

УДК 62-761:678.6

В. А. ТАРАСЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ***(Представлено академиком В. Е. Агабековым)**Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь**tar@ichnm.basnet.by*

Предложены составы теплозащитных композиций на основе полиэфиримида и неорганических наполнителей и исследованы их термические характеристики. Установлено, что из исследованных неорганических наполнителей в составе теплозащитных композиций наиболее эффективным является карбид кремния при его содержании 45–50 мас. %.

*Ключевые слова:* теплозащитная композиция, полиэфиримид, неорганические наполнители, карбид кремния, углеродное волокно.

V. A. TARASEVICH

**INVESTIGATION OF THERMAL PROTECTIVE PROPERTIES  
OF POLYMER MATERIALS CONTAINING INORGANIC FILLERS***Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus**tar@ichnm.basnet.by*

Thermal protective compositions based on polyetherimide and inorganic fillers are proposed, and their thermal characteristics are investigated. The most effective inorganic filler in thermal protective composition was established to be silicon carbide at a content of 45–50 wt. %.

*Keywords:* heat shielding composition, polyetherimide, inorganic fillers, silicon carbide, carbon fiber.

**Введение.** Одним из перспективных направлений повышения термостойкости и огнестойкости полимерных композиций, в том числе и абляционных материалов, применяемых в ракетной и авиационной технике, является использование в их составе высокодисперсных неорганических наполнителей. Введение их в полимеры сопровождается различными взаимодействиями на границе раздела «полимер–наполнитель», влияющими на механические, физико-химические и термоокислительные свойства композиционного материала [1].

Теплозащита поверхностей протекает через поглощение тепла композитом при его нагреве до температуры разрушения, излучение от нагретой поверхности, эндотермические процессы, сопровождающие физико-химические превращения в самом материале и за счет выхода газообразных продуктов разрушения теплозащитного материала в пограничный слой.

При интенсивном тепловом воздействии на защитный композитный слой начинаются процессы коксообразования и структурирования, приводящие к образованию защитного слоя с низкой теплопроводностью [2; 3]. В большинстве теплозащитных композиций неорганические наполнители несут функцию первичных элементов, на которых возникает первичный углерод и в дальнейшем отлагается кокс, образующийся в результате термического разложения материалов.

В работе представлены результаты исследований термоокислительной деструкции и горючести композиционных материалов на основе полиэфиримида производства компании Aldrich (CAS 61128-46-9) с  $M = 622$  г/моль,  $n = 1,27$  г/см<sup>3</sup> при 25 °С (поли-[2,2'-бис(4-(3,4-дикарбоксо-

фенокси)фенилпропан)-1,3-фениленбисимид (П), армированных стекловолокном Т11 (ГОСТ 19170–2001) и углеродным волокном ЛТ-2-22-150 (ОАО СветлогорскХимволокно). В качестве наполнителей использованы каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – ГОСТ 19617–74, трепел ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) месторождения «Стальное» Могилевской области, оксид кремния ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – ГОСТ 9428–73 (14922-77 аэросил) и карбид кремния (SiC), выделенный из отработанной суспензии, образующейся в результате резки слитков кремния на пластины методом струнной резки (продукт ОАО «Интеграл», филиал «Камертон»). Наибольший интерес в качестве наполнителя представляет карбид кремния, для которого характерны высокие показатели теплофизических и механических свойств, а также низкие значения коэффициента теплового расширения.

**Материалы и методы исследования.** Исследование термических характеристик образцов проводили с использованием термоаналитической установки NETZSCH STA 449F3 Jupiter (Германия) в температурном интервале 20–1100 °С при скорости линейного повышения температуры 10 °С/мин.

*Приготовление композиций.* Полиэфиримид растворяли в N,N'-диметилацетамиде при нагревании (70 °С) до концентраций 21,0 мас. %. После этого к заданному количеству раствора полиэфиримида (10 г) добавляли необходимое количество соответствующего наполнителя, смесь тщательно перемешивали, а затем вводили требуемые количества углеродного или стекловолокна с размером волокон 3–5 мм. Полученную композицию наносили на стальную пластину (8 × 8 см) и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Толщину полученных после высыхания покрытий измеряли при помощи цифрового микрометра МКЦ-25.

Теплозащитные свойства покрытий определяли путем воздействия на металлическую пластинку с нанесенным защитным покрытием пламени пропановой горелки с температурой ~1000 °С. Изменение температуры обратной стороны металлической пластинки непрерывно фиксировали с помощью термопары «хромель–алюмель», подключенной к цифровому измерителю ЦР 8001/6.

Из отработанной суспензии SiC в ПЭГ-200 путем разбавления ее дистиллированной водой (1 : 1) и центрифугирования был выделен осадок, который отделялся от жидкой фазы и подвергался отмывке от ПЭГ-200 декантацией дистиллированной водой.

Электронно-микроскопические исследования показали, что осадок состоит из частиц SiC размером 8–12 мкм. Плотность высушенного до постоянного веса порошка составляет 0,82 г/см<sup>3</sup>. Термоиспытания подтвердили высокую термостойкость SiC, который не подвергается химическому и фазовому изменениям при конечной температуре нагревания 1100 °С.

**Результаты и их обсуждение.** При нагревании полиэфиримида в воздухе интенсивная потеря массы начинается при температуре около 500 °С и сопровождается экзотермическим эффектом. Потеря массы образца при температуре 995 °С составила 88,1 мас. %. Введение в полимер инертных наполнителей позволяет увеличить количество остающегося после прокаливания сухого остатка и, следовательно, улучшить защитные свойства покрытия при повышенной температуре.

Потеря массы образца  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 120 °С сопровождается сильным эндотермическим эффектом, характеризующим удаление находящейся в образце воды. Общая потеря массы составляет 19,6 мас. %. Таким образом,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  обладает хорошей термической стабильностью и может быть использован в качестве наполнителя композиций.

При термоиспытаниях образца трепела уменьшение массы происходит в диапазоне температур 100–400 °С (9,6 мас. %), 800 °С (14,2 мас. %) и при температуре 1100 °С (30,6 мас. %). При нагревании каолина при температуре 546,8 °С наблюдается сильный эндотермический эффект, по всей видимости, обусловленный разложением примесей  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , входящих в состав каолина. Общая потеря массы при 1100 °С составила 17,1 мас. %. Образец карбида кремния при температуре 1100 °С теряет только 7,0 % массы.

Исследование теплозащитных свойств композиций, содержащих 40,0 мас. %  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , SiC, каолина и трепела, в пламени пропановой горелки (рис. 1) показывает, что из всех предложенных наполнителей наилучший теплозащитный эффект обеспечивают оксид и карбид кремния. За 150 с нахождения в пламени горелки температура стальной пластины достигает 450

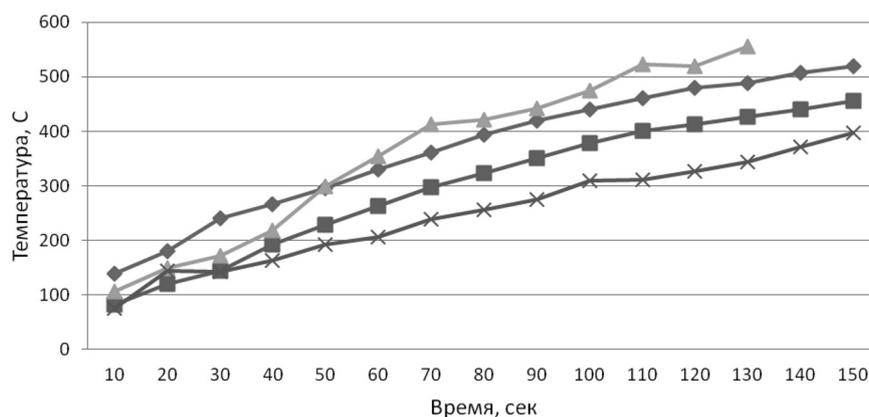


Рис. 1. Изменение температуры металлической пластинки при введении в полимер 40 мас. %: ◆ – каолин, ■ – карбид кремния, ▲ – трепел, × – оксид кремния

и 400 °С соответственно. Добавление в раствор полимера указанных наполнителей позволяет получать визуально однородные по консистенции, не расслаивающиеся суспензии. Карбид и оксид кремния характеризуются и лучшими «наполняющими свойствами» (увеличение доли полимера, находящегося в граничном слое). Введение одинаковых их количеств (40,0 мас. %) позволяет получать более толстые покрытия, для SiC 0,949 мм и SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O 1,080 мм, что являлось дополнительным преимуществом использования этих материалов в составе композиций.

В качестве армирующих добавок в термокомпозициях исследованы стекловолокно и углеродное волокно, характеризующиеся высокой химической инертностью и термостабильностью. Нагревание стекловолокна в воздухе сопровождается потерей массы в 4,2 % при 1000 °С, а углеродного волокна 0,9 мас. % при температуре 1100 °С.

Увеличение содержания наполнителя повышает термическую стабильность покрытий, однако при превышении некоторого граничного значения наблюдается так называемый эффект меления, т. е. матрицы становится недостаточно для связывания всего наполнителя, что приводит к возникновению неоднородного, слабосвязанного покрытия и отслаиванию его от металлической подложки в процессе огневых испытаний. Отмеченный эффект наблюдается при введении 50,0 мас. % SiO<sub>2</sub> и 65,0 мас. % SiC. При добавлении больших количеств армирующих волокон (>10,0 мас. %) не удается получить однородные составы. Поэтому для приготовления композиционных материалов использовали количества армирующих волокон, не превышающие 10,0 мас. %

При получении композита с использованием углеродного волокна ЛТ-2-22-150, содержание наполнителя (SiC) изменяли от 45,0 до 64,0 мас. %, а содержание армирующего материала от 1,0 до 10,0 мас. %. Внешний вид покрытий до (а) и после (б) испытания пламенем горелки показан на рис. 2. За время испытания (150 с) не наблюдалось «прогорания» защитного слоя при одновременном, интенсивном его коксовании.

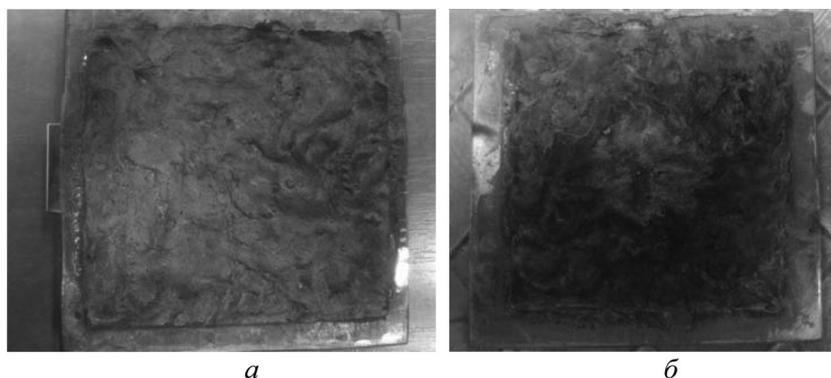


Рис. 2. Внешний вид покрытия до (а) и после (б) огневых испытаний

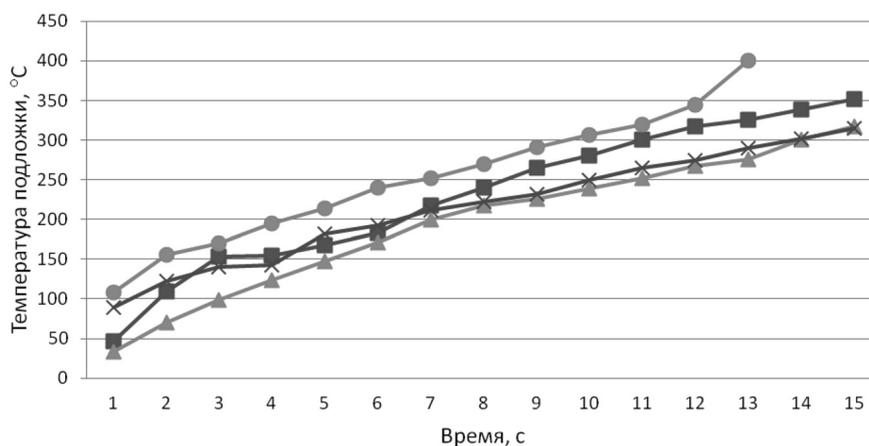


Рис. 3. Изменение температуры подложки с нанесенным защитным покрытием, содержащим SiC и углеродное волокно, от времени воздействия пламени (■ – 40,0 % П, 57,5 % SiC, 5,0 % УВ; ▲ – 45,0 % П, 50,0 % SiC, 5,0 % УВ; × – 40,0 % П, 50,0 % SiC, 10,0 % УВ; ● – 35,0 % П, 64,0 % SiC, 1,0 % УВ)

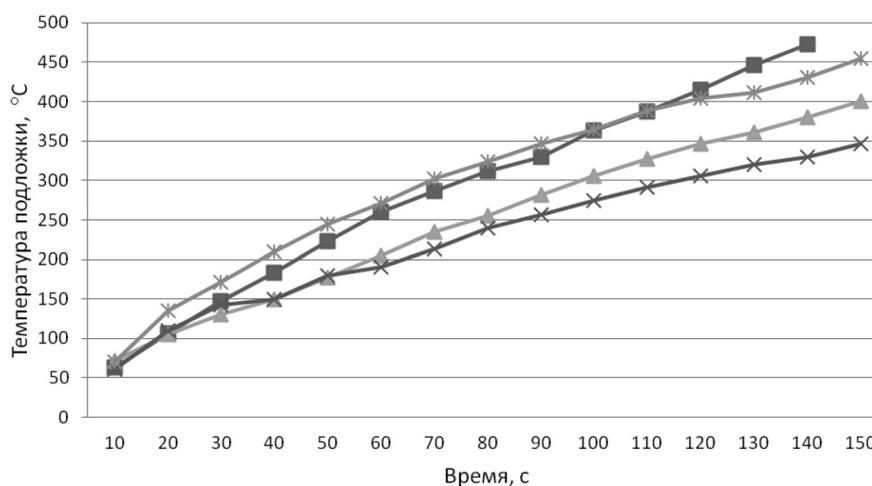


Рис. 4. Изменение температуры подложки с нанесенным защитным покрытием, содержащим SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O и стекловолокно, от времени воздействия пламени (■ – 65,0 % П, 30,0 % SiO<sub>2</sub>, 5,0 % СТ; ▲ – 60,0 % П, 30,0 % SiO<sub>2</sub>, 10,0 % СТ; × – 50,0 % П, 40,0 % SiO<sub>2</sub>, 10,0 % СТ; \* – 45,0 % П, 50,0 % SiO<sub>2</sub>, 5,0 % СТ)

Образцы, содержащие 45,0 мас. % полиэфиримида (П), 50,0 мас. % SiC, 5,0 мас. % углеродного волокна (УВ) и 40,0 мас. % П, 50,0 мас. % SiC, 10,0 мас. % УВ (рис. 3), показали наилучшие теплозащитные свойства.

При получении композита на основе полиэфиримида и SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O и использовании в качестве армирующего материала стекловолокна, количество наполнителя изменяли от 30,0 до 50,0 мас. %, а армирующего материала от 5,0 до 10,0 мас. %. Наилучшими защитными свойствами обладал образец, содержащий 50,0 мас. % П, 40,0 мас. % SiO<sub>2</sub>, 10,0 % стекловолокна (СТ) (рис. 4). Увеличение количества наполнителя приводило к отслаиванию покрытия от подложки при нагревании, а уменьшение содержания наполнителя до 30,0–35,0 мас. % – к прогоранию покрытия.

**Вывод.** Установлено, что наиболее эффективным наполнителем в составе термозащитных композиций является карбид кремния, который обладает хорошей совместимостью с раствором полиэфиримида, химической инертностью и термостабильностью. Наилучший защитный эффект достигается при содержании SiC 45,0–50,0 мас. %. Оптимальным является применение в качестве армирующего материала углеродного волокна (5,0–10,0 мас. %), которое отличается высокой термической стабильностью (до 2200 °C) и требуемыми армирующими свойствами, обеспечивающими сохранение целостности защитного покрытия при повышенных температурах.

Автор выражает благодарность м. н. с. В. В. Юрачка за участие в экспериментальной работе и выполнение термических испытаний.

### **Список использованной литературы**

1. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации // В. Ф. Каблов [и др.] // 24-й симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». М., 14–18 окт. 2013 / ООО НТЦ «НИИШП». – М., 2013. – С. 42–46.
2. Брык, М. Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. – М.: Химия, 1989.
3. Асеева, Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1981.

*Поступило в редакцию 11.11.2015*