ.

Для измерения адгезионной прочности используются разрывные машины (рис. 4.12).



**Рис. 4.12**

Автоматическая разрывная машина XLW (EC)

В последние годы для определения сцепления материалов используются неразрушающие методы контроля с помощью адгезиметров.

**Адгезиметр** — прибор для измерения сцепления (или адгезии) покрытия с основанием. Адгезиметры применяются для измерения силы сцепления защитных покрытий с силовой оболочкой. Адгезия покрытия влияет на эксплуатационные характеристики изделия. Чем выше степень адгезии, тем вероятнее выполнение покрытием своей функции (для ТЗП — теплоизоляционной). Адгезиметры можно разделить на три группы, работающие по методам отрыва, надрезов и разрушения индентора.

### **4.3. НАЦИОНАЛЬНЫЕ И МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ**

Композиционные полимерные материалы для РДТТ всесторонне проверяют на физико-механические, теплофизические и термохимические характеристики, а также их изменение при изменении условий испытаний, соответствующих изменению условий при их эксплуатации. Ниже приведена таблица национальных и международных стандартов испытаний полимерных композитов (табл. 4.1).

**Перечень государственных и международных стандартов,  
используемых при испытаниях композиционных полимерных материалов**

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного стандарта АСТМ
1	2	3
ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008)	*	ASTM D570-98 «Стандартный метод испытаний для водопоглощения пластмасс»
ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002)	*	ASTM D695-15 «Стандартный метод испытаний для сжимающих свойств твердой пластмассы»
ГОСТ 12020-72	*	ASTM D543-14 «Стандартная практика для оценки устойчивости пластических масс к химическим реагентам»
ГОСТ 12423-2013 (ISO 291:2008)	*	ASTM D618-13 «Стандартная практика для кондиционирования пластмасс для тестирования»
ГОСТ 15139-69	*	ASTM D1505-03 «Стандартный метод испытаний для плотности пластмасс в градиенте плотности»
ГОСТ 15173-70	*	ASTM D696-03 «Стандартный метод испытаний для коэффициента линейного теплового расширения пластмасс от –30 до 30°C с помощью кварцевого дилатометра»
ГОСТ 32492-2015	*	ASTM D7617/D7617M-11 «Стандартный метод испытаний для поперечного сдвига прочности армированной волокном полимерной матрицы составных стержней»
		ASTM D7205/D7205M-06(2011) «Стандартный метод испытаний для прочности при растяжении армированной волокном полимерной матрицы составных стержней»
ГОСТ 32656-2014 (ISO 527-4:1997, ISO 527-5:2009)	*	ASTM D5083-10e1 «Стандартный метод испытаний для прочности при растяжении армированных термореактивных пластмасс с использованием прямосторонних образцов»
ГОСТ 32658-2014 (ISO 14129:1997)	*	ASTM D3518/D3518-13 «Стандартный метод испытаний для плоскостного сдвига полимерной матрицы композитных материалов при растяжении под углом $\pm 45^\circ$ »
ГОСТ 32794-2014	*	ASTM D883 «Пластмассы. Терминология»
ГОСТ 33375-2015	NEQ	ASTM D5766/D5766M-11 «Стандартный метод определения прочности при растяжении образцов слоистых композитных материалов с полимерной матрицей со сквозным отверстием»

1	2	3
ГОСТ 33377-2015	NEQ	ASTM D6742/D6742M-12 «Стандартные практические указания по испытаниям на растяжение и сжатие образцов с заполненным отверстием многослойных композитных материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ 33495-2015	NEQ	ASTM D7137/D7137M-12 «Стандартный метод испытаний для определения остаточной прочности на сжатие поврежденных пластин композиционных материалов с полимерной матрицей, армированных волокном»
ГОСТ 33496-2015	NEQ	ASTM D7136/D7136M-12 «Стандартный метод испытаний для определения повреждаемости композитных материалов с полимерной матрицей, армированных волокном, при падении груза»
ГОСТ 33498-2015	NEQ	ASTM D5961/D5961M-10 «Стандартная методика испытания на смятие композиционных слоистых материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ 33519-2015	NEQ	ASTM D3410/D3410M-03(2008) «Метод испытаний на сжатие для композитных материалов с полимерной матрицей, имеющей безопорную решетку, при помощи нагружения со срезом»
ГОСТ 33598-2015	MOD	ASTM D4102-82(2008) «Стандартный метод определения термоокислительного сопротивления углеродных волокон»
ГОСТ 33599-2015	MOD	ASTM D3800M-11 «Стандартная методика испытаний плотности высокомодульных волокон»
ГОСТ 33685-2015	MOD	ASTM D6671/D6671M-06 «Стандарт на метод испытаний межслоевой вязкости разрушения по смешанной моде I + II для однонаправленных композитов с полимерной матрицей, армированных волокнами»
ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009)	*	ASTM D3418-12 «Стандартный метод испытаний для переходных температур и энтальпий плавления и кристаллизации полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии»
ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-2:1999)		
ГОСТ Р 56651-2015	MOD	ASTM C273/C273M-11 «Стандартный метод испытания свойств внутреннего слоя “сэндвич”-конструкций при сдвиге»
ГОСТ Р 56652-2015	MOD	ASTM C272/C272M-12 «Стандартный метод определения водопоглощения материалов внутреннего слоя “сэндвич”-конструкций»
ГОСТ Р 56654-2015	MOD	ASTM C271/C271M-11 «Стандартный метод определения плотности внутреннего слоя “сэндвич”-конструкций»
ГОСТ Р 56658-2015	MOD	ASTM D3531/D3531M-11 «Стандартная методика определения текучести смолы для препрегов из углеродного волокна, пропитанного эпоксидной смолой»

1	2	3
ГОСТ Р 56659-2015	MOD	ASTM D3532/D3532M-12 «Стандартная методика испытаний. Время гелеобразования углеродного волокнисто-эпоксидного препрега»
ГОСТ Р 56661-2015	MOD	ASTM D6790-02(2007) «Стандартная методика испытаний. Метод испытаний для определения величины коэффициента поперечной деформации ячеистых заполнителей»
ГОСТ Р 56678-2015	MOD	ASTM D6772-02(2007) «Стандартный метод определения формоустойчивости заполнителей многослойных конструкций»
ГОСТ Р 56679-2015	MOD	ASTM D2734-09 «Стандартная методика для определения содержания пустот в армированных пластмассах»
ГОСТ Р 56680-2015	MOD	ASTM D7249/D7249M-12 «Стандартная методика определения свойств наружных поверхностей многослойных структур путем изгибания длинной балки»
ГОСТ Р 56681-2015	MOD	ASTM D5467/D5467M- 97(2010) «Определения механических характеристик при сжатии однонаправленно-армированных материалов испытанием на четырехточечный изгиб “сэндвич”-балки»
ГОСТ Р 56682-2015	MOD	ASTM D3171-11 «Стандартные методики определения содержания составных частей в композитных материалах»
ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011)	*	ASTM D3418-12 «Стандартный метод испытаний для переходных температур и энтальпий плавления и кристаллизации полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии»
ГОСТ Р 56739-2015	MOD	ASTM F1645/F1645M-12 «Стандартная методика испытаний миграции воды в материалах с сотовым заполнителем»
ГОСТ Р 56740-2015	MOD	ASTM E1922-04(2010)е1 «Стандартный метод испытания межслоевой вязкости разрушения ламинатов и пултрузионных композитных материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 56754-2015 (ИСО 11357-4:2005)	*	ASTM E1269-04 «Стандартный метод испытаний для определения удельной теплоемкости дифференциальной сканирующей калориметрией»
ГОСТ Р 56761-2015	MOD	ASTM D2583-13а «Стандартная методика испытаний определения твердости жестких пластиковых масс на вдавливание с использованием индентора по Барколу»
ГОСТ Р 56762-2015	MOD	ASTM D5229/D5229M-12 «Стандартный метод определения влагопоглощения и равновесного состояния композитных материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 56763-2015	MOD	ASTM C363/C363M-09 «Стандартный метод испытаний на прочность при растяжении узловой структуры материалов с ячеистым средним слоем»
ГОСТ Р 56764-2015	MOD	ASTM C366/C366M-11 «Стандартный метод измерения толщины материала внутреннего слоя “сэндвич”-конструкций»

1	2	3
ГОСТ Р 56772-2015	MOD	ASTM D7336/D7336M-12 «Стандартный метод испытаний свойств поглощения статической энергии материалов среднего слоя ячеистых слоистых конструкций»
ГОСТ Р 56774-2015	MOD	ASTM D6416/D6416M-01(2012) «Стандартный метод определения двумерных характеристик при изгибе “сэндвич”-конструкций под воздействием распределенной нагрузки»
ГОСТ Р 56782-2015	MOD	ASTM C613/C613M-97(2008) «Стандартная методика испытаний определения содержания составных частей в композиционных препрегах методом экстракции в аппарате Сокслета»
ГОСТ Р 56783-2015	MOD	ASTM C297/C297M-04(2010) «Стандартный метод испытаний на прочность на отрыв от поверхности обшивки панелей типа “сэндвич”»
ГОСТ Р 56784-2015	MOD	ASTM C480/C480M-08 «Стандартный метод испытания ползучести при изгибе “сэндвич”-конструкций»
ГОСТ Р 56785-2015	MOD	ASTM D3039/D3039-08 «Стандарт на метод определения механических свойств при испытании на растяжение композитных материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 56786-2015	MOD	ASTM D3846-08 «Стандартный метод определения прочности при сдвиге в плоскости армированных пластмасс»
ГОСТ Р 56788-2015	MOD	ASTM D6484/D6484M-09 «Стандарт на метод определения прочности при испытании на сжатие образцов с открытым отверстием слоистых композитных материалов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 56789-2015	*	ASTM D3530M-97 «Стандартный метод определения содержания летучих компонентов в препрегах из композитных материалов»
ГОСТ Р 56790-2015	MOD	ASTM D7248/D7248M-12 «Метод испытаний на реакцию взаимодействия нагрузки/перепуска композитных материалов с полимерной матрицей при использовании образцов с двумя крепежными деталями»
ГОСТ Р 56791-2015	MOD	ASTM C393/C393M-11e1 «Стандартный метод испытания, применяемый для определения характеристик прочности на сдвиг заполнителей слоистых конструкций посредством изгиба балки»
ГОСТ Р 56793-2015	MOD	ASTM D6115-97(2011) «Стандартный метод определения начала распространения усталостного расслоения (тип I) в композитных материалах с полимерной матрицей, армированных однонаправленными волокнами»
ГОСТ Р 56794-2015	MOD	ASTM D6264/D6264M-12 «Стандартная методика испытаний измерений стойкости к повреждениям у композиционных материалов с полимерной матрицей, армированных волокном, под воздействием квазистатического нагружения сосредоточенной силой вдавливания»

1	2	3
ГОСТ Р 56796-2015	MOD	ASTM D3529M-10 «Стандартный метод определения содержания компонентов в композитных препрегах»
ГОСТ Р 56797-2015	MOD	ASTM D5449/D5449M-11 «Стандартная методика испытаний поперечных компрессионных характеристик цилиндров кольцевой намотки из композитов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 56798-2015	MOD	ASTM D7250/D7250M-06(2012) «Стандартная методика определения жесткости изгиба и сдвига “сэндвич”-балки»
ГОСТ Р 56799-2015	MOD	ASTM D5379/D5379M-12 «Стандартный метод определения характеристик прочности на сдвиг композитных материалов с помощью пластин с V-образным вырезом»
ГОСТ Р 56800-2015	MOD	ASTM D638-10 «Стандарт на метод определения механических свойств при испытании на растяжение пластмасс»
ГОСТ Р 56801-2015 (ИСО 6721-1:2011)		ASTM D4065-12 «Стандартная практика для пластмасс: Динамические механические свойства. Определение и отчет о процедуре»
ГОСТ Р 56805-2015 (ИСО 14125:1998)	*	ASTM D6272-02 «Стандартный метод испытания на определение эластичных свойств при изгибе неармированных и армированных пластмасс и электроизоляционных материалов методом четырехточечного изгиба»
ГОСТ Р 56809-2015	MOD	ASTM C365/C365M-11a «Стандартный метод испытаний определения предела прочности на сжатие параллельно плоскости “сэндвич”-конструкций»
ГОСТ Р 56810-2015	MOD	ASTM D790/790M-10 «Стандартный метод испытаний свойств при изгибе неармированных и армированных пластиков и электроизоляционных материалов»
ГОСТ Р 56812-2015	MOD	ASTM D6641/D6641M-09 «Стандартный метод определения характеристик при сжатии композитного слоистого материала с полимерной матрицей с использованием испытательной установки с комбинированной нагрузкой сжатия (CLC)»
ГОСТ Р 56813-2015	MOD	ASTM D5687/D5687M-95(2007) «Руководство для приготовления плоских составных панелей с указаниями по обработке с целью приготовления образцов»
ГОСТ Р 56815-2015	MOD	ASTM D5528-13 «Стандартная методика определения межслойной вязкости разрушения моды I односторонних композитов с полимерной матрицей, армированных волокном»
ГОСТ Р 56816-2015	MOD	ASTM C364/C364M-07(2012) «Стандартный метод испытаний на предел прочности на сжатие в направлении, перпендикулярном к торцу, панелей типа “сэндвич”»

1	2	3
ГОСТ Р 56818-2015	MOD	ASTM C581-03(2008)E1 «Стандартная методика испытаний определения химической стойкости термореактивных смол, используемых в конструкциях, армированных стекловолокном и предназначенных для жидких сред»
ГОСТ Р 57041-2016	MOD	ASTM D6415/D6415M-06a(2013) «Стандартный метод испытаний для измерения прочности криволинейной балки из композитного материала с полимерной матрицей, армированного волокнами»
ГОСТ Р 57042-2016	MOD	ASTM D2584-11 «Стандартный метод испытаний для определения потерь от прокаливания отвержденных армированных смол»
ГОСТ Р 57045-2016	MOD	ASTM D5450/D5450M-12 «Стандартный метод определения поперечных прочностных характеристик композитных трубчатых образцов, изготовленных методом кольцевой намотки»
ГОСТ Р 57047-2016	MOD	ASTM D6873/D6873M-08(2014) «Стандартный метод определения усталостной стойкости слоистых композитов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 57048-2016	MOD	ASTM D7522/D7522M-09 «Стандартный метод определения прочности на отрыв пластмасс, армированных волокном, сцепленных с бетонным основанием»
ГОСТ Р 57049-2016	MOD	ASTM C394/C394M-13 «Стандартный метод испытаний для определения усталостной прочности материалов внутреннего слоя “сэндвич”-панелей»
ГОСТ Р 57067-2016	MOD	ASTM D7616/D7616M-11 «Стандартный метод определения характеристик кажущейся сдвиговой прочности склеенных внахлест полимерных композитов, изготовленных методом ручной выкладки, используемых для упрочнения строительных конструкций»
ГОСТ Р 57143-2016	MOD	ASTM D3479/D3479M-12 «Стандарт на метод определения характеристик сопротивления усталости при растяжении образцов из полимерных композиционных материалов»
ГОСТ Р 57207-2016	MOD	ASTM D7078/D7078M-12 «Стандартный метод определения сдвиговых характеристик композиционных материалов при испытании образцов с V-образными надрезами»
ГОСТ Р 57267-2016	MOD	ASTM D7565/D7565M-10 «Стандартный метод определения механических характеристик при растяжении армированных волокном полимерных композитов, используемых для упрочнения строительных конструкций»
ГОСТ Р 57569-2017	MOD	ASTM D7615/D7615M-11 «Стандартная методика определения характеристики усталостной долговечности композитных ламинатов с полимерной матрицей»
ГОСТ Р 57578-2017	MOD	ASTM E289-04(2010) «Стандартный метод определения линейного теплового расширения твердых тел при помощи интерферометрии»

1	2	3
ГОСТ Р 57685-2017	MOD	ASTM D4018-11 «Стандартные методы определения свойств углеродных и графитовых волокнистых прядей с непрерывным волокном»
ГОСТ Р 57694-2017	MOD	ASTM D4473-08 «Стандартный метод испытания пластмасс. Динамические механические характеристики. Поведение при отверждении»
ГОСТ Р 57695-2017	MOD	ASTM C481/C481M-08 «Стандартный метод испытаний на лабораторное старение конструкций типа “сэндвич”»
ГОСТ Р 57708-2017	MOD	ASTM E228-11 «Стандартный метод испытаний для линейного термического расширения твердых материалов с толкателем дилатометра»
ГОСТ Р 57713-2017	MOD	ASTM D792-13 «Стандартные методы испытаний для определения плотности и удельного веса (относительной плотности) пластмасс методом вытеснения жидкости»
ГОСТ Р 57714-2017	MOD	ASTM D2990-09 «Стандартные методы испытаний на ползучесть при растяжении, сжатии и изгибе, а также разрушение при ползучести для пластмасс»
ГОСТ Р 57715-2017	MOD	ASTM D256-10e1 «Стандартный метод испытания для определения ударной вязкости пластмасс по Изоду с использованием маятникового копра»
ГОСТ Р 57727-2017	MOD	ASTM 0953-10 «Стандартный метод испытаний на прочность на смятие пластмасс»
ГОСТ Р 57733-2017	MOD	ASTM D5448/D5448M-11 «Стандартный метод испытания на определение свойств при плоскостном сдвиге цилиндров из композитных материалов с полимерной матрицей кольцевой намотки»
ГОСТ Р 57734-2017	MOD	ASTM D1822-13 «Стандартный метод испытания на определение энергии ударного растяжения для разрыва пластмасс и электроизоляционных материалов»
ГОСТ Р 57739-2017	MOD	ASTM D7028-07(2015) «Стандартный метод определения температуры стеклования (DMA Tg) композиционных материалов с полимерной матрицей при помощи динамического механического анализа (ДМА)»
ГОСТ Р 57745-2017	MOD	ASTM D2344/D2344M-13 «Стандартный метод испытания для определения прочности композиционных материалов с полимерной матрицей и их слоистых материалов методом короткой балки»
ГОСТ Р 57778-2017	MOD	ASTM D4255/D4255M-15a «Стандартный метод испытаний свойств полимерной матрицы композитных материалов для плоскостного сдвига методом перекашивания пластины»
ГОСТ Р 57864-2017	MOD	ASTM D7291/D7291M-07 «Стандартный метод испытаний (при растяжении перпендикулярно к толщине образца) прочности на разрыв и модуля упругости композитного материала полимерной матрицы»
ГОСТ Р 57866-2017	MOD	ASTM D7264/D7264M-15 «Стандартный метод испытаний на изгиб свойств полимерных композитных материалов»



Продолжение табл. 4.1

1	2	3
ГОСТ Р 57867-2017	MOD	ASTM D7332/D7332M-15a «Стандартный метод испытаний для измерения стойкости на вырыв полимерных композитов, армированных волокном»

Не является гармонизированным.

*Примечание.* В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

Для композиционных полимерных материалов, используемых в РДТТ и включающих смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ), этот перечень стандартов может быть дополнен отраслевыми стандартами для специальных материалов.

## Глава 5

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКИ. СОСТАВ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПАРАМЕТРЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКИ РДТТ

Корпуса ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ) представляют собой тела вращения и испытывают внутреннее давление при образовании газового потока из-за сжигания ракетного топлива. При этом возникают окружные ( $\sigma_2$ ) и осевые ( $\sigma_1$ ) нагрузки. Прочность корпусов зависит от прочности волокон, их содержания, соотношения армирующего материала в продольном и в поперечном направлении в корпусе, а также модификации поверхности волокон. Для получения легких и высокопрочных корпусов РДТТ необходимо выполнение условия равномерного нагружения всех волокон. Считают, и это не лишено основания при высоком наполнении волокнами оболочки, что прочность корпуса РДТТ в основном зависит от прочности армирующего материала. Вместе с тем от прочности полимерного связующего зависит вероятность разгерметизации корпуса. Под разгерметизацией понимают снижение давления в корпусе при работе двигателя за счет «стравливания газа» через стенки корпуса из-за трещин на границе «связующее — армирующий материал». Поэтому прочность корпуса РДТТ, полученного намоткой армирующих волокон, пропитанных полимерным связующим, на соответствующую оправку (цилиндрическую, эллипсоидальную или сферическую), можно определить (приближенно) по следующей формуле:

$$\sigma_k = \sigma_B \cdot \varphi_B + \sigma_{адг} \cdot (1 - \varphi_B), \quad (5.1)$$

где  $\sigma_k$  — прочность корпуса;  $\sigma_B$  — прочность волокна;  $\varphi_B$  — содержание волокна;  $\sigma_{адг}$  — адгезионная прочность.

В книге [1] была предложена развернутая форма записи уравнения

$$\sigma_2 = \sigma_B \cdot \alpha^V + \sigma_{адг} \cdot \alpha^H + \sigma_{ког}(1 - \alpha^H), \quad (5.2)$$

где  $\alpha$  — объемное содержание армирующего материала в пластике; величина  $\sigma_B \cdot \alpha^V$  приблизительно равна  $\sigma_2$ ;  $\sigma_{адг}$  — адгезионная прочность связующего к

волокну;  $\sigma_{\text{ког}}$  — когезионная прочность связующего;  $\nu$  и  $\mu$  меняются от 2/3 до 1.

При подборе полимерного связующего и армирующего материала (наполнителя), устойчивых к росту внутреннего давления, необходимо сопоставить значения окружных ( $\sigma_2$ ) и осевых ( $\sigma_1$ ) напряжений, рассчитанных на основе знания максимального давления в двигателе и его размеров (радиуса и толщины корпуса):

$$\sigma_2 = (p \cdot R)/\delta \text{ и } \sigma_1 = (p \cdot R)/2\delta, \quad (5.3)$$

где  $p$  — внутреннее давление;  $R$  — радиус корпуса;  $\delta$  — толщина корпуса.

Соответствующие значения напряжений  $\sigma'$  рассчитаны из разрушающих напряжений, приходящихся на волокно:

$$\sigma'_2 = n_2 \cdot \sigma_B \cdot \alpha_{\text{и}} \cdot k_2 \text{ и } \sigma'_1 = n_1 \cdot \sigma_B \cdot \alpha_{\text{и}} \cdot k_1, \quad (5.4)$$

где  $n_2$  и  $n_1$  — содержание волокна в толщине  $\delta$  трубы в окружном и осевом направлении соответственно  $n_1 + n_2 = 1$  (или 100%);  $\sigma_B$  — разрушающее напряжение при растяжении;  $\alpha_{\text{и}}$  — объемное содержание волокон;  $k_2$  и  $k_1$  — коэффициенты использования прочности волокна в окружном и осевом направлениях.

Обычно  $k_2$  меньше  $k_1$  на 8–10%.

Коэффициент использования прочности волокна в корпусе:

$$k_2 = \frac{\sigma_{\text{факт}}}{\sigma_{\text{теор}}}, \quad (5.5)$$

где  $\sigma_{\text{факт}}$  — фактическая прочность;  $\sigma_{\text{теор}}$  — рассчитанное значение окружного напряжения по формуле  $\sigma_{\text{теор}} \sim 0,1 \cdot E_9$ ;  $E_9$  — экспериментальное значение модуля упругости.

При правильно расположенном армирующем материале и применении связующего с оптимальными адгезионными и упругими свойствами может быть достигнуто почти полное использование прочности волокон на растяжение. На примере стекловолокна установлено, что прочность волокна толщиной в 5–7 мкм обычно в 2–3 раза меньше теоретической.

Исследование прочности стекловолокна проводят методом микропластика, сущность которого заключается в следующем: стеклонить пропитывается полимерным связующим, связующее отверждается, а затем определяется разрывная нагрузка нити. Расчет прочности волокна проводят по формуле

$$\sigma_B = P/F, \quad (5.6)$$

где  $P$  — разрывная нагрузка нити;  $F$  — площадь сечения нити, равная

$$F = I/N\gamma; \quad (5.7)$$

где  $N$  — метрический номер нити,  $\gamma$  — плотность волокна.

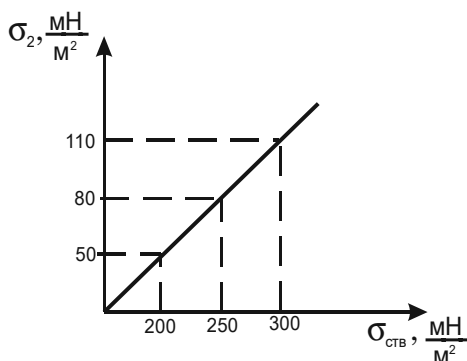
Для изготовления стеклопластиковых корпусов используют стеклонить № 70. Если волокно имеет круглое сечение, то объемное содержание его в материале зависит от диаметра волокна и толщины пленки связующего, покрыва-

ющего волокно. Объемное содержание стекловолокна в стеклопластике выражается формулой

$$\alpha_{\text{ств}} = 0,5\pi d^2 / [\sqrt{3} (d + \delta_{\text{св}}/2)^2], \quad (5.8)$$

где  $\alpha_{\text{ств}}$  — объемное содержание стекловолокна в стеклопластике;  $d$  — диаметр стекловолокна;  $\delta_{\text{св}}$  — толщина пленки связующего.

Если стеклопластик содержит 77–78% об. стекловолокна и в материале все нити равномерно нагружены, то прочность обечайки корпуса линейно зависит от прочности волокна (рис. 5.1). С увеличением содержания волокна прочность корпуса увеличивается. В частности, при увеличении содержания стекловолокна на 1% прочность корпуса увеличивается на 150 кН/м.



**Рис. 5.1**

Зависимость прочности корпуса ( $\sigma_2$ ) от прочности стекловолокна ( $\sigma_{\text{ств}}$ )

Относительное содержание связующего и стекловолокна выражается как

$$\gamma = \gamma_{\text{св}} / \gamma_{\text{ст}}, \quad (5.9)$$

где  $\gamma_{\text{св}}$  — содержание связующего;  $\gamma_{\text{ст}}$  — содержание стекловолокна.

При этом возможно определение содержаний указанных компонентов в весовых и объемных процентах. Соотношение между весовым и объемным содержанием волокон в соответствующих пластиках обычно изменяется по линейному закону (рис. 5.1).

Для восприятия окружных нагрузок по их направлению располагают поперечные (или окружные) слои нитей, а для повышения устойчивости корпуса к осевым или меридиональным нагрузкам в направлении этих нагрузок служат продольные слои волокон. Поскольку модуль упругости в перпендикулярном направлении на порядок меньше модуля упругости в направлении ориентации волокон, можно считать, что продольные слои не воспринимают кольцевых (окружных) нагрузок, а поперечные слои — осевых нагрузок. Оптимальное соотношение армирующего материала в цилиндрической части корпуса или обечайке в поперечном и продольном направлениях равно 1,45. Однако на практике это соотношение принимают равным двум. Вместо  $k_2$  и  $k_1$  используют

обобщенный показатель  $k_k$ , который принимают равным 0,76–0,8, а находят коэффициент использования прочности волокна по формуле

$$k_k = \frac{\sigma_2}{n_2 \cdot \sigma_B \cdot \alpha_B}. \quad (5.10)$$

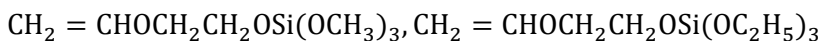
Рассчитанные значения прочности стеклопластика в корпусе не учитывают адгезионные взаимодействия связующего с волокном и когезионную прочность отвержденного связующего.

Знание  $\sigma_{адг}$  и  $\sigma_{ког}$  (5.2) позволяет подобрать вид связующего и аппрета (вещества, взаимодействующего с волокном и с полимерным связующим). Также можно сделать выбор метода аппретирования и «пропитки» связующим армирующего материала.

## 5.2. ПОДБОР АРМИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА, СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА (ОЛИГОМЕРА) И ЗАМАСЛИВАТЕЛЕЙ ДЛЯ СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКИ РДТТ

Модификация поверхности армирующего материала заключается в обработке их аппретами или прямыми замасливателями, имеющими функциональные группы, близкие к материалу и «связующему» (полимерной композиции). Здесь нужно отметить, что при получении волокна, например стекловолокна, вытяжкой из расплава через фильеру (формирующее отверстие) для его защиты от паров воды стекловолокно покрывают «текстильными» или «прямыми» замасливателями. «Текстильные» замасливатели являются парафиновыми углеводородами. «Прямые» включают кроме «смазки» еще и «связку» — аппреты. Аппретирование снижает местные перенапряжения, устраняет возможность образования трещин. В зависимости от природы связующего полимера применяют в качестве аппретов для стеклопластиков различные силоксаны.

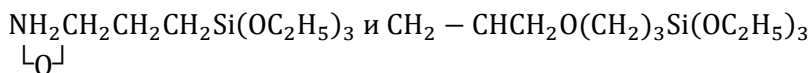
Например, для полиэфирных стеклопластиков применяют аппреты следующего строения:



или



а для эпоксидных стеклопластиков:



Пленка на поверхности стекловолокна состоит из трех фракций:

- 1) аппрет, связанный с поверхностью стекловолокна физическими силами;
- 2) аппрет, связанный со стеклом одинарной связью Si–O–Si;
- 3) аппрет, связанный с поверхностью стекловолокна многократной связью, например двумя или тремя связями Si–O–Si.

При этом образуются химические связи аппрета с полимерным связующим (полиэфирной или эпоксидной смолой). При воздействии влаги и/или внешних нагрузок возможны разрывы связей «аппрет — стекло» и «аппрет — связующее». Текстильные замасливатели представляют собой, как указывалось ранее, углеводородные (парафино-эмульсионные) смазки, которые удаляются с поверхности стекловолокна перед аппретированием. Применение аппретов в процессе выработки стекловолокна увеличивает прочностные показатели пластиков с эпоксидным полимером (связующим) на 30%. К «прямым» замасливателям относят кремнийорганические замасливатели 78 и 270. Они в 2 раза лучше по водостойкости по сравнению с парафино-эмульсионными замасливателями (ПЭ).

Вторым основным компонентом в армированных конструкционных пластиках является полимерное связующее.

В качестве полимерных связующих в конструкционных материалах, применяемых при изготовлении корпусов РДТТ, используют такие связующие, как эпоксициануровые, эпоксидноноволачные, полиимидные или полиэфирные связующие.

Обычно применяют полимерные смеси, чтобы удовлетворить следующим требованиям:

- 1) высокая смачиваемость связующим волокна (соответствующие значения углов смачивания);
- 2) высокая адгезия на границе «волокно — связующее» или клеящая способность;
- 3) высокая эластичность отвержденного полимерного связующего;
- 4) небольшие внутренние остаточные напряжения;
- 5) достаточно большая теплостойкость.

При невыполнении последнего пункта возможно понижение адгезионной прочности и нарастание внутренних напряжений. При малой эластичности разрушение связующего протекает раньше того, как волокна воспримут нагрузку, а это ведет к разгерметизации корпуса.

Широкое применение для изготовления корпусов нашли модифицированные эпоксидные связующие, которые обладают высокой когезионной прочностью, адгезией к стекловолокну, незначительной усадкой (до 3%) при отверждении.

Эпоксициануровые смолы состоят из фрагментов, содержащих эпоксидные группы и остатки изоциануровой кислоты. Полученные олигомерные смолы являются сравнительно вязкими жидкостями (2500 сантипуаз).

Важным для технолога-переработчика является знание жизнеспособности смол.

**Жизнеспособность (или «живучесть») смол** — это способность связующего в течение определенного времени сохранять свои характеристики.

Жизнеспособность эпоксициануровой смолы при комнатной температуре без отвердителя оценивается примерно около года, а с отвердителем при температуре намотки — до 12 ч.

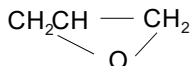
**Время отверждения** лимитируется живучестью смолы и не превышает 16 ч.

**Время отверждения** — время до образования прочного, не липнущего материала.

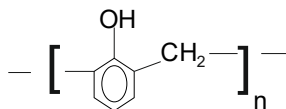
Температура начала деструкции отвержденного связующего равна 250°C.

Более термостойкими и теплостойкими являются эпоксидноноволачные смолы. Начало термической деструкции у них 300°C, а теплостойкость сохраняется до 250°C.

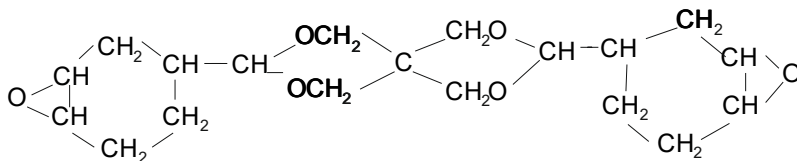
Эти смолы включают фрагменты



и новолачной фенольной смолы

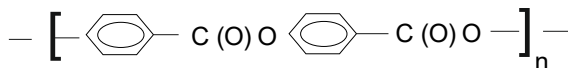


Увеличение эластичности достигается при использовании эпоксидциклоалифатических смол. В качестве примера приведена смола УП-612:

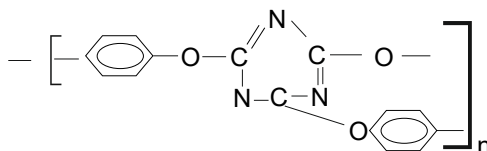


Применение этого связующего обеспечивает высокую теплостойкость органического пластика.

Для увеличения теплостойкости в полимерные системы вводят полиарилаты, например



и полиарилцианураты типа



Совместное использование полиарилата и полиарилцианурата приводит к росту теплостойкости до 300°C, адгезии до 350 кН/м<sup>2</sup> и разрушающего напряжения при изгибе экспериментального кольца до 12,1 МН/м<sup>2</sup>. Повышение эластичности достигается введением в полимерные системы жидких каучуков.

Для корпусов РДТТ выгоднее использовать эпоксидциклоалифатические связующие в сравнении с эпоксидциануратными связующими из-за большей эластичности. Увеличение эластичности приводит к уменьшению возможности

разгерметизации из-за роста напряжения разгерметизации. Вместе с тем у ЦНЭП (эпоксидциклоалифатического полимера) адгезия к стеклу выше, чем у ЭЦТ (эпоксидиануратного связующего), и с увеличением температуры адгезионная прочность уменьшается в меньшей степени (рис. 5.2). На рисунке 5.2 за единицу принимают начальные значения напряжения расслаивания.

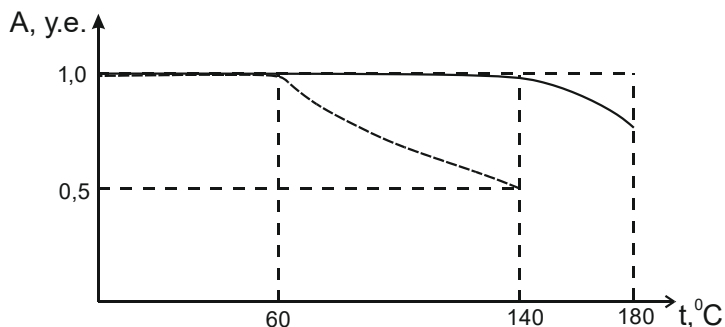


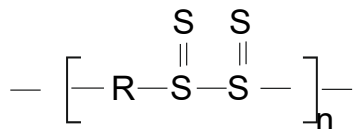
Рис. 5.2

Относительное изменение адгезионной прочности (в долях к первоначальному значению) с ростом температуры воздействия на стеклопластик:  
1 — связующее ЦНЭП (—); 2 — связующее ЭЦТ (-----).

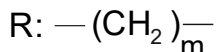
Следует отметить, что уменьшение адгезионной прочности вдвое (до 0,5) приводит к разгерметизации корпуса.

Использование в стеклопластиковом корпусе в качестве связующего полимера ЭЦТ приводит к разгерметизации корпуса при 140°C. При применении ЦНЭП в стеклопластике адгезионная прочность при 180°C еще достаточна, чтобы выдерживать эксплуатационные нагрузки. Однако начальные напряжения в эпоксидциклоалифатическом связующем на порядок выше, чем в связующем ЭЦТ.

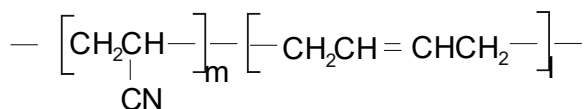
Для снижения напряжений применяют в качестве добавок каучуки, например введение в ЦНЭП тиоколов («тиокольных» каучуков):



где



или синтетических каучуков нитрильных (СНН)



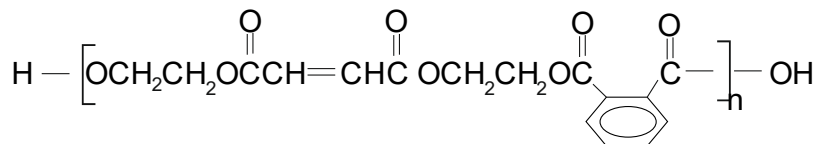
приводит к снижению начальных напряжений в соответствующих стеклопластиках в 6,3–8,7 раза.



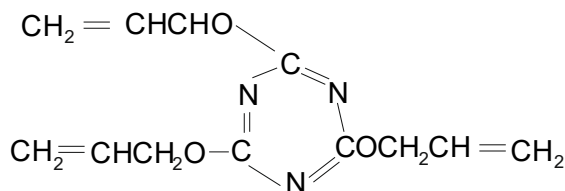
Внутренние остаточные напряжения в материале являются также одной из причин потерь герметичности корпуса. Суммируя причины разгерметизации, можно записать:

- 1) недостаточная эластичность полимерного связующего;
- 2) недостаточная адгезионная прочность и сохранение ее с увеличением температуры;
- 3) внутренние остаточные напряжения;
- 4) несовпадение направления укладки армирующего материала с вектором главных напряжений оболочки;
- 5) наличие в материале пор и дефектов.

По прочностным показателям полиэфирные связующие уступают на 10–15%, а по себестоимости эти смолы конкурентоспособны с эпоксидными смолами. Обычно используют сополимеры полиэтиленфталатмалеината (фумарата) с триаллилциануратом. Получение первого компонента (олигоэфира) производят из смеси фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем с отдувкой азотом при температуре 160°C образующейся воды при поликонденсации

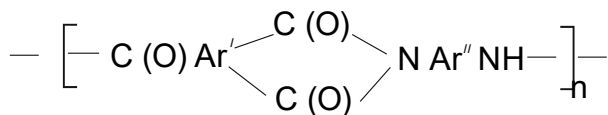


Концевые группы в олигоэфире: гидроксильная и карбоксильная группы. Кислотное число достигает 30 мг КОН/г. Отверждение олигоэфира (полиэфирной смолы) осуществляется сополимеризацией с триаллилциануратом



в присутствии системы инициаторов, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$  и нафтената кобальта. Инициирование происходит уже при комнатной температуре. Полиэфирные смолы такого типа могут быть использованы до 260°C, обладают низкой диэлектрической постоянной, высокой адгезией к стекловолноку.

По сравнению с эпоксидными и полиэфирными смолами фенольные смолы обладают более низкой величиной разрушающего напряжения при растяжении. При этом удельная прочность их ниже, поскольку их плотность (2200 кг/м<sup>3</sup>) выше, чем у предыдущих смол. Однако по теплостойкости фенольные смолы превосходят эпоксидные и полиэфирные смолы. Фенольные смолы характеризуются долговременной теплостойкостью до 315°C и кратковременной до 3315°C, недефицитностью сырья и низкой стоимостью. В последнее время распространение получают полиимидные связующие, содержащие полиимидоамиды типа



Они имеют плотность  $\sim 1400 \text{ кг/м}^3$  и сохраняют прочность при  $340^\circ\text{C}$ .

В конструкционные полимерные материалы входят до 20–30% связующих и различных добавок (полимерных систем или смесей) и до 60–80% армирующих материалов в виде волокон, тканей, лент.

### 5.3. ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКЕ РДТТ

Данные о прочности сцепления некоторых армирующих волокон, которые применяются в РДТТ, с эпоксидными матрицами приведены в таблице 5.1. Прочность сцепления играет решающую роль в совместной работе армирующего материала и матрицы в композите и входит в основные расчетные уравнения. О прочности сцепления судят по результатам испытаний композитов на сдвиг и поперечный отрыв.

Таблица 5.1

**Прочность сцепления волокон разной природы с композициями на основе эпоксидных смол**

Материал матрицы	Волокно	$\tau_{\text{сц}}$ , МПа	Характер разрушения		
			адгезионный	когезионный по матрице	смешанный
ЭДТ	Борное	82	40	12	42
	Углеродное	35	66	10	24
	Стеклоанное	52	35	14	51
	Нитевидные кристаллы				
	Нитрид алюминия	66	48	44	8
	Карбид кремния	83	—	81	19
	Двуокись алюминия	53	70	—	30
ЭТФ	Борное	93	45	8	47
	Углеродное	32	80	8	12
	Стеклоанное	43	44	10	46

Площадь поверхности взаимодействия между компонентами в композите, приходящаяся на единицу его объема, зависит от степени наполнения армирующими волокнами, их геометрических размеров, удельной поверхности, а также площади контакта между поверхностью волокна и матрицей.

Поверхностная энергия минеральных волокон (стеклянных, оксидных, карбидных, борных) в момент их получения достаточно высока и составляет  $(0,25/2) \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^2$ . Однако она быстро уменьшается в результате загрязнения их поверхности путем адсорбции продуктов окружающей среды: органических веществ, воды и т. п.

Это приводит к снижению краевых углов смачивания, ухудшению прочности сцепления со связующим компонентом или к существенному снижению прочности сцепления при воздействии влаги и других сред, особенно для волоконитов с гидрофильной поверхностью. В целях улучшения прочности сцепления на межфазной поверхности и ее стабильности в условиях эксплуатации перед изготовлением композитов армирующие волокна подвергают обработке, направленной на очистку и активирование или химическое модифицирование (аппретирование) их поверхности.

В таблице 5.2 собраны сведения о физико-химических свойствах различных волокон, позволяющие судить о топологии, химическом составе и реакционной способности их поверхности.

Таблица 5.2

**Физико-механические параметры и химические характеристики волокон, используемых в материалах силовых оболочек РДТТ**

Волокно	$d_v$	$S_{уд}, м^2/г$	$S_{пр} (в м^2/см^3) при V = 0,6$	$\sigma_{кр}, Дж/м^2$
Углеродное	7	0,350	0,378	26–28
Борное	100	0,015	0,024	28–30
Стеклоанное	10	0,150	0,240	60–130
Карбидокремниевое	100	0,012	0,252	42

Волокно	Химический состав		Возможные функциональные группы
	в объеме	на поверхности	
Углеродное	C, O, N, H	C, O, H	$-CO_2H, -C-OH, -C(=O)-$
Борное	B	$B_2O_3, B$	$-B-OH, B-O-B$
Стеклоанное	Si, O, Al, Ca, Mg	Si, O, Al	$-Si-OH, -Si-O-Si-$
Карбидокремниевое	Si, C, O, N	Si, O	$-Si-OH, -Si-O-Si-$

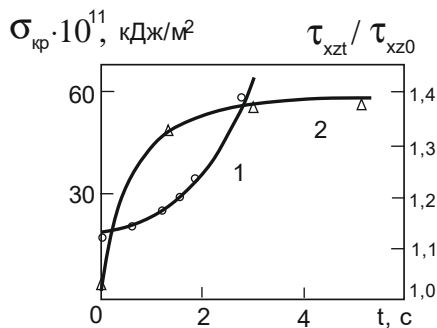
Эффективность обработки поверхности волокна можно оценивать по результатам испытания композитов на межслойный сдвиг с использованием уравнения (5.11):

$$\tau_{xz} \approx k_y k_s \tau_{xz}^0, \quad (5.11)$$

где  $k_y$  — коэффициент активирования поверхности, пропорциональный поверхностной энергии и адсорбционной способности поверхности волокон (молекулярная составляющая адгезии);  $k_s$  — коэффициент шероховатости поверхности, пропорциональный удельной поверхности волокон (механическая составляющая адгезии);  $\tau_{xz}^0$  — предельное напряжение сдвига на межфазной границе раздела.

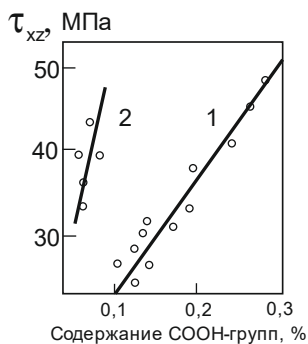
Предпочтение следует отдавать тем видам поверхностной обработки, воздействие которых на армирующее волокно сопровождается не только увеличением его удельной поверхности, но и значительным повышением химической активности (рис. 5.3, 5.4). Потенциальные возможности обработки, увеличивающей прочность при сдвиге за счет механического сцепления при росте площади контакта, ограничены вероятностью достижения удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ) максимума, при котором начинается заметное разупрочнение волокон (та-

кие случаи имеют место, например, при травлении и «вискеризации» углеродных волокон).



**Рис. 5.3**

Зависимость критического поверхностного натяжения (1) и относительного увеличения прочности при сдвиге (2) эпоксибороволоконита от продолжительности травления в азотной кислоте



**Рис. 5.4**

Зависимость прочности при сдвиге эпоксибороволоконита от содержания  $\text{C(O)OH}$  групп на волокне с удельной поверхностью 0,4 (1) и 1,2–1,4  $\text{м}^2/\text{г}$  (2)

Химическое активирование борных и карбидных волокон осуществляют путем их очистки от адсорбированных продуктов или снятия тонкого поверхностного слоя. При этом удельная поверхность и степень шероховатости волокон практически не изменяются, а рост прочности при межслойном сдвиге определяется увеличением критического поверхностного натяжения волокна (рис. 5.4), т. е. молекулярной составляющей адгезии. Очищенное волокно характеризуется существенно большей поверхностной энергией и низким значением краевого угла смачивания жидкостями (табл. 5.3).

Активирование поверхности углеродных волокон осуществляют путем их травления и окисления в жидких и газовых средах, при этом увеличиваются удельная поверхность волокон и ее химическая активность.

Таблица 5.3

**Влияние активирующей обработки поверхности борных волокон на величину краевого угла смачивания эпоксидной смолой и прочность при межслойном сдвиге**

Способ обработки	Угол смачивания волокон, град	$\tau_{xz}$ , МПа		Сохранение свойств, %
		в исходном состоянии	после двухчасового кипячения в воде	
Без обработки	30	56	17	31
Кипячение в этаноле	7	68	65	95
Окисление концентрированной кислотой				
С последующим кипячением в этаноле	5	102	97	95
С последующим промыванием в трихлорэтилене	5	54,5	41	75

При взаимодействии с окислителем на активных участках поверхности углеродного волокна увеличивается общее содержание функциональных групп, при этом прочность карбоволоконитов при сдвиге увеличивается пропорционально количеству функциональных групп или парамагнитных центров на поверхности волокна.

В результате травления углеродных волокон происходят усложнение микрорельефа поверхности и увеличение  $S_{уд}$  за счет раскрытия пор при стравливании тонкого поверхностного слоя, что обуславливает пропорциональное увеличение прочности при межслойном сдвиге.

В таблице 5.4 приведены данные о влиянии разных способов активирующей обработки поверхности лент из углеродных волокон на свойства эпоксикарбоволоконита.

Таблица 5.4

**Сравнительные характеристики эпоксикарбоволоконита без обработки углеродных волокон и с их обработкой**

	$\sigma^H_x$ , МПа	$E_x$ , ГПа	$\tau_{xz}$ , МПа	$\tau_{xz}/\tau^P_{xz}$
Без обработки	650	111	18	1,0
Окисление в растворе гипохлорита натрия	790	118	55	3,0
Окисление в смеси азота с воздухом	770	116	40	2,2
Окисление концентрированной азотной кислотой	920	114	65	3,6

Поверхностная обработка большинства минеральных волокон (стеклянных, окисных, карбидных и других волокон с гидрофильной поверхностью) заключается в нанесении и закреплении на поверхности волокна кремнийорганических соединений (аппретов), содержащих различные функциональные группы, одни из которых способны образовывать химические связи с гидроксиль-

ными группами, находящимися на поверхности волокон, другие — с функциональными группами полимерного связующего. При взаимодействии аппрета с минеральным волокном одновременно протекает процесс поликонденсации с образованием на поверхности волокна защитной пленки, при этом поверхность становится гидрофобной. Аппретирование, как правило, незначительно улучшает прочностные свойства стекловолоконитов, но существенно повышает их водостойкость и атмосферостойкость.

При изготовлении полимерных композитов используются многокомпонентные связующие, поэтому при совмещении с ними армирующих волокон протекают сложные процессы перераспределения фракций в объеме и на межфазной границе. Граничные слои, как правило, обогащаются низкомолекулярными веществами, что приводит к изменению соотношения компонентов в объеме связующего и в пограничных слоях. Это, а также наличие на поверхности волокон функциональных групп (имеющих либо кислый, либо щелочной характер) может оказывать ингибирующее или каталитическое влияние на формирование полимера в пограничном слое, глубину его отверждения и структуру образующейся полимерной сетки. В ряде случаев это приводит к возникновению слабых граничных слоев связующего полимера. Применение тех или иных методов модифицирования поверхности волокон оказывает влияние на прочность граничных слоев связующего (табл. 5.5). При этом следует иметь в виду, что увеличение количества связей повышает напряженность в пограничном слое.

Таблица 5.5

**Влияние окисления с помощью  $\text{HNO}_3$  высокомодульного карбо волокна на состав поверхности, смачиваемость ее эпоксидной смолой и прочность при сдвиге эпоксикарбо волокнита**

Волокно	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Содержание на поверхности, %				Угол смачивания, град	$\tau_{xz}, \text{МПа}$
		водорода	карбоксильных групп	гидроксильных групп	кислорода		
Исходное	0,8	0,01	0,11	0,13	0,1	62–72	23
Окисленное	11,8	0,04	1,00	0,50	1,9	61–66	42

Органические волокна, в отличие от минеральных, в большей степени подвержены влиянию компонентов связующего полимера, с которым они совмещаются при изготовлении композитов. В этом случае возможна диффузия низкомолекулярных продуктов внутрь органических волокон, вызывающая их набухание, релаксацию напряжений и, как следствие, снижение прочности.

Другой особенностью таких систем является их хорошая смачиваемость и возможность образования химических связей между компонентами, в результате чего граница раздела становится «размытой».

Наряду с физико-химической совместимостью компонентов в композитах большое значение имеет и их термомеханическая совместимость, т. е. способность воспринимать деформации при деформировании всего композита. Даже при простейшем виде деформирования растяжении однонаправленного компо-

зита вдоль армирующих волокон — в объеме материала возникает сложное напряженное состояние.

При нагружении однонаправленного композита вдоль волокон напряжения в волокнах постоянны по всему объему. Следует отметить, что в связующем полимере напряжения постоянны в направлении армирования и переменны в плоскости, перпендикулярной направлению армирования.

Средние значения продольных напряжений, возникающих при нагружении композита в волокнах, обозначим  $\sigma_{ax}$ , в матрице —  $\sigma_{mx}$ . Напряжения  $\sigma_x$  в первом приближении определяются следующими выражениями:

$$\sigma_{2x} = (E_a \cdot \sigma_x) / [(1 - V_a) \cdot E_M + V_a E_a]; \quad (5.12)$$

$$\sigma_{Mx} = \frac{E_M \cdot \sigma_x}{[(1 - V_a) \cdot E_M + V_a E_a]}. \quad (5.13)$$

Для высоконаполненных композитов, у которых  $E_a \geq E_M$ , эти выражения упрощаются и принимают вид:

$$\sigma_{ax} = \left(\frac{1}{V_a}\right) \cdot \sigma_x; \quad (5.14)$$

$$\sigma_{Mx} = \left(\frac{1}{V_a}\right) \cdot \frac{E_M}{E_a} \cdot \sigma_x. \quad (5.15)$$

Таким образом, продольные напряжения, возникающие в матрице при деформировании композита в направлении ориентации волокон, возрастают при снижении модуля упругости армирующих волокон, используемых в композите.

Объемное напряженное состояние компонентов при осевом нагружении однонаправленного композита создается за счет различных значений коэффициентов Пуассона полимерного связующего и армирующих волокон. Наличие прочной связи между компонентами обуславливает появление в матрице и на границе раздела радиальных и тангенциальных напряжений, величина которых изменяется вследствие влияния соседних волокон.

На рисунке 5.5 показано распределение радиальных и тангенциальных напряжений в матрице композита с гексагональным расположением армирующих волокон.

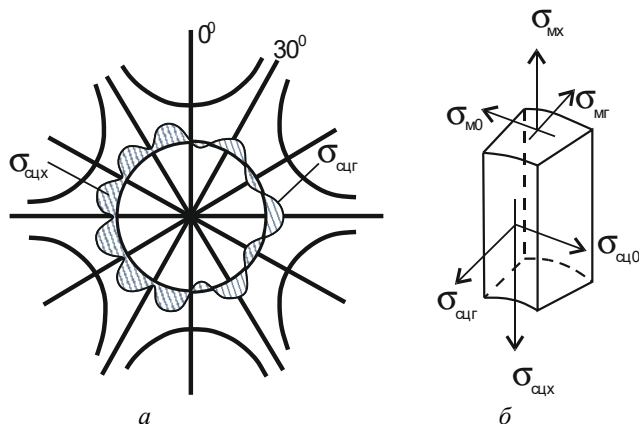


Рис. 5.5

Схема элемента матрицы, граничащего с поверхностью раздела (а) и композита с гексагональной укладкой волокон (б)

Вследствие симметричности распределения напряжений достаточно рассмотреть характер изменения напряженности матрицы вдоль дуги между 0 и  $\pi/6$ . Возникающие при продольном нагружении композита радиальные напряжения  $\sigma_{Mz}$  имеют максимальное значение на поверхности контакта волокна и матрицы. С удалением от этой поверхности они уменьшаются.

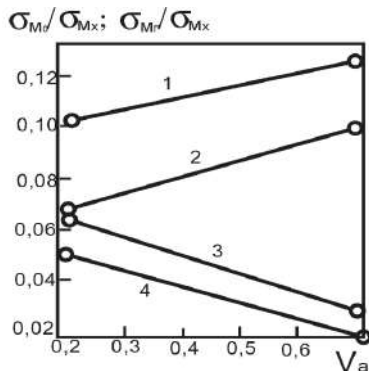
Показано распределение напряжений по границе раздела радиальных и продольных волокон.

Как видно из рисунка 5.5, знак радиального напряжения на поверхности раздела по линии  $0^\circ$  противоположен знаку приложенного напряжения; непрерывно возрастая, радиальные напряжения достигают максимума на линии  $\pi/6$  и здесь, совпадают по знаку с приложенным напряжением.

Окружные касательные напряжения  $\sigma_{сшх}$ , действующие на поверхности раздела, достигают максимального значения на линии  $\pi/12$  и отсутствуют на линиях 0 и  $\pi/6$ . Они постоянны по всей длине волокна. Продольные касательные напряжения действуют только у концов волокон. Окружные напряжения так же, как и радиальные, принимают максимальное значение на поверхности контакта на линии  $\pi/6$  и уменьшаются по мере удаления от нее.

Окружные и касательные напряжения, возникающие при продольном нагружении композита, возрастают с понижением коэффициента жесткости компонентов  $E_a/E_m$  и с увеличением степени наполнения. На рисунке 5.6 приведены данные, иллюстрирующие изменение максимальных значений окружных и радиальных напряжений, отнесенных к величине продольных напряжений в матрице для стекло- и карбоволоконитов с различной степенью наполнения.

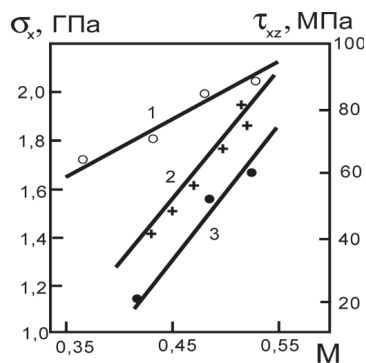
Вследствие различия в коэффициентах линейного термического расширения волокна и матрицы ( $\alpha_m \geq \alpha_a$ ) при охлаждении ниже температуры формования в композите возникают начальные напряжения. При этом в матрице и на поверхности раздела возникают продольные, тангенциальные (окружные) и радиальные напряжения, характер и закономерности распределения которых аналогичны характеру и закономерностям распределения напряжений, возникающих при осевом нагружении (рис. 5.7).



**Рис. 5.6**

Зависимость отношения окружных (1, 2) и радиальных (3, 4) напряжений к продольным напряжениям в матрице у границы раздела от степени армирования стекловолокнита (1, 3) и карбоволоконита (2, 4)





**Рис. 5.7**

Связь разрушающего напряжения при растяжении (1), сжатии (2) и межслойном сдвиге (3) стекловолкнита с критерием монолитности М

Величина напряжений возрастает с увеличением степени наполнения композитов и уменьшением отношения  $E_a/E_m$ . С увеличением различия коэффициентов линейного термического расширения матрицы и волокна уровень напряженности компонентов повышается. Результаты взаимного наложения остаточных термических напряжений и напряжений, обусловленных воздействием внешней нагрузки (по данным Браутмана), приведены в таблице 5.6, из которых видно, что окружные и касательные напряжения становятся соизмеримыми с прочностью матрицы и прочностью сцепления по границе раздела.

*Таблица 5.6*

**Максимальные напряжения на поверхности раздела в эпоксидном бороволкните**

V <sub>a</sub>	σ <sub>мх</sub> , МПа		σ <sub>Тπ/6</sub>	σ <sub>сцТ</sub>
	θ = 0	θ = π/6		
Термические напряжения				
0,64	−14	3,5	35	7
0,7	−14	7	42	7
Напряжения при растяжении				
0,64	−4,9	2,8	52,5	10,5
0,7	−8,4	7	63	17,5
Суммарные напряжения				
0,64	−8,9	6,3	87,5	17,5
0,7	−22,4	14	105	24,5

Понятие монолитности волокнистого композита предполагает сплошность всех компонентов, отсутствие нарушений связи по границе раздела при деформировании композита до тех пор, пока не разрушатся волокна вследствие исчерпания прочности. Условия монолитности, полученные при анализе совместной деформации компонентов композита при различных видах нагружения, представляют собой соотношения между прочностными и упругими характери-

стиками армирующих волокон и матриц и прочностью их сцепления при сдвиге и отрыве.

Условия монолитности обеспечивают их совместную работу в композите с учетом степени его наполнения:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\tau_{\text{сц}}}{\sigma_a} \geq \frac{V_a^{3/2}}{(1+\mu_M)^{0,5}} K_{\sigma_a} (1 - \varphi) \\ \frac{\sigma_M}{\sigma_a} \geq (1,4 \div 1,6) \frac{V_a^{\frac{3}{2}}}{(1+\mu_a)^{0,5}} K_{\sigma_a} (1 - \varphi) \\ \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_a} \geq \frac{1}{2} K_{\sigma_a} \left[ \varphi + (3 - 2\varphi) V_a (1 - V_a) \frac{E_a}{E_M} \right] \\ \sigma_a K_{\sigma_a} n \leq \frac{G_M (2 - V_a)}{2(1 - V_a)} \left[ 1 + \frac{V_a (1 - V_a)}{2} \frac{E_a}{E_M} \right] \end{array} \right. \quad (5.16)$$

При этом обязательно выполнение всех, а не какого-либо одного условия монолитности. При подстановке в соотношения (5.16) характеристик армирующих волокон можно определить упруго-прочностные характеристики матрицы, обеспечивающие получение монолитной структуры.

В таблице 5.7 приведены такие данные для стекловолоконитов, армированных волокнами с различными механическими свойствами.

Таблица 5.7

**Упруго-прочностные свойства связующего полимера,  
обеспечивающие условия монолитности стекловолоконитов**

Свойства полимерного связующего	Требования для полимерного связующего, армированного волокнами	
	$\sigma_a = 7350$ МПа $E_a = 75$ ГПа $\varepsilon = 3\%$	$\sigma_a = 4210$ МПа $E_a = 95$ ГПа $\varepsilon = 3,5\%$
$\sigma_M$ , МПа	140	250
$E_M$ , ГПа	4500	5700
$\varepsilon$ , %	4,5	5,25
$\tau_M$ , МПа	94	168

Как следует из таблицы 5.7, требования к свойствам матрицы, вытекающие из условия монолитности, превосходят уровень свойств современных полимерных связующих. Для улучшения характеристик матрицы используются различные способы ее модификации, в том числе с помощью наноструктур.

Для сравнительной оценки соответствия свойств матрицы требованиям монолитности предложен критерий монолитности:

$$M = \sum \eta_i \cdot \varphi_i, \quad (5.17)$$

где  $\eta_i$  — коэффициент соответствия характеристик связующего условиям монолитности;  $\varphi_i$  — коэффициент значимости параметров связующего при различных видах деформирования, а индекс  $p$  означает расчетное значение параметра, определяемое исходя из условий монолитности.

Для стекловолоконитов значения коэффициентов  $\varphi_\varepsilon, \varphi_E, \varphi_\sigma, \varphi_{\text{сц}}$  при различных видах деформирования приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8

**Значения коэффициентов для расчета критерия монолитности при различных видах деформирования**

	$\varphi_\varepsilon$	$\varphi_E$	$\varphi_\sigma$	$\varphi_{\text{сц}}$
Растяжение	0,06	—	0,20	0,74
Сжатие	—	0,17	0,34	0,49
Сдвиг	—	0,16	0,20	0,64

Полное соответствие свойств полимерного связующего условию монолитности возможно при  $\eta_i = 1$  и  $M = 1$ .

Таким образом, сопоставление механических свойств армирующих волокон и полимерных матриц с учетом их изменения при температурно-временном воздействии позволяет оценить их термомеханическое соответствие требованиям монолитности композитов.

## **5.4. ВАРИАНТЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКИ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ**

Поскольку в силовой оболочке РДТТ есть три основных составляющих, которые могут определять прочность и долговечность силовой оболочки, возможны методы модификации армирующего материала (волокна), замасливателя или связующего. Различные методы подготовки волокна к процессу его обработки полимерным связующим уже рассмотрены в предыдущем разделе. Однако повышение прочности волокна за счет его модификации в процессе изготовления необходимо отметить в кратком изложении.

В последнее время наиболее успешно в силовых оболочках РДТТ применяются полиимидные и полиимидоамидные волокна. Наибольший практический интерес представляют волокна на основе ароматических полиамидов и полиимидов, длительно устойчивые до 300°C и сохраняющие достаточно высокие показатели механических свойств при 400—500°C. Полипиромеллитимидное волокно аримид с прочностью 50 кгс/мм<sup>2</sup> и относительным удлинением при разрыве 8–12% после выдержки в течение 100 ч при 300°C сохраняет 74% начальной прочности, при 400°C — 35%. Полиоксадиазольные волокна после выдержки в течение 100 ч при 300°C сохраняют 50% начальной прочности, а после 40 ч при 400°C — 69%. Волокна из политриазолов выдерживают длительное нагревание до 410°C и кратковременное — при 540°C. В последнее время разработана технология получения жестких и термостойких волокон из расплава фенолоформальдегидных смол.

Заслуживает внимания еще один тип волокон, весьма перспективных для изготовления КПМ. Это сверхпрочные высокомодульные полиимидные волокна, разработкой которых занимается Институт высокомолекулярных соединений (ИВС РАН). Волокна имеют марку ИВСАН, их свойства приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9

Свойства полиимидных волокон ИВСАН

Свойство	ИВСАН-87	ИВСАН-89	ИВСАН-90
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,45	1,50	1,52
Прочность при растяжении, ГПа, при:			
20°C	1,7	3,2	5,1
200°C	1,3	2,5	4,3
400°C	0,8	2,2	2,8
Модуль упругости акустической, ГПа, при:			
20°C	30	225	292
200°C	22	170	250
400°C	15	90	120
Удлинение волокна при разрыве, %	10	3–4	3–5
Теплостойкость (при потере 5% массы), °C	550	570	580

Одним из наиболее перспективных армирующих материалов следует считать волокна на основе высокомолекулярного сверхвысокоориентированного полиэтилена (ПЭ). Теоретический уровень модуля упругости и прочности таких волокон составляет соответственно  $E = 200\text{--}350$  ГПа и  $\sigma = 3,6\text{--}30$  ГПа. В настоящее время в лабораторных условиях получают ПЭ-волокна с модулем упругости 200 ГПа и прочностью до 6–9 ГПа. Учитывая низкую плотность ПЭ-волокон (900–950 кг/м<sup>3</sup>), можно ожидать, что использование их для получения армированных пластиков позволит перейти на качественно новый уровень удельных упруго-прочностных свойств этих материалов.

К недостаткам ПЭ-волокон следует отнести ограниченную температуру эксплуатации (до 90–110°C), высокую ползучесть и горючесть. Существенным недостатком ПЭ-волокон с точки зрения получения композиционных полимерных материалов является также низкая адгезионная прочность при их взаимодействии с традиционными связующими. Она на порядок ниже, чем, например, адгезионная прочность для арамидных волокон. Поэтому важным направлением исследований в области ПЭ волокон является поиск методов поверхностной обработки волокон, которые могли бы улучшить их взаимодействие с эпоксидными связующими. Наибольший эффект был получен при плазменной обработке волокон в присутствии амино- и карбоксилсодержащих соединений. Было достигнуто 1,5–3,0-кратное увеличение напряжения сдвига, что, однако, нельзя считать достаточным. Для улучшения теплостойкости и снижения горючести полиэтиленовых материалов возможно применение окислительно-восстановительных систем (замедлителей горения), содержащих фосфор и ванадий. Одним из вариантов применения полиэтиленовых модифицированных волокон может быть совместное использование с полиамидоимидными волокнами.

Вместе с тем для улучшения адгезии армирующего материала к связующему полимеру подбираются соответствующие аппреты и замасливатели. Для перспективных органических волокон и аппреты и замасливатели должны иметь соответствующие функциональные группы, которые могут образовать прочные химические связи с поверхностью волокон и быть достаточно реакционноспособными при взаимодействии с полимерным связующим. При этом образующийся адгезионный слой на границе волокно — полимерное связующее должен обладать необходимой эластичностью и быть устойчивым к силовым и тепловым нагрузкам.

## **5.5. ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СИЛОВОЙ ОБОЛОЧКИ РДТ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУР**

Механизмы модификации микронными и наноразмерными модификаторами существенно различаются. Механизм модификации полимерных материалов микронными частицами модификаторов заключается во взаимодействии активных центров, находящихся на поверхности частиц, с функциональными группами полимерных молекул. За счет этого происходят изменение конформаций макромолекул и упорядочивание их расположения по отношению друг к другу, происходит самоорганизация полимерной системы.

Процесс модификации сред и полимерных композиций заключается в изменении структуры и свойств композиции за счет организации ее химических частиц в определенном порядке. Соответствующего эффекта можно достичь за счет химического взаимодействия, вводя в среду определенное количество активного вещества, которое выступает как своеобразный центр «кристаллизации» или организации химических частиц среды. В работе [6] предложено уравнение для определения доли организованных частиц в среде, образовавшихся под действием активной добавки:

$$W = L \cdot c \cdot K_c, \quad (5.18)$$

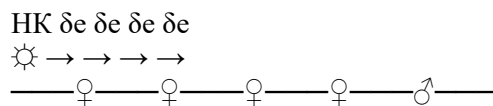
где  $W$  — доля организованной части химических частиц среды;  $L$  — число взаимодействий активной добавки с частицами среды;  $c$  — количество внесенной активной добавки в среду;  $K_c$  — количество адсорбированных слоев частиц среды на поверхности активной добавки.

Процент внесенной активной добавки ( $c$ ) в модифицируемую среду определен в работе академика Ю. С. Липатова [7] и согласно этой работе не должен превышать 5%, иначе будет снижен эффект модифицирования за счет агрегирования частиц (обычно микронных размеров) активной добавки.

В случае уменьшения частиц активной модифицирующей добавки до размеров наноструктур или мезоскопических частиц (обычно 10 нм) начинают проявляться явления мезоскопии: интерференция, квантование спектра, квантование заряда. Чтобы эти явления имели место, мезоскопическая частица

должна иметь ограничения по реализации энергетических возможностей, которые проявляются только в области колебательных движений и транспорта электронов при полном отсутствии поступательных и вращательных движений.

При модификации полимерных систем наноструктурами или мезоскопическими частицами процесс самоорганизации полимерных систем происходит быстрее при следовании основному постулату мезоскопии о существенном различии по размерам мезосистем и макросистем. Поэтому основным условием для успешной модификации полимерных систем и создания зародышей кристаллитов в материалах является введение очень малых или сверхмалых количеств металл-углеродных мезокомпозигов или других мезочастиц в расплавы или растворы полимерных композиций. При выполнении этого условия возможны квантование заряда и поляризация соответствующей композиции. Представить картину поляризации можно с помощью следующей схемы (рис. 5.8).



**Рис. 5.8**

Схема поляризации при квантовании заряда с распространением влияния его квантов на полярные группы макромолекул

Рост поляризации:

$$P_{\text{общ}} = \Sigma p_{\text{фг}} + p_{\text{НК}}, \quad (5.19)$$

где НК — нанокомпозит;  $\delta e$  — квант заряда (электрона);  $\rightarrow$  — направление поляризации; ♀—♀ — фрагмент макромолекулы с функциональными группами;  $P_{\text{общ}}$  — общая поляризация системы;  $\Sigma p_{\text{фг}}$  — сумма поляризаций функциональных групп;  $p_{\text{НК}}$  — поляризация (дипольный момент) нанокомпозита.

За счет поляризации полимерной среды происходит ее «уплотнение» с образованием регулярных участков групп макромолекул, формированием надмолекулярных структур и «кристаллитов». В зависимости от развития процесса самоорганизации (одномерного — 1D, двумерного — 2D, трехмерного — 3D) возникают надмолекулярные структуры соответствующей формы и размера. На формирование образующихся надмолекулярных структур влияет поверхностная энергия растущих «зародышей», которую можно представить в виде суммы долей энергии, затраченных на вероятные движения:

$$\varepsilon(S) = \varepsilon(\text{п}) + \varepsilon(\text{в}) + \varepsilon(\text{к}) + \varepsilon(\text{дэ}), \quad (5.20)$$

где  $\varepsilon(S)$  — поверхностная энергия «надмолекулы»;  $\varepsilon(\text{п})$  — доля поверхностной энергии, связанная с поступательным движением «надмолекулы»;  $\varepsilon(\text{в})$  — доля поверхностной энергии, связанная с вращательными движениями «надмолекулы»;  $\varepsilon(\text{к})$  — доля поверхностной энергии, связанная с колебаниями «надмолекулы»;  $\varepsilon(\text{дэ})$  — доля поверхностной энергии, связанная с движением электронов в поверхностном слое.

В связи с формированием взаимно ориентированных относительно друг друга макромолекул доли энергии поступательного и вращательного движений макромолекул будут близки к нулю.

Поэтому основной вклад в поверхностную энергию макромолекулы будут вносить колебательные движения и «транспорт» электронов в поверхностном слое (по функциональным группам) макромолекулы. При этом возможно изменение характера распространения волны квантового излучения с 2D (в плоскости поверхности) до 3D (в пространственной области у поверхности).

Под действием нанокompозита происходят самоорганизация и ориентация полярных групп макромолекул полимерной матрицы. Процесс поляризации жидких сред или полимерных композиций можно оценить или контролировать:

- по интенсивности полос ИК спектров и доли вращательного движения с использованием уравнения Герцберга — Кондратьева

$$\nu = w + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)], \quad (5.21)$$

где  $\nu$  — волновое число;  $w$  — колебательное волновое число;  $B$  — вращательная составляющая;  $J'$  и  $J$  — вращательные квантовые числа для конечного и начального состояний;

- по диэлектрической проницаемости и изменению полярности с использованием уравнения Ланжевена — Дебая

$$(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = 4/3 \pi N(\alpha_s + p/3kT), \quad (5.22)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $N$  — число Авогадро;  $\alpha_s$  — электронная поляризуемость;  $p$  — дипольный момент;  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — температура;

- по показателям преломления (молекулярной рефракции) с использованием уравнения Лоренц — Лоренца

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = 4/3 \pi N\alpha, \quad (5.23)$$

где  $n$  — показатель преломления.

Поскольку поляризация и поляризуемость определяются смещением электронных облаков, исследование электрических характеристик модифицированных наноструктурами систем приобретает большое значение. Поэтому представляет интерес использование кулонометрии, кондуктометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования процессов влияния наноструктур на среды.

В ряде работ представлены факты положительных результатов улучшения свойств материалов при введении в них сверхмалых количеств металлуглеродных мезокompозитов. При этом высказана гипотеза о резонансной передаче влияния наноструктуры на макромолекулы полимерной матрицы, которая согласуется с принципами мезоскопической физики, учитывающей квантовые эффекты при соответствующих условиях существования мезоскопической частицы (наноструктуры). Представляется вероятной поляризация полимерной композиции под влиянием сверхмалых количеств мезоскопической частицы за счет квантования заряда с распространением такого воздействия на полярные (функциональные) группы макромолекул полимера (рис. 5.8).

Квантование заряда (электрона) должно привести к изменению электронной структуры макромолекулы и, как следствие, к изменению надмолекулярных структур полимерных веществ.

Пример модификации высоконаполненных полимерных материалов сверхмалыми количествами металл-углеродных нанокомпозитов приведен для стеклопластиковой арматуры (наполнение армирующими стеклянными волокнами).

В первом случае введение медь-углеродного мезокомпозиита в количестве 0,02% от массы связующего способствует повышению прочности при разрыве стеклопластиковой арматуры периодического профиля на 32,2% (рис. 5.9).

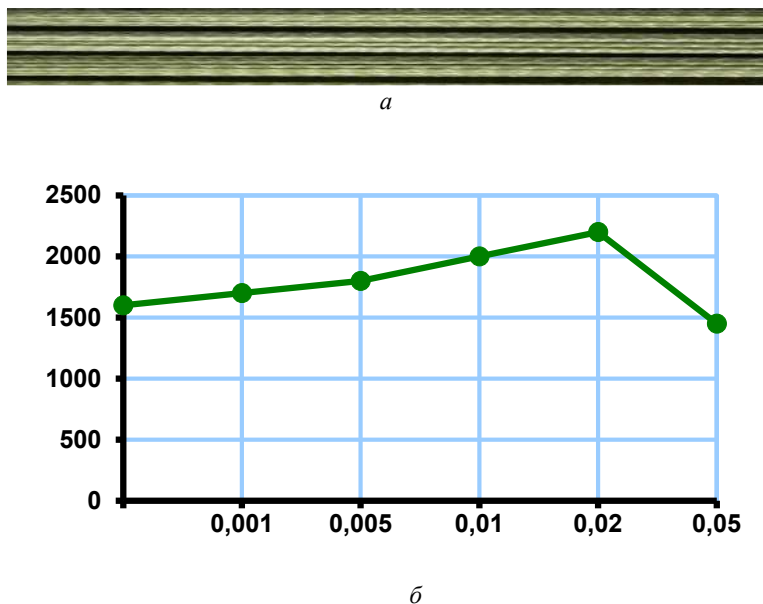


Рис. 5.9

Результаты изменений наноструктурированной стеклопластиковой арматуры периодического профиля:

*a* — вид модифицированной стеклопластиковой арматуры; *б* — изменение прочностных характеристик с увеличением содержания наноструктур в пластике.

Сравнительные испытания стержневых элементов из стеклопластика, модифицированного с помощью металл-углеродного мезоскопического композита, показали его преимущество (разрушающее напряжение при растяжении соответствует 1250 МПа) перед немодифицированным аналогом (разрушающее напряжение при растяжении равно 800 МПа). Модифицированные стержневые стеклопластиковые элементы имеют более высокую плотность из-за увеличения в них содержания наполнителя (стекла), но большую устойчивость к действию агрессивных химических веществ (кислот, щелочи и растворов солей).



Введение наноструктур в полимерные композиты, в которых армирующим материалом является стекловолокно, может осуществляться или в соответствующие замасливатели, или в связующий полимер, или в тот и другой компонент. При проведении такого наноструктурирования увеличиваются адгезионная прочность и одновременно когезионная прочность связующего, что, в свою очередь, приводит к повышению прочности и теплостойкости силовой оболочки. При такой модификации обычно увеличивается теплоемкость и плотность, что, в свою очередь, приводит к снижению температуропроводности и увеличению теплостойкости.

## 5.6. ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ СИЛОВЫХ ОБОЛОЧЕК РДТТ

Обычно учитывают следующие свойства полимерных композитов, применяемых в РДТТ: плотность, физико-механические характеристики (жесткость, хрупкость, ползучесть, модуль упругости, разрушающие напряжения при растяжении вдоль волокон, трансверсальная прочность), физико-химические и теплофизические характеристики (температура начала деструкции, теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного расширения), электрические характеристики, устойчивость к старению, действию микроорганизмов и грибов, водостойкость.

Многие из этих параметров (характеристик) можно спрогнозировать для корпусов из соответствующих материалов.

В частности, для волокнистых полимерных композитов рассчитываются:

- модули упругости вдоль ориентации волокон

$$E_L = E_1 \cdot \Phi_1 + E_2 \cdot \Phi_2, \quad (5.24)$$

где  $E_2, \Phi_2$  — модуль упругости волокна и его объемная доля в композите;  $E_1$  и  $\Phi_1$  — соответственно модуль упругости полимерной матрицы и ее объемная доля;

- разрушающее напряжение при растяжении вдоль ориентации волокон («продольная прочность»)

$$\sigma_{BL} = \sigma_{B2} \cdot \Phi_2 (1 - L_{кр}/2L) + \sigma_{B1} \cdot \Phi_1, \quad (5.25)$$

где  $\sigma_{B2}$  — прочность волокна;  $L_{кр}$  — критическая длина волокна, которая увеличивается при возникновении и росте адгезии;  $L$  — длина волокна;  $\sigma_{B1}$  — прочность матрицы;

- трансверсальная прочность композита

$$\sigma_{BT} = \sigma_{B1} \cdot (1 - 2(\Phi_1/\pi)^{1/2}) + 2\sigma_a \cdot (\Phi_2/\pi)^{1/2}, \quad (5.26)$$

где  $\sigma_{B1}$  — прочность матрицы;  $\Phi_1$  — объемная доля полимерной матрицы;  $\Phi_2$  — объемная доля волокна;  $\sigma_a$  — адгезионная прочность.

В качестве критериев подбора оптимальных по свойствам материалов, обеспечивающих герметичность силовых оболочек из стеклопластиков (при содержании стекловолокна более 65%), используют следующие неравенства.

1. Соотношение модуля упругости полимерного связующего к модулю упругости армирующего материала должно быть больше 0,06 (около 0,1), т. е.

$$E_c / E_a \geq 0,06. \quad (5.27)$$

2. Адгезионная прочность связующего к стеклу ( $\tau_{ca}$ ) должна быть равна приблизительно 0,01–0,02 разрушающего напряжения при растяжении армирующего материала ( $\sigma_{ва}$ ), или

$$\tau_{ca} \approx 0,015 \sigma_{ва}. \quad (5.28)$$

3. Относительное удлинение связующего ( $\varepsilon_{вс}$ ) должно быть примерно в 2 раза больше относительного удлинения армирующего материала ( $\varepsilon_{ва}$ ), точнее,

$$\varepsilon_{вс} \geq 1,7 \varepsilon_{ва}. \quad (5.29)$$

4. Прочность связующего на срез  $\tau_{вс}$  должна быть больше или равна адгезионной прочности  $\tau_{ca}$  стекловолокна:

$$\tau_{вс} / \tau_{ca} \geq 1. \quad (5.30)$$

Следует также отметить, что при возникновении в деформируемом материале перенапряжений остаточные напряжения остаются и происходит хрупкое разрушение при накоплении таких напряжений. Поэтому практически всегда на внутренней поверхности силовых оболочек укладывают герметизирующие слои, которые представляют собой слоистые материалы из резин, например резина ИРП-1310-1 на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26.

## **Глава 6**

# **КПМ: ТЕРМОЗАЩИТНЫЕ, ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ (ВНУТРЕННЯЯ ТЕПЛОЗАЩИТА (ЗКС, ТЗП, БП, ТЗПА); НАРУЖНАЯ ТЕПЛОЗАЩИТА (НТЗП)). СОСТАВ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА**

## **6.1. ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА ТЕРМОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ УЗЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ОТ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ**

Термозащитные материалы в ракетных двигателях на твердом топливе (РДТТ) применяют для защиты корпусов от наружного аэродинамического нагрева (наружная теплозащита) и от образующихся при сгорании в камере двигателя твердого топлива высокотемпературных потоков (внутренняя теплозащита). Из этих материалов изготавливают наружные теплозащитные покрытия и теплозащитные покрытия для внутренней теплозащиты (НТЗП и ТЗП). ТЗП применяют для РДТТ (ракетных двигателей на твердом топливе) с вкладным зарядом. В случае РДТТ с жесткоскрепленным зарядом соответствующие теплозащитные материалы входят в защитнокрепящие слои (ЗКС). Кроме того, термозащитные материалы используют в бронепокрытиях, в которых они выполняют роль трудногорючих оболочек, регулирующих горение зарядов твердого топлива. Термозащитные материалы и теплозащитные покрытия делят на пассивные и активные (аблирующие). Пассивные ТЗП имеют незначительный унос массы при действии на покрытия высокотемпературных и высокоскоростных газовых потоков. Они изготавливаются из материалов с температурой плавления выше температуры горения топлива и низкой температуропроводностью. Такие материалы применяют для защиты критического сечения сопла и готовят на основе тугоплавких металлов (молибден, вольфрам) или графита и других углеродных материалов. В последнее время углеродные материалы все в большей степени вытесняют металлы. Из углеродных материалов полностью изготавливают двигатели летательных аппаратов и самолеты-истребители. Активные ТЗП имеют при эксплуатации «унос» массы материала, сопровождаю-

щийся поглощением значительной массы тепловой энергии. Процесс потери массы при воздействии тепловых потоков, или унос массы, называется абляцией. Поэтому теплозащитные материалы этого вида называют еще аблирующими. Покрытия (материалы) делят на покрытия (материалы) с поверхностным уносом (сублимирующиеся) и с внутренним уносом (аблирующие материалы).

Основные требования к термозащитным материалам (теплозащитным покрытиям):

- 1) надежная защита от тепловых потоков;
- 2) минимальная масса;
- 3) хорошая адгезия к несущей конструкции;
- 4) высокая сопротивляемость механическому удару и вибрационным нагрузкам;
- 5) технологичность изготовления.

Для увеличения тяги двигателя, получения дополнительного импульса разрабатывают активные теплозащитные покрытия (ТЗПА), сгорающие с регламентированной скоростью. При горении ТЗПА защищают элементы двигателя от перегрева и в то же время способствуют улучшению характеристик двигателей летательных аппаратов (РДТТ).

Требования к ТЗПА отличаются от вышеприведенных требований к ТЗП:

- 1) небольшая скорость горения, обусловленная стремлением к уменьшению толщины покрытия;
- 2) небольшой эрозионный унос материала при скорости газового потока до 200 м/а;
- 3) удельный импульс ТЗПА должен приближаться к импульсу заряда;
- 4) простая и безопасная технология изготовления и нанесения ТЗПА на заднее днище;
- 5) разрушающее напряжение на растяжение ТЗПА должно быть не менее  $1 \text{ МН/м}^2$  при относительном утолщении менее 30%;
- 6) широкая стабильность в широком интервале температур;
- 7) достаточная теплостойкость;
- 8) доступная сырьевая база.

В этих требованиях уже заложены противоречия: например, трудно сочетать малую скорость горения и удельный импульс, равный удельному импульсу, создаваемому при горении заряда, одновременно с теплостойкостью и небольшим уносом.

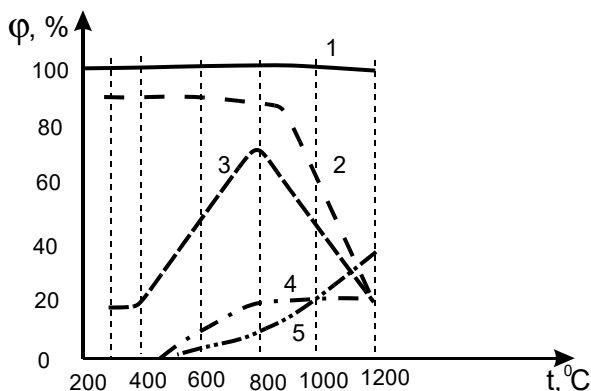
В последнее время наметилось более трезвое соотношение к разработке ТЗПА.

Наружная теплозащита двигателей летательных аппаратов нужна для защиты от аэродинамического нагрева и может полностью «выгорать» к концу активного участка траектории ракеты. Обычно НТЗП изготавливается из материалов, которые при нагреве сублимируются, т. е. переходят из твердой фазы в газообразное состояние с большим эндотермическим эффектом. В большей степени к сублимирующимся термозащитным материалам (ТЗМ) относятся термопласты. При повышении температуры они размягчаются, переходят в вязкотекучее состояние, затем цепи молекул распадаются по цепному механизму

на отдельные звенья и осуществляется следующий переход — в газ. Если распад происходит по связям, соединяющим мономерные звенья, то реакция называется деполимеризацией.

Состав выделяющихся при деполимеризации продуктов и скорость деполимеризации при определенных температурах зависит от структуры и химического состава разрушаемого полимера.

На рисунке 6.1 приведена зависимость выхода мономера, который можно охарактеризовать степенью деполимеризации ( $\phi$ ), от температуры ( $t$ ). Начиная с температуры 400°C степень деполимеризации фторопласта 4 (политетрафторэтилена) наивысшая (100%).

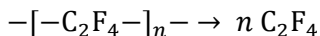


**Рис. 6.1**

Зависимость выхода мономера ( $\phi$ , %) от температуры ( $t$ , °C):

1 — политетрафторэтилен (фторопласт 4); 2 — полиметилметакрилат;  
3 — полиизобутилен; 4 — полипропилен; 5 — полиэтилен.

Деполимеризация фторопласта 4:



определяется кинетикой процесса и зависит от интенсивности теплового воздействия.

При такой деполимеризации достигается наивысший эндотермический эффект. Поэтому, а также из-за гидрофобности и устойчивости к действию микроорганизмов, фторопласты находят применение в качестве наружных покрытий корпусов.

Как следует из рисунка 6.1, степень деполимеризации различных полимеров зависит существенно от температуры. При увеличении температуры выше 600–800°C степень деполимеризации у полиизобутилена и полиметилметакрилата резко падает, а у полиолефинов, например полиэтилена, нарастает. Изменение степени деполимеризации с температурой относительно невелико.

Обычно скорость разложения представляет собой сумму собственно скорости химической реакции и скорости диффузии низкомолекулярных продуктов из внутренних слоев на поверхность материала.

Важной характеристикой сублимирующегося материала является полная теплота разложения

$$\Delta H = c_S m (T_W - T_O) + \Delta Q_{\text{субл}}, \quad (6.1)$$

где  $\Delta H$  — количество тепла, необходимого для нагрева до температуры  $T_W$  единичной массы материала с теплоемкостью  $c_S$  и для разложения материала  $\Delta Q_{\text{субл}}$ .

При деструкции материала рассматривают три зоны (рис. 6.2):

- 1) зона непрогретого материала;
- 2) зона нагрева;
- 3) зона разложения.

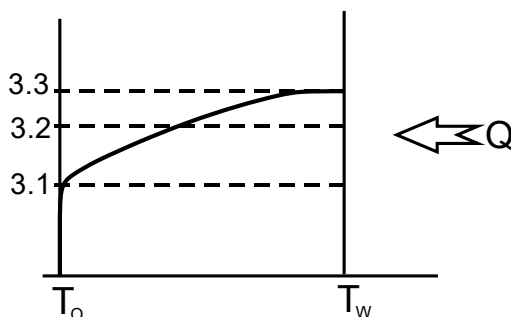


Рис. 6.2

Изменение температуры в сублимирующемся материале по зонам 1–3

Значение  $\Delta H$  определяется температурой поверхности стенки (wall) или  $T_W$  и энергией, затраченной на разрыв связей в полимере, которая определяется величиной  $\Delta Q_{\text{субл}}$ . В свою очередь, значение  $\Delta Q_{\text{субл}}$  зависит от давления газов у стенки (поверхности материала) и температуры ее поверхности  $T_W$ . При этом в приведенном уравнении не учитываются взаимодействия окислителя из окружающей среды с продуктами разложения. Если учесть эти процессы, то тепловой поток к поверхности вырастет.

Таким образом, для подбора эффективного сублимирующегося покрытия необходимо провести сравнение материалов по теплофизическим характеристикам, теплоте разложения  $\Delta Q_{\text{субл}}$ , величинам тепловых эффектов при окислении продуктов разложения, значениям  $\Delta H$  и скоростям уноса.

Характерной особенностью покрытий с внутренним уносом является протекание деструкции связующего в глубине материала, предпочтительно материала на основе термореактивных полимеров. Разложение (абляция, лат. «отнимание») протекает с образованием углеродистого (карбонизованного) материала с поглощением тепла (эндотермическим эффектом). Важной характеристикой, по которой осуществляют предварительный отбор материалов, является коксовое число, т. е. процент кокса или доля кокса, образующегося при разложении материала. Увеличение коксового числа приводит к уменьшению выхода

газообразных продуктов деструкции и упрочнению кокса. При этом поглощается значительная доля тепла на протекающие реакции в материале, что обеспечивает тепловую защиту основной конструкции. Примерный состав продуктов разложения фенолформальдегидных смол, которые входят составным компонентом в ТЗМ: 54% кокса, 27% водорода, 6% окиси углерода (CO), 6% воды и 7% прочих летучих продуктов. Коксовое число не отверженных эпоксидных смол не превышает 20%. Модификация полимеров с помощью добавок, например огнезамедлителей, являющихся одновременно структурообразователями, приводит к существенному росту коксовых чисел, улучшению теплофизических и физико-механических характеристик термозащитных материалов (ТЗМ). В композитных материалах, в частности в стеклопластиках, процессы на внешней поверхности усложнены наличием наполнителя. На рисунке 6.3 приведена схема образования многослойного коксового остатка при воздействии высокотемпературного газового потока на стеклопластик на основе фенолформальдегидной смолы.

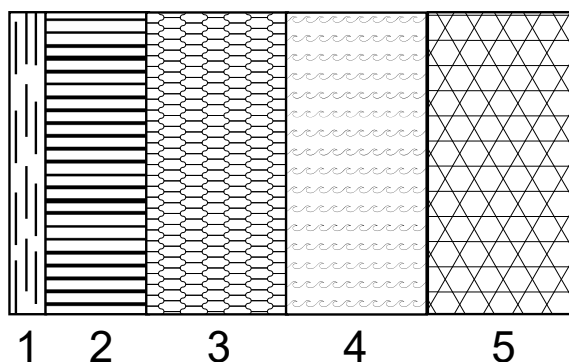


Рис. 6.3

Схема многослойного коксового остатка

после воздействия теплового потока на материал:

- 1 — оплавленный слой стекла; 2 — плотный кокс; 3 — пористый кокс;  
4 — слой пиролизированного материала; 5 — исходный материал.

Рассеивание тепла в процессе абляции происходит за счет следующих факторов:

1) усиление теплопередачи из-за изменений теплопроводности и теплоемкости (лучше, если теплоемкость нарастает быстрее теплопроводности, что свидетельствует о затрате энергии на образование новых соединений);

2) расход тепла на фазовые превращения материала, или компонентов, или продуктов деструкции (испарение, плавление, сублимация);

3) поглощение тепла газами, выходящими на поверхность материала из его объема;

4) конвекция в жидком слое на нагретой поверхности, если жидкий слой образовался (для большинства ТЗМ характерно образование на поверхности жидкого слоя);

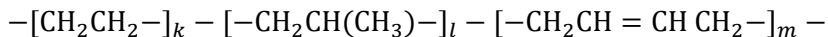
- 5) подвод газов с аблирующей поверхности в пограничный слой газового потока у поверхности ТЗМ (это явление называется вдувом «холодного» газа);
- 6) излучение с поверхности и из объема ТЗМ;
- 7) химические реакции (эндотермические и экзотермические, к экзотермическим процессам относятся, например, процессы образования углеродного кокса).

## 6.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЯ

К аблирующим ТЗМ с внутренним уносом относят эластичные резиноподобные и слоистые ТЗМ, эрозионностойкие волокниты, материалы с ориентированным расположением наполнителя. В последнем случае ТЗМ подразделяют на эластичные резинотканевые материалы, эрозионностойкие намоточные пластики и теплозащитные материалы кровельного типа.

**Эластичные резиноподобные ТЗМ** представляют собой сравнительно гомогенные композиции, состоящие в большинстве своем из фенольнокаучуковых полимерных систем с порошкообразными наполнителями, способствующими карбонизации (науглероживанию) и образованию прочных коксов. Эти материалы находят применение в тепловой защите переднего днища и обечайки, т. е. там, где скорость горячих газов равна нулю и не превышает 150 м/с.

Для снижения плотности покрытий в них вводят этиленпропиленовые каучуки (СКЭП):



в сочетании с СКН (бутадиен нитрильными каучуками).

**Слоистые ТЗМ** применяют в ДЛА в зонах, где скорость горячих газов превышает 200 м/с. К ним относят стеклотекстолиты, асботекстолиты и углепластики.

При сравнении оказалось, что стеклотекстолиты обладают лучшими физико-механическими характеристиками. Однако в асботекстолитах разрушающее напряжение при сдвиге выше, чем у стеклотекстолитов, из-за защемления в переплетениях соседних волокон. Кроме того, асботекстолиты имеют высокие теплофизические характеристики и в то же время имеют недостаток — малую термостойкость. Для повышения термостойкости в них вводят оксиды кремния  $\text{SiO}_2$  и циркония  $\text{ZrO}_2$ .

Углепластики, точнее углетекстолиты, представляют собой углеродные ткани, пропитанные теплостойкими связующими типа фенольно-каучуковых композиций БФ 4. Углепластики термостойки до 3600°C. Для повышения теплостойкости в материалы вводят фенолоформальдегидные смолы. Повышение содержания этих смол в композиции приводит к снижению удлинения. К недостаткам слоистых ТЗМ относят их высокую плотность. Для снижения плотно-



сти в материалы вводят порофоры, которые при своем разложении приводят к образованию вспененных слоистых ТЗМ.

**Эрозионностойкие волокниты** используют в зонах ДЛА, где высокие скорости высокотемпературных газовых потоков, т. е. для защиты заднего днища, сопловых патрубков и жаровых труб.

Требования, предъявляемые к материалам этого типа, следующие: высокая прочность, теплостойкость, равномерный унос, удовлетворительные теплоизолирующие свойства.

Изделия из материалов готовят прессованием, что подразумевает выбор композиции с хорошей текучестью и малой усадкой при отверждении. В качестве связующего в таких материалах применяют полимерные системы на основе фенолформальдегидной смолы, а в качестве наполнителя — стеклянные, угольные и графитированные волокна. Волокна располагаются в материалах хаотически. Наиболее высокой эрозионной стойкостью обладают волокниты на основе графитированного волокна и формальдегидной смолы (ФФС), в дальнейшем (после формования) подвергнутые пиролизу. Изготовление таких волокнитов проводится в две стадии:

1) прессование или изготовление волокнита пропиткой и отверждением ФФС;

2) пиролиз в инертной или восстановительной среде.

При пиролизе уменьшается плотность остатка, возрастает пористость. Такие операции, как пропитка — отверждение — пиролиз (карбонизация), многократно повторяют для снижения пористости и увеличения плотности до определенных значений. При прессовании деталей из эрозионностойких волокнитов возрастает вероятность проявления анизотропии свойств материала.

*Материалы с ориентированным расположением наполнителя.* Наполнитель в этих материалах укладывают перпендикулярно или под углом к защищаемой поверхности и к направлению газового потока (рис. 6.4).

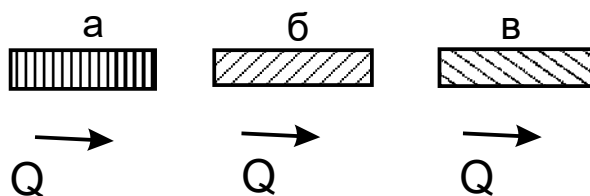


Рис. 6.4

Схема расположения наполнителя по отношению к направлению газового потока

Виды термозащитных материалов с ориентированным расположением наполнителя:

- эластичные, резинотканевые ТЗМ;
- эрозионностойкие намоточные пластики;
- ТЗМ кровельного типа.

Благодаря определенному расположению армирующего материала в ТЗМ, повышается эрозионная стойкость материала и уменьшается унос (рис. 6.4).

*Эластичные резинотканевые материалы* обычно готовят из асбестовых тканей и полихлоропренового каучука. Применяют эти ТЗМ для теплоизоляции днищ.

*Эрозионостойкие намоточные пластики* применяют для изготовления раструбов сопел. Изготовление пластиков производят из новолачных ФФС и таких наполнителей, как стеклянные и углеродные ткани и ленты, в ряде случаев с сочетанием с сеткой из тугоплавких металлов (вольфрама и молибдена). Пластики приклеивают к корпусу. Основной недостаток этих материалов — малое сопротивление разрушающему напряжению при сдвиге, параллельном слоям наполнителя, иначе малое сопротивление скалыванию. Для повышения сопротивления скалыванию в состав связующих вводят порошкообразные наполнители или прокладывают металлическую сетку между слоями ленты.

*Материалы кровельного типа* применяют при использовании зарядов торцевого горения. Они представляют собой обычно намоточные пластики с косослойной намоткой ленты. Наиболее оптимальным является случай *в*, приведенный на рисунке 6.4.

Толщина ТЗП по корпусу и днищам зависит от расположения в определенной зоне РДТТ, вида заряда (вкладной или прочно скрепленный с силовой оболочкой) и вида корпуса двигателя. Если корпус выполнен из стеклотекстолита, то толщина ТЗП меняется по длине корпуса 3–25 мм. По направлению к переднему днищу толщина покрытия увеличивается. Толщина покрытия в переднем днище меняется от центра к периферии. Если ТЗП выполнено из асботекстолита или прорезиненной ткани, то в центре толщина ТЗП — 8 мм, а на периферии — 2 мм. Заподлицо с теплоизоляцией переднего днища выполняется теплоизоляция обечайки. В патрубки, предназначенные для воспламенения и отсечных сопел, вклеиваются втулки из пресс-материалов или текстолитов так, чтобы обеспечивалось перекрытие стыков с основной теплоизоляцией днища. Между втулками и днищем прокладывается слой асботекстолита. При приклеивании заряда к переднему днищу и обечайке (прочно скрепленном заряде) образуется защитно-крепящий слой (ЗКС). В этом случае исключается проникновение высокотемпературных газов между зарядом и корпусом, как в случае применения вкладных зарядов.

Более подвержено разрушениям (эрозии) заднее днище, грибок и сопловый патрубок, особенно в области критического сечения. Теплоизоляция заднего днища обычно осуществляется комбинированным покрытием сравнительно большой толщины. Если используется стеклотекстолит, то его толщина может достигать 50 мм и более. Чаще всего первый слой, примыкающий к поверхности днища, выполняют из асботекстолита или прорезиненной ткани, которые обладают хорошими теплоизолирующими свойствами.

При этом для характеристики эффективности теплоизоляции в некоторых случаях применяют термозащитный индекс (толщина покрытия, защищающая конструкцию от перегрева выше 180°C). Чем меньше термозащитный индекс (в мм), тем лучше свойства покрытия.

Толщина покрытий увеличивается в районе сопловых патрубков. Соединение днища и корпуса предохраняется за счет применения втулки из пресс-материала. Аналогичные втулки устанавливают в сопловых патрубках и жаровых трубах. В зоне, переходной к критическому сечению, устанавливают графитовый вкладыш на герметике, экранирующий теплозащитную втулку.

Термозащитные материалы (ТЗМ), соответствующие марки, состав и свойства приведены в отраслевых справочниках. На каждый ТЗМ имеется соответствующий паспорт.

### **6.3. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СОДЕРЖАНИИ ОТРАСЛЕВЫХ СПРАВОЧНИКОВ И ПАСПОРТОВ НА МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЗП, ЗКС, ТЗПА, НТЗП, БП И МАТЕРИАЛОВ СОПЛОВЫХ БЛОКОВ**

Подбор термозащитных материалов осуществляется через отраслевые справочники и паспорта на материалы (на каждый ТЗМ).

В отраслевом справочнике по ТЗМ (ТЗП) приводятся:

- 1) номенклатура марок ТЗМ (применяемых и рекомендуемых);
- 2) классификация ТЗМ по условиям применения (при определенных скоростях газового потока);
- 3) составы ТЗМ (производимые и опытные);
- 4) механические и теплофизические характеристики (плотность, разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, теплопроводность, теплоемкость);
- 5) физико-химические характеристики (температуры начала и конца пиролиза, выход коксового остатка, удельная теплота разложения, приращение энтальпии);
- 6) срок сохранности;
- 7) возможная температура запуска;
- 8) технологические свойства (усадка, коэффициенты объемного термического расширения, изменения с температурой жизнеспособности и реологических характеристик);
- 9) клеи для склеивания слоев и приклеивания их к стали, сплавам титана, пластикам (стеклопластикам, углепластикам, боропластикам, органопластикам).

При выборе оптимального варианта ТЗМ более подробная информация может быть получена из соответствующих отраслевых паспортов на ТЗМ, которые содержат сведения о:

- 1) назначении материала;
- 2) изменении характеристик при различных режимах эксплуатации и экстремальных нагрузках;
- 3) компонентах, их подготовке для полимерной композиции;

4) технологических режимах переработки композиции в материалы и покрытия (технологическая карта, описание оборудования и операций);

5) охране труда и технике безопасности при производстве и нанесении ТЗМ на узлы и детали ДЛА;

6) экологической безопасности производств ТЗМ.

Таким образом, осуществляется подбор термозащитных материалов.

Бронепокрытие оценивается по тому же принципу, что и теплозащитные покрытия (ТЗП) и материалы защитнокрепящих слоев (ЗКС), и подбирается по величине зоны подготовки коксования и температурным профилям по толщине покрытия при воздействии высоких температур (до 2000 К). Обычно бронепокрытие содержит наполнители двух типов (тканевый, например Т15П-76 на основе стеклоткани, и ленточный, например ЛТТ), связующий полимер (например, эпоксидную смолу ЭД-20) и огнезамедлительную систему (например, содержащую красный фосфор и метаванадат бария). При оптимальных вариантах составов бронепокровтий зона подготовки коксования увеличивается в пять и более раз, а температурный профиль уменьшается примерно наполовину, что соответствует снижению термозащитного индекса.

Возможен новый подход — компьютерное проектирование изделия (вариант такого проектирования был приведен в главе 4), совмещенное с проектированием систем материалов (композитов) на основе банка данных о конструкционных, теплозащитных, герметизирующих материалах.

В ряде случаев для выбора эффективной конструкции и оптимальных полимерных композитов применяют математико-статистические методы. Например, определяют степень удовлетворения материалом (D), рассчитанную по формуле (4.1). В настоящее время направление компьютерного проектирования полимерных композитов развивается.

## **6.4. ЯВЛЕНИЕ АБЛЯЦИИ И СПОСОБЫ УМЕНЬШЕНИЯ УНОСА ТЗМ, О РЕГУЛИРОВАНИИ АБЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Чтобы уменьшить унос термозащитного материала (ТЗМ) без физико-химических превращений, необходимо, чтобы скорость линейного уноса  $V_a$  была больше скорости прогрева  $V_{II}$  ТЗМ. Когда  $V_a < V_{II}$ , унос мал, накапливается прококсованный материал с малой прочностью, что увеличивает механический унос (снижение толщины материала). Наиболее приемлем режим абляции, когда  $V_a > V_{II}$ . При этом требуется оптимизация теплофизических параметров ТЗМ и использование эффективной теплоизоляции. Например, могут использоваться такие материалы, как дисперсные наполнители, многослойные стенки, соты, пористость, ориентация наполнителей, специальные текстуры, например прерывистое плетение, введение полых наполнителей, микросфер, капиллярных волокон, пробки и т. д. Термозащитный материал должен быть подготовлен к воздействию термоциклических нагрузок, термоударам, одностороннему

нагреву и оптимизирован с точки зрения значений линейных и объемных коэффициентов теплового расширения (сжатия) и усадок. Для такой подготовки используют особые режимы отверждения, предварительную термообработку, прокалку наполнителей и другие способы.

На абляционные свойства ТЗМ оказывает влияние плотность материалов (регулируемая давлением при формировании изделий), особенно объемная равноплотность, наличие пустот, трещин, примесей, зон с повышенным или пониженным содержанием компонентов, непроклеи, расслоения. В зонах с малой плотностью (и меньшей теплопроводностью) аккумулируется тепло, что приводит к ускорению абляции с образованием раковин, кратеров, шероховатостей на поверхности абляции (выкрашивание, увеличение механического износа, газодинамический скачок, перевод режима обтекания с ламинарного на турбулентный). ТЗМ проходят тщательный контроль сплошности неразрушающими методами: томография, акустические (ультразвуковые, импедансные, метод свободных колебаний), радиометрические (рентгенометрия, электронография), радиоволновые (микро-, СВЧ-, терагерцовые, амплитудные, фазовые, поляризационные), тепловые (метод тепловых полей) методы, а также методы коронного, искрового разряда.

При разработке абляционных термозащитных материалов их составы и структура должны обеспечивать численные значения:

1) высокие (эффективная тепловая абляция, упруго-прочностные свойства, трещиностойкость, теплоемкость, эндотермические фазовые и релаксационные переходы);

2) низкие (тепло- и теплопроводность, плотность, молекулярная масса продуктов вдува, поверхностное натяжение расплавов, способность к расслаиванию, выкрашиванию, эрозия поверхности, горючесть);

3) близкие к единице (излучательная способность, выход летучих продуктов, доля ТЗМ, в которой проходят эндотермические физико-химические превращения);

4) переменные (температура абляции, вязкость расплавов, согласованная с парциальным давлением паров при кипении).

Параметрами, определяющими эффективность абляционных полимерных термозащитных материалов (ТЗМ), являются:

1) элементный состав, структура, молекулярная масса, температуры стеклования, плавления, деструкции, теплота деструкции, теплофизические, термодинамические свойства полимеров в составе ТЗМ;

2) элементный состав, форма частиц наполнителей, ориентация по отношению к потоку, температуры и теплоты фазовых и релаксационных переходов, теплофизические, термодинамические свойства наполнителей в составе ТЗМ;

3) соотношение и распределение компонентов в ТЗМ, наличие дефектов, пористость;

4) количество, элементный состав, упругопрочностные, тепло- и электрофизические свойства, пористость и распределение пор, твердый остаток, образующийся в процессе абляции.

## 6.5. АБЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЗМ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ, СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

Абляционные характеристики ТЗМ различных типов, состава и структуры приведены в таблицах 6.1–6.6.

Таблица 6.1

**Абляционные характеристики фенолоальдегидных текстолитов**

Поверхностная плотность теплового потока, $q_0$ , кВт/м <sup>2</sup>	Продолжительность нагрева, с	Температура, $T_w$ , °С	Линейная скорость абляции, $V_a$ , мм/с · 10 <sup>-3</sup>
1360	120	1630/1540/1540/1710	4,15/1,07/0,8/2,29
4600	60	1950/1950/1975/2000	9,45/9,1/2,82/4,85
9200	60	2140/2110/2090/2390	19,3/14,8/12,9/8,6
15 900	30	2320/2320/2370/–	32,3/25,4/39,2/–

*Примечания:* 1 — соответственно данные для стеклотекстолитов, асботекстолитов, (наполнитель — асбомат), стеклотекстолитов на основе кремнеземных волокон, органотекстолитов с тканями из волокон алифатических полиамидов типа ПА-66 (найлон), ПА-6 (капрон); 2 — содержание связующего 33% об., волокна перпендикулярны потоку.

Таблица 6.2

**Сравнительные свойства ТЗМ различного состава**

Типы ТЗМ	Свойства ТЗМ, г/см <sup>3</sup>	$H_{эф}$ , МДж/кг при $q_0$ 19–22 МДж/кг	Защитный индекс (время достижения 150°С на обратной стенке ТЗМ), с
1. Фенольный углетекстолит (65% об. ткани)	1,39	160	30
2. Фенольный кварцетекстолит (65% об. ткани)	1,55	27	65
3. Отвержденное фенолоальдегидное связующее, наполненное порошком ПА-6 (50% об.) и фенольными полыми микросферами (20% об.)	0,59	35	258

Таблица 6.3

**Зависимость абляционных характеристик ТЗМ на основе фенолоальдегидного связующего и различного объемного содержания графитированных и стеклотканей, асбестовых матов (войлока)**

Тип наполнителя	Содержание наполнителя, % об.	Абляционные характеристики	
		Линейная скорость абляции, $V_a$ , мм/с	Защитный индекс
Ткань из графитированных углеродных волокон (тип ТГ)	60	0,0305	37

Продолжение табл. 6.3

Тип наполнителя	Содержание наполнителя, % об.	Абляционные характеристики	
		Линейная скорость абляции, $V_a$ , мм/с	Защитный индекс
Асбестовый мат	561	0,0534	95,0
	601	0,0685	83,1
	56	0,0685	48,5
Асбестовый войлок	49	0,0812	54,3
Стеклоткань	53	0,1076	45,0
	55	0,1119	48,0
	70	0,1270	32,0

Примечания: 1 — время достижения 200°C на обратной стороне образца толщиной 6,35 мм; 2 — фенолоальдегидное связующее (типа ФА), пластифицированное полиамидом (типа ПО-300).

Таблица 6.4

**Зависимость  $N_{эфф.}$  абляционных фенольных ТЗМ от типа и содержания наполнителей**

Тип наполнителя	Содержание в текстолите, % об.	$N_{эфф.}$ , МДж/кг
Ткань из волокон типа капрон, ПА-6	40	167
	55	177
	70	148
Асбестовый мат, ткань типа АТ-1	40	130
	55	128
Стекланная ткань (из выщелоченных волокон типа Е-стекла)	40	139
	55	135
	70	114
Ткань из кремнеземных волокон	40	163
	55	181
	70	184

Примечания: 1 — волокна тканей расположены перпендикулярно направлению газовых потоков (струя аргоновой плазмы); 2 — тепловой поток 8500 кВт/м<sup>2</sup> в течение 10 с; 3 — оптимальное соотношение компонентов в абляционной композиции нельзя определить расчетным путем, необходимы систематические экспериментальные исследования; 4 — в ТЗМ с наполнителями объемной текстуры распределение в трех направлениях решает проблему расслаивания при абляции при сдвиговых напряжениях от набегающего потока, заметно повышая долю ТЗМ, в которой происходят энергоемкие эндотермические процессы (коэффициент 0,6–0,85). Они имеют и меньшую анизотропию механических свойств. Так, у эпоксидных стеклотекстолитов с тканями объемного плетения составляет от 780–250 до 250–250 МПа (соответственно текстуры 1×1×3 и 3×1×1).

Таблица 6.5

**Зависимость абляционных свойств кварце- и углетекстолитов от типа связующих в их составе (содержание наполнителей 34–35 % об.)**

Тип связующего, плотности углетекстолита/кварцтекстолита, г/см <sup>3</sup>	Абляционные свойства углетекстолита/кварцтекстолита		Защитный индекс, с
Фенолоальдегид 1,42/1,59			20/35,9
Эпоксисовлачное 1,37/1,76			19/47,7

Продолжение табл. 6.5

Тип связующего, плотности углетекстолита/кварцтекстолита, г/см <sup>3</sup>	Абляционные свойства углетекстолита/ кварцтекстолита		Защитный индекс, с
Эпоксикремнийорганическое 1,30/1,59			30/29,1
Полиимидное (типа Skybond) 1,30/1,60	3450/2500	12131/320	31,4/37,5

Примечания: 1 — волокна ткани перпендикулярны потоку 11,6 МВт/м<sup>2</sup>, нагрев в течение 30 с образца толщиной 19,05 мм воздухом с теплосодержанием 21,5 МДж/кг; 2 — Н<sub>эфф.</sub> углетекстолитов на основе карбоциклических циклоцепных полимеров (полифенилен, полифениленфенол) до 2000 МДж/кг.

Таблица 6.6

**Составы и свойства теплозащитных пластиков П-5**

Тип П-52	Наполнитель в П-5	Плотность пластика, г/см <sup>3</sup>	у+, МПа	Va, мм/с	Конструкция	Технология
П-5-2	Рубленые волокна из тканей КТ-11, 11к	1,8	125–150 (уви)		Заднее днище	Прессование
П-5-8	Ткань КТ-11-ТО				Заднее днище	Прессование
П-5-7 ЛДП 5	Лента КЛШ-11, ЛДП 1	1,6–1,7	740	0,35	Сопловое днище	Прессование
П-5-5	Рубленые волокна К 11 С 6				Сопловое днище	Прессование
П-5-12 6	Углеродные волокна или лента ТГМ-2 М	1,45–1,5	370	0,1	Днище	Прессование
П-5-13Н, 13П 7	Нити ВМН-3,4 или ткань УУТ-24	1,3–1,55			Днище	Прессование, намотка
П-5-15	КТ-11-ТО, КТ-11-ТСА с N80	1,6–1,7	700	0,3	Раструб	Намотка

Примечания: 1 — для предсопловых блоков и раструбов РДТТ; 2 — связующее ЛБС-А (50–60%-ный раствор), связующее ЛБС-Б (60–70%-ный раствор); коксовое число (1200°C) — 55%, у+ кокса — 40 МПа; 3 — КЛ-11-5,0; КЛ-11-8,2; КЛ-11-9,4 или ткани КТ-11, КТ-11-ТОА; 4 — для П-5-13П ткани УУТ-2 СГ, ткани УУТ-2С; 5 —  $\lambda_{100-300}$  0,43–0,5 Вт/м·°С,  $\alpha \cdot 10$  0,19–0,33 м/°С,  $\kappa_{ЛТР} \cdot 10^{-6}$  0,3–5,7·°С<sup>-1</sup>; 6 — у+ при 20°C 33 МПа, при 500°C — 10 МПа,  $\lambda_{100-300}$  0,52–0,58 Вт/м·К; 7 — у+ при 20°C 140 МПа, при 500°C — 85 МПа,  $\lambda_{100-300}$  0,45–0,64 Вт/м·К.



## 6.6. МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ ТЗМ

Для оптимизации абляционных свойств ТЗМ, предназначенных для отражения и поглощения теплового потока, в их состав, наряду с наполнителями, повышающими упругопрочностные свойства, вводят порошки, дисперсные волокна, микросферы, хлопья из веществ различного состава, в которых при абляции проходят эндотермические превращения. При определенных температурах с образованием газообразных продуктов с определенной молекулярной массой и теплосодержанием при нагреве дисперсных компонентов реализуются затраты тепла на плавление, испарение, кипение, а твердые частицы повышают вязкость расплавов, способствуя согласованному прохождению процессов плавления и испарения (сохранение на поверхности абляции выкипающего, а не сдуваемого без кипения расплава). Дисперсные компоненты влияют и на излучательную способность. Порошки карбидов упрочняют карбонизированные слои, боридов — увеличивают огнестойкость, порошки полимеров (ПЭ, ПА, ПММА) обеспечивают образование больших объемов низкомолекулярных газообразных продуктов, повышающих эффект вдува. Ориентация наполнителей в структуре ТЗМ способствует оптимизации конструкционных и абляционных свойств. При расположении волокон параллельно поверхности ТЗМ в плоскости ориентации имеют высокие значения упругопрочностных свойств и минимальную теплопроводность. Однако при абляции создаются условия для расслаивания ТЗМ слоистой структуры, образования поверхностных трещин (из-за давления газообразных продуктов, выделяющихся в нижележащих карбонизируемых слоях), что приводит к неравномерной абляции, уменьшению доли ТЗМ, в которой проходят физико-химические превращения, к увеличению шероховатости поверхности, стимулирующей переход с ламинарного к турбулентному режиму обтекания. При ориентации волокон перпендикулярно поверхности ТЗМ имеет высокую устойчивость к воздействию сдвиговых напряжений от газового потока, но низкие упругопрочностные свойства, что приводит к расслоению и механическому уносу части ТЗМ с образованием дефектов. ТЗМ с такой ориентацией волокон имеют высокую теплопроводность, а подвод тепла в объем материала ускоряется из-за излучения вдоль волокон. Наиболее эффективны промежуточные схемы ориентации волокон («кровельная» укладка, углы ориентации волокон 20–90° от направления теплового потока). Теплозащитные детали сложной формы обычно изготавливают из композиций с дискретными волокнами различной длины (например, типа АГ-4В), сочетающие промежуточные упругопрочностные и хорошие теплофизические и абляционные свойства (табл. 6.7). При производстве конструкции РДТТ часть входного (предсоплового блока — «грибка») и выходного конусов изготавливают намоткой, обеспечивая расположение слоев наполнителя перпендикулярно или под углом к оси блока с последующей параллельной укладкой слоев материала. В предсопловом блоке при любом варианте ориентации слоев к потоку будет иметь место расслоение растрескивание и обычно используют пластики с хаотическим расположением волокон.

Таблица 6.7

**Влияние ориентации кварцевой ткани относительно защищаемой поверхности на упругопрочностные, теплофизические и абляционные свойства фенолкремнийорганических текстолитов**

Свойства	Показатели свойств кварцевых текстолитов с различной ориентацией слоев ткани к поверхности		
	Параллельно	Перпендикулярно	Под углом 20°
$\gamma^+$ , МПа	164	10,5	31,5
$\gamma^-$ , МПа	260	420	54,4
$\gamma_{ВИ}$ , МПа	345	3,6	51
ЕВИ, ГПа	16	4,9	7,87
$\lambda$ , Вт/м·К	0,09	0,266	0,1278
$\beta \cdot 10^{-6}$ , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	6,26	25,9	9,91
Скорость абляции	Высокая	Низкая	Низкая
Поверхность после нагрева	Шероховатая	С дефектами	Гладкая

Для конструкций, работающих в условиях динамического нагружения, при воздействии ударных, знакопеременных, термоциклических нагрузок, в условиях вибраций необходимы материалы с повышенной трещиностойкостью. В значительной части теплозащитных материалов используют в качестве связующих пластифицированные и более эффективные эластифицированные композиции. Хотя введение пластификаторов и эластификаторов, например таких, как полиацетали (поливинилбутираль, бутвар и др.), гибкоцепные термопласты, каучуки, прежде всего низкомолекулярные, обычно снижает количество кокса. На практике часто оправданно использование термозащитных материалов с повышенной трещиностойкостью, которые обеспечивают при абляции снижение доли материала, в котором не проходят физико-химические эндотермические процессы. Прежде всего, подобные ТЗМ используют для тепловой защиты внутренних поверхностей конструкций корпусов крупногабаритных РДТТ, а сами корпуса изготавливают из конструкционных КПП (стекло-, угле-, органо-пластики) на основе пластифицированных связующих. Основными материалами теплозащиты камер сгорания РДТТ являются эластичные материалы — эластики, резины на основе высокомолекулярных и «жидких» каучуков, эластичных термопластов (материалы «бронирования» топливных зарядов). Покрытия из них (в сложных условиях динамического нагружения при горении каучукового топлива) и конструкционные оболочки деформируются согласованно (деформации покрытия «следуют» за деформирующейся оболочкой), покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от конструкционной стенки, защищая ее от теплового разрушения («прожога»). Теплозащитные свойства регулируются введением в каучуки различных типов, таких как бутадиен-нитрильные, тиоколовые, кремнийорганические, волокон, полых микросфер, компонентов из веществ различного химического состава (углерод, кварц и др.).

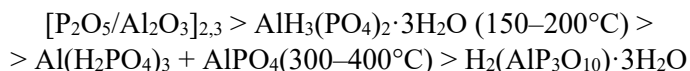
## 6.7. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЗМ

Для нанесения с последующей вулканизацией теплозащитных покрытий (РФТЭ — на основе эпоксирезорцинового связующего, пластифицированного тиokolом НВБ, ПКМ, ФКМ, МКФН — на основе ЛБС, пластифицированного поливинилацетатами; БКМ-75 — каландрированные листы из фенолкаучуковой резиновой смеси (каучук СКН); СКЭПТ — рулонный материал; БК-31 — фенолкаучуковая композиция с бакелитовой мукой; фенолкаучуковые (СКН-40, СКН-26) композиции ТП-3, РД-18, Р-161) используют:

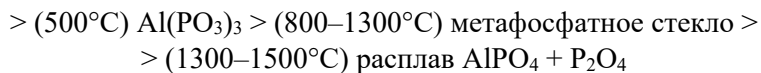
- 1) выкладку или намотку невулканизированных листов или лент из резиновых смесей;
- 2) литье под давлением жидких композиций, шприцевание в форму, щелевой зазор с использованием оснастки;
- 3) свободная заливка, нанесение шпателем, напыление, центробежное формование жидких эластичных композиций.

Особую группу теплозащитных абляционных материалов представляют радиопоглощающие ТЗМ *специального назначения*, которые не только защищают объекты РКТ от тепловых нагрузок, но и выполняют дополнительные задачи по обеспечению радиосвязи, радио- и оптической маскировки (регулирование температуры абляции; программированное изменение химического состава образующегося «спутного следа»), экранизации в заданных пределах от поражающих факторов ядерного взрыва (ударного импульса, корпускулярного и волнового ионизирующего излучения), противостояния комплексу факторов (многофункциональные оптически защищенные ударопрочные покрытия). Использование комбинированных ТЗП позволяет объектам РКТ эффективно преодолевать ПВО, ПРО, ПКО, затрудняя их своевременное обнаружение, опознавание, перехват и уничтожение. Задача радиопоглощающих ТЗМ — уменьшение эффективной площади рассеивания  $u_{\text{ц}}$ , определяющей дальность обнаружения объекта  $R_0$  (достаточно 5% отраженной энергии для обнаружения объекта на расстояниях в тысячи км). При подборе соответствующего материала необходимо учитывать: а) мощность передатчика; б) коэффициент усиления передающей антенны; в) эффективную площадь приемной антенны; г) коэффициент, учитывающий потери сигнала при его распространении; д) чувствительность приемника. Радиопрозрачные ТЗМ используют для защиты от аэродинамического нагрева антенно-фидерных устройств (АФУ). Радиопрозрачные конструкции, оболочки, размещаемые перед раскрытием антенн с минимальным влиянием на характер излучения антенны, изготавливают из материалов со стабильными диэлектрическими свойствами (диэлектрическая проницаемость соответствует значениям 3–5, а тангенс угла диэлектрических потерь — 0,001–0,005) в широком диапазоне длин волн и температур. Радиопрозрачные окна устанавливаются на незатемняющих их головных частях ( $c q_0$  до  $420 \cdot 10^6$  кВт/м<sup>2</sup>) и стыкуются с основным ТЗМ, но их материалы не должны при абляции образовывать поглощающие радиоволны компоненты.

В качестве радиопрозрачных ТЗМ используют керамические материалы и материалы на основе неорганических связующих и кремнеземных, кварцевых тканей. Обычно отверждение материалов, наполненных АФС и АХМ тканями, проходит при 270°C в течение 40 ч по схеме:



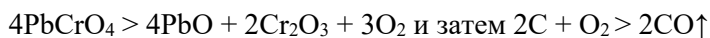
Прочность при сжатии у текстолитов с 60% тканей КТ-11-Э-01 сохраняется на уровне 60–70 МПа при 1370°C несколько минут. Абляция при 800–1500°C протекает по схеме:



с образованием продуктов, обеспечивающих радиопрозрачность.

### **Полимерные пластики на основе кремнеземных и кварцевых наполнителей**

Для радиопрозрачных окон, аблирующих при низких значениях  $T_w$  и  $q_0$ , используют термопласты (фторопласт Ф-4Д с КТ-11 сохраняет радиопрозрачность до 1200°C), аблирующих при  $T_w > 1000^\circ C$  — материалы на основе органосиликатных (суспензии измельченных силикатов и оксидов в толуольном растворе полиорганосилоксана, В-58Э) и кремнийорганических связующих. Использование кремнийорганических полимеров связано с образованием ими при абляции устойчивых к окислению структур с низким содержанием углерода. При абляции 1 кг полидиметилсилоксана образуется всего 2–4% углеродосодержащих соединений, но они при 2500°C агрегируются в виде тонкого слоя в 1–2 мм от поверхностного расплава  $SiO_2$ , экранируя пропускание радиоволн. Для уменьшения содержания углерода в состав связующих вводят окислители, окисляющие углерод до  $CO$ ,  $CO_2$ , например по реакции



В процессе абляции кремнийорганические полимеры размягчаются, деформируются с образованием жидких и газообразных продуктов, вспучиваются, а выход твердого остатка определяется соотношением углерод/кремний и плотностью сетки. Наиболее эффективна модификация структурами, содержащими связи бор — углерод (карбораны).

Для снижения механического уноса в качестве наполнителей используют многослойные прошивные и трикотажные объемного прядения кремнеземные полотна. Для повышения диэлектрических свойств применяют наполнители на основе капиллярных волокон ( $tg\delta = 0,0015$ ) совместно со сплошными волокнами ( $tg\delta = 0,0018$ ). Следует отметить, что в процессе абляции радиопрозрачность иногда снижается в 5–7 раз, но восстанавливается до 80% от первоначального уровня после прекращения уноса.

### **Изменение свойств теплозащитных покрытий при ядерном взрыве**

При ядерных взрывах на конструкции воздействуют ударный импульс и ионизирующее (нейтроны, гамма и рентгеновское) излучение. Для сохранения

работоспособности конструкций от воздействия громадного ударного импульса (адиабатический взрыв, сопровождаемый ростом температур до сотен тысяч градусов и давлений до сотен тысяч атмосфер) используют демпферную защиту, изменяющую параметры ударного импульса за счет поглощения энергии. Для сохранения слоя основной теплозащиты и конструкционного слоя от разрушения используется высокопрочный материал отнесенного экрана (например, углепластика) и демпфирующий слой из пенопласта совместно с объемными сетчатыми структурами.

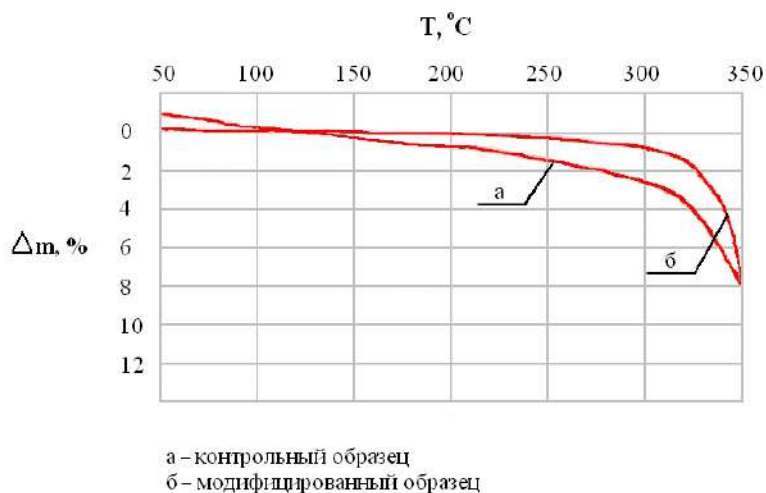
Защита конструкций от ионизирующих излучений имеет две особенности: необходимость использования радиационно-стойких материалов и материалов, ослабляющих и экранирующих электромагнитные излучения (экранирующие материалы и конструкции). Под действием ионизирующих излучений с разрывом макромолекул проходит радиационная деструкция полимеров, характеризуемая радиационно-химическим выходом  $G_d$  — числом разрывов цепей, вызываемых поглощением 100 эВ энергии излучения (для целлюлозы  $G_d > 10$ , полиэтилена 1,0–1,5; полистирола 0,01). У некоторых полимеров радиационная деструкция перекрывается радиационным «сшиванием» ( $G_c$  полиэтилена около 4, для полипропилена  $G_d = G_c = 0,8$ ). Радиационную стойкость, способность полимеров противостоять воздействию ионизирующих излучений количественно характеризуют предельными значениями дозы или ее мощности, при которых полимерный материал утрачивает свои эксплуатационные свойства (упругопрочностные, электрические и т. д.). Повышает радиационную стойкость полимерных материалов использование антирадов и полимеров с высокой концентрацией циклов или ненасыщенных групп.

При разработке различных систем, способов экранирования и поглощения ионизирующих (корпускулярных и волновых) излучений используют теоретические представления о их взаимодействии с веществами, в том числе с полимерными различного состава и строения. При этом необходимо учитывать условия, в которых осуществляется воздействие ядерного взрыва на термозащитные материалы. Например, при подводном ядерном взрыве радиационное воздействие на ТЗМ происходит в водной среде и продуктах разложения воды под действием излучения. В этой среде при использовании для защиты, например фосфорсодержащих замедлителей горения рентгеновское излучение может привести к повышению плотности и устойчивости ТЗП, а  $\gamma$  излучение, наоборот, к росту его пластичности и в дальнейшем деструкции. Комплексный подход, обеспечивающий эксплуатационную эффективность, предполагает проведение анализа физических явлений в материалах при действии на них ионизирующих излучений, обеспечивающих экранирующую способность. Механизмами, ослабляющими электромагнитное излучение, являются фотоэффект, комптоновское рассеивание, эффект образования электрон-позитронных пар (ЭОП), фотоядерные процессы. Величины энергий проявления эффектов, обеспечивающих ослабление излучения, для различных атомов различны. Например, для свинца фотоэффект проявляется в области энергий менее 0,1 МэВ, эффект Комптона — 0,5–5 МэВ, релеевское рассеивание — менее 0,1 МэВ. Сложно экранировать нейтронное излучение (малая масса, отсутствие заряда) из-за

необходимости реализации упругого или неупругого рассеивания нейтронов при реакции с ядрами. При упругом рассеянии потери энергии являются функцией атомного номера элемента и энергии. Чем меньше энергия нейтрона, тем вероятнее его взаимодействие с ядром элемента экрана (повышается сечение рассеивания). Неупругое рассеяние характеризуют сечением захвата электрона, определяемым скоростью нейтрона и сопровождающимся появлением радиоактивных изотопов и  $\gamma$ -излучения. В качестве экранной защиты от нейтронов используют композиции из тяжелых элементов (РЗЭ), способные поглощать  $\gamma$ -излучения (из-за образования радиоактивных изотопов требуется защита, необходимо равномерное распределение наноразмерных тяжелых элементов и ионов) и легких элементов с высокими значениями скоростей захвата и рассеивания (полиэтилен, вода, материалы с высоким содержанием водорода). Радиационное тепловыделение ( $2400 \text{ кДж/мм}^2$  за  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  с) и ударный импульс вызывают абляцию материала экрана и его механическое разрушение. Более устойчивы экраны с равномерным распределением большого количества наноразмерных тяжелых элементов с высокими значениями скорости захвата  $u_{\text{захв}}$  и эффективной энтальпии. Оптическую защиту обеспечивают ТЗМ, аблирующие при низких температурах ( $T_w$  —  $1000$ – $1300^\circ\text{C}$ ), включающие эпоксидные связующие с наполнителями в виде тканей из волокон ПЭТ, ПП и др., текстолиты из таких тканей. Многофункциональные (радиопоглощающие, оптически защищенные радиационноэкранирующие, ударопрочные, РПОЗУП) термозащитные материалы используют в конструкциях из чередующихся слоев: основная теплозащита (демпфирующий слой), высокопрочный экранный слой, слой оптической защиты (например, пористый пластик), слой с тяжелыми элементами (поперечное сечение радиационного захвата  $u_{\text{захв}}$  не менее нескольких тысяч барн), радиопоглощающий слой (с ферритами).

## **6.8. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ТЗМ (В ТОМ ЧИСЛЕ С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУР) ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК**

Модификация различных полимерных материалов путем введения в них сверхмалых количеств наноструктур, например металл-углеродных мезокомпозигов, может привести к изменению физико-механических, теплофизических, термохимических, электрических, оптических и ряда других свойств. О механизме процесса модификации было сказано в предыдущей пятой главе. Однако при модификации ТЗМ есть свои особенности, связанные с особенностями модификации линейных и сетчатых полимеров, наполненных и ненаполненных полимерных материалов. Например, введение металл-углеродных нанокомпозигов ( $0,005\%$ ) в эпоксидные композиции позволяет повысить термостабильность составов на  $75$ – $100^\circ\text{C}$  (рис. 6.5, табл. 6.8) и тем самым увеличить область применения ныне существующих изделий.



**Рис. 6.5**

Сравнение термостабильности эпоксидных смол, модифицированной 0,005% медьсодержащим мезокомполитом и немодифицированной смолы

*Таблица 6.8*

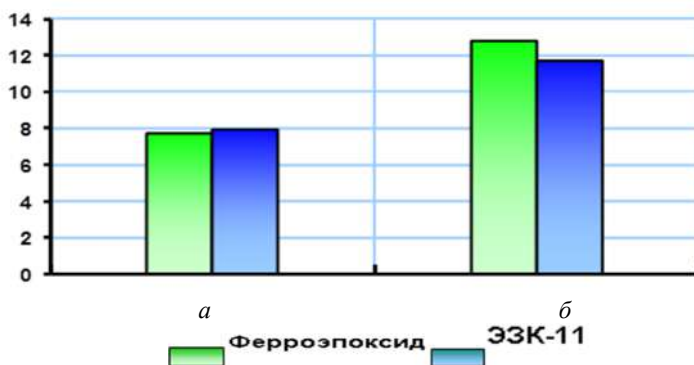
**Зависимость потерь массы  
контрольного и модифицированного образцов  
от температуры**

T, °C	Потеря массы контрольного образца, $\Delta m_1$ , %	Потеря массы модифицированного образца, $\Delta m_2$ , %
125	0,00	0,00
150	0,25	0,00
200	0,60	0,15
250	1,50	0,48
300	2,63	1,30
325	4,18	3,15
350	8,00	8,00

Данная модификация способствует повышению адгезионных и когезионных характеристик клеев, лаков и связующих. На рисунке 6.6 приведен пример результатов модификации эпоксидных связующих, применяемых для производства компаундов ЭЗК-11 и ферроэпоксиды.

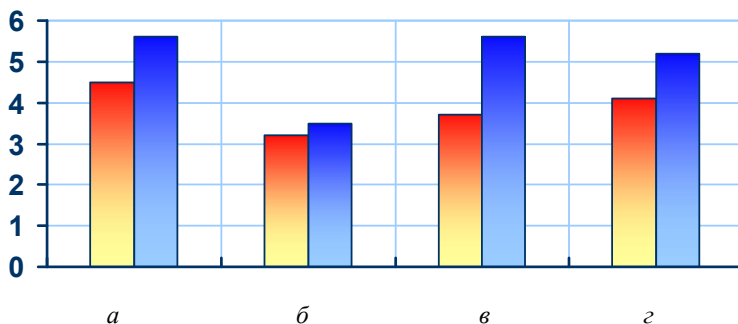
Модификация медь- и никель-углеродными наноструктурами клея горячей вулканизации осуществлена с использованием тонкодисперсных суспензий, изготовленных на основе толуола. При формировании теплозащитных материалов и защитнокрепящих слоев предлагается использование адгезивов, содержащих сверхмалые количества частиц мезокомполитов, полученных на основе вышеупомянутых металл-углеродных наноструктур (рис. 6.7).





**Рис. 6.6**

Результаты испытаний на адгезионную прочность компаундов ЭЗК-11 и ферроэпоксиды:  
*а* — до модификации; *б* — модифицированные материалы



**Рис. 6.7**

Результаты испытаний образцов на отрыв и на сдвиг различных схем:  
 металл — адгезив — резина — адгезив — металл  
 (желто-оранжевый цвет — разрушающее напряжение при отрыве;  
 голубой цвет — разрушающее напряжение при сдвиге;  
*а* соответствует схеме 1; *б* — схеме 2; *в* — схеме 3; *г* — схеме 4).

На рисунке 6.7 приведены результаты испытаний клеевых систем, применяемых для защитнокрепящих слоев, модифицированных частицами мезоком-позитов с использованием различных схем расположения ТЗМ (резина), клее-вой системы (адгезива) и материала силовой оболочки (в данном случае метал-ла). Испытания проводились в соответствии с имеющими место напряжениями при эксплуатации изделия. Обычно при работе ракетного двигателя в защитно-крепящем слое, приклеенном изнутри к корпусу (в данном случае металличе-скому), возникают сдвиговые и отрывные напряжения. Поэтому на рисунке приведены сравнительные результаты испытаний на сдвиг и на отрыв при ис-пользовании немодифицированных и модифицированных клеевых систем.



В результате испытаний образцов четырех различных схем получено увеличение прочности при отрыве  $\sigma_{отр}$  до 50%, при сдвиге  $\tau_{сдв}$  до 80%, концентрация введенного металл-углеродного мезокомпозиата составила 0,0001–0,0003%.

## **6.9. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРАМИ**

Абляционная система тепловой защиты дает возможность преодолеть «тепловой барьер» при гиперзвуковых полетах в атмосферах различного состава и решить проблему защиты конструкций двигательных установок, работающих на химическом топливе. Если абляционная теплозащита используется в ракетных двигателях на жидком топливе (ЖРД) только некоторых типов (с многократным запуском при небольшом расходе топлива, защита камер сгорания и сопловых блоков вспомогательных ЖРД с тягой не более 9000 кг), то доля абляционных ТЗМ в РДТТ составляет 20–40% массы конструкций, которые на 60–100% изготавливаются из композиционных полимерных материалов (конструкции камер сгорания, теплозащита переднего днища, сопловые блоки, наружная теплозащита, элементы крепления топливного заряда, корпуса запальных устройств, газовые рули). Полимерные абляционные ТЗМ обеспечивают надежную тепловую защиту гиперзвуковых летательных аппаратов (возвращаемые орбитальные капсулы, летательные аппараты, предназначенные для исследования других планет, боеголовки (ББ), ложные цели, преодолевающие системы противоракетной обороны). Абляционная теплозащита двигателей космических беспилотных летательных аппаратов (ЛА) обычно состоит из полимерного материала заданной толщины (массы), приклеенного к нижележащим конструкционным элементам из металлов или ВПКМ. Для повышения надежности пилотируемых космических аппаратов используют многослойные конструкции, включающие абляционные, теплоизоляционные, силовые слои, в том числе сотовые, интегральные. Совершенствование тепловой защиты возвращаемых космических аппаратов привело к использованию вместо ТЗМ высокой плотности ( $1,75 \text{ г/см}^3$  для фенольного стеклопластика) ТЗМ малой плотности — многослойной теплозащиты с сотовыми слоями, ячейки в которых заполнены пенопластами и дисперсными частицами (дискретные волокна, порошки, полые микросферы), позволяющие оптимизировать теплозащитные свойства. Увеличение скорости входа в атмосферу головных частей баллистических ракет дальнего действия (БРДД) с малым радиусом затупления привело к необходимости использования ТЗМ с предельно высокими значениями эффективной энтальпии (наконечники из удароустойчивых композиционных материалов), так же как и при тепловой защите сопловых блоков и раструбов высокоимпульсных РДТТ.

Использование абляционных ТЗМ позволяет эксплуатировать гиперзвуковые летательные аппараты при высоких скоростях полета даже на небольших высотах. В зависимости от назначения таких ЛА изменяются геометрия их кон-

струкции и тип используемых ТЗМ. Тепловая защита головных частей овальной или полусферической формы, возвращаемых исследовательских аппаратов с большим радиусом (уменьшение тепловых нагрузок из-за отскока от поверхности конструкции сжатого слоя газа) эффективно решается использованием асботекстолитов. Асботекстолиты применяли в первых возвращаемых исследовательских зондах, в том числе пилотируемых. В настоящее время для этих целей используют стеклопластики с наполнителями из кремнеземных или кварцевых волокон, а также углепластики на основе графитизированных волокон.

Абляционные ТЗМ используют в средствах защиты стартовых площадок ракет, ракетных пусковых устройствах (кабели, шланги, разъемы стартового и бортового оборудования, системы трубопроводов, электронное оборудование), палуб авианосцев, защищающих конструкции от разрушения в процессе одно-разового запуска.

## Глава 7

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (КПМ): ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА. СОСТАВ КПМ В ТОПЛИВАХ (ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, ОКИСЛИТЕЛИ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ). СВОЙСТВА

### 7.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ, ГОРЕНИИ И ВЗРЫВЕ

#### Что такое современная химическая физика?

**Химическая физика** — это область физической химии, имеющая дело с химическими процессами на молекулярном и атомном уровнях, в особенности с кинетикой химических реакций, с использованием понятий квантовой химии.

Большинство химических процессов имеют волновой характер, а кривая изменения энергии в химических реакциях может быть описана волновым уравнением. Все химические реакции протекают с разрушением и образованием химических связей. Образование химической связи может быть объяснено, согласно Рюденбергу, изменением энергии интерференции электронов взаимодействующих атомов, что следует из волновой модели атома. Здесь играет большую роль интерференция сферических волн, возникающих при движении электронов в орбитальном пространстве, когда энергия интерференции увеличивается при перекрывании электронных облаков.

Такие процессы, как горение, фронтальная полимеризация и гетерогенный катализ, обычно рассматривают как волновые процессы. В этих случаях развитие реакций в пространстве или любом сосуде происходит как распространение тепловых или другого характера волн. Большинство радикальных цепных процессов могут быть отнесены к волновым процессам, в том числе горение и взрыв. Быстрое горение (дефлаграция) может перейти в детонацию и взрыв.

### Что такое взрыв?

**Взрыв** — это мгновенный процесс, который соответствует быстрому саморазвивающемуся химическому изменению, сопровождаемому выделением большого количества тепла и газа (химических частиц).

Взрывы обычно происходят, когда имеют место самоподдерживающиеся экзотермические реакции. Эти процессы сопровождаются конкурирующими процессами прихода и стока тепла. Если приход тепла в химической реакции значительно выше стока тепла, то этот процесс является саморазвивающимся или самоподдерживающимся. Однако если сток тепла или поглощение тепла химической реакцией больше прихода тепла или выделения тепла при развитии процесса, то скорость процесса снижается, происходит погасание или «срыв» горения. Тогда как в первом случае имеет место тепловой взрыв.

Знаменитый химик Вант Гофф считал, что экзотермические реакции могут перейти во взрывные процессы. Однако тепловая теория взрыва появилась много позднее, в 1928 г., и создана была академиком Н. Н. Семеновым. Примерно в тот же период времени он вместе со своим учеником, впоследствии академиком, Ю. Б. Харитоновым нашел новый класс реакций, который они назвали разветвленными цепными химическими реакциями и определили вероятность перехода этих реакций в цепной взрыв.

Цепные и тепловые взрывы относятся к нелинейным явлениям. Они зависят от изменений ряда параметров, таких как форма сосуда, в котором происходит процесс; его размеры; состояние его внутренней поверхности; температура и давление; наличие активных примесей в газовой смеси и на внутренних стенках сосуда. Отсюда возникает потребность ввести понятие «критические условия» процессов, например критические давление и температура, верхний и нижний пределы критических концентраций. Критические условия, соответствующие компенсации факторов, препятствующих или способствующих взрыву, делят весь интервал изменения параметров на надкритическую (взрыв) и подкритическую (взрыва нет) области. Например, при цепном взрыве скорость «гибели» активных центров пропорциональна давлению в кубе ( $f(p^3)$  — кубическая функция), а скорость увеличения числа активных центров, иначе скорость распространения или развития цепи, — давлению в квадрате ( $f(p^2)$  — квадратичная функция). Точка пересечения кубической и квадратичной функции соответствует критическому условию (критическому давлению). Если давление более высокое, чем критическое, то взрыва нет, если низкое — происходит взрыв.

В случае теплового взрыва анализируются зависимости скоростей тепловыделения в ходе химических реакций (прихода тепла) и теплоотвода (стока тепла) от температуры. Скорость химической реакции и, соответственно, скорость тепловыделения зависят от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (экспоненциальная зависимость). В свою очередь, скорость теплоотвода пропорциональна температуре. При определенных температурных условиях теплоотвод не может скомпенсировать приход тепла в результате химической реакции, т. е. возникает нарастающий тепловой поток, переходящий в теп-

ловой взрыв. В этом случае перемещающийся в пространстве фронт химической реакции называется тепловым пламенем.

Аналогично при развитии цепного процесса перемещающийся в пространстве фронт называется цепным пламенем. При цепных разветвленных реакциях происходит диффузия активных центров из области пространства, в которой прошла реакция, в свежую реакционную смесь, в которой еще не было реакции.

Тепловое возмущение в инертных средах со скоростью, зависящей от свойств среды, рассасывается. Точно так же рассасываются примеси, которые находятся в среде. На рисунке 7.1 схематично изображено распределение температуры в различные моменты времени ( $t_0, t_1, t_2$ ).

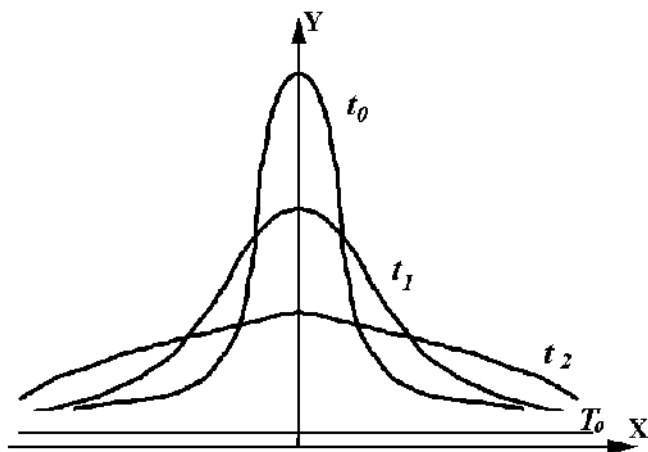


Рис. 7.1

Изменение температуры в распространяющейся тепловой волне  
в интервале времени  $\Delta t = t_2 - t_0$ :

$t_0$  — начальный момент распространения тепловой волны;  $t_1, t_2$  — моменты времени, соответствующие затуханию тепловой волны;  $T_0$  — температура среды.

В активных средах затухания тепловой волны может не происходить. Тепло постепенно распространяется по всему пространству (рис. 7.1) и тепловое возмущение среды в конце концов исчезает.

### Процессы горения

За счет развития экзотермических реакций возникают процессы, называемые горением. Иногда основную роль в этих процессах играет теплопроводность (тепловые пламена), в других случаях — диффузия (цепные пламена).

Процесс горения — это сложный быстрый экзотермический процесс окисления топлива, протекающий, как правило, с образованием пламени.

В свою очередь, пламя определяют как реакцию горения, распространяющуюся в пространстве с дозвуковой скоростью.

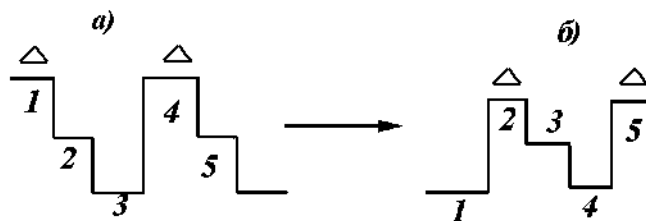
Различают следующие основные виды горения:

- гомогенное;
- гетерогенное;

- диффузионное;
- каталитическое;
- ингибированное;
- ламинарное;
- турбулентное;
- безгазовое;
- беспламенное;
- автоколебательное;
- спиновое.

В практической деятельности человека наибольшее распространение получили диффузионное и гетерогенное горение.

Гетерогенное горение обычно характерно для горения твердых ракетных топлив, т. е. в случаях, когда твердый окислитель и твердый восстановитель (горючее) входят в состав топлива или составляют единое целое. Горение обусловлено взаимодействием окислителя и восстановителя в топливе, зачастую на границе раздела фаз. При этом возникают колебательные реакции, которые и обуславливают колебательный характер процесса (рис. 7.2). Как следует из рисунка, устойчивое горение возможно при наличии на поверхности трети или более трети активных горящих участков. При уменьшении количества этих участков менее трети вероятность затухания повышается.



**Рис. 7.2**

Изменение характера горения во времени и активности поверхности образца при гетерогенном горении:

*а* — начальный этап горения; *б* — этап развития горения;

Δ — символ пламени; 1 — зона активного горения или горящий участок поверхности (наличие пламени); 2 — зона «подготовки» к воспламенению или подготавливаемый участок поверхности к воспламенению; 3 — зона окончания активного процесса горения или нагреваемый участок поверхности.

Диффузионное горение, например горение свечи, заключается в предварительном разрушении вещества (термическая или термоокислительная деструкция), затем в перемешивании продуктов разложения вещества с окислителем (кислородом воздуха) и уже потом в экзотермической быстрой реакции окисления (собственно горение). И в этом случае активность различных участков поверхности твердого горящего вещества меняется, что способствует выделению

в газовую фазу различного количества горючих продуктов деструкции, и, как результат, при этом возможно проявление колебательного характера процесса.

При наличии автоколебаний меняются в ходе процесса скорость горения, распределение температуры и концентрации веществ. Автоколебания имеют свою частоту, которая пропорциональна квадрату скорости горения и обратно пропорциональна коэффициенту температуропроводности. Возникновение автоколебаний — это «защитная реакция» процесса горения и это отражается в том, что вещество горит последовательными вспышками. Такой процесс относят к нестационарным, неустойчивым процессам. При этом фронт горения представляет собой структуру, состоящую из периодически расположенных горбов и впадин, которые перемещаются по поверхности фронта. В горбах достигаются высокая температура и большая скорость реакции, между горбами и впадинами существует теплообмен, который обеспечивает движение фронта как единого целого вдоль оси  $x$  в направлении распространения пламени (рис. 7.3).

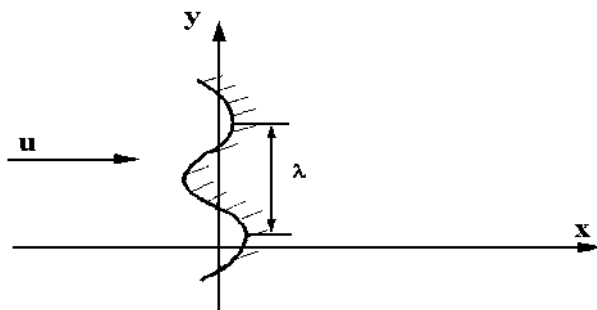


Рис. 7.3

Форма плоского фронта горения после потери устойчивости с длиной волны  $\lambda$ , равной  $a/u$ , где  $a$  — температуропроводность,  $u$  — скорость горения.

Если реакция во впадинах затухает, то фронт горения распадается на ряд не связанных между собой ячеек (рис. 7.3). Автоколебательное горение при дальнейшем ухудшении условий горения переходит в спиновое горение.

При типичном спиновом горении химическое превращение охватывает только поверхность твердого образца. Причем распространение пламени происходит по спирали.

## 7.2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВАХ, ФОРМАХ ЗАРЯДОВ, ИХ СВОЙСТВАХ

Твердые ракетные топлива применяются в ракетных двигателях, газогенераторах (ГГ), прямоточных и ракетно-прямоточных двигателях и гидроракетных двигателях. Их можно разделить на две группы: баллиститные (гомогенные) и смесевые (гетерогенные).

Баллиститные топлива представляют собой обычно пороха на основе нитроцеллюлозы, а смесевые топлива включают три компонента:

- 1) окислитель, обычно перхлорат аммония;
- 2) восстановитель, металлсодержащая фаза;
- 3) «связующее», полимерная фаза, обычно каучуки.

К баллиститным топливам относят прессованные — нитроглицериновые порохи, представляющие собой гомогенную смесь компонентов (в современных мощных ракетных двигателях не применяется).

Смесевое топливо представляет собой гетерогенную смесь окислителя, горючего — связующего полимера (способствующего образованию монолитного топливного блока) и различных добавок (пластификатора, порошков металлов и их гидридов, отвердителя и т. д.).

Основные специфические требования, предъявляемые к смесевым твердым топливам: равномерность распределения компонентов и, следовательно, постоянство физико-химических и энергетических характеристик в топливном заряде, устойчивость и закономерность горения в камере ракетного двигателя, а также комплекс физико-механических свойств, обеспечивающих работоспособность двигателя в условиях перегрузок, переменной температуры, вибраций.

По удельному импульсу (около 200 с) твердое топливо уступает жидкому, так как из-за химической несовместимости не всегда удается использовать в составе твердого топлива энергетически эффективные компоненты. Недостатком твердого топлива является его «старение» (необратимое изменение характеристик вследствие происходящих в полимерах химических и физических процессов).

Американские специалисты отказались от жидкого топлива и для боевых ракет предпочли твердое смесевое топливо, работы по созданию которого проводились еще с середины 1940-х гг., что позволило уже в 1962 г. принять на вооружение первую твердотопливную межконтинентальную баллистическую ракету (МБР) «Минитмен-1». В нашей стране широкомасштабные исследования начались со значительным опозданием. Постановлением от 20 ноября 1959 г. предусматривалось создание трехступенчатой ракеты РТ-1 с твердотопливными ракетными двигателями (РДТТ) и дальностью 2500 км. Поскольку к тому моменту практически отсутствовали научная, технологическая и производственная базы по смесевым зарядам, альтернативы использованию баллиститных твердых топлив не было. Максимально допустимый по технологии диаметр пороховых шашек, изготавливаемых методом проходного прессования, не превышал 800 мм. Поэтому двигатели каждой ступени имели пакетную компоновку из 4 и 2 блоков у первой и второй ступеней соответственно. Вкладной пороховой заряд горел по внутреннему цилиндрическому каналу, торцам и поверхности четырех продольных щелей, расположенных в передней части заряда. Такая форма поверхности горения обеспечивала необходимую диаграмму давления в двигателе. Ракета имела неудовлетворительные характеристики по сравнению с американской ракетой: при стартовой массе 29,5 т. «Минитмен-1» имел предельную дальность 9300 км, а у РТ-1 эти характеристики составляли соответственно 34 т и 2400 км.



Основной причиной отставания ракеты РТ-1 являлось использование баллиститного пороха. Для создания МБР на твердом топливе, по своим характеристикам приближающейся к «Минитмен-1», было необходимо использовать смесевые топлива, обеспечивающие более высокие энергетические и лучшие массовые характеристики двигателей и ракеты в целом.

Поэтому был осуществлен переход от баллиститных к смесевым твердым топливам. Твёрдотопливные заряды изготавливаются в виде канальных шашек, горящих по внешней либо внутренней поверхности. Используются различные формы зарядов твердого топлива (рис. 7.4), горящие главным образом по внутренним поверхностям (поверхности, горение которых надо предотвратить, покрыты бронирующим составом или защитно-крепящим слоем для скрепления заряда с корпусом).

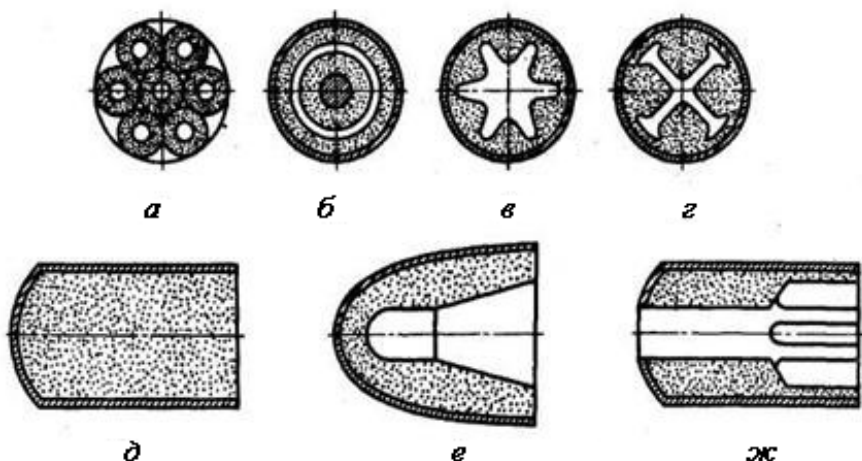


Рис. 7.4

Формы зарядов твердого топлива:

- а* — многошашечный; *б* — телескопический; *в* — с звездообразным каналом;  
*г* — с колесообразным каналом; *д* — торцевого горения; *е* — цилиндрический;  
*ж* — щелевой.

Формы зарядов, которые горят почти по всем боковым поверхностям, например, небронированные трубчатые шашки, горящие с торца, представлены на рисунке 7.5. На рисунке приведены одноканальные шашки (*а*), многоканальные шашки (*б*) и шашки без каналов, но имеющие формы в виде диска, крестов и многолучевых звезд (*з*). Естественно ожидать более интенсивного и полного сжигания топлива при использовании топливных зарядов в форме шашек, состоящих из многолучевых звезд.

В таблице 7.1 приведены характеристики твердотопливных зарядов различных форм и параметров, включая форму поперечного сечения канала и характер горения заряда.

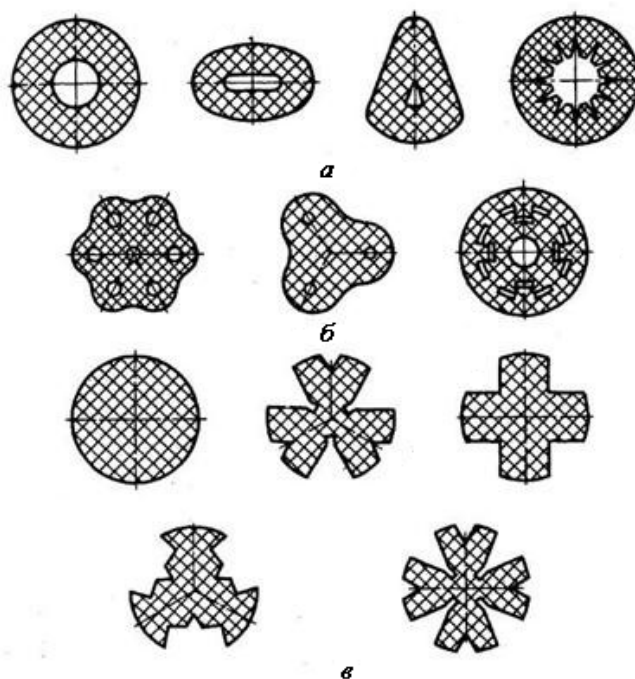


Рис. 7.5

Формы поперечного сечения зарядов всестороннего горения:

*a* — одноканальные шашки; *б* — многоканальные шашки; *в* — бесканальные шашки.

Таблица 7.1

Характеристики зарядов различных форм

Заряд	$L/D$	$e/D$	Число и форма поперечного сечения канала
Внутриканального горения	1–10	0,33	1, круг
	1–10	0,12–0,21	1, звезда (табл. 7.2)
Всестороннего горения	$> 1$	«1	Рисунок 7.5
Торцевого горения	»1	»1	–

В таблице 7.2 приведены параметры твердотопливного заряда смесового твердого топлива со звездообразным каналом с разным числом лучей и отличающимися коэффициентами заполнения поперечного сечения топливом и догорающими остатками. Как следует из таблицы, более полное сгорание происходит при увеличении числа лучей звезды.

Заряд, изготовленный отдельно и свободно вложенный в корпус двигателя, называют вкладным. До появления смесовых топлив единственным способом снаряжения была свободная укладка зарядов в корпус двигателя. Часть поверхности заряда бронируется.

Таблица 7.2

**Параметры заряда со звездообразным каналом**

Число лучей звездообразного канала		6	7	8
Угол при вершине выступа заряда		33,53	35,55	37,30
Относительная толщина свода	$S = \text{const}$	0,15	0,14	0,12
	$S$	0,21	0,19	0,18
Коэффициент заполнения поперечного сечения топлива	$S = \text{const}$	0,82	0,76	0,67
	$S$	0,86	0,80	0,76
Коэффициент заполнения поперечного сечения догорающими остатками	$S = \text{const}$	0,15	0,13	0,12
	$S$	0,09	0,08	0,07

Требования к бронирующему покрытию состоят в следующем:

- химическая и физическая совместимость с топливом и стабильность в условиях эксплуатации;
- хорошая адгезия к поверхности заряда;
- высокая эрозионная стойкость;
- низкая теплопроводность.

Характер горения твердотопливного заряда и получаемый импульс при его сжигании обусловлены составом и характеристиками компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). В справочных материалах обычно для различных марок топлив твердотопливных зарядов приводятся их механические и теплофизические характеристики, которые определяют эксплуатационные свойства.

Таким образом, эксплуатационные свойства твердых топлив определяются их физическими, механическими (табл. 7.3), теплофизическими (табл. 7.4), химическими характеристиками, а также физико-химическими характеристиками продуктов сгорания.

Таблица 7.3

**Механические характеристики смесевых твердых ракетных топлив в сравнении с баллиститными твердыми ракетными топливами**

Параметр	Топливо	
	баллиститное	смесевое
Предел прочности, Н/мм	10–20	3–5
Модуль упругости, Н/мм	20–10 ( $T = 50^\circ\text{C}$ ) 100–300 ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	5–10 ( $T = 40^\circ\text{C}$ ) 10–20 ( $T = 15^\circ\text{C}$ ) 100–200 ( $T = -40^\circ\text{C}$ )
Коэффициент Пуассона	0,35–0,5	0,35–0,5

*Примечание.* ПХА используют в топливах для высокоэффективных ракетных двигателей, а нитрат аммония — в ТРТ для газогенераторов и в медленногорящих ТРТ.

Таблица 7.4

**Теплофизические характеристики смесевых твердых ракетных топлив**

Топливо	Теплоемкость, Дж/г·К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Эксплуатационный интервал температур, °С	Максимальная температура хранения, °С
Н	1,464	1,7	–40...50	50
НМ-2	1,413	1,2	–40...50	50
JPН	1,415	0,27	–30...60	50
НЕС-4016	1,466	1,67	–35...50	50
	1,284	0,18	–35...50	50
AGC	1,377	0,24	–55...55	50
АНВ-3066	1,196	0,41	–55...50	50
CYN	1,252	0,29	–35...80	50
TP-Q	0,96	0,6	–50...50	50

Наряду с энергетическими, прочностными, теплофизическими показателями твердое ракетное топливо характеризуется взрывобезопасностью, чувствительностью к удару и трению, степенью токсичности и дымности продуктов сгорания, технологичностью изготовления и снаряжения, стабильностью физических и химических характеристик во всем объеме заряда (особенно на границах) при всех условиях эксплуатации.

### **7.3. СОСТАВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ (СТРТ) И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ**

Современные смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) содержат, как уже указывалось выше, три основных компонента:

- 1) органический полимер, который выполняет роль связующего и одновременно является горючим, газифицирующимся при горении;
- 2) твердый окислитель, который также дает газообразование;
- 3) добавка горючего металлического порошка, основное назначение которой сводится к увеличению энергетических показателей ТРТ.

Почти все современные ракетные двигатели, работающие на твердом топливе (РДТТ), содержат заряды, изготовленные из перхлората аммония, алюминия и полимеров бутадиена ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Готовый заряд имеет вид «шашки» из твердой резины или пластика. Ее материал подвергают тщательному контролю на сплошность и однородность массы, прочность сцепления топлива с корпусом и т. д. Трещины и поры в заряде, как и отслоения от корпуса, недопустимы, так как могут привести к нерасчетному увеличению тяги РДТТ (вследствие увеличения горячей поверхности), прогарам корпуса и даже взрывам.

Характерный состав смесового топлива, используемого в современных мощных ракетных двигателях твердого топлива (РДТТ):

- 1) окислитель (как правило, перхлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) — 60–70%;
- 2) горючее-связующее (бутилкаучук, нитрильные каучуки, полибутадиены) — 10–15%;
- 3) пластификатор — 5–10%;
- 4) металл (порошки Al, Be, Mg и их гидриды) — 10–20%;
- 5) отвердитель — 0,5–2%;
- 6) катализатор горения — 0,1–1% (окись железа).

Связующее может содержать в своей молекулярной структуре и окисляющие группы, аналогичные тем, которые есть в баллистических твердых топливах. С точки зрения энергетического потенциала наилучшими связующими являются углеводороды типа полибутадиена, а наилучшими наполнителями являются неорганические и металлические компоненты типа перхлората аммония и металлов типа алюминия.

### 7.3.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОКИСЛИТЕЛЯХ

В составе современных ракетных топлив применяют неорганические и органические вещества в качестве окислителей.

В таблице 7.5 приведены свойства некоторых окислителей, используемых в смесовых твердых ракетных топливах.

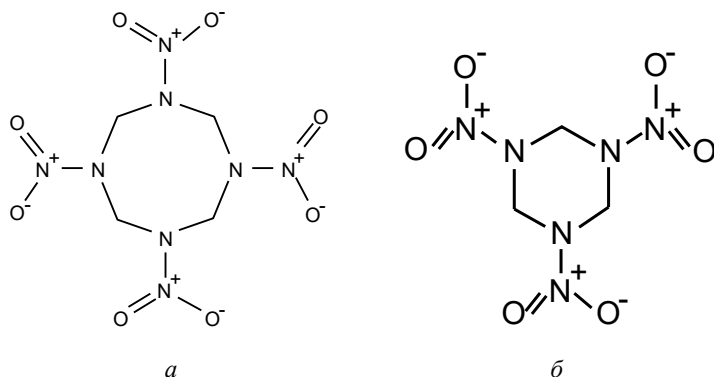
Таблица 7.5

Свойства окислителей смесовых твердых ракетных топлив

Окислитель	Молекулярная масса	Содержание кислорода, масс. %	Теплота образования, ккал/моль	Продукты полного сгорания	Плотность, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$
$\text{LiClO}_4$ (перхлорат лития)	106,397	60,152	–106,00	$\text{LiCl}$	2429
$\text{KClO}_4$ (перхлорат калия)	138,553	46,192	–103,6	$\text{KCl}$	2520
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (перхлорат аммония)	117,497	34,043	–69,42	$\text{N}_2$ , $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$	1950
$\text{LiNO}_3$ (нитрат лития)	68,948	58,015	–115,28	$\text{Li}_2\text{O}$	2380
$\text{NaNO}_3$ (нитрат натрия)	89,005	47,056	–101,54	$\text{Na}_2\text{O}$	2261
$\text{KNO}_3$ (нитрат калия)	101,104	39,563	–117,76	$\text{K}_2\text{O}$	2109
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (нитрат аммония)	80,048	19,988	–87,27	$\text{N}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$	1725

Окислитель должен обладать оптимальной комбинацией высокой степени газообразования (большое число молей газообразных продуктов сгорания), высокой плотности и низкой теплоты образования.

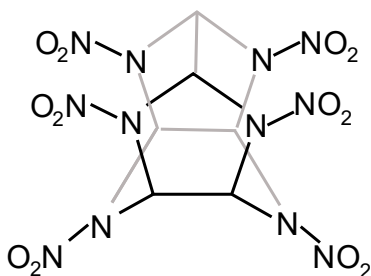
В качестве окислителей зачастую применяют перхлорат аммония; возможно применение других твердых солей хлорной и азотной кислот, богатых кислородом (табл. 7.5). В новых ракетных топливах применяют органические нитросоединения, такие как гексоген и октоген (рис. 7.6).



**Рис. 7.6**

Структурные формулы октогена (а) и гексогена (б)

В будущем возможно использование в РДТТ более мощных взрывчатых веществ, содержащих до шести нитрогрупп, как представлено на рисунке 7.7.



**Рис. 7.7**

Формула возможного окислителя («взрывной кристалл»)

Обычные баллиститные и смесевые топлива не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к газогенераторным топливам. Поэтому разрабатывают специальные газогенераторные составы топлив (ГТ) с низкой температурой горения, ограниченной сверху (жаропрочностью материалов клапанов, турбинных лопаток и других элементов проточной части) и снизу (устойчивостью горения топлива). Кроме того, ГТ иногда должны работать длительное время, и топливо должно иметь малую скорость горения. Для регулируемых газогенераторов предложен состав топлива, у которого скорость горения уменьшается с ростом давления ( $u < 0$ ). Дополнительные требования могут предъявляться и к составу продуктов сгорания топлив для ГТ: отсутствие конденсированной фазы, коэффициент избытка окислителя должен быть не более единицы (обычно). Смесевые топлива применяют и в воспламенительных ГТ (двигателях запуска).

К смесевым твердым топливам можно отнести пиротехнические составы. Пиротехнические составы применяются как наполнители воспламенительных устройств и пироэнергодатчиков; возможно их применение и в ГГ.

Для воспламенения смесевых твердых топлив применяют пиротехнические смеси:  $\text{KClO}_4$  — 26–50%,  $\text{Ba(NO}_3)_2$  — 15–17%, циркониево-никелевый сплав (50/50) — 32–54%, этилцеллюлоза — 3%. В воспламенительных устройствах используют пиротехнические составы в виде прессованных таблеток. Плотность во многом определяется давлением прессования и колебания в пределах 1,3–2,8 г/см<sup>3</sup>, удельная теплоемкость — 0,8–1,25 Дж/(кг·К), теплопроводность — 62,8–104,7 Вт/(м·К).

### 7.3.2. ГОРЮЧЕЕ — МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРИСАДКИ

Полимер (связующее) и металлы типа алюминия являются горючей основой топлива. Наличие металлических присадок в ТРТ обуславливает повышение теплопроизводительности топлива по двум причинам: вследствие высоких тепловых эффектов экзотермической реакции окисления металла, а также благодаря увеличению содержания водорода в продуктах сгорания и отсутствию водяного пара в выхлопной струе, что снижает соответствующие потери энергии. Однако практическое применение металлосодержащих топлив связано с определенными проблемами, заключающимися в том, что образующиеся при расширении потока в сопле РДТТ твердые окислы металлов медленнее отдают тепло потоку (термическое запаздывание) и ускоряются не так быстро (скоростное запаздывание), как газообразные продукты сгорания, что приводит к потерям удельного импульса.

Существенной характеристикой, которая принимается во внимание при выборе эффективного металлосодержащего горючего, является теплотворная способность. В таблице 7.6 приведены в сравнении значения теплотворной способности металлов, сплавов и металлосодержащих составов. Как следует из таблицы, наибольшей теплотворной способностью обладают такие активные металлы, как алюминий и магний. Поэтому по величине теплотворной способности, например, состав  $\text{Al} - \text{NH}_4\text{ClO}_4$  считается эффективным в СТРТ.

Таблица 7.6

**Теплотворная способность пиротехнических составов при стехиометрическом соотношении компонентов**

Горючее	Окислитель	Теплотворная способность, кДж/кг
Бор и алюминий	$\text{PbCrO}_4$	2100–2500
Дымный порох	$\text{KNO}_3$	2500–2900
Сплав циркония с никелем	$\text{KClO}_4$	4200–4600
Бор	$\text{Ba(NO}_3)_2$	5400–5800
Циркониево-никелевый сплав		
с добавлением бора и алюминия	$\text{KClO}_4$	6300–6700
Магний	$(\text{ClO}_3)_n$	9200
Алюминий	$\text{KClO}_4$	9600–10400

Скорость горения пиротехнических составов в условиях их работы в воспламенительном устройстве при обдуве таблеток высокотемпературными продуктами сгорания представляется в виде зависимости от давления:

$$u = \text{таp}^v,$$

где  $m$ ,  $a$ ,  $v$  — эмпирические коэффициенты.

Пиротехническими твердыми топливами называют также составы с большим количеством металлического горючего (более 50%) и солями неорганических кислот в качестве окислителя; они предназначены для ГГ ракетно-прямоточных двигателей (РПД).

Заряд смесового твердого ракетного топлива (СТРТ) может быть выполнен в виде блока (блоков), таблеток или порошков.

В качестве экспериментальных порошковообразных горючих использовали алюминий, двойной декаборан алюминия, диборид бора и циркония, полиэтилен и т. п., а в качестве окислителя — перхлорат аммония, нитрат аммония и др. Частицы имели размер 2–2000 мкм. В последнее время большое применение находят мезочастицы металлов в сочетании с комплексными соединениями, которые являются регуляторами горения твердотопливного заряда. Например, используются наноразмерный алюминий (наноалюминий) и ферроцен. Ферроцен имеет в своей электронной структуре неспаренный электрон и является парамагнетиком (магнитный момент равен 2,34 магнетон Бора). Кроме ферроцена, существует много активных комплексных соединений и наноструктур, которые могут активно регулировать процессы горения твердых топлив и, возможно, за счет своих магнитных свойств участвовать в образовании направленной реактивной струи и повышении за счет этого импульса (скорости ракеты).

### **7.3.3. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВАХ**

Связующее представляет собой высокоэластичное вязущее вещество, которое наполняют окислителем и частицами металлического горючего. Связующее в ТРТ выполняет несколько функций. Являясь важным источником горючей основы топлива, оно, кроме того, должно скреплять между собой дисперсные частицы окислителя и металла, образуя пластичную каучукообразную массу, способную выдерживать большие деформации, возникающие под действием термических и механических напряжений. Таким образом, связующее в значительной мере определяет механические свойства топлива. Связующее должно образовывать прочную механическую связь с пластическими изоляционными материалами и с металлическими частями корпуса двигателя. Для получения ТРТ с оптимальными механическими свойствами необходимо добиваться того, чтобы вокруг каждой частицы окислителя и металла полимерное связующее образовывало тонкую пластичную оболочку. В таблице 7.7 приведены типы связующих твердых ракетных топлив и методы их отверждения, которые раз-



делены на химические методы с помощью реакции с отвердителем (веществом, способствующим образованию сетчатой структуры) и физические методы, приводящие к образованию «сшитой» структуры.

Таблица 7.7

**Типы связующих ТРТ и методы их отверждения**

Отверждающиеся				Неотверждающиеся
Химические		Физические		
Преполимер	Отвердитель	Преполимер	Агент, вызывающий набухание	
Винилполиэфир	Гидропероксиды	Нитроцеллюлоза	Нитроглицерин или другие жидкие нитраты	Асфальт
Полиэфиры с концевыми гидроксильными группами	Изоцианиты	Поливинилхлорид	Пластификаторы типа сложных эфиров	Полиизобутилен
Полибутадиен с концевыми карбоксильными группами	Азиридины, эпоксидные соединения			
Полисульфиды	Оксиды металлов и эпоксидные соединения			
Разновидности типа GRS и GRI	Сера или другие стандартные вулканизирующие агенты			

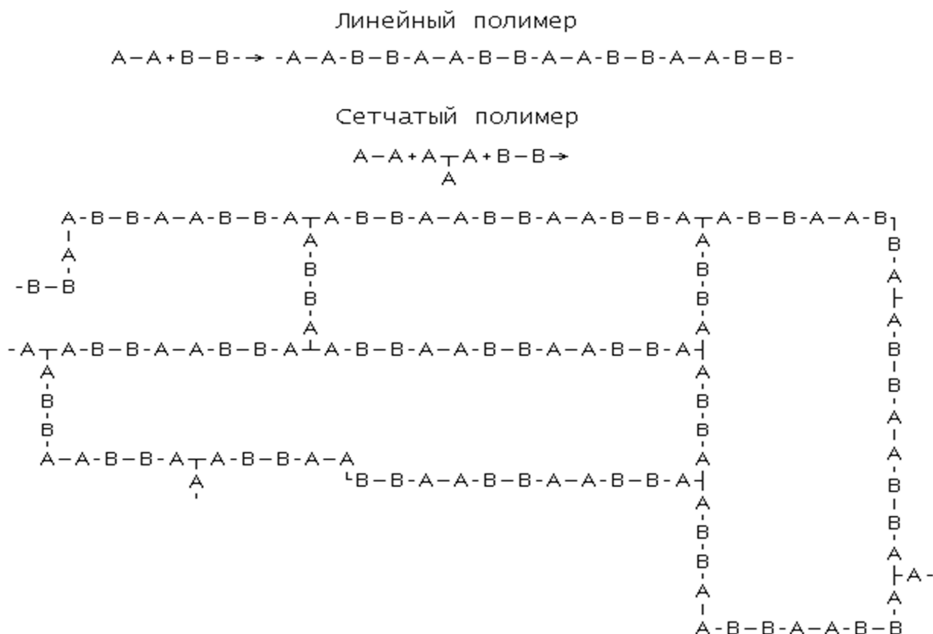
В качестве полимерных связующих могут применяться как линейные (аморфные или кристаллические), так и сетчатые полимеры. Используемые связующие полимеры в современных твердых топливах большей частью имеют сетчатую структуру, и лишь в некоторых твердых ракетных топливах (ТРТ) используются кристаллические связующие с линейной структурой. В таблице 7.7 представлены обобщенные данные о химическом строении связующих полимеров ТРТ. Все приведенные связующие классифицированы по двум категориям: отверждающиеся и неотверждающиеся. Отверждающиеся связующие разделены на две группы в зависимости от того, характеризуется ли механизм отверждения образованием поперечных связей в результате химического взаимодействия с отвердителями или он обусловлен физическими процессами — пластификацией или набуханием линейных полимеров.

В таблице 7.8 указаны технологические методы изготовления ТРТ в зависимости от структуры связующего.

**Технологические процессы при производстве ТРТ  
в зависимости от структуры связующего полимера**

Структура	Процесс	Пример
Линейный полимер, аморфный	Литье (горячее) или экструзия (горячая)	Асфальт или полиизобутилен
Поликристаллический полимер	Литье и отверждение с участием агентов, вызывающих набухание (пластизоль). Экструзия (горячая)	
Сетчатый полимер	Литье и отверждение полимеризацией	Полисульфид; полиуретан; полибутадиен с концевыми карбоксильными группами; резины типа GRS и GRI

Механические свойства полимера зависят от его структуры. На рисунке 7.8 вверху показана структура линейного полимера, внизу — сетчатого. Для структуры линейного полимера характерны длинные цепи, которые не имеют поперечных связей и могут проскальзывать одна относительно другой. Такой полимер допускает растяжение, но при длительной нагрузке проявляет свойство ползучести. Сетчатый полимер, имеющий неупорядоченные поперечные связи между цепями макромолекул, обладает большей стабильностью формы.



**Рис. 7.8**  
Линейные и сетчатые полимеры

Если поперечных связей мало, то такой полимер, называемый эластомером, может деформироваться под действием приложенной нагрузки и принимать первоначальные размеры после ее снятия. Напротив, идеальный трехмерный полимер с упорядоченной структурой является хрупким и допускает относительное растяжение лишь в несколько процентов. Механические свойства сетчатого полимера зависят от количества поперечных связей.

## 7.4. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Наружная поверхность топливного заряда в современных ракетных двигателях, работающих на твердом топливе, прочно скрепляется со стенками камеры силовой оболочки. Горение происходит по поверхности внутренних каналов заряда. Такой двигатель показан схематически на рисунке 7.9; там же выделены три основные области, в которых могут возникнуть критические ситуации. Эти области располагаются последовательно от переднего днища, где имеет место «застойная зона», через цилиндрическую или коническую часть («обечайку») к заднему днищу (сопловому блоку). В «застойной зоне» обычно самая высокая температура (около 2000 К). Затем по «тракту» температура снижается примерно вдвое, но скорость потока газов, наполненных раскаленными металлсодержащими частицами, возрастает до звуковой скорости. Поэтому критические явления возникают на границе «газовый поток — поверхность топливного заряда» (область  $\delta$ ), а затем в области критического сечения сопла (область  $\epsilon$ ).

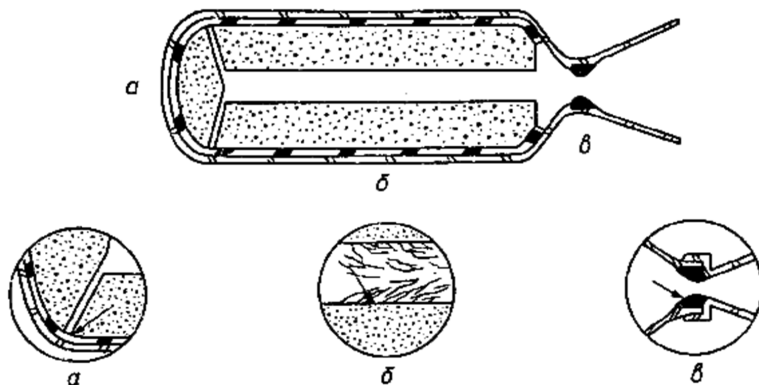


Рис. 7.9

Критические области в ракетном двигателе, работающем на смесевом твердом топливе

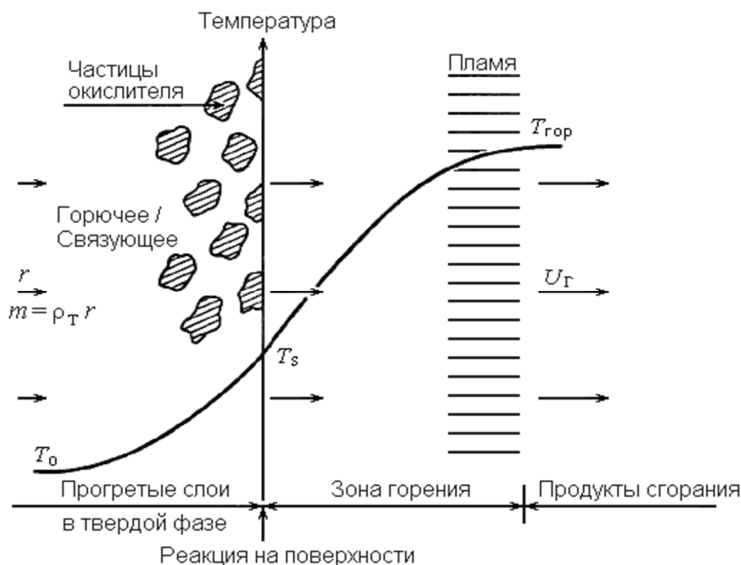
Область  $a$  — переднее днище камеры, где при работе двигателя может нарушаться связь между топливом и корпусом вследствие концентрации напряжений в заряде и в изолирующем слое. Аналогичные соображения применимы и к области соплового блока камеры сгорания, конструкция которого

подобна конструкции переднего днища. Напряжения в топливе и в изолирующем слое возникают по двум независимым причинам: вследствие усадки топливной массы при отверждении и из-за различного термического расширения стенок камеры, изолирующего материала и топливного заряда. Технология производства твердых ракетных топлив (ТРТ) в настоящее время достаточно разработана для того, чтобы исключить влияние первого фактора. Что касается второго фактора, то коэффициент термического расширения обычного ТРТ может быть в 10–15 раз больше, чем у стального корпуса камеры сгорания. Температура окружающей среды обычно не регулируется, и, поскольку интервал эксплуатационных температур может составлять от  $-55$  до  $70^{\circ}\text{C}$ , необходимо проводить соответствующие испытания двигателя. При низких температурах твердое топливо обычно становится хрупким и может растрескиваться под действием термических и сжимающих напряжений, возникающих вследствие теплопередачи и повышенного давления в камере при горении заряда.

Критическая область  $\delta$  на рисунке детально рассматривается с использованием представлений о разрушении топливного заряда при работе двигателя (горении топлива). Предложен подход, согласно которому частицы топлива разделяются на группы с одинаковым размером, называемые «псевдотопливками». Такой метод известен под названием модели «малого ансамбля». На основании этой модели введено представление о распределенном тепловыделении в конденсированной фазе и в диффузионном пламени. Другая статистическая модель связана с расчетом статистически возможных направлений процесса горения в решетке частиц, представляющей смесевое топливо. Такой подход эквивалентен усредняющим методам для стационарного горения, но может представить интерес и для проблемы вибрационного горения или других нестационарных процессов. При этом сделаны следующие допущения:

- 1) задача рассматривается в одномерном приближении;
- 2) поскольку весьма трудно определить переход от ламинарного течения к турбулентному, горение в газовой фазе считается ламинарным и какие-либо изменения величин в плоскости, перпендикулярной направлению осредненного потока, отсутствуют;
- 3) переход из твердого состояния в газообразное происходит в плоскости;
- 4) температура газа за фронтом пламени по потоку равна температуре адиабатического пламени  $T_{\text{гор}}$ . Следовательно, от фронта пламени вниз по течению тепловой поток вследствие теплопроводности отсутствует. Вся энергия, выделяемая в химической реакции, расходуется на прогрев твердой фазы от температуры  $T_0$  далеко в глубине заряда до температуры  $T_s$  на поверхности раздела между твердой и газовой фазами, на фазовое превращение и нагрев газа до температуры  $T_{\text{гор}}$ ;
- 5) поглощение излучения и химические реакции в твердой фазе не учитываются;
- 6) вязкостью пренебрегается.

Рисунок 7.10 иллюстрирует эту упрощенную модель.



**Рис. 7.10**

Упрощенная модель горения СТТ

Критическая область в соответствии с критическим сечением сопла («горловине»), где реализуются самые напряженные температурные условия и могут проявляться эффекты эрозии и коррозии стенок. Обычно для предотвращения разгара горловины сопла используют специальные вставки, изготавливаемые из графитизированных материалов, жароупорных металлов (типа вольфрама) или из композиционного (например, углерод-углеродного) материала.

## 7.5. СОСТАВЫ И СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) представляют собой композиционные полимерные материалы (КПМ). В последнее время их можно отнести к КПМ с высоким содержанием наполнителя.

Основные компоненты, входящие в составы ракетных топлив, можно разбить на следующие группы:

1) окислители: перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ , нитраты натрия  $\text{NaNO}_3$ , калия  $\text{KNO}_3$ , бария  $\text{Ba(NO)}_3$ , перекись и хромат бария и др.;

2) в качестве горючих веществ используют следующие металлы: алюминий, магний, цирконий, бор, титан. Как горючие компоненты применяют вещества: а) сплавы (алюминиево-магниевый, циркониево-никелевый); б) неметаллы (фосфор, углерод и сера); в) неорганические соединения (сульфиды, фосфиды, силициды и др.). Известно также применение некоторых органических соединений;

3) цементаторы (связующие) — органические полимеры, обеспечивающие механическую прочность пиротехнических составов (идитол, канифоль, эпок-сидные смолы, каучуки, этилцеллюлоза);

4) другие добавки, играющие роль ускорителей или замедлителей горения или уменьшающие чувствительность составов к трению (флегматизаторы).

Зажигание твердого ракетного топлива происходит при воздействии:

1) потока тепловой энергии (радиационный, контактный и конвективный нагрев);

2) потока химически высокоактивных газов или жидкостей, вызывающих при контакте с поверхностью твердого топлива гетерогенную экзотермическую реакцию;

3) механического удара и трения.

Фактический процесс воспламенения в реальном ракетном двигателе на твердом топливе сложен. К числу главных трудностей при его изучении относятся проблемы определения управляющего механизма, выбора критерия воспламенения, определения химической кинетики предшествующих горению реакций, а также гетерогенный характер смесевых твердых топлив. При проведении опытов за начало воспламенения принимают:

1) первое появление пламени, регистрируемое фотографическим путем (с помощью шпирен-фотографии), или фотоэлементом, или с помощью кино-съемки;

2) резкое изменение показаний термопары (скачок температуры);

3) наступление уноса массы топлива.

Все показатели и параметры кинетических исследований воспламенения и горения смесевых твердых ракетных топлив зависят от состава и структуры топлив. Обычно смесевые твердые ракетные топлива содержат 20–30% (возможно снижение до 5–2%) связующего вещества (каучуко- или смолообразного), 60–80% окислителя и до 20% металлического горючего, например алюминия (возможно увеличение до 50%); имеются также составы, содержащие компоненты баллистических и смесевых топлив. При уменьшении содержания «связующего» соответственно увеличивается содержание смеси окислителя и горючего вещества (металлов или гидридов металлов). В качестве горючего возможно применение гидридов легких и тяжелых металлов.

В качестве «флюидизирующих» компонентов использовались инертные, окислительные и горючие газы, например азот (инертный газ), воздух и кислород (окислительные газы), водород и метан (горючие газы).

Возможны следующие способы подачи псевдожидкости из бака в камеру сгорания: с помощью сжатого газа, поршня, винтового насоса и струйного насоса. Порошкообразные горючие применяются в комбинированных стендовых ГТ, позволяющих в широких пределах варьировать давление, температуру и состав продуктов сгорания с целью изучения воздействия многофазных потоков на материалы.

Порошкообразными топливами являются дымный ружейный порох (ДРП) с диаметром зерна 0,15–1,25 мм и крупнозернистый дымный порох (КЗДП) с диаметром зерна 5,1–10,2 мм; состав — нитрат калия (74%), древесный уголь

(15,6%), сера (10,4%); температура горения — 2600 К; расходный комплекс — 1200 м/с.

Плотность зерна ДРП 1,75 г/см, насыпная плотность ДРП 0,9–1,15 г/см, минимальное давление устойчивого горения 0,1 МПа. Зависимость скорости горения от давления имеет вид  $u = 1,37(p/98100)$ .

В качестве горючего связующего используются каучуки (полисульфидный, полиуретановый и др.), полимеры (полиэфирные, фенольные и эпоксидные смолы, полиизобутилен и др.), тяжелые нефтепродукты (асфальт, битум и др.). Некоторые составы (с известной долей условности) смесевых твердых топлив США и их характеристики приведены в таблице 7.9.

Таблица 7.9

Тепловые эффекты реакций некоторых горючих с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в РДТТ

Горючее	Стехиометрическое отношение при горении в кислороде, кг/кг	Тепловой эффект реакции с $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , кДж/г
Каучук бутадиен-стирольный	3,14	3,88
Каучук полиуретановый	1,81	3,38
Смола эпоксидная	2,34	3,85
Полиметилметакрилат	1,92	3,88
Алюминий	0,89	8,62
Магний	0,66	8,54

После смешения каучука с окислителем, металлом и пластификатором и вулканизации физико-механические свойства смесей сохраняются таким образом, что топливный заряд выдерживает вибрацию и другие нагрузки.

В таблице 7.10 приведено строение некоторых связующих полимерных материалов.

В таблице 7.11 приведены энергетические характеристики ряда связующих.

Таблица 7.10

Строение некоторых связующих материалов для твердых топлив

Связующее	Формула полимерного звена
Полиизопреновые и полибутадиеновые каучуки	$-\text{[C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{]}_x-, -\text{[C}_4\text{H}_6\text{]}_y-$
Синтетические каучуки (бутадиен-стирольный и др.)	$-\{-(\text{C}_4\text{H}_6)_2-3-[\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]_x-$
Полисульфидные каучуки	$-\text{[C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{S(=S)S(=S)]}_y-$
Полиуретановые каучуки	$-\text{[NHArNHC(O)ORO(O)CR'C(O)ORO]}_x-$
Нитрополиуретановые каучуки	$-(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_2\text{NO}_2-(\text{NHArNHC(O)ORO(O)CR'-C(O)ORO})_x-$
Бутилкаучук	$-\{-[C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_{97}-\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_3)-\}_n-$
Карбоксилатные каучуки (олигомеры)	$-\text{[HO(O)CR-(C}_4\text{H}_6\text{)]}_n-\text{R-C(O)OH-]}_n-$
Полиэпоксидные смолы и нитроэпоксиды	$-\text{[(O)-C}_2\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ar-R-C}_2\text{H}_2\text{-(O)-CH(NO}_2\text{)]}_x-$
Полиэтиленмин	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH)}_x-$

Таблица 7.11

**Энергетические характеристики ряда связующих (ккал/кг)**

Горючее	Теплотворная способность	Теплопроизводительность	Горючее	Теплотворная способность	Теплопроизводительность
Каучуки			Смолы		
Полиизопреновый	10 270	960	Фенол-формальдегидная	7540	930
Бутадиенстирольный	9530	930	Полиэфирная	5070	935
Полисульфидный	5680	880	Эпоксидная	7317	920
Полиуретановый	5115	810			

*Примечание.* Теплотворная способность измерена при горении образцов в кислороде, теплопроизводительность — при горении состава с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

Подбор компонентов для соответствующих топливных зарядов осуществляется с использованием приведенных характеристик. Ниже приведены обычно применяемые в смесевых твердых ракетных топливах составы полимерных композиций.

## 7.6. ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ В СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВАХ

В полимерных композициях компонентом, который образует сетчатую структуру, является каучук. Каучук является эластичным связующим с низкой температурой стеклования и хорошо сохраняет форму заряда. Для получения сетчатой структуры используют следующие ненасыщенные полимеры: полиизопрен, полибутадиен и сополимеры бутадиена и изопрена с такими мономерами, как стирол, акрилонитрил, акриловые кислоты, винилпиридин и др. Из них получают низковязкие олигомеры и полимеры. Связующие компоненты твердых ракетных топлив имеют высокую эластичность при температурах  $-40...50^\circ\text{C}$ . При этом получают олигомеры и полимеры с молекулярной массой 2–10 тыс., которые легко сшиваются (вулканизируются) с получением материалов с хорошими механическими свойствами в широком диапазоне температур.

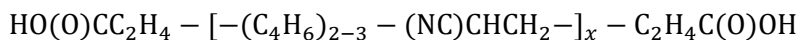
В зависимости от молекулярной массы указанные компоненты представляют собой легко текучие системы или вязкие каучуки. Для снижения вязкости вводится пластификатор. Затем в случае олигомера проводится сшивание его по функциональным группам или процесс вулканизации. В зависимости от вязкости связующего топливо получают отливкой заряда или экструзией (выдавливанием) шашки заряда.



Для получения типичных связующих применяются рецептуры, содержащие 90% бутадиена и 10% 2-метил-5-винилпиридина, которые сополимеризуются в эмульсии, или сополимеры 90% бутадиена с 10% метакриловой или акриловой кислот с добавкой (сверх 100%) 4–5% додецилмеркаптана (для обрыва цепи) с персульфатом калия в водной эмульсии. Сшивка сополимеров (молекулярная масса 1000–1500) чаще всего осуществляется эпоксидными смолами.

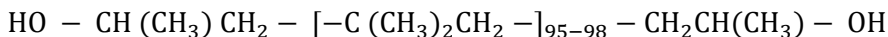
В литературе также описаны свойства жидких полимеров на основе полибутадиена и акрилонитрила с меркаптановыми или карбоксильными группами на концах цепей, а также методы их отверждения в ракетных топливах.

В качестве связующих каучуков для твердых ракетных топлив применяют тройные сополимеры бутадиена с акрилонитрилом и акриловой кислотой, например

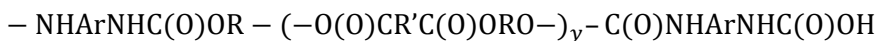


При сополимеризации наиболее вероятно статистическое распределение всех исходных мономеров в полимерной цепи.

В качестве олигомеров с функциональными группами предлагаются сополимеры бутадиена с концевыми гидроксильными группами при полимеризации бутадиена в присутствии перекиси водорода  $-\text{HO} - (\text{C}_4\text{H}_6)_n - \text{OH}$ . Эти низковязкие олигомеры с концевыми гидроксильными группами легко совмещаются с окислителями и могут быть сшиты эпоксидной смолой или с диизоцианатами при отверждении топлива. Описано получение новых олигомеров с концевыми гидроксильными группами путем озонлиза бутылкаучука — сополимера изобутилена с изопреном — и последующего восстановления альдегидных групп после разложения озонидов:



В качестве связующих твердых ракетных топлив применяются полиуретановые каучуки. Они получают реакцией полиприсоединения диизоцианатов, обычно толуилendiизоцианатов, с олигомерными полиэфирами с концевыми гидроксильными группами, полученными взаимодействием адипиновой или себадиновой кислоты с этилен-, диэтилен- или бутиленгликолями. Цепи полиуретановых каучуков имеют примерно следующее строение



и отличаются высокой гибкостью и прочностью.

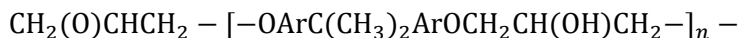
Это связано с наличием групп  $=\text{NH}-$  и  $\text{O}=\text{C}$ , между которыми образуются водородные связи, что увеличивает взаимодействие между полимерными цепями. Отверждение полиуретановых каучуков осуществляют обычно диизоцианатами.

Полиуретановые каучуки имеют ряд технических преимуществ перед каучуками на основе полибутадиена и его сополимеров. Однако удельный импульс твердого топлива на основе полиуретановых связующих на 2–3 с ниже, чем с полибутадиеновым связующим.

### Приготовление полиуретанового полимера

Смолу начинают готовить с получения полиэфира путем смешения диола с дикарбоновой кислотой. При этом образуется полиэфир с молекулярной массой 1000–2000. Реакция с диизоцианатом начинается при комнатной температуре, затем температуру повышают до 90–95°C поддерживают при этой температуре заданное время, после чего температуру увеличивают до 190–200°C для завершения процесса. На первых стадиях полимер находится в вязком состоянии и может смешиваться с окислителем с последующим отверждением избытком диизоцианата. Упругие свойства полиуретанов сохраняются при низких температурах. Смолы обладают высокой адгезией к различным материалам и частицам минеральных солей (окислителей).

**Полиэпоксидные смолы** применяются для отверждения олигомерных каучуков с функциональными группами. Смолы получают конденсацией эпихлоргидрина с бисфенолами и имеют следующее строение:

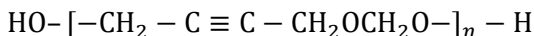


Молекулярная масса эпоксидных олигомеров составляет 500–2500. Смолы представляют собой высоко- или низковязкие жидкости, очень липкие в расплаве или растворе, с высокой адгезией к большинству материалов. Они содержат функциональные эпоксидные группы, с которыми вступают во взаимодействие диамины, двухосновные кислоты и ряд других веществ, что приводит к росту молекулярной массы или образованию сетчатой (сшитой) структуры.

Эпоксидные смолы также находят применение, как описано выше, для получения стеклопластиков и углепластиков, используемых при изготовлении корпусов РДТТ.

Из полиэфиров в ракетной технике главным образом применяются алициклические полиэферы. Для получения ненасыщенных полиэфиров используют малеиновый ангидрид в сочетании с этиленгликолем или диэтиленгликолем. Процесс осуществляется при температуре 170–220°C. Полученный ненасыщенный олигомер сополимеризуется с такими мономерами, как стирол. Молекулярная масса ненасыщенных полиэфиров до отверждения находится в пределах 2500–5000. Для получения таких олигомеров используют производные адипиновой или себадиновой кислот с гликолями (этиленгликолем, диэтиленгликолем, бутиленгликолем и др.). Полиэфирные смолы вводят в состав твердых топлив как дополнительный компонент к соответствующему каучуку.

Представляет интерес применение полимерных связующих, содержащих тройные связи, для повышения скорости горения. Чередующиеся тройные связи весьма активны и способствуют быстрому разрушению матрицы. Получают такие олигомеры реакцией бутиндиола с параформальдегидом в кипящем бензоле или толуоле. Полученный продукт можно выразить следующей формулой:

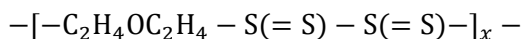


Образуются полиацетали с молекулярной массой 1000–2500, которые представляют собой коричневые воскообразные вещества. Отверждение полиацеталей в каучукоподобные полиуретаны проводится обычными диизоциана-

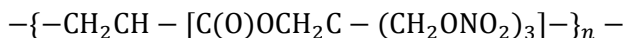
тами. Отверждение проводится при 80°C в течение 20 ч в присутствии катализатора, например ацетилацетоната железа, при мольном соотношении — полиформаль : диизоцианат : сшивающий агент = 1:1,5:0,2.

Скорость горения такого топлива (при содержании 83% перхлората аммония) при давлении около 40 атм составляет 15 мм/с, а с 2% катализатора (фталоцианина меди) — 50 мм/с, что значительно выше скорости горения обычных топлив на перхлорате аммония.

В качестве связующих твердых ракетных топлив применяются полисульфидные каучуки. Они получают из различных дигалогидных производных и тетрасульфида серы в эмульсиях в присутствии активаторов. Полученные продукты можно выразить следующей формулой:



На основе акрилатов, многоатомных спиртов и азотной кислоты получены следующие связующие:



Такого типа полимеры после пластикации достаточно пластичны и могут применяться в качестве связующих ракетных топлив.

Ракетные топлива на основе нитратных полиэфиров имеют недостаточную термическую стойкость и повышенную чувствительность к удару. Для устранения этих недостатков в США разработаны полимеры, содержащие нитрогруппы.

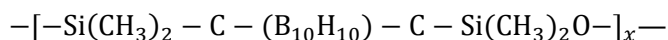
Полимеризацией акриловых мономеров, содержащих две или три нитрогруппы, можно получить высокомолекулярные полимеры с молекулярной массой 5000–300 000.

В ряде случаев в качестве горючих компонентов и связующих твердых ракетных топлив применяются производные декаборана  $B_{10}H_{14}$  или карбораны. Простейший карборан получается взаимодействием декаборана и ацетилена. Внутри карборанового цикла (ядра) имеет место сопряжение, а атомы водорода в СН группах легко замещаются.

Известны многочисленные циклы, включающие два карборановых ядра кремния. На основе кремнийкарборанов получают полимеры, содержащие функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и диизоцианатные группы). На основе полученных соединений с функциональными группами за счет реакций поликонденсации или полиприсоединения.

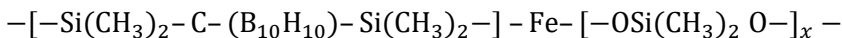
Винильные соединения, содержащие карборановую группу, вовлекаются в реакцию эмульсионной сополимеризации с бутадиеном.

Полисилоксанкарбораны, содержащие м-карборановые группировки в основной цепи, имеют следующее строение:



Некоторые из этих полимеров представляют собой эластомеры, устойчивые до 300°C.

Известны сополимеры диметилсилоксана с карборансилоксаном, включающие атомы железа:



Такие полимеры одновременно могут выполнять функции катализаторов и ускорителей горения.

Карборановые группировки повышают скорость горения твердых топлив, но одновременно повышается чувствительность твердых топлив к удару и трению.

Структуры некоторых карборановых полимеров приведены в таблице 7.12.

Таблица 7.12

Температура размягчения некоторых карборановых полимеров

Формула полимерного звена с декаборановым ответвлением	Температура размягчения, °С
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	230
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	66
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	Жидкость
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CF}_2)_4-\text{CO}-$	55
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	70
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-$	165
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-$	70
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-$	90

## 7.7. МОДИФИКАЦИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ. НАНОСТРУКТУРЫ (МЕЗОЧАСТИЦЫ), КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРИСАДКИ. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

### 7.7.1. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЗАРЯДАХ

Уже длительное время порошки алюминия микронных размеров широко используются для улучшения энергетических, массовых и баллистических характеристик высокоэнергетических конденсированных систем, в том числе таких как термиты, взрывчатые вещества, пороха, ракетное топливо. Из-за большой площади удельной поверхности наноразмерные электровзрывные частицы алюминия могут обеспечить ряд преимуществ над обыкновенным алюминиевым порошком (средний размер частиц — 17 мкм), в частности в отношении скорости горения [1–5].

Термические свойства (дифференциальный термический анализ) электро-взрывного порошка алюминия (ALEX), производимого компанией ППТ, сравнивались с характеристиками промышленного порошка алюминия при их нагреве в воздухе, кислороде и азоте [6]. Для порошка ALEX экзотермический процесс начинается при температуре ниже точки плавления алюминия ( $660^{\circ}\text{C}$ ), в то время как порошок алюминия с размером около 20 мкм не реагирует с кислородом, воздухом или азотом примерно до температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ . Также наноразмерный алюминий воспламеняется гораздо быстрее по сравнению с порошками микронных размеров. При сгорании в воздушной ударной трубе ALEX имел задержку возгорания только 3 мкс по сравнению с задержкой в 600 мкс для алюминиевого порошка со средним диаметром частиц 3 мкм.

Порошки ALEX были испытаны рядом исследователей с целью возможного применения в высокоэнергетических композициях.

Влияние наноразмерного порошка алюминия на скорость детонации (СД) было экспериментально продемонстрировано в нескольких исследовательских организациях, изучавших возможность применения ALEX во взрывчатых веществах. В работе [7] в смеси с динитрамидом аммония (AND или SR12) ALEX показал увеличение СД от 4380 до 5070 м/с (73:24:3 ADN/ALEX/фторэластомер Viton). Добавка обычного крупнодисперсного порошка алюминия не оказала заметного влияния на СД. В экспериментах [6] по измерению скорости детонации в детонационной трубе в атмосфере азота сравнивались хлопьевидный алюминий типа 40XD и ALEX в смеси с диспергированными лактозой и перхлоратом аммония. Результаты исследования показали преимущество ALEX по величине СД над хлопьевидным алюминием при четырех различных концентрациях алюминия.

Данные [8] показывают повышение характеристик как СД, так и бризантности для ряда составов на основе ТНТ, содержащих ALEX. При замене индустриального алюминия порошком ALEX скорость детонации составляет 200–300 м/с. Также в ряде зарядов было отмечено возрастание бризантности до 27%.

Увеличение скорости горения стандартного ракетного топлива увеличивает тягу и скорость истечения газов из ракетного двигателя. В исследованиях [9–11] было отмечено возрастание скорости горения топлива вдвое при замене микронного порошка алюминия на порошок ALEX в обычных видах твердого ракетного топлива, таких как Al/AP/НТРВ (алюминий/перхлорат аммония/связывающее вещество на основе изобутилена). Повышение скорости горения происходит вследствие меньших размеров частиц наноразмерного порошка алюминия. Модели сгорания алюминиевых частиц в ракетном двигателе показывают, что время жизни сгорающей частицы пропорционально квадрату диаметра частицы. Из экспериментальных данных следует, что алюминиевая частица с размером 5 мкм сгорает в двигателе приблизительно за 4 мс. Экстраполяция по указанным моделям показывает, что при диаметре частицы 100 нм она сгорит примерно за 0,6 мс, что является величиной на четыре порядка меньшей, чем для частицы микронного размера. Высокоскоростная фотография поверхности горящего топлива подтверждает, что частица наноразмерного алюминия полностью сгорает на поверхности горячей гранулы топлива, а не выбрасыва-

ется выхлопной струей, как это происходит в случае с алюминием микронного размера, т. е. горение частицы завершается внутри двигателя, а не в выхлопных газах ракеты.

Применение наноразмерных порошков алюминия позволяет улучшить характеристики гибридных ракетных двигателей. В типичном гибридном двигателе используются жидкий кислород и гранулы на резиновой основе (например, НТРВ), которые или не содержат окислителя, или содержат в количестве, достаточном для реакции с гранулами. При пиролизе резины образуются органические молекулы с низким молекулярным весом, которые поступают в двигатель и реагируют с жидким кислородом. Если в твердое топливо, такое как НТРВ, ввести алюминий, то теоретически возможен прирост импульса двигателя, но алюминий микронных размеров не горит эффективно в подобном двигателе.

Из данных [12] следует, что при добавке 10% ALEX к НТРВ импульс увеличивается на 70%, а процесс горения становится более равномерным по сравнению с горением чистого НТРВ.

Добавка алюминия к керосину увеличивает удельную энергию в единице объема жидкого ракетного топлива. Однако алюминий микронных размеров в керосине полностью не сгорает. Добавка мезоскопического порошка ALEX приводит к полному сгоранию металла [13]. Соответственно, высокие температуры, возникающие при сгорании алюминия, приводят к увеличению интенсивности горения керосина.

Одной из проблем, мешающих использованию наноразмерных порошков алюминия в высокоэнергетических применениях, является их высокая реакционная способность. Металл может вступить в химическое взаимодействие с другими компонентами пиротехнических составов. Для того чтобы предотвратить химическую реакцию, была разработана процедура микрокапсулирования порошка алюминия. При микрокапсулировании на поверхность частиц наносятся слои пальмитиновой кислоты, которая защищает частицы порошка от контакта с окисляющими средами (торговое название наноструктурированного порошка L-ALEX).

В [14, 15] были проведены исследования влияния воздействия влаги на порошки L-ALEX, ALEX и на индустриальный порошок Car45a с размером частиц около 17 мкм.

При испытаниях указанные порошки располагались тонкими слоями в чашках внутри испытательной камеры. Измерения количества активного алюминия проводились каждый день. Температура изменялась от комнатной до 60°C, при этом относительная влажность воздуха составляла 75%. Из полученных данных следует, что порошок Car45a теряет до 20% активного алюминия, а ALEX до 70% активного алюминия от его первоначального значения в течение 8–12 дней (рис. 7.11), тогда как в порошке L-ALEX содержание активного алюминия практически не снижается в течение 40 дней испытаний.

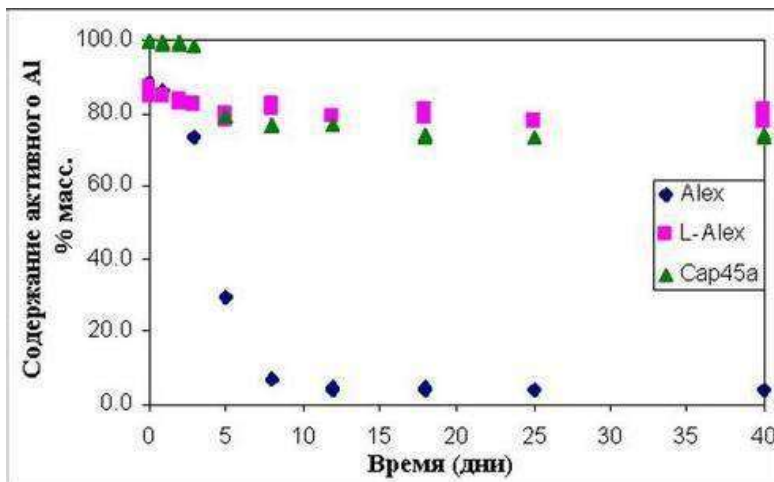


Рис. 7.11

Изменение содержания активного алюминия  
в зависимости от марки времени (дней) испытания

Исследовалась также возможность применения наноразмерных частиц, стабилизированных полимером, в качестве горючего ракетных топлив. Проведен анализ различных расчетных методов определения характеристик наноразмерных частиц. Разработана методика расчетного определения параметров стабилизированных мезочастиц. Изложены результаты численного моделирования свойств мезочастиц и топлив на их основе. Представлены результаты, свидетельствующие о возможности применения подобных топлив в ракетных двигательных установках. Сделан вывод о целесообразности их использования в двигателях гибридного типа.

### 7.7.2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГОРЕНИЯ И ПРИСАДКИ В ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВАХ

Одним из известных катализаторов смесевых твердых ракетных топлив является ферроцен. Ферроцен относится к классу металлоценов, в которых металл скоординирован на двойные связи двух колец пентадиена и находится между ними. Все металлоцены построены так же, отличие заключается только в природе металла, который находится между кольцами пентадиена и обозначается как  $\text{Cr}_2\text{Met}$  (табл. 7.13). В большинстве случаев металлоцены имеют неспаренные электроны и относятся к парамагнетикам. В том случае, когда в ферроцене железо становится положительно заряженным, ферроцен тоже парамагнетик. В таблице 7.13 приведены характеристики некоторых парамагнитных металлоценов.

Из данных таблицы видна определенная корреляция между количеством неспаренных электронов и величиной магнитного момента металла.



Магнитные характеристики некоторых металлоценов

Формула металлоцена	Число неспаренных электронов	Магнитный момент, м. Б.
$\text{Cr}_2\text{Ti}^+$	1	$2,29 \pm 0,05$
$\text{Cr}_2\text{V}$	3	$3,84 \pm 0,04$
$\text{Cr}_2\text{Cr}$	2	$3,20 \pm 0,16$
$\text{Cr}_2\text{Fe}^+$	1	$2,34 \pm 0,12$
$\text{Cr}_2\text{Mn}$	5	5,81
$\text{Cr}_2\text{Co}$	1	$1,76 \pm 0,07$
$\text{Cr}_2\text{Ni}$	2	$2,86 \pm 0,11$

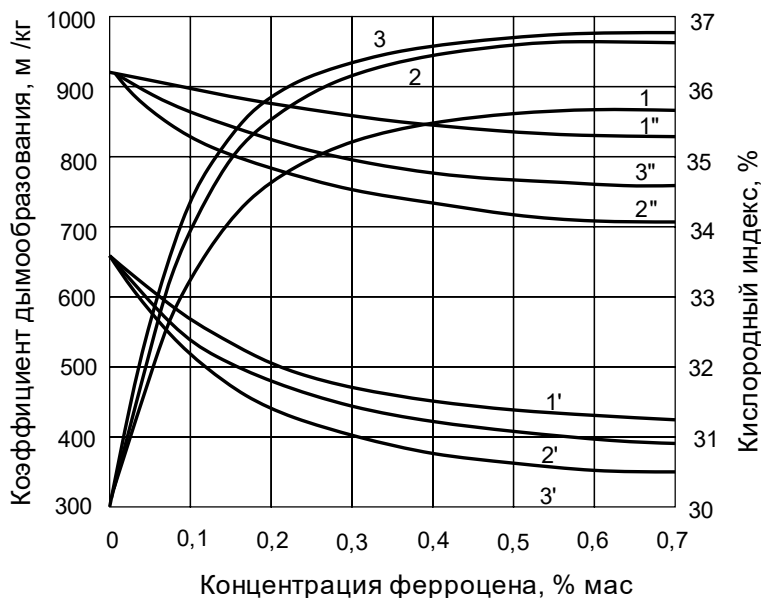
Наличие неспаренных электронов, возможно, объясняет тот факт, что «координация радикалов роста (развития цепного процесса реакции горения топлива) с молекулами ферроцена приводит к снижению их гибели». Иначе говоря, ферроцен способствует развитию радикального процесса горения твердого топлива. При высокой температуре и давлении ферроцен превращается луковичную форму углерода. При этом формируются наноструктуры железа, которые окисляются с резким скачком температуры. Основной вклад в увеличение скорости горения топлив вносит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующийся при быстром окислении ферроцена на поверхности ПХА и накапливающийся на сажистом каркасе. Эффективность соединений ферроцена в увеличении скорости горения зависит от соотношения окислитель/горючее в топливе и от местоположения ведущей реакции горения. В композициях с высоким коэффициентом избытка окислителя, горение которых подчиняется газовой модели, катализаторы на основе ферроцена проявляют слабую эффективность. В системах с низким коэффициентом избытка окислителя, когда вклад реакций, которые протекают в конденсированной фазе, в скорость горения системы значителен, эффективность катализаторов на основе ферроцена заметно выше и напрямую связана с возможностью образования при горении сажистого каркаса.

При увеличении концентрации ферроцена в топливе отмечается рост кислородного индекса (содержания кислорода в кислород-азотной смеси) и снижение образования дыма (рис. 7.12).

Как следует из рисунка, рост кислородного индекса приводит к пропорциональному снижению дымообразования. Одновременно увеличивается сажистый остаток. Однако накопление в нем наноразмерных оксидов железа в дальнейшем приводит к полному сжиганию остатка, особенно при наличии активного оксида алюминия.

Следует отметить, что увеличение числа неспаренных электронов, активности металла и парамагнитности, как, например, у металлоцена, содержащего марганец, может привести к значительно большему увеличению скорости горения и повышению импульса (скорости ракеты) при развитии процесса в конденсированной фазе или пограничном слое. При образовании фокусирующего электромагнитного поля наряду с формированием газового потока, содержащего металлоксидную фазу, возможно формирование потока фотонов, значительно увеличивающего скорость движения ракеты.





**Рис. 7.12**

Изменения коэффициентов образования дыма (кривые  $I^* - 3^*$ ) и кислородных индексов (кривые  $I - 3$ )

В связи с последним упоминанием об образовании направленного потока фотонов, сфокусированного образующимся электромагнитным полем, следует указать на перспективу применения в качестве присадок и эффективного катализаторов горения металл-углеродных мезоскопических композитов. Эти вещества представляют собой наноразмерные мезоскопические частицы, состоящие из кластеров металлов, соединенных с активной углеродной оболочкой, состоящей из углеродных волокон, содержащих фрагменты полиацетилена и карбина с неспаренными электронами на стыках фрагментов. Такое строение позволяет этим частицам активно участвовать в химических процессах, включая радикальные реакции, протекающие в процессах горения.

При горении смесевых твердых ракетных топлив активную роль в процессе играют наноразмерные порошки алюминия, которые при горении образуют алюминий-оксидную фазу. При исследовании реакционной способности упомянутых выше мезокомпозиов обнаружено, что при взаимодействии оксида алюминия с медь-углеродным мезокомпозиом алюминий восстанавливается до металла, а атомный магнитный момент меди увеличивается с 1,3 магнетона Бора (мБ) до 4,8 мБ. Таким образом, могут быть достигнуты обновление горючего металлического восстановителя и увеличение электромагнитного поля, которое может фокусировать поток образованных фотонов. Оба этих фактора могут привести к значительному росту импульса и скорости движения ракеты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный вашему вниманию учебник дает современные представления о материалах, применяемых при изготовлении ракетных двигателей (РДТТ), работающих на смесевых твердых ракетных топливах (СТРТ), а также о процессах, протекающих с соответствующими материалами в ходе эксплуатации РДТТ.

Во введении даны краткие сведения о конструкции РДТТ и местах расположения в них применяемых материалов (силовая оболочка с сопловым блоком, теплозащитные покрытия и защитнокрепящие слои, топливный заряд).

Предварительно, поскольку современные ракетные двигатели изготавливаются с широким применением композиционных полимерных материалов, в учебнике большое внимание уделено основам физики и химии полимеров, а также основам получения и свойствам композиционных полимерных материалов (КПМ).

Основные главы (их три) посвящены рассмотрению свойств и условий применения в РДТТ трех видов КПМ (полимерных композитов):

- 1) конструкционным полимерным композитам для силовой оболочки РДТТ;
- 2) термозащитным материалам (ТЗМ) и их использованию в теплозащитных покрытиях (ТЗП), защитнокрепящих слоях (ЗКС) и теплозащитным материалам в критическом сечении сопла;
- 3) смесевым твердым ракетным топливам (СТРТ) в различных формах топливных зарядов.

В каждой из этих глав приведены сведения об используемых новых материалах, включая материалы, модифицированные наноструктурами. В качестве примеров наноструктур приведены разработанные авторами металл-углеродные мезоскопические композиты, которые при использовании сверхмалых количеств (0,01–0,0001%) приводят к значительным улучшениям свойств (физико-механических, теплофизических, термохимических) наноструктурированных материалов. Особое внимание уделено повышению адгезионной прочности и снижению температуропроводности при росте теплоемкости. Представляет интерес тот факт, что предложенные авторами наноразмерные модификаторы имеют магнитные свойства, которые при окислительно-восстановительных процессах возрастают в 2–4 раза. Например, оксид алюминия при взаимодействии с медь-углеродным мезоскопическим композитом восстанавливается до металла (алюминия) при росте атомного магнитного момента меди с 1,3 до 4,8 магнетона Бора. Известно, что в фотонных двигателях повышение импульса

достигается за счет фокусирования потоков фотонов магнитным полем. Можно предположить, что введение в смесевое ракетное топливо присадок, меняющих магнитные характеристики, приведет также к росту скорости движения ракеты. В связи с этим даны возможные пути перехода от химических ракетных двигателей к фотонным двигателям.

Даны также перспективы развития научных направлений, соответствующих специфике рассматриваемых материалов.

Важно отметить, что большое внимание в книге уделено развивающемуся новому научному направлению «Химическая мезоскопическая физика (Мезоскопика)», а также вариантам возможных применений наноструктурированных материалов и мезоскопических присадок и катализаторов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кодолов, В. И.* Полимерные композиты и технология изготовления из них двигателей летательных аппаратов : учеб. пособие. — Ижевск : Изд-во Ижевского механического института, 1992. — 200 с.
2. *Калинчев, В. А.* Технология производства ракетных двигателей твердого топлива : учеб. пособие / В. А. Калинчев, Д. А. Ягодников. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 687 с.
3. The future of advanced fibers and composite materials / J. D. Cunnig [et al.] // In: Proceeding of Moscow Int. Conf. on Composites. — Moscow Acad. Press, 1991.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 1 (1971). Т. 2 (1974). Т. 3 (1977). — М. : Советская энциклопедия. — 1150 с.
5. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. — М. : Химия, 1985. — 559 с.
6. *Кодолов, В. И.* Основы технологии переработки полимерных материалов / В. И. Кодолов, В. Д. Кибенко. — Ижевск : Межвузовское издание, 1991. — 189 с.
7. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / под ред. Ю. С. Липатова. — Киев : Наукова думка, 1986. — Т. 1, 2. — 654 с.
8. *Нильсен, Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. — М. : Химия, 1978. — 306 с.
9. *Томас, Д.* Взаимопроникающие полимерные сетки / Д. Томас, Л. Сперлинг // В кн.: Полимерные смеси. — М. : Мир, 1981. — Т. 2. — С. 5–59.
10. *Краузе, С.* Совместимость в системах полимер-полимер // В кн.: Полимерные смеси. — М. : Мир, 1981. — Т. 1. — С. 26–144.
11. *Фойгт, И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. — Л. : Химия, 1972. — 544 с.
12. *Маския, Л.* Добавки для пластических масс. — М. : Химия, 1974. — 181 с.
13. *Синдицкий, В. П.* Физика горения и взрыва / В. П. Синдицкий, А. Н. Черный, Д. А. Марченков. — 2014. — Т. 50. — № 1. — С. 59–68.
14. *Кодолов, В. И.* Введение в наноматериаловедение // В. И. Кодолов, Н. В. Семакина, В. В. Тринеева. — Ижевск : Изд-во ИЖГТУ им. М. Т. Калашникова, 2018. — 476 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Краткая справка о РДТТ и используемых в них композиционных полимерных материалах (КПМ) . . . . .	3
Глава 1. Основы теории наук о полимерах. Классификация. Структура и свойства полимеров и полимерных материалов . . . . .	9
1.1. Краткая история возникновения и становления «полимерной науки» . . . . .	9
1.2. Основные определения в химии, физикохимии и физике полимеров. Классификация полимеров. Положения теории высокомолекулярных соединений . . . . .	12
1.3. Основные реакции получения полимеров . . . . .	17
1.4. Номенклатура некоторых полимеров . . . . .	22
Глава 2. Характеристики, параметры полимеров. Состав, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, отношение к температуре и механическим нагрузкам, реологические свойства, теплофизические и термохимические свойства . . . . .	24
Глава 3. Полимерные композиции. Компоненты полимерных композиций. Совместимость. Фазовые диаграммы растворения. Условия переработки . . . . .	47
3.1. Основные понятия и обозначения полимерных композиций . . . . .	47
3.2. Совместимость полимерных компонентов в дисперсных системах. Фазовые диаграммы состояния полимерных систем . . . . .	49
3.3. Краткая информация о неполимерных компонентах полимерных композиций . . . . .	54
Глава 4. Композиционные полимерные материалы. Состав и характеристики компонентов. Стандарты . . . . .	68
4.1. Основные определения, классификация композиционных полимерных материалов, предложения по оценке характеристик КПМ . . . . .	68
4.2. Основные параметры для подбора компонентов для КПМ . . . . .	74
4.2.1. Смачиваемость, определение краевых углов смачивания . . . . .	75
4.2.2. Теория адгезии и определение адгезионной прочности . . . . .	77
4.3. Национальные и международные стандарты испытаний полимерных композитов, применяемых в ракетных двигателях на твердом топливе . . . . .	80
Глава 5. Композиционные полимерные материалы силовой оболочки. Состав, изготовление, свойства . . . . .	89

5.1. Основные понятия и параметры конструкционных материалов силовой оболочки РДТТ .....	89
5.2. Подбор армирующего материала, связующего полимера (олигомера) и замасливателей для силовой оболочки РДТТ .....	92
5.3. Характеристики конструкционных полимерных композитов в силовой оболочке РДТТ .....	97
5.4. Варианты модификации полимерных композитов силовой оболочки ракетных двигателей на твердом топливе .....	106
5.5. Процессы модификации полимерных композитов силовой оболочки РДТТ с применением наноструктур .....	108
5.6. Оценки характеристик полимерных композитов и дополнительные меры для повышения надежности силовых оболочек РДТТ .....	112
Глава 6. КПМ: термозащитные, огнезащитные покрытия (внутренняя теплозащита (ЗКС, ТЗП, БП, ТЗПА); наружная теплозащита (НТЗП)). Состав, изготовление, свойства .....	114
6.1. Принципы подбора термозащитных материалов для защиты узлов и конструкций ракетных двигателей от тепловых потоков .....	114
6.2. Классификация термозащитных материалов в зависимости от условий применения и назначения .....	119
6.3. Краткие сведения о содержании отраслевых справочников и паспортов на материалы для ТЗП, ЗКС, ТЗПА, НТЗП, БП и материалов сопловых блоков .....	122
6.4. Явление абляции и способы уменьшения уноса ТЗМ, о регулировании абляционных свойств .....	123
6.5. Абляционные характеристики ТЗМ различных типов, состава и структуры .....	125
6.6. Методы оптимизации свойств ТЗМ .....	128
6.7. Краткие сведения о методах использования ТЗМ .....	130
6.8. Методы модификации ТЗМ (в том числе с помощью наноструктур) для улучшения характеристик .....	133
6.9. Применение термозащитных материалов, в том числе модифицированных наноструктурами .....	136
Глава 7. Композиционные полимерные материалы (КПМ): твердые ракетные топлива. Состав КПМ в топливах (полимерные связующие, окислители, энергетические наполнители). Свойства .....	138
7.1. Краткие сведения о химической физике, горении и взрыве .....	138
7.2. Краткие сведения о твердых ракетных топливах, формах зарядов, их свойствах .....	142
7.3. Состав смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) и характеристики компонентов .....	147
7.3.1. Краткие сведения об окислителях .....	148
7.3.2. Горючее — металлические присадки .....	150
7.3.3. Полимерные связующие, применяемые в смесевых твердых ракетных топливах .....	151
7.4. Особенности горения смесевых твердых ракетных топлив .....	154

7.5. Составы и свойства смесевых твердых ракетных топлив . . . . .	156
7.6. Применяемые полимерные композиции в смесевых твердых ракетных топливах . . . . .	159
7.7. Модификация смесевых твердых ракетных топлив. Наноструктуры (мезочастицы), катализаторы и присадки. Перспективы развития . . . . .	163
7.7.1. Применение наноразмерных частиц алюминия в качестве энергетических компонентов в твердотопливных зарядах . . . . .	163
7.7.2. Катализаторы горения и присадки в твердых ракетных топливах . . . . .	166
Заключение . . . . .	169
Библиографический список . . . . .	171

*Владимир Иванович КОДОЛОВ,  
Вера Владимировна КОДОЛОВА-ЧУХОНЦЕВА,  
Мария Равилевна КОРОЛЕВА*

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
В РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**  
*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
инженерно-технической литературы *Е. А. Яковлева*  
Ответственный редактор *В. В. Яески*  
Корректор *Р. О. Константинова*  
Выпускающий *Е. А. Романова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 21.10.21.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 14,30. Тираж 30 экз.

Заказ № 1289-21.

Отпечатано в полном соответствии с качеством  
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.