

УДК 629.7.023.224:620.22

Д-р техн. наук О.В. Черваков, А.Н. Симбиркина,
канд. техн. наук А.М. Потапов, А.И. Мацука,
канд. техн. наук Д.О. Черваков

НАПЫЛЯЕМЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ, ПОЛИМЕРНЫХ И СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

Приведены данные о морфологии, физико-механических свойствах и термической стабильности напыляемых теплозащитных покрытий на основе полиуретановых водных дисперсий, полимерных и стеклянных микросфер.

Наведено дані про морфологію, фізико-механічні властивості та термічну стабільність напылюваних теплозахисних покриттів на основі поліуретанових водних дисперсій, полімерних і скляних микросфер.

The paper presents information on morphology, physical/mechanical properties and thermal stability of sprayed thermal protective coatings based on polyurethane water dispersion, polymeric and glass microspheres.

Напыляемые теплозащитные покрытия (НТЗП) применяются для кратковременной защиты внешних поверхностей летательных аппаратов от аэродинамического и других видов нагрева, а также механических воздействий [1].

В области космической техники наиболее распространенными являются теплозащитные тонкослойные покрытия типа ТТП-ФСУ, которые представляют собой композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена и наполнителей (полиметилметакрилата, полипропилена, фенолформальдегидных микросфер и древесной муки). Такого типа покрытия характеризуются низкой плотностью (0,28-0,44 г/м³) и предназначены для защиты изделий, изготовленных из углеродистых сталей, магниевых, титановых и алюминиевых сплавов, латуни, угле-, стекло-, асбо- и органо-пластиков, пресс-материалов и резины. Рабочая толщина таких покрытий может находиться в пределах 0,5-10,5 мм [1]. Существенным недостатком жидких композиций для получения напыляемых покрытий типа ТТП-ФСУ является использование в качестве растворителя толуола, который входит в группу ядовитых технических жидкостей. Согласно имеющимся сообщениям однократные кратковременные воздействия

толуола (750 мг/м³ в течение 8 ч) вызывают преходящее раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз со слезотечением. При изучении периодического действия толуола на человеческий организм в течение нескольких лет (750-1500 мг/м³) получены некоторые доказательства поражения нервной системы. Предельно допустимая концентрация паров толуола в атмосфере рабочей зоны – 0,05 мг/л [2]. Таким образом, применение органорастворяемых пленкообразующих, содержащих токсичные растворители, является нежелательным. В связи с этим целью данной работы было создание напыляемых теплозащитных материалов с плотностью 0,4-0,6 г/см³ на основе водных дисперсий полимеров, содержащих в своем составе стеклянные и полимерные микросферы.

Среди водных дисперсий полимеров широко используются бутадиен-стирольные, стиролакрилатные и поливинилацетатные латексы, водные дисперсии на основе сополимеров акрилового ряда, поливинилацетата, поливинилхлорида, полиуретана и др. [3-8].

Водно-дисперсионные полимерные материалы обладают важными преимуществами в сравнении с органо-растворяемыми пленкообразующими. Это в первую очередь

пожаро- и взрывобезопасность, высокая концентрация целевого компонента, отсутствие выделения вредных веществ в процессе изготовления жидкой композиции и получения покрытий.

В качестве пленкообразующих материалов ранее предлагалось использовать редиспергируемые полимерные латексы на основе сополимеров винилацетата с этиленом или винилверсалатом. Их применение позволяет получать сухие порошкообразные составы, в которые перед применением вводят воду, а затем наносят на защищаемую поверхность с использованием краскораспылителя или валика [9-11]. Иногда в качестве пленкообразующих рекомендуется использовать смеси латексов или дисперсий. Такой подход позволяет достичь необходимого уровня паропроницаемости покрытий и их адгезии к защищаемым поверхностям, а также расширить температурный диапазон их эксплуатации. Так, для получения покрытий, способных выдерживать многократные перепады температур от -70 до $+100^{\circ}\text{C}$, в состав смеси водного связующего вводят латексы с высокой эластичностью, например бутадиен-стирольный, бутадиеновый, поливинилхлоридный, или латекс на основе сополимеров вышеуказанных полимеров [12].

Учитывая это, мы в качестве пленкообразующего выбрали смеси полиуретановых водных дисперсий. При этом одна из них является самосшивающейся (полиуретанакриловая дисперсия Joncryl HYB 6336), присутствие которой в смесевом пленкообразующем должно обеспечить получение покрытий с пространственно сшитой структурой и высокой термической стабильностью, а вторая (полиуретанакриловая дисперсия NeoPack E-106) вводилась для обеспечения эластичности разрабатываемых композиций.

Полиуретанакриловая дисперсия Joncryl HYB 6336 (производитель Neoresins, Голландия) является самосшивающейся, и для нее характерно быстрое формирование пленки покрытия с высокой жесткостью и хрупкостью, а также термической стабильностью до 250°C .

Полиуретанакриловая дисперсия NeoPack E-106 (производитель BASF, Германия) образует прочные, эластичные, химически стойкие и абразивостойкие пленки покрытия с термической стабильностью до 220°C .

На рис. 1,2 приведены данные изменения физико-механических свойств смесевых пленкообразующих в процессе хранения. Пленки покрытия формировали на стекле методом налива при комнатной температуре ($18-22^{\circ}\text{C}$). Через девять дней хранения для пленочных материалов наблюдается значительное увеличение предела прочности при разрыве до $10,5-16,5$ МПа и уменьшение относительного удлинения при разрыве до $\sim 25-35\%$, в зависимости от содержания в смеси дисперсии NeoPack E-106. Полученные результаты свидетельствуют о процессах сшивки полиуретанакриловой компоненты в пленочном материале.

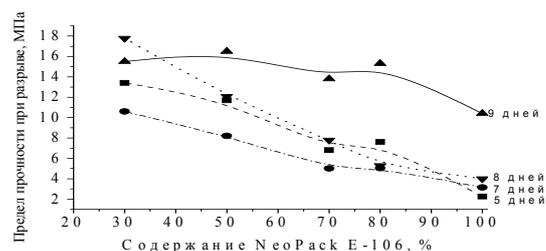


Рис. 1. Изменение предела прочности при растяжении композиций на основе полиуретанакриловой дисперсии Joncryl HYB 6336 в зависимости от содержания в ее составе полиуретанакриловой дисперсии NeoPack E-106 в условиях хранения

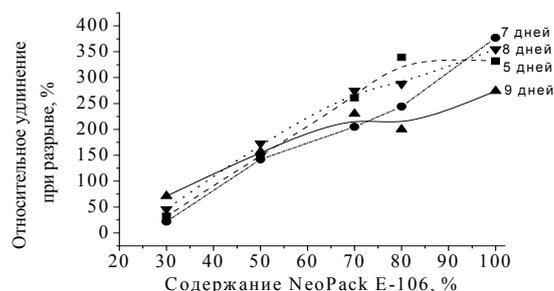


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при разрыве композиций на основе полиуретанакриловой дисперсии Joncryl HYB 6336 в зависимости от содержания в ее составе

полиуретанакриловой дисперсии NeoPack E-106
в условиях хранения

Для пленкообразующего на основе смеси полиуретанакриловых дисперсий Joncryl HUV 6336 и NeoPack E-106, взятых в массовом соотношении 30:70, была проведена оценка термической стабильности с применением метода термогравиметрического анализа, результаты которой приведены на рис. 3.

Данные термогравиметрических исследований показали наличие у смесового пленкообразующего термической стабильности до 250°C, что приемлемо для создания на их основе напыляемых тонкослойных теплозащитных покрытий. При этом температура полного разрушения пленкообразующего составляет ~550°C.

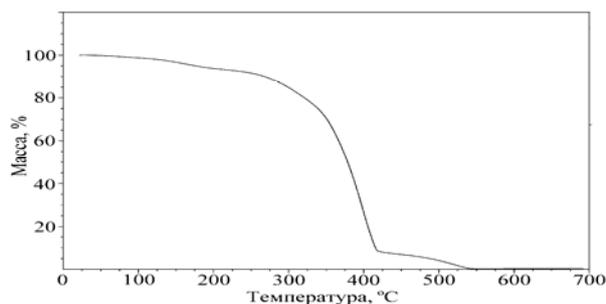


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа пленки покрытия на основе смеси полиуретанакриловых дисперсий Joncryl HUV 6336 и NeoPack E-106, взятых в массовом соотношении 30:70

Для получения НТЗП с низкой плотностью (~0,4-0,6 г/см³) в качестве наполнителей применяются легкие и термостойкие микросферы, такие как стеклянные и полимерные [8, 13, 14]. При этом следует учитывать, что для получения покрытий с хорошими теплоизоляционными характеристиками необходимо иметь наименьший объем свободного пространства между микросферами в композиционном материале [4, 5]. Наилучшее распределение

микросфер в объеме композиционного материала возможно при использовании микросфер разных размеров и разной насыпной плотности. Причем разность, как между размерами, так и между насыпной плотностью микросфер, должна быть максимальной. Такой эффект можно получить при использовании комбинации полых стеклянных микросфер диаметром 10-500 мкм с насыпной плотностью 50-750 кг/м³ и полых полимерных микросфер диаметром 10-90 мкм с насыпной плотностью 25-40 кг/м³, взятых в соотношении 1:1. Кроме того, за счет более низкой насыпной плотности полимерных микросфер снижается удельная масса покрытия, следовательно, снижается нагрузка на конструкцию и расширяется область его применения.

На основе анализа сырьевой базы Украины, Европы и Америки в качестве основных пустотелых наполнителей были выбраны полимерные и стеклянные микросферы, описание которых приведено ниже:

– полимерные микросферы на основе сополимера акрилонитрила, винилиденхлорида и метилметакрилата типа Expancel[®] марок 461 WE 20 d 36 и 461 WE 80 d 36 (Azko Nobel, Голландия) с размером частиц 40 и 80 мкм соответственно;

– стеклянные микросферы типа HGS 16 и HGS 130 (производитель Larand Chemical Corp., США) с размером частиц 30 и 40 мкм соответственно.

На рис. 4 представлены микрофотографии НТЗП, полученного методом налива, на основе вышеуказанного смесового пленкообразующего при условии его наполнения смесью стеклянных и полимерных микросфер.

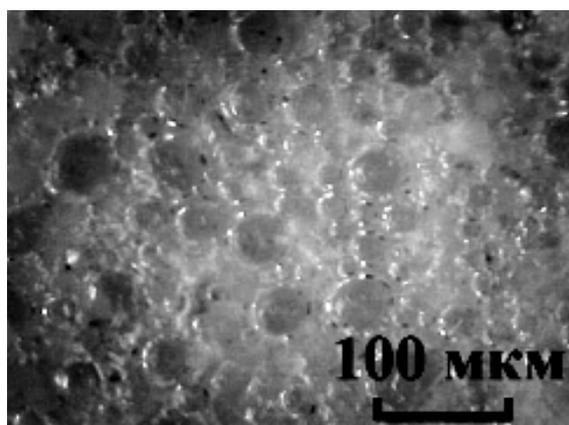
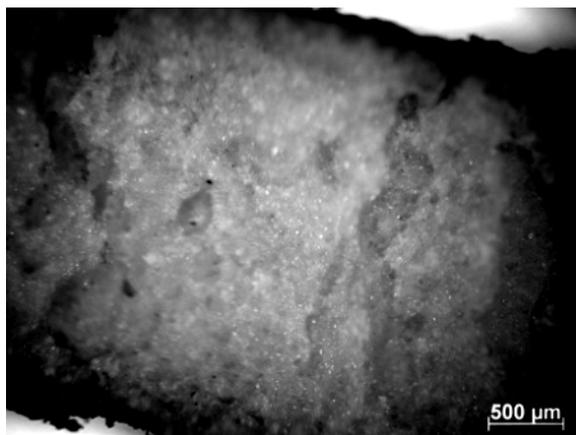


Рис. 4. Данные оптической микроскопии разлома НТЗП на основе смесового пленкообразующего, полимерных и стеклянных микросфер (плотность $0,60 \text{ г/см}^3$, массовое содержание микросфер в НТЗП 21,1%, массовое соотношение полимерных и стеклянных микросфер 1:1)

Следует отметить, что в данном НТЗП наряду с пленкообразующими и микросферами дополнительно содержатся антипирены и ряд технологических добавок (загуститель, смачиватель, гидрофобизатор, биоцид и др.), содержание которых во всех испытанных образцах по отношению к сухому остатку пленкообразующего было одинаково. Как видно из рис. 4, использование микросфер с различным диаметром обеспечивает получение материалов с максимально плотной упаковкой пустотелого наполнителя, что должно благоприятно сказаться на теплофизических свойствах покрытий на их основе. Образец с плотностью $0,51 \text{ г/см}^3$

получен методом пневматического распыления.

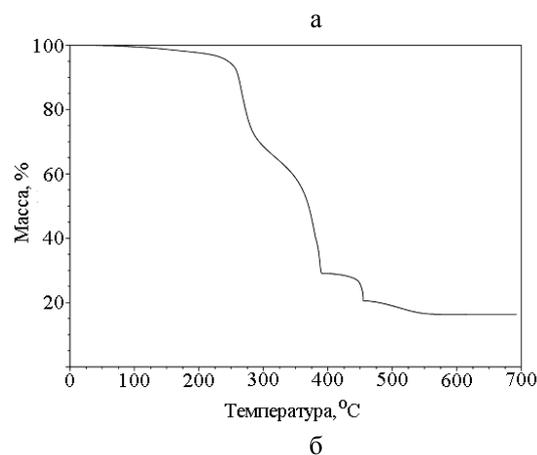
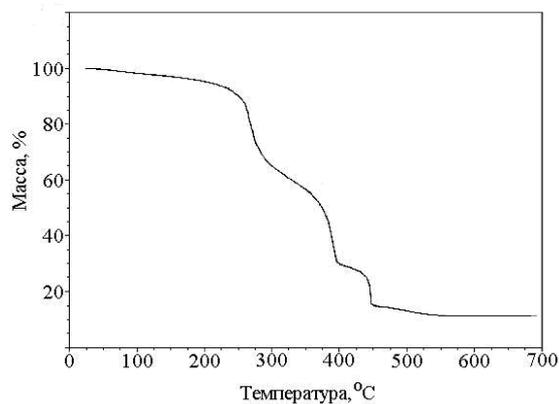


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа НТЗП на основе смесового полиуретанакрилового пленкообразующего, полимерных и стеклянных микросфер с плотностью $0,60 \text{ г/см}^3$ (а) и $0,51 \text{ г/см}^3$ (б) (массовое содержание микросфер в материале 21,1% и 28,7% соответственно; массовое соотношение полимерных и стеклянных микросфер 1:1)

По данным термогравиметрического анализа (рис. 5), независимо от содержания полимерных и стеклянных микросфер в НТЗП покрытия проявляют термическую стабильность до 250°C , а несгораемый остаток при температуре 600°C составляет 17-19 %.

В таблице приведены данные физико-механических свойств полученных НТЗП. Образец № 1 получен методом налива, а № 2, 3 и ТПП-ФСУ – методом пневматического распыления.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработано отечественное НТЗП на основе водных полиуретанакриловых дисперсий, которое по безопасности получения и нанесения, а также по физико-

механическим показателям превосходит покрытия типа ТТП-ФСУ, ранее освоенного и применяемого в производстве ракетно-

космической техники. При этом отечественное НТЗП проявляет термическую стабильность до 250°C [15].

Физико-механические свойства НТЗП

Номер образца НТЗП	Плотность, г/см ³	Содержание микросфер в сухой пленке покрытия, %	Прочность при растяжении, МПа, не менее	Относительное удлинение, %, не менее	Прочность при отрыве, МПа, не менее
1	0,60	21,1	1,65	34,4	–
2	0,51	28,7	1,08	69,0	1,04
3	0,40	27,7 (материал дополнительно содержит 3 % вспученного перлита)	0,80	12,8	0,98
ТТП-ФСУ	0,39	–	0,61	28,6	0,39

Примечания:

1. Образец №1 получен методом налива; №2, 3 и ТТП-ФСУ – методом пневматического распыления.
2. Данные прочности при отрыве для образцов №1-3 были получены на подложках на основе алюминиевого сплава АМг-6, углепластика, стали Ст.3, стеклопластика с подслоем на основе одного слоя грунтовки АК-070 и одного слоя темно-зеленой эмали ЭП-525. Во всех случаях наблюдали когезионное разрушение НТЗП.

Список использованной литературы

1. Джур Є.О. та ін. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці: Підручник / Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, Т.А. Манько, В.Г. Сітало, Ф.П. Санін, А.Ф. Санін. – К.: Вища освіта, 2003. – 399 с.
2. Витрищак С.В. и др. Воздействие толуола на организм человека и меры профилактики / С.В. Витрищак, В.В. Бондаренко, И.И. Изоркина, С.Ю. Гаврик, М.В. Бондаренко, Е.В. Санина // Укр. ж-л клінічної та лабораторної медицини. – 2013. – Т. 8, №2. – С. 12-16.
3. Пат. 2304119 Российская Федерация, МПК (2006.01) С04В 28/26, С04В 111/28. Огнезащитная композиция / Натейкина Л.И., Эндюськин В.П., Тяпина Н.Б., Стулова Н.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО "Химпром". – № 2005123874/03; заявл. 27.07.2005; опубл. 10.08.2007, Бюл. № 22. – 5 с.
4. Пат. 2251563 Российская Федерация, МПК⁷ С09D 5/02, С09D 5/08. Антикоррозионное и теплоизоляционное покрытие на основе полых микросфер / Беляев В.С.; заявитель и патентообладатель Беляев В.С. –

- № 2003112108/04; заявл. 24.04.2003; опубл. 10.05.2005, Бюл. № 13. – 11 с.
5. Пат. 2502763 Российская Федерация, МПК (2006.01) С09D 5/08, С09D 5/02. Антикоррозионное и теплоизоляционное покрытие на основе полых микросфер / Платов А.С.; заявитель и патентообладатель Платов А.С. – № 2012121306/05; заявл. 23.05.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36. – 11 с.
6. Пат. 2311397 Российская Федерация, МПК (2006.01) С04В 41/48, С09D 5/18, С09D 109/04, С09D 113/02. Состав для получения теплозащитных покрытий / Самсоненко С.Т.; заявитель и патентообладатель ООО "Дуайт". – № 2005140309/03; заявл. 23.12.2005; опубл. 27.11.2007, Бюл. № 33. – 8 с.
7. Пат. 2306328 Российская Федерация, МПК (2006.01) С09К 21/00, С09D 5/18, С09D 161/10. Огнезащитная композиция для покрытий / Федченко Н.Н., Кустов В.Г., Парахин А.Н., Старкова А.А.; заявитель и патентообладатель ФКП "Пермский пороховой завод". – № 2006109668/04; заявл. 27.03.2005; опубл. 20.09.2007, Бюл. № 26. – 5 с.

8. Пат. 2245350 Российская Федерация, МПК⁷ C09D 5/08, C09D 1/04. Термозащитная краска / Фасюра В.Н., Владиславлева Е.Ю., Захваткин С.С.; заявители и патентообладатели Фасюра В.Н., Владиславлева Е.Ю., Захваткин С.С. – № 2003125071/04; заявл. 14.08.2003; опубл. 27.01.2005, Бюл. № 3. – 6 с.

9. Пат. 2527997 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C09D 5/02. Состав для теплозащитных покрытий / Емельянова О.Н., Кудрявцева Е.П., Большакова А.Н., Савватеева О.А., Санду Р.А., Прохоров Г.О.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ". – № 2012137057/05; заявл. 30.08.2012; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25. – 9 с.

10. Пат. 2499809 Российская Федерация, МПК C09D 5/18, C04B 14/42. Состав для изготовления огнезащитного покрытия / Емельянова О.Н., Кудрявцева Е.П., Большакова А.Н., Санду Р.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ". – № 2012133432/05; заявл. 06.08.2012; опубл. 27.11.2013, Бюл. № 33. – 10 с.

11. Пат. 2415896 Российская Федерация, МПК (2006.01) C09D 5/18, C09D 131/00, C09D 133/00, C09K 21/02. Огнезащитный состав / Авдеев В.В., Годунов И.А., Коваленко А.М., Пантюхин М.Л., Яшин Н.В.; заявитель и патентообладатель Институт новых углеродных материалов и технологий. – № 2009106483/05; заявл. 26.02.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 1. – 9 с.

12. Пат. 2352467 Российская Федерация, МПК C09D 5/02, B32B 27/02, B32B 27/12, B32B 27/20. Способ получения теплоизоляционного многослойного комбинированного

полимерного покрытия / Беляев В.С.; заявитель и патентообладатель Беляев В.С. – № 2007114884/04; заявл. 20.04.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11. – 12 с.

13. Пат. 2529525 Российская Федерация, МПК B32B 18/00, C09D 5/18, C09D 1/00, C04B 28/34. Композиция для получения термозащитного покрытия и термозащитное покрытие / Григорьев Ю.А.; заявитель и патентообладатель ООО "Обнинский завод термозащитных материалов". – № 2013119373/05; заявл. 26.04.2013; опубл. 27.09.2014, Бюл. № 27. – 7 с.

14. Пат. 2352601 Российская Федерация, МПК (2006.01) C09D 5/02, C09D 5/18, B32B 27/20. Способ получения теплоизоляционного и огнестойкого многослойного комбинированного полимерного покрытия / Беляев В.С., Федотов И.М.; заявитель и патентообладатель Беляев В.С. – № 2007118758/04; заявл. 22.05.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11. – 12 с.

15. Chervakov O.V. et al. Thermal protection materials of special application / O.V. Chervakov, Yu.A. Suvorova, A.I. Matsuka, D.O. Chervakov, A.N. Simbirkina, A.M. Potapov // The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science: abstracts of rep. (Iasi, Romania, 24-25 October 2014). – Iasi: IMC, 2014. – P. 87-89.

Статья поступила 20.08.2015