

УДК 620.22:621.454.3

К. В. Козис, А. М. Потапов, Т. А. Манько

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВНУТРЕННИХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ РАКЕТНЫХ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

В статье проанализирована возможность улучшения свойств резины марки 1001 как основного материала для внутреннего теплозащитного покрытия при эксплуатации ракетного твердотопливного двигателя из композиционных материалов. Чтобы подтвердить работоспособность резины этой марки и изучить происходящие в ее структуре при температурном воздействии на нее процессы, были проведены исследования с применением дериватографического анализа. По анализу кривых ДТГ и ТГ на дериватограмме определяли температурные интервалы и температуру максимума $T_{\text{макс}}$ основного термического разложения резины марки 1001 (т.е. температуру максимума эндоэффекта на кривой ДТГ). Соответствующий наибольшей скорости потери массы температурный максимум является той характеристической температурной точкой, которая дает объективную информацию о структуре материала.

Ключевые слова: внутреннее теплозащитное покрытие, ракетный твердотопливный двигатель, дериватографический анализ.

Введение. Постановка задачи. Методы и результаты исследований

Ракетные двигатели твердого топлива (РДТТ) широко используются в современной ракетно-космической отрасли, являясь наиболее подходящими для разделения ступеней ракетносителей (РН), а также раскрутки ракетных ступеней и космических аппаратов с целью их стабилизации в полете. Установка включающихся на старте навесных РДТТ является эффективным способом повышения мощности РН [1].

Важнейшим элементом РДТТ является внутреннее теплозащитное покрытие (ВТЗП), и наиболее распространенными в них в качестве ВТЗП являются эластомерные материалы [2]. Вместе с тем, на сегодняшний день в Украине отсутствует производство всех необходимых ингредиентов и каучуков для резиновой промышленности, а производство каучуков в, например, и сейчас являющейся их основным поставщиком соседней России претерпели связанные с изменением синтеза их получения (с учетом эколого-производственных требований безопасности) глубокие изменения. Следовательно, для производства резинотехнических изделий специального назначения перспективным является использование других зарубежных аналогов сырья, и уже сейчас на отечественном рынке присутствуют практически все виды сырья и материалов известных зарубежных фирм (из Германии, США, Италии, Японии, Южной Кореи и др.), чьи качественные параметры продукции и стабильность воспроизведения свойств достаточно высоки.

Но также в последнее время все чаще поднимается вопрос об использовании в ракетно-космической отрасли материалов только отечественного произ-

© Козис Кристина Викторовна, ведущий инженер ГП «Конструкторское бюро «Южное» им. М. К. Янгеля» (КБ «Южное»); моб. 067-893-68-64; e-mail: Kozis_kristina@mail.ru; Потапов Александр Михайлович, кандидат технических наук, начальник комплекса новых материалов и перспективных технологий КБ «Южное»; моб. 067-639-83-34; 48008, г. Днепр, ул. Криворожская, 3; Манько Тамара Антоновна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии производства Днепропетровского национального университета им. Олеся Гончара; моб. 067-284-79-78; 49050, г. Днепр, ул. Научная, 13

водства. Так, в результате совместных усилий ведущими специалистами ГП «КБ «Южное» и ГП «УНИКТИ «ДИНТЭМ» (г. Днепропетровск) была разработана и предложена резина марки 1001 как основной материал в структуре многослойной системы внутреннего теплозащитного покрытия РДТГ. При этом речь идет о резиновой смеси – многокомпонентной системе, в чей состав, кроме каучука, входят различные (как жидкие, так и порошкообразные) составные части-ингредиенты, каждый из которых вводится в заданных количествах и порядке, придавая этой смеси те или иные определенные свойства.

Вместе с тем, представляющие собой высокомолекулярные соединения каучуки и далее являются основным сырьем при изготовлении резин. Именно от правильного выбора типа каучука (полимера) при разработке рецептурного состава резиновой смеси, в конечном итоге, и зависит отвечающий требованиям к ВТЗП комплекс ее свойств [3], среди которых, в частности, и то, что температура эксплуатации внутреннего теплозащитного покрытия должна находиться в температурном диапазоне от -60 до $+75$ °С (кратковременно – до $+200$ °С).

Исходя из этого, с целью подтверждения работоспособности резины марки 1001 при тех или иных температурах эксплуатации и изучения происходящих в ее структуре, при воздействии на нее заданных температурных режимов, процессов были проведены исследования с использованием дериватографического анализа [4].

В связи с этим следует отметить, что дериватография как метод комплексного термического анализа, в свою очередь, сочетает в себе дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрию (ДТГ): первый из них основан на том, что большинство физических и химических процессов происходит с тепловыми эффектами, связанными с химическими превращениями и, как правило, сопровождаемыми изменениями массы вещества, а второй – это метод непрерывной регистрации таких же изменений, но происходящих под воздействием температуры. В целом же обработка дериватограмм включает качественный и количественный анализ кривых Т, ДТА, ДТГ и ТГ. При этом, в частности, пики на кривой ДТГ соответствуют максимальной скорости изменения массы (а именно истинной температуре процесса), дифференциальная же запись позволяет фиксировать отклонения от нулевой линии при исчисляемой сотыми долями градуса разности температур между исследуемым веществом и эталоном – вследствие чего на этой кривой обнаруживаются даже самые незначительные экзо- и эндотермические эффекты.

В настоящем нашем исследовании для анализа образцов резины марки 1001 при термическом анализе использовали термоанализатор «SDTQ 600», позволяющий одновременно регистрировать изменение массы образца (это вышеупомянутый термогравиметрический анализ) и сопровождающиеся выделением или поглощением тепла процессы – что и является дифференциальной сканирующей калориметрией или же дифференциальным термическим анализом. При этом образцы измельчали, смешивали с эталоном и засыпали в тигли, в дальнейшем нагреваемые в электропечи в воздушной атмосфере с постоянной скоростью 50 °С/мин. Все дериватограммы получали при одинаковых условиях, причем чувствительность ДТА составляла $0,001$ °С (масса навески – 25 г).

По анализу же кривых ДТГ и ТГ на дериватограммах определяли температурные интервалы и температуру максимума $T_{\text{макс}}$ основного термического разложения резины марки 1001 – т.е. температуру максимума эндозффекта на кривой ДТГ. И именно соответствующий наибольшей скорости потери массы

$T_{\text{макс}}$ является дающей объективную информацию о структуре материала характеристической температурной точкой (результаты исследований представлены на рис. 1):

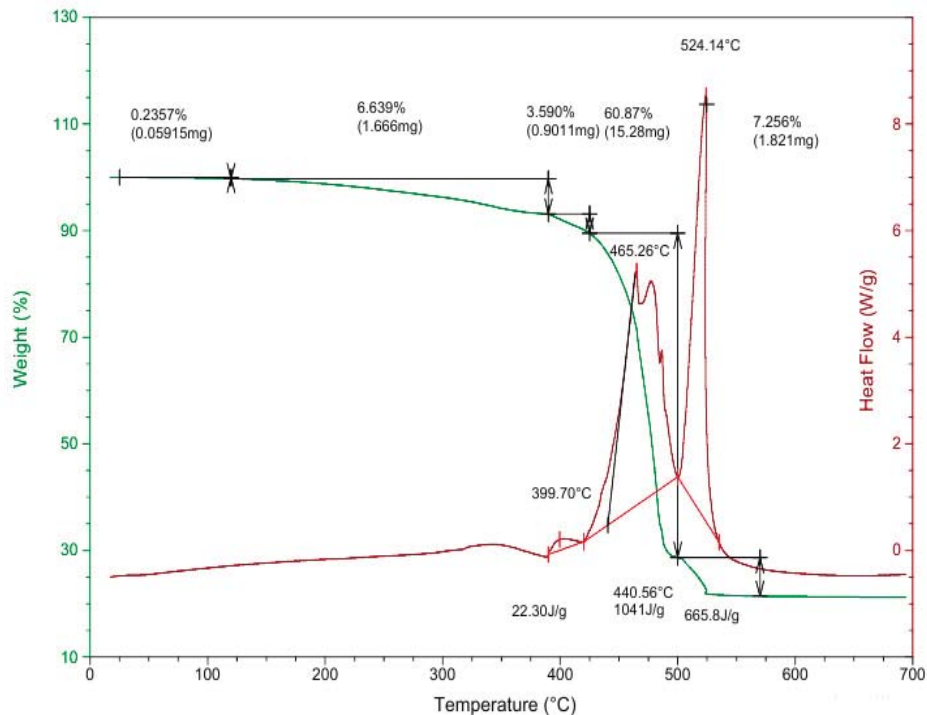


Рис. 1. Результаты исследований резины марки 1001

Как видно из этого рисунка, полученные результаты можно разделить на три участка: 0–125, 125–360 и 360–525 °С. На первом участке при повышении температуры происходит выделение абсорбированной воды, и при этом потеря массы образца составляет 0,059 г (0,24 % от исходной массы). Падение массы на 1,66 г (6,6%) на втором участке обусловлено выделением связанной воды, гидроксильных групп ОН и концевых групп смол СН₂- и СН₃-типов, причем в образце проходят экзотермические реакции с выделением тепла на уровне 22,3 Дж/г. В области же участка 360–525 °С в пробе исследуемого образца происходит сопровождаемое экзотермической реакцией с выделением тепла (1041 Дж/г) бурное разложение массы полимера, и следует отметить, что температуре 525 °С соответствует максимальный пик кривой ДТА и потеря пробой 15,28 г (60,87 %) ее массы – что может соответствовать состоянию полного разложения материала.

Выводы

Итак, в результате проведенных нами исследований резины марки 1001 можно сделать следующие выводы.

Во-первых, установлено: при повышении температуры, с постоянной скоростью нагрева, до 125 °С эта резина сохраняет свои свойства и в ее структуре не происходят реакции разложения, а наблюдается лишь незначительная (до

0,24 %) потеря массы – что и свидетельствует о хороших теплоизолирующих свойствах материала, которые и требуются для успешной эксплуатации РДТТ.

Во-вторых, доказано, что при достижении материалом заданного, исходя из параметров работоспособности РДТТ, температурного максимума в структуре резины марки 1001 происходит только потеря массы до 6,6% (с выделением тепла) – а это в целом не влияет на вышеупомянутый эксплуатационный процесс.

И, в-третьих, установлено: полное разрушение материала происходит только при достижении температуры 525 °С – что и является характерным для данного вида полимеров.

У статті розглянуто можливість поліпшення властивостей гуми марки 1001 як основного матеріалу для внутрішнього теплозахисного покриття при експлуатації ракетного твердопаливного двигуна з композиційних матеріалів. Щоб підтвердити працездатність гуми цієї марки та вивчити процеси, які відбуваються в її структурі під дією на неї температури, було проведено дослідження із застосуванням дериватографічного аналізу. За аналізом кривих ДТГ та ТГ на дериватограммі визначали температурні інтервали та температуру максимуму $T_{\text{макс}}$ основного термічного розкладу гуми марки 1001 (тобто температуру максимуму ендоефекту на кривій ДТГ). Відповідний найбільш швидкості втрати маси температурний максимум є тією характерною температурною точкою, яка дає об'єктивну інформацію про структуру матеріалу.

Ключові слова: внутрішнє теплозахисне покриття, ракетний твердопаливний двигун, дериватографічний аналіз.

A possibility to improve the properties for a rubber of 1001 grade as the main material for inside thermal protective coating under exploding solid propellant rocket engine from composite materials is examined in the article. To confirm a workability of this rubber grade and to study the processes which takes place in its structure under an influence of a temperature the investigation were carried out with using derivatograph analysis. Temperature intervals and maximum temperature of the main thermal destruction of the 1001 grade rubber (the maximum temperature of the endoeffect on DTG line) were determined by using DTG and TG analyses. The temperature maximum which replies to the biggest rate of mass loss is the characteristic temperature point which gives the real information about material structure.

Keywords: thermal protective coating, solid-propellant rocket engine, derivatograph analysis.

1. Джур Є. О. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці: підручник / Є. О. Джур, Л. Д. Кучма, Т. А. Манько та ін. – К.: Вища освіта, 2003. – 399 с.
2. Санін Ф. П. Твердопаливні ракетні двигуни. Матеріали і технології: підручник / Ф. П. Санін, Л. Д. Кучма, Є. О. Джур, А. Ф. Санін. – Д.: Дніпропетровський державний університет, 1999. – 320 с.
3. Аверко-Антонович Ю. О. Технология резиновых изделий: учеб. пособие для вузов / Ю. О. Аверко-Антонович, Р. Я. Омельченко, Н. А. Охотина, Ю. Р. Эбич; под ред. П. А. Кирпичникова. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
4. Термография: методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / сост. Л. Н. Пименова. – Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та, 2005. – 19 с.