

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)»**

**Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»  
Акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на  
основе графита «НИИГрафит»**

**На правах рукописи**



**Панина Кира Сергеевна**

**УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО  
ЭЛАСТОМЕРА С ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
СТОЙКОСТЬЮ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научные руководители

доктор технических наук,  
доцент  
Ю. А. Курганова

кандидат химических наук  
Е. А. Данилов

Москва 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследования .....	14
1.1 Общие сведения о полимерных композиционных материалах с высокой термической и окислительной стойкостью .....	14
1.2 Силоксановые каучуки .....	19
1.3 Основные подходы к повышению теплофизических свойств силоксановых эластомеров.....	27
1.3.1 Армирование волокнами .....	28
1.3.2 Введение дисперсных наполнителей .....	35
1.4 Фенолформальдегидные смолы.....	40
Закключение по литературному обзору и постановка задач исследования .....	43
Глава II. Материалы и методики исследований.....	46
2.1 Материалы исследований.....	46
2.1.1 Силоксановый каучук .....	46
2.1.2 Фенолформальдегидная смола.....	47
2.1.3 Углеродная ткань .....	48
2.1.4 Дисперсные наполнители .....	48
2.2 Технология изготовления экспериментальных образцов .....	49
2.3 Методики исследований .....	51
Выводы к главе 2 .....	60
Глава III. Выбор основных составляющих полимерной матрицы.....	62
3.1 Выбор соотношения эластомера и порошка отвержденной фенолформальдегидной смолы.....	62
3.1 Выбор дисперсных наполнителей .....	70
3.1.1 Выбор типа микросфер.....	70
3.2.2 Выбор инертных керамических наполнителей .....	74
Выводы к главе 3 .....	80

Глава IV. Основные физико-механические и теплофизические свойства углекомполитов, особенности микроструктуры .....	81
4.1 Исследование микроструктуры .....	81
4.2 Исследование физико-механических свойств.....	83
4.3 Исследование теплофизических характеристик .....	85
Выводы к главе 4 .....	91
Глава V. Исследования функциональных свойств углекомполитов.....	92
5.1 Определение кинетических параметров и энергии активации.....	92
5.2 Исследование огнестойкости .....	95
5.3 Исследование абляционной стойкости .....	97
5.4 Исследование воздействия лучистого теплового потока.....	103
5.5 Воздействие плазменного потока и оценка предельной нагрузки.....	105
5.6 Исследование поведения разрабатываемых материалов и определение их характеристик в условиях горения .....	107
5.7 Оценка гибкости и способов закрепления углекомполитов .....	110
Выводы к главе 5 .....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	117
Приложение А .....	137

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

БНК - бутадиен-нитрильный каучук;

ИК - инфракрасная;

КИ - кислородный индекс;

КЛТР – коэффициент линейного теплового расширения;

КМС – корундовые микросферы;

МС – микросферы;

НАСА - национальное агентство по авиации и исследованию космического пространства;

СК – полидиметилсилоксан;

ПАН – полиакрилонитрил;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ПУ - полиуретановый каучук;

СК - силоксановый каучук;

СКЭПТ —синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной;

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УВ – углеродные волокна;

УТ – углеродная ткань;

ФФС – фенолформальдегидная смола;

ЭДА – энерго-дисперсионный анализ;

ЭПДМ - этилен-пропилен-диеновый каучук;

A – предэкспоненциальный множитель;

$\alpha$  – коэффициент температуропроводности;

c – удельная теплоемкость;

E – модуль упругости;

$E_a$  – энергия активации;

$\varepsilon$  – относительное удлинение;

$\lambda$  – теплопроводность;

$K_i$  – весовой коэффициент;

$k$  – константа скорости реакции;

$\rho$  – плотность;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$\sigma$  – предел прочности;

$T$  – температура;

$\tau$  – время;

$X_i$  – оценка свойства по пятибалльной шкале.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в изделиях космической техники. Они нашли особое применение в изделиях, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков, в качестве материалов тепловой защиты. Из ПКМ изготавливают элементы теплозащиты спускаемых космических аппаратов, внутренние оболочки ракетных двигателей, защиту конструкций стартовых площадок и другие ответственные изделия. Механизм их работы основан на термодеструкции, пиролизе и абляции с поглощением тепла под действием пламени и горячих газовых потоков, в том числе окислительных. **Композиционные материалы для данных областей применения должны обладать повышенной термической и окислительной стойкостью.**

Для изделий, претерпевающих воздействие вибрационных, знакопеременных нагрузок в процессе эксплуатации, хранения, транспортировке и т.д. применяют **гибкую теплозащиту, изготавливаемую из различных каучуков.**

Среди эластомеров наиболее перспективными являются кремнийорганические (силоксановые) каучуки, которые обладают рядом преимуществ: имеют более широкий диапазон температур эксплуатации с сохранением эластичности, обладают высокой химической стойкостью, термостойкостью, окислительной стойкостью, самозатуханием при горении, способны образовывать керамическую, расплавную или стеклообразную защитную пленку при высокотемпературном воздействии.

Однако силоксановые эластомеры обладают низкой коксообразующей способностью и слабосвязанным керамическим остатком, поэтому для повышения теплозащитных свойств целесообразно в их исходный состав вводить дисперсные частицы (керамические, углеродные) требуемой функциональности, а для увеличения прочности армировать непрерывными волокнами.

В связи с возрастанием требований к эксплуатационным характеристикам новых изделий, необходимо повышать термическую и окислительную стойкость теплозащитных материалов, в том числе гибких. Для силоксановых эластомеров такую задачу возможно решить за счет материалов, обладающими высокой коксообразующей способностью, **например, порошками отвержденных фенолформальдегидных смол.** Однако публикаций по данному направлению в литературных источниках встречается ограниченное количество, и они связаны с решением других задач.

Кроме того, одним из перспективных направлений дополнительного повышения теплофизических свойств является введение дисперсных добавок, таких как полые микросферы, снижающие теплопроводность, тугоплавкие частицы, служащие центрами керамизации при высокотемпературном воздействии.

Установление закономерностей влияния состава, дисперсности частиц в эластомерной матрице, технологии получения, а также формируемой структуры на функциональные свойства углекомполитов позволит создавать новые композиционные материалы с заданным комплексом свойств, способные эксплуатироваться в экстремальных условиях высоких температур и газовых потоков. Также важно разрабатывать и совершенствовать методы исследования и контроля структуры, проводить испытания и определять эксплуатационные свойства композиционных материалов данного класса с целью установления закономерностей физико-химических и термомеханических процессов, происходящих в композиционных структурах, в том числе при воздействии сложного комплекса внешних факторов (газовых потоков, окислителей, температурных градиентов, механических нагрузок).

Таким образом, разработка двумерно армированных углекомполитов на основе дисперсно-наполненного эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью для гибкой теплозащиты элементов конструкции спускаемых космических аппаратов и внутренних оболочек реактивных

двигателей, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков, безусловно, **актуальна.**

**Степень разработанности темы исследования.** Значительный вклад в разработку материалов со сверхвысокотемпературной стойкостью внесли Конради Г. Г., Полежаев Ю. В., Иорданский В. Н., Донской А. А., Душин Ю. А., Берлин А. А., Тужиков О.И., Каблов В. Ф. Разработкой таких материалов в России занимаются АО «Композит», АО «ЦНИИСМ», ФГУП «НИИСК», ВолгГТУ, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, АО ГНЦ «Центр Келдыша», АО «НИИграфит», ПАО «НПО «Искра», МГТУ им. Н.Э. Баумана. Большая часть разработок в области гибких полимерных композиционных материалов со сверхвысокотемпературной стойкостью посвящена карбоцепным резинам и их модификациям. Силоксановые эластомеры в России и за рубежом используют в сочетании с инертными тугоплавкими дисперсными или их армируют различными волокнами. Эффективным способом повышения высокотемпературной стойкости является совмещение с силоксановых эластомеров с фенолформальдегидными смолами, армирующими наполнителями. Данный вопрос в литературе рассматривается с точки зрения химических модификаций отдельных компонентов смол, а в части соединения силоксанов и дисперсных частиц отвержденных фенолформальдегидных смол рассмотрение практически отсутствует. Следовательно, вопрос структуры и свойств полимерных композиционных материалов, полученных в результате введения дисперсных частиц отвержденных фенолформальдегидных смол в силоксановый каучук, и армирующих наполнителей, в литературе практически не рассмотрен.

**Объектами исследования** являются двумерно армированные углекомпози́ты на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера.

**Предмет исследования** – исследование взаимосвязи структуры и свойств углекомпози́тов на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера в зависимости от состава, в т.ч. за счет наполнения матрицы

материала отвержденными порошками фенолформальдегидной смолы, а также керамическими добавками.

**Цель работы** состоит в разработке двумерно армированных полимерных композиционных материалов на основе углеродной ткани и дисперсно-наполненного силоксанового эластомера; исследовании физико-механических и теплофизических свойств композитов, предназначенных для изготовления гибкой теплозащиты элементов металлических конструкций спускаемых космических аппаратов и внутренних оболочек реактивных двигателей, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков.

**Задачи исследования:**

1. Обосновать и выбрать состав функциональных дисперсных наполнителей силоксанового эластомера, обеспечивающих требуемое сочетание теплофизических и прочностных свойств двумерно армированных углекомпозитов.

2. Установить влияние состава и структуры дисперсно-наполненных матриц и углекомпозитов на их основе на физико-механические и теплофизические свойства материалов.

3. Экспериментально исследовать закономерности воздействия тепловых потоков на основные параметры углекомпозитов.

4. Определить кинетические параметры и энергию активации термодеструкции углекомпозитов в окислительной среде.

5. Провести оценку гибкости углекомпозитов, определить граничные радиусы изгиба и определить способы крепления углекомпозитов на защищаемых изделиях.

**Научная новизна работы**

1. Впервые разработаны двумерно армированные углекомпозиты, обладающие высокой термической и окислительной стойкостью, гибкостью, на основе углеродной ткани, с матрицей из силоксанового эластомера, дисперсно-наполненного отвержденными порошками

фенолформальдегидной смолы, а также керамическими добавками.

2. Показано, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу приводит к повышению коксообразующей способности углекомполитов, и при воздействии высоких температур формируется структура, состоящая из пористого коксового и керамического слоев, что обеспечивает высокую термическую и окислительную стойкость углекомполитов.

3. Установлено, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу углекомполитов, приводит к повышению энергии активации термоокислительной деструкции углекомполитов на 12 %, огнестойкости - на 10 %, максимального напряжения при растяжении после воздействия пламени – в 3 раза.

4. Установлено, что неорганические добавки ( $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ , корундовые микросферы) в составе эластомерной матрицы углекомполитов способствуют керамо- и коксообразованию при пиролизе, за счет чего происходит повышение коксового остатка до 46 %, огнестойкости до 15 %, кислородного индекса до 16 %, абляционной стойкости до 18 %. Наиболее эффективной является комбинированная добавка 5 %  $\text{SiC}$  + 5 %  $\text{ZrB}_2$  + 5 % корундовых микросфер.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработана технология получения углекомполитов на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера с двумерной схемой армирования, включающая послойное нанесение не полимеризованной матричной смеси (форполимера) на слои углеродной ткани, последовательное укладывание пропитанных слоев углеродной ткани друг на друга, вакуумирование при остаточном давлении 9-10 мм рт. ст. и последующее отверждение при температуре  $(120 \pm 5)$  °C. Применение разработанной технологии обеспечивает высокую термостойкость и окислительную стойкость углекомполитов. Разработанная технология была использована при выполнении договора от 21.06.2018

№ 1821187309711452210002291/223/6776-Д с АО «Корпорация МИТ».

2. Установлено влияние введения порошков отвержденных фенолформальдегидных смол и инертных добавок на формирование структуры при высокотемпературном воздействии, что является значимым при развитии представлений о механизмах работы данного класса теплозащитных материалов при абляционном воздействии.

3. Определены кинетические параметры термоокислительной деструкции и получены значения физико-механических и теплофизических свойств материалов различного состава, установлено влияние температурных воздействий на значения основных характеристик, что было использовано АО «НИИГрафит» при разработке методики испытаний силиконового композиционного материала, что подтверждено соответствующим актом.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания полимерных композиционных материалов, государственные стандарты РФ. Экспериментальные данные получены с использованием современных методов исследования: оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, лазерной дифракции, термогравиметрического анализа, метода лазерной вспышки, гидростатического взвешивания, определения кислородного индекса и категории стойкости к горению, натурных испытаний на плазмотроне, исследований механических характеристик при растяжении, твердости по Шору.

**Достоверность полученных результатов** диссертационной работы подтверждается значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, применением широкого спектра взаимодополняющих современных методов исследования, воспроизводимостью результатов измерений, использованием современного оборудования и поверенных средств измерения,

использованием апробированных и аттестованных методик, а также представлением и обсуждением основных положений в ряде докладов на российских и международных конференциях.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование подходов к получению двумерно армированных углекомполитов на основе силоксанового каучука, дисперсно-наполненного частицами отвержденной фенолформальдегидной смолы, а также керамическими частицами.

2. Состав и рецептура новых композиционных материалов на основе дисперсно-наполненного силоксанового каучука с высокой термической и окислительной стойкостью.

3. Результаты исследования структуры и свойств углекомполитов на основе дисперсно-наполненного силоксанового каучука и гибкости теплозащиты на их основе.

4. Результаты исследования воздействия тепловых потоков на структуру и свойства углекомполитов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований представлены на 10 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: 18-й Международной конференции «Авиация и космонавтика-2019» (МАИ, Москва, 2019 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2020 г., 2023 г.), Международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (КФУ им. В. И. Вернадского, Ялта, 2021 г.), XXII Научно-технической конференции ученых и специалистов «РКК Энергия», посвященной 60-летию полета Ю.А. Гагарина, 75-летию ракетно-космической отрасли и основанию ПАО «РКК Энергия», (ПАО «РКК Энергия», Королев, 2021 г.), Китайско-российском симпозиуме по материаловедению и технологии обработки, (КАИ, Казань, 2021 г.), XLII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий, посвященной 75-летию

Государственного ракетного центра им. академика В.П. Макеева, Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии, оборудование и материалы заготовительных производств в машиностроении» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2022 г.), Межотраслевом семинаре памяти профессора, д.т.н. Т. Д. Каримбаева «Применение композиционных материалов в двигателестроении». (ЦИАМ, Москва, 2023 г.), XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», (ВолгГТУ, Волгоград, 2023 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, из них 4 статьи, в том числе 3 научных статьи в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 9 тезисов научных докладов. По результатам исследования получен 1 патент РФ.

## **Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследования**

### **1.1 Общие сведения о полимерных композиционных материалах с высокой термической и окислительной стойкостью**

Полимерные материалы играют особую роль и применяются во всех отраслях современной техники и производства. Из них изготавливают различные детали и изделия для производства товаров широкого потребления, добывающей и обрабатывающей промышленности, авиационной и космической отраслей. В свою очередь, при совершенствовании техники и технологий создание композиционных материалов за счет совмещения полимеров разных классов и/или армирования позволяет обеспечивать непрерывно возрастающий уровень требований к перспективным изделиям.

Особую роль в области ПКМ с прошлого столетия занимает изготовление теплозащитных покрытий, что в частности связано с активным покорением космоса. Полимерные материалы применяются в составе внешней теплозащиты спускаемых космических аппаратов, используются при изготовлении ракетных двигателей [1-6], защиты пусковых конструкций, подвергающихся прямому воздействию пламени при запуске космических аппаратов, защиты стартовых систем вертикального пуска ракет морского базирования [7] и т.п. В таких условиях на материалы воздействуют сверхвысокие температуры [8] (более 2000 °С), значительные температурные градиенты, газовые и плазменные потоки.

ПКМ для теплозащиты космической техники были выбраны за счет низкой удельной массы, технологичности, гибкости и эластичности (эластомеры), но главное - за счет стойкости к высокотемпературной абляции, при которой проходит ряд различных сложных физико-химических процессов: плавление, испарение, сублимация, пиролиз, тепло-, массопередача и химических реакции. При данных процессах происходит теплопоглощение внешнего потока, формирование пористого коксового слоя с низкой теплопроводностью, выход образующихся более холодных газов, что

приводит к эффективному экранированию и возникновению температурного перепада между горячей рабочей средой и тыльной стороной конструкции [1, 2, 9-11].

Так, при спуске космических аппаратов в атмосфере Земли со скоростью 7,6 км/с температура нагрева набегающего потока может достигать 7000 – 8000 °С [12, 13]. Внутри камер корпусов жидкостных ракетных двигателей температуры достигают 3500 – 4500 К, твердотопливных - 2300 - 3500 К [14, 15]; особенно сильно нагружен сопловой блок, который помимо высоких температур подвержен значительному эрозионному воздействию продуктов горения и частиц топлива [10]. Такие температуры превышают температуры эксплуатации даже неорганических огнеупоров, однако эксплуатация изделий ракетно-космической техники возможна из-за невысокой продолжительности воздействия высоких температур и однократного использования теплозащиты. Поэтому для сохранения работоспособности необходимо, чтобы скорость их разрушения была достаточно низкой, чему и отвечает абляционное поведение полимеров при таких условиях [16].

Пионерами в разработке теплозащитных материалов ракетно-космической техники являются Полежаев Ю. В., Душин Ю. А., Авдучевский В. С., Иорданский В. Н., Конради Г. Г., Северов А. А., Беда Г. А., Туманов А.Т. и др.

Коллективом ученых во главе с В. Н. Иорданским был создан и применен в ракете Р-5 асбопластик – первый абляционный материал.

Впервые процесс работы таких материалов был описан Полежаевым Ю. В., подробное описание представлено в работах [9, 17, 18]. В целом, механизм деструкции в различных полимерах и ПКМ при одновременном воздействии окислительной среды и низкотемпературной плазмы однотипен (рисунок 1).

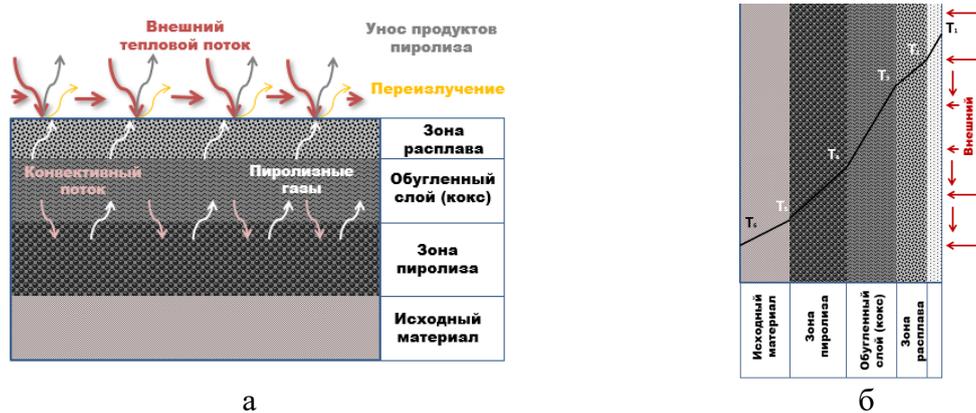


Рисунок 1 – а) схематичное представление процесса абляции;  
 б) снижение температуры внешнего потока через теплозащитный слой:  
 $T_1$  – температура потока;  $T_2$  – температура кипения/испарения;  
 $T_3$  – температура плавления;  $T_4$  – температура начала  
 коксования/керамизации;  $T_5$  – температура начала пиролиза;  
 $T_6$  – температура на внешней стороне защищаемой стенки;  $T_7$  – температура  
 на тыльной стороне стенки

На поверхности происходит окислительный пиролиз с выделением летучих газообразных продуктов и образованием пористого каркаса (коксового или керамического). Пористый слой снижает теплопроводность поверхностного слоя, а газовыделение приводит к снижению эффективного теплового потока через материал. Далее процесс пиролиза от поверхностного слоя продвигается вглубь материала и в целом повторяется с учетом сниженного доступа кислорода [1, 19-21].

Требования к полимерным материалам теплозащиты:

- теплоизоляционные свойства (высокая теплота абляции, низкая скорость деструкции, низкая теплопроводность);
- малая плотность;
- доступность и низкая стоимость;
- морозостойкость и эластичность при низких температурах (для гибких материалов);
- высокая термостойкость и окислительная стойкость;
- коксуемость для формирования прочного широкого коксового слоя-барьера;
- возможность формирования вязкой пленки расплава низкой плотности;
- стойкость к эрозии;

– химическая стойкость.

Абляционные ПКМ по типу матрицы можно разделить на жесткие и эластомерные. Армирование является необходимым условием для абляционных материалов вследствие высокой механической эрозии и истирания поверхности, вызванных воздействием значительных высокотемпературных потоков продуктов сгорания топлива или взаимодействием с атмосферными газами во время полета на входе в плотные слои атмосферы.

К жестким в основном относятся композиционные материалы на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол. При этом фенолформальдегидная смола является наиболее эффективным и предпочтительным полимером, в первую очередь за счет высокого косового числа (60 %), технологичности и дешевизны.

ПКМ на основе фенолформальдегидных смол обладают высокими физико-механическими характеристиками, химической стойкостью, абляционной стойкостью, теплостойкостью. Они применяются в элементах камер сгорания, сопла, обшивки, в составе теплозащитных экранов, лобовой теплозащиты [1-3].

Ко второй группе относятся материалы на основе различных каучуков, таких как бутадиен-нитрильный (БНК), этилен-пропилен-диеновый (ЭПДМ или СКЭПТ), полиуретановый (ПУ), кремнийорганический или силоксановый (СК). Эластомерные материалы широко используются в качестве внутренней или внешней оболочки двигателя ввиду их стойкости к вибрационным нагрузкам, стойкости к растрескиванию, циклическим механическим воздействиям (растяжение-сжатие), повреждению в процессе транспортировки и работы двигателя, и, кроме того, на свойства не влияет перепад температур при хранении и транспортировании [16].

Материалы на основе ЭПДМ обладают высокой озоно-, окислительной стойкостью, высокой стойкостью к старению, теплостойкостью, ударопрочностью, химической стойкостью, хорошей совместимостью с

наполнителями, низкой плотностью, коксуемостью [22, 23]. Плотность ЭПДМ наименьшая среди каучуков и составляет 850–880 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при растяжении - 7,4-17,4 МПа, относительное удлинение при разрыве - 380-770 %, твердость по Шору А 42-94 [24, 25], скоростью абляции в интервале от 0,29 до 0,72 мм/с [26]. ЭПДМ перерабатываются традиционными методами резинотехнической промышленности, смешиваются с ингредиентами в резиносмесителях и на вальцах, не прилипают к валкам или ротору [22]. После вальцевания листы каучука нужной толщины приклеиваются к стенкам двигателя и вулканизируются либо приклеиваются заранее вулканизированные слои [27]. Недостатками ЭПДМ являются низкая конфекционная клейкость, малая когезионная прочность, неудовлетворительная адгезия к металлам [22]. Температуры длительной эксплуатации находятся в узком диапазоне минус 60 – плюс 150 °С [28].

За счет легкости совмещения ЭПДМ с наполнителями, каучук наполняют дисперсными частицами и волокнами. Так, известно о материалах на основе ЭПДМ с арамидными (например, кевларовыми) волокнами в качестве низкоплотных коксующихся наполнителей для ракетных двигателей твердого топлива [29-32]. Скорость абляции подобных материалов по разным источникам составляет 0,11–0,18 мм/с [33-36]. Также вводят углеродные волокна (УВ) [37-39], микросферы [40-43], белую сажу, кремнезем [44, 45], волластонит [46, 47] и др.

Бутадиен-нитрильные каучуки обладают высокой химической стойкостью, масло- и бензостойкостью, высокой твердостью, износостойкостью, плотностью 1,0–1,3 г/см<sup>3</sup>, также узким диапазоном рабочих температур (минус 50 – + 120 °С). За счет высокой коксуемости, адгезии к металлам и топливу БНК используется для внутренних теплозащитных покрытий ракетных двигателей [35, 36, 48, 49], однако широкое применение ограничивается ввиду низкой технологичности. Скорость абляции - 0,05 - 0,14 мм/с [50].

Полиуретановые эластомеры отличаются низкой стоимостью. Свойства ПУ зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группами, а также от структуры, молекулярной массы, степени кристалличности. Многие ПУ обладают значительным диапазоном эластичности, твердости, высокими физико-механическими характеристиками, химической стойкостью, но низкой теплостойкостью (до + 80 °С) [51]. ПУ материалы рассматриваются в качестве внутренней оболочки двигателя чаще всего как наноструктурированные материалы. Так, в ПУ вводят углеродные материалы, такие как оксид графена [52-54] графен [55], нанотрубки [56-58], волокна [59-61], а также монтмориллонит [62-64]. Скорость абляции таких материалов достигает 0,4 - 0,7 мм/с [65].

Одними из широко применяемых материалов для изготовления внутренних оболочек двигателей являются силиконовые эластомеры. В сравнении с другими видами каучуков они обладают большей стойкостью к воздействию внешних факторов, значительным диапазоном рабочих температур и высокой термостойкостью, а также высокой технологичностью. Так, некоторые виды силиконовых эластомеров представляют собой в исходном состоянии вязкую жидкость (без применения растворителя), способную сшиваться и переходить в эластомерное состояние при комнатной температуре под действием влаги воздуха или катализаторов, не давая усадки, что позволяет формировать сложные геометрические конфигурации без применения сложных оснасток и приспособлений.

В связи с повышением дальности, скоростей полета увеличиваются тепловые нагрузки на узлы и детали изделий ракетно-космической техники. Поэтому ведутся поиски совершенствования и создания эффективных гибких теплозащитных материалов, в том числе на основе силиконовых эластомеров.

## **1.2 Силоксановые каучуки**

Силоксановые или кремнийорганические (СК) каучуки являются синтетическими полимерами со звеньями  $-Si-O-$  в основной цепи. СК в соответствии с методами вулканизации можно разделить на

вулканизирующиеся при комнатной температуре (однокомпонентные и двухкомпонентные) и вулканизирующиеся при высокой температуре (в виде резиновых смесей и жидких растворов-клеев) [66]. СК при сшивании образуют пространственный трехмерный полимер, степень сшивания которого характеризует свойства материалов (эластичность, прочность, твердость, химическая стойкость, термостойкость, теплостойкость, атмосферостойкость, стойкость к действию газов при повышенных температурах, и т.п.) [67-68].

Кремнийорганические каучуки представляют собой полисилоксаны (рисунок 2) общей формулы  $(-R_2Si-O-)_n$ .

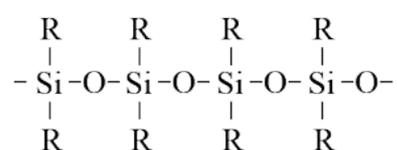


Рисунок 2 – Схематичное изображение цепи полисилоксана

Основная цепь полимера состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, при этом два органических заместителя связаны с каждым атомом кремния. Отдельные типы силоксанов отличаются между собой природой и количеством органических заместителей. Это алкильные, метильные и в соединении с винильными, фенильными, трифторпропильными и другими группами [69].

Макромолекулярная цепь СК представляет собой спираль с низкими межмолекулярными силами взаимодействия, а сложная молекулярная структура образует единую пространственную сеть, что обеспечивает кремнийорганическому каучуку стабильность размеров, высокую эластичность, гибкость и упругость [66, 70, 71]. При этом одновременное присутствие органических групп, присоединенных к неорганической основной цепи, придает СК сочетание уникальных свойств как органического, так и неорганического полимера.

СК обладают значительной устойчивостью к различным воздействиям: озона, климатических факторов, ультрафиолетовых лучей, электромагнитного излучения и ионизирующих излучений (альфа-, бета- и гамма) [69, 70],

химических веществ, высоких и низких температур, термоциклированию, обладают низким водопоглощением, химической и биологической инертностью, что позволяет использовать их практически во всех отраслях промышленности.

Отличительной особенностью кремнийорганических эластомеров от карбоцепных резин заключается в химическом строении основной молекулярной цепи. Длина связи Si–O составляет 1,63 Å, валентный угол 130 °, а энергия связи значительно больше, чем у связи C–C с параметрами длины связи 1,54 Å и валентного угла - 112°. Кроме того, связи Si-O в силоксановой цепи являются более гибкими по сравнению со связями C-C, что в значительной степени определяет отличное поведение СК при низких и высоких температурах: интервал эксплуатации специальных резин от минус 50-55 до плюс 150 °С, силоксанов от минус 115 °С до плюс 250-270 °С длительно, плюс 350-400°С кратковременно (без термодеструкции) [70, 72-74].

Термостойкость СК определяется устойчивостью органических групп, связанных с кремнием, плотносшитой структурой, отсутствием ненасыщенных связей при температурах, которые вызывают разложение других органических материалов [69]. Кроме того, энергия разрыва связи Si-O (420-490 кДж/моль), выше чем, например, у связей C-O (340-350 кДж/моль), C-C (350-370 кДж/моль) и C-Si (290-300 кДж/моль), поэтому силоксановая связь обладает большей энергоемкостью и стабильностью. В связи с этим СК обладает лучшей термостойкостью, химической стабильностью, чем органические каучуки [4, 67, 70, 75, 76].

Полярная кремний-углеродная связь обуславливает высокую способность к перегруппировке молекулы полимера при термическом воздействии. СК под действием высоких температур способны образовывать циклические низкомолекулярные соединения, обладающие высокой термоабсорбцией [77].

Применение СК в качестве огнестойких материалов обусловлено тем, что при воздействии энергетических потоков за счет неорганической природы полимера происходит его керамизация. В процессе термодеструкции полимер разлагается с выходом газов, паров воды и на поверхности воздействия образуется неорганическая керамическая структура или пленки расплава. Образовавшийся керамический слой блокирует распространение пламени, проникновение газов и снижает скорость термоокислительной деструкции, он действует как барьер для тепло- и массопереноса, способствует самозатуханию полимера [78-80].

Получаемый керамический остаток может иметь различный состав в зависимости от температуры и среды воздействия (окислительная или нейтральная). В основном это  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ . Широко изучены полисилоксаны, применяемые в процессе производства керамики на основе карбида кремния. Силоксаны в инертной атмосфере или вакууме путем пиролиза при (1000–1200 °С) переходят в аморфный  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  (черный керамический остаток оксикарид кремния), и последовательно из полученного соединения методом карботермического восстановления при температурах выше 1600 °С образуется  $\text{SiC}$  и избыток углерода. В случае недостатка углерода или избытка кислорода в среде будет образовываться  $\text{SiO}_2$  [75, 81-85].

СК находят широкое применение в области тепловой защиты космической техники. Так, материалы на основе кремнийорганических эластомеров (например, «DC 93-104», «DC 3-6077», «DC LPA-4000», «SLA 561», «MA 25S», «RTV615», «RTV511», «RTV560», «RTV577», «Q-90- 006», «Silastic S-2048», «Silastic S-6511» и др.) применяются в составах внешней теплозащиты космических аппаратов, внутренних поверхностей корпусов ракетных двигателей [1, 2, 4], для внутреннего покрытия камер сгорания и газоходов продуктов сгорания твердого топлива в ракетах типа «Минитмен», «Бомарк», «Поларис», «Сатурн», «Титан ШС», «Джемини» и др. Также используются в качестве защиты пусковых конструкций, подвергающихся воздействию прямого ракетного пламени при запуске («DC

93-104», «DC 3-6077»), защиты стартовых систем вертикального пуска ракет морского базирования (класс материалов «SM 8000») [7].

В связи с этим, научными коллективами активно исследуется их поведение при высоких температурах. Так, авторами работы [20] была представлена и подтверждена экспериментально схема разложения СК марки «RTV 560», применяемого НАСА в теплозащитных оболочках двигателей. Схема представлена на рисунке 3.

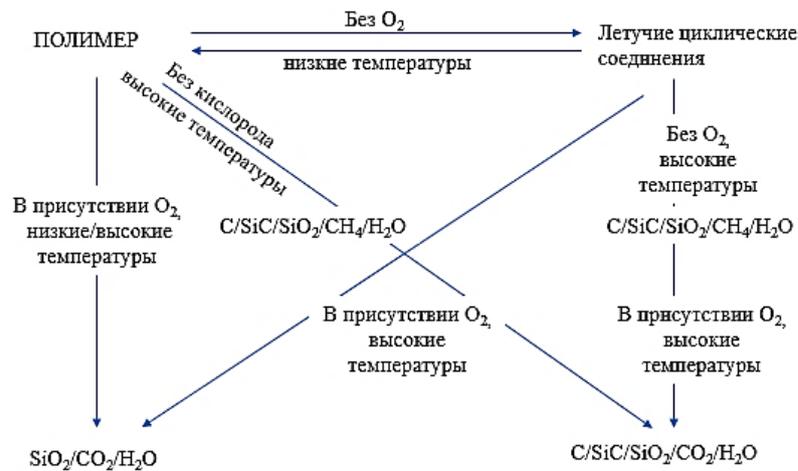


Рисунок 3 - Схема деградации силикоанового каучука «RTV 560» [20]

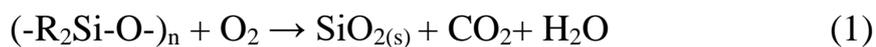
В неокислительных средах при высоких температурах происходит необратимое разложение полисилоксанов до смеси неорганических остатков (SiO<sub>2</sub>, SiC) и углеводородных газов, а также циклических соединений.

В присутствии кислорода преобладают реакции окисления, продуктами которых являются двуокись кремния, двуокись углерода и вода.

Летучие циклические соединения будут вести себя аналогично основному полимеру в присутствии кислорода. В отсутствие кислорода они теоретически могут образовывать карбид кремния и углерод аналогично основному полимеру.

Если уже образовавшаяся смесь карбида кремния, углерода и кремнезема подвергнуть воздействию кислорода, может произойти частичное сгорание, в результате чего останется тугоплавкий карбид и окисленный кремнезем.

При термодеструкции СК возможно протекание реакций (1)-(12):



На рисунке 4 (а) [86] представлена схема пиролиза СК и изменение его структуры по мере увеличения температуры (типичная ТГ-кривая). На рисунке 4 (б) показано сечение материала композиционного материала на основе силиконового эластомера после экспериментального воздействия в течение 20 с кислородно-ацетиленовым пламенем [87].

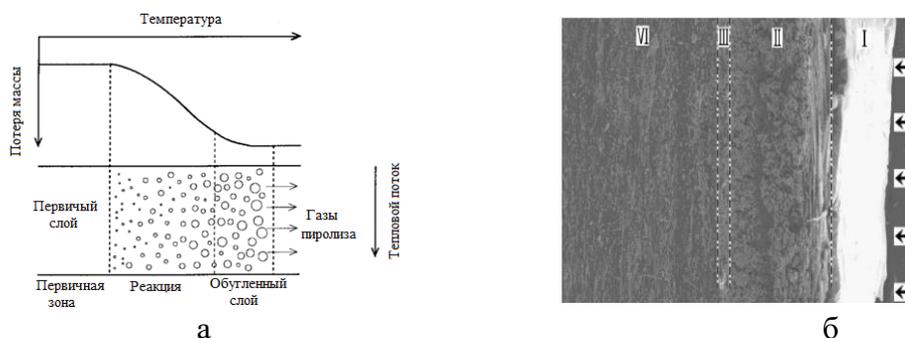


Рисунок 4 – а) схема процессов в силиконовых материалах при высокотемпературном воздействии [85]. б) сечение СК после горения: первичный слой (зона IV), пиролизный (зона III), керамический (зона II) и слой кремнезема (зона I) [86]

При термодеструкции СК наблюдается первичный слой без потери массы, зона пиролиза, в которой происходят реакции термодеструкции и пористый слой, в котором завершены реакции и состоящий из керамического слоя ( $SiO_2 + SiC$ ) и слоя кремнезема.

В работе [4] показано, что в инертных средах в интервале температур 340–500 °С наблюдаются наиболее существенные потери массы в полимере, что связано с деструкцией метильных ответвлений, в результате которой образуются углеводородные газы. Вторая стадия при 580–700 °С связана деполимеризацией силоксановых цепей с образованием циклических соединений или тетрамеров. Далее потеря массы практически не происходит, что свидетельствует о завершении процессов пиролиза полимера.

В работах [4, 87] показано, что в окислительных средах потеря массы СК проходит в два этапа. Небольшая потеря массы в интервале температур 330–420 °С связана с окислительной деструкцией боковых групп молекулы силоксанового каучука: а) пероксидирование боковых групп силоксанового каучука кислородом воздуха, что увеличивает массу каучука; б) значительное окисление органических боковых групп с выделением низкомолекулярных газов ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ), что приводит к потере массы каучука. Значительная потеря массы при 420–580 °С объясняется беспорядочным расщеплением силоксановых цепей, в результате чего образуется большое количество газообразных продуктов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) [87-88].

По результатам стационарных теплофизических исследований поведения СК подтверждается их высокая термостойкость ( $\approx 330\text{-}340$  °С) широкий температурный интервал разложения в несколько последовательных стадий с поглощением тепла, и формирование самозатухающего неорганического остатка.

При более высоких температурных воздействиях абляционные свойства и характер поведения СК зависит от условий и времени воздействия внешних потоков. Так, некоторые характеристики наиболее известных материалов на основе СК, применяемых за рубежом представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики материалов на основе СК

Марка	Твердость по Шору А	Прочность при растяжении, удлинение	Плотность	Диапазон температур эксплуатации	Высокотемпературные характеристики
«DOWSIL 93-104»	70	-	1,32 г/см <sup>3</sup>	От минус 65 °С до плюс 200 °С	При T = 3500 °С в течение 30 с скорость потери массы 0,11 г/с. Линейная скорость абляции < 0,1 мм/с
«RTV560»	55	48 кг/см <sup>2</sup> , 120 %	1,42 г/см <sup>3</sup>	От минус 115 °С до плюс 260 °С	При воздействии кислород-ацетиленовой горелки линейная скорость абляции - 0,016 мм/с [90]
«AMS 3345»	50	8 МПа, 670 %	1,17-1,23 г/см <sup>3</sup>	От минус 90 °С до плюс 205 °С	При воздействии теплового потока 4800-5480 кДж/м <sup>2</sup> линейная скорость абляции 0,27 мм/с [90]

Представленные марки СК характеризуются средней твердостью по Шору А, широким интервалом диапазона эксплуатационных температур, низкой скоростью линейной абляции, на физико-механические характеристики, вероятнее всего, влияют наполнители каучуков, поэтому они значительно различаются для разных марок.

Необходимо отметить, что СК способны выдерживать кратковременно сверхвысокие температуры, но в чистом виде они образуют слабосвязанный керамический слой, в связи с этим применяют модификацию полимера [4, 77, 91].

Изменение структуры и свойств происходит за счет введения частиц, различных волокон, химического модифицирование силоксановых молекул. Такие способы особенно легкодоступны для жидких однокомпонентных или двухкомпонентных компаундов СК, что в очередной раз подчеркивает перспективность их применения по сравнению с традиционными резиновыми материалами.

Широкое применение силоксановых полимеров в качестве высокотемпературных материалов началось еще с 60-х годов прошлого столетия. За счет возможности формования изделий и нанесения покрытий

путем литья или распыления жидких компаундов они нашли свое применение в ракетно-космической отрасли в качестве защитных материалов двигателей, внешней защиты, теплозащиты стартовых площадок. Особенно СК перспективны при получении сложно габаритных изделий и при ремонте отработавших слоев теплозащиты, где можно вновь наносить полимер точно, без полной замены элемента конструкции.

Несмотря на высокие теплофизические характеристики силиконов за счет двойственной органико-неорганической природы, ведутся поиски совершенствования и создания новых композиционных материалов на их основе.

### **1.3 Основные подходы к повышению теплофизических свойств силиконовых эластомеров**

С целью повысить стойкость полимеров и композиционных материалов на их основе к воздействию тепловых потоков, в том числе окислительных, в состав вводят различные дисперсные наполнители, осуществляют армирование волокнами.

Армирование волокнами является необходимым условием для повышения стойкости пиролизного остатка к эрозионному уносу и механическому разрушению в целом.

Дисперсные наполнители вносят вклад в общий эндотермический эффект термических превращений, влияют на механические свойства, могут применяться для снижения пористости, модификации структуры и т.д.

Анализируя процесс деструкции, можно найти пути повышения эффективности работы ПКМ при высокотемпературном воздействии [92-94].

Для этого необходимо:

- изменение теплового баланса потока за счет повышения общего теплового эффекта эндотермических реакций;
- увеличение толщины коксового остатка и минерального расплава на поверхности материала для снижения теплопроводности и доступа горячих газов;

– снижение скорости образования горючих газов при высокотемпературном воздействии;

– изменение состава материала для формирования негорючих продуктов деструкции в процессе горения.

### 1.3.1 Армирование волокнами

Одним из самых эффективных способов усовершенствовать структуру, теплофизические, абляционные характеристики СК является армирование волокнами различных текстильных форм.

Армирование волокнами применяется для того, чтобы повысить прочность исходного материала, а также углеродного или керамического остатка, формирующегося при пиролизе. Чаще всего применяются стеклянные, базальтовые, кремнеземные и углеродные волокна в виде коротких, непрерывных, в том числе в виде различных текстильных структур, а также нановолокон [1, 2, 95-103].

Стеклянные, кварцевые, кремнеземные, базальтовые волокна (основа -  $\text{SiO}_2$ ) являются часто применяемыми ввиду их высоких механических, изоляционных свойств, низкой теплопроводности, химической стойкости, низкой стоимости. Некоторые свойства представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительные свойства волокон на основе  $\text{SiO}_2$

Волокно	$\text{SiO}_2$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , МПа	E, ГПа	$T_{\text{пл}}$ , °C	КЛТР, $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\lambda$ , Вт/(м·K)	Источник
Стеклянные нити (Е-стекло)	52-56	2,54–2,55	3100–3500	76–78	1066-1077	4,9–6,0	0,034-0,04	[104]
Стеклянные нити (S, ВМП)	60-66	2,48–2,49	4380–4590	88–91	1500	2,9	0,038-0,042	[105]
Базальтовые	47,5-52,5	1,7-2,8	2700-3100	95-100	1500-1700	8	0,031-0,038	[106-108]
Кварцевые	<99,95	2,15	3400	69	1670-1720	0,54-057	0,0033	[105,108,109]
Кремнеземные	$\geq 95,0$	2,6-2,7	2700-4000	74-110	1650	-	0,22 (при 1000 °C)	[110-112]

Волокна на основе  $\text{SiO}_2$  обладают высокими механическими характеристиками, низкой теплопроводностью, но ограничены температурой плавления.

Особый интерес представляют керамические волокна на основе оксида алюминия, циркония, карбида кремния: они обладают высокой термостойкостью и температурами плавления, химической инертностью, тугоплавкостью, низкой удельной плотностью. Однако их применение ограничено в виду их стоимости, сложности получения. Некоторые свойства непрерывных волокон на основе оксида алюминия приведены в таблице 3 [113-116], на основе оксида циркония в таблице 4 [117, 118], на основе карбида кремния – в таблице 5 [119-121].

Таблица 3 - Свойства непрерывных волокон на основе оксида алюминия

Марка	Состав, %	Прочность, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Nextel 440	70 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 28 SiO <sub>2</sub> ; 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	3,05
Nextel 610	>99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3100	3,90
Nextel 720	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 15 SiO <sub>2</sub>	2100	3,40
Almax	99 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1020	3,60
Altex	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 15 SiO <sub>2</sub>	1800	3,20

Таблица 4 - Свойства непрерывных волокон на основе оксида циркония

Марка	Состав, %	T <sub>плав.</sub> , °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>
YLZF-3	ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥99	2700	5,82
YLZF-5	ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥99	2700	5,85
Экспериментальные волокна «ВИАМ»	t-ZrO <sub>2</sub>	2700	-

Волокна на основе оксидов алюминия и циркония имеют высокие температуры плавления, но и высокую плотность.

Таблица 5 - Свойства непрерывных волокон на основе карбида кремния

Марка	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
NL-200	3000	220	2,55
NL-400	2800	180	2,30
NL-500	3000	220	2,50
NL-607	3000	220	2,55
Tyranno SA	2400	380	3,10
Sylramic	3000	386	3,10
UF-HM	2100-3500	-	3,10-3,20
Sigma 1240	3400-4100	400-410	3,40
SCS-6	3400-4000	400	3,00
Trimarc	3500	427	3,30

Волокна на основе карбида кремния являются весьма перспективными материалами, но имеют высокую плотность и теплопроводность.

На практике в сочетании с СК наиболее часто встречается применение углеродных волокон (УВ) для увеличения прочности коксового слоя и повышения теплозащитных характеристик.

УВ наиболее перспективны для высокотемпературного применения ввиду значительной температуры сублимации (свыше 3000 °С), механических характеристик и массовых показателей. Основными отличиями от остальных типов волокон являются низкая плотность, высокая прочность и жесткость, низкий коэффициент теплового расширения, обрабатываемость. УВ при воздействии высоких температур не плавятся, сохраняют свою структуру и служат за счет этого каркасом, удерживающим пиролизованную матрицу и ее расплав, что приводит к снижению массовой и линейной скорости абляции [122].

В зависимости от исходного сырья получения УВ делятся на волокна на основе вискозы, полиакрилонитрила (ПАН) или на основе мезофазного пека. Сравнительные свойства УВ представлены в таблице 6. УВ могут применяться в качестве коротких волокон, распределенных в объеме матрицы, а также в виде текстильных форм: нитей, жгутов, тканей и т.д.

Таблица 6 - Сравнительные свойства УВ в зависимости от прекурсора [123]

Характеристика	На основе ПАН-волокна	На основе вискозного волокна	На основе пека
$\sigma$ , ГПа	1,8– 7,0	0,35 – 0,70	1,4 – 4,0
E, ГПа	200 – 600	20 – 60	140 – 930
$\lambda$ , Вт/(м·К)	8	0,15	110-375
КЛТР, ( $\cdot 10^{-6}$ ) К <sup>-1</sup>	0,5	2-3	0,9-1,4

Материалы на основе вискозного волокна используются в качестве теплозащитных материалов, но обладают низкими механическими характеристиками. Материалы на основе пеков малораспространены из-за сложности их изготовления. Углеродные волокна на основе ПАН-волокна наиболее распространены и широко применяются в составе композиционных материалов, обладают высокими показателями физико-механических

характеристик. Некоторые характеристики углеродных нитей приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Свойства углеродных нитей на основе ПАН-волокна [124]

Сорт		Марка нити основы	$\sigma$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %	Линейная плотность, текс	Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>
Средний модуль	UMT42S	3K	4,2	260	1,5	190	1,77
	UMT45	12K	4,5	260	1,7	780	1,78
	UMT49	12K	4,9	260	1,8	760	1,78
	UMT42	24K	4,2	260	1,5	1530	1,78
	UMT40	48K	4,0	250	1,5	3100	1,78
	UMT290	12K	4,4	290	1,4	730	1,74
Высокий модуль	UMT400	12K	4,2	400	1,1	710	1,82
	UMT430	12K	4,0	430	1,0	700	1,84
	UMT530	12K	3,8	530	0,7	680	1,93

Углеродные волокна классифицируют в зависимости от их прочности и модуля упругости на высокопрочные ( $\sigma \approx 3$  ГПа) и сверхвысокопрочные ( $\sigma > 4,5$  ГПа), низко- ( $E < 200$  ГПа), средне- ( $E \approx 200 - 320$  ГПа) и высокомодульные ( $E > 350$  ГПа). Современные технологии позволяют получать широкий ассортимент нитей, а также изготавливать различные ткани на их основе. Некоторые характеристики углеродных тканей приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Сравнительные свойства углеродных тканей [124]

Наименование	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Переплетение	Марка нити
UWUD-3K-PLAIN-130-100	130	Полотно	3K
UWUD-12K-PLAIN-205-100	205	Полотно	12K
CM C200T	200	Саржа 2 / 2	3K
ACM C200P	200	Полотно	3K
ACM C240P	240	Полотно	3K
ACM C240T	240	Саржа 2 / 2	3K
UWB-600-12K-TWILL2/2-100	600	Саржа 2 / 2	UMT 45
UWB-3K-TWILL2/2-200-100	200	Саржа 2 / 2	3K
UWB-12K-TWILL2/2-400-100	400	Саржа 2 / 2	12K
ACM C400B	407	Полотно	12K
ACM C300X	316	+45° / - 45°	12K
ACM C800Q	807	0°/+45°/ 90°/-45°	12K
ТГН-2МК	до 300	Полотно	На основе вискозного волокна

В зависимости от типа нити и переплетения можно получать ткани с необходимой линейной плотностью, прочностными или теплофизическими характеристиками.

Введение УВ в СК даже небольшого количества приводит к изменению механических свойств: повышению прочности, модуля упругости, но снижению относительного удлинения эластомеров [125-128]. Также добавка УВ может приводить к повышению теплопроводности [129], снижению коэффициента теплового расширения [102]. Также введение УВ значительно влияет на изменение структуры керамического остатка и абляционные свойства [129, 130]. Так, в работе [131] показана эволюция структуры СК после абляционного воздействия за счет введения небольшого количества УВ (рисунок 5).

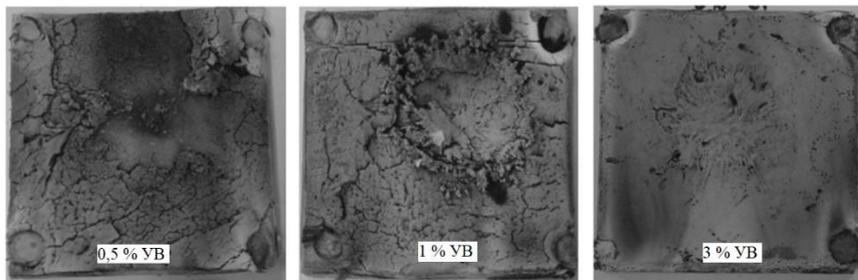


Рисунок 5 – Эволюция структуры силиксана при введении УВ [131]

Видно, что с увеличением содержания углеродных волокон повышается стойкость к эрозионному воздействию, наблюдается более монолитное покрытие, при этом количество волокон варьировалось от 0,5 % до 3 % масс.

В работе [101] приведено исследование влияние длины УВ (количество - 10 масс. ч., длина - 0,5 мм, 1 мм, 3 мм, 6 мм) на абляционные характеристики композиционных материалов на основе СК с добавлением  $\text{SiO}_2$  (30 масс. ч.),  $\text{ZrB}_2$  (17,5 масс. ч.),  $\text{B}_4\text{C}$  (2,5 масс. ч.). Морфология экспериментальных образцов представлена на рисунке 6.

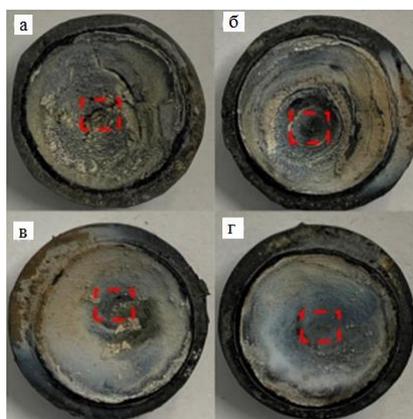


Рисунок 6 – Морфология экспериментальных образцов с добавлением УВ длиной а) 0,5 мм, б) 1 мм, в) 3 мм, г) 6 мм [101]

С увеличением длины волокон снижаются температура тыльной стороны, линейная скорость абляции и массовый унос, совершенствуется структура материала после высокотемпературного воздействия оксиацетиленовой горелки (30 с) за счет формирования каркаса из углеродных волокон, а также за счет введения керамических частиц на поверхности формируется плотный и прочный керамический слой  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

В работе [132] были получены и испытаны ПКМ, матрица которых представляет собой силоксановый эластомер, армирующий наполнитель - углеродные ткани (рисунок 7).



Рисунок 7 – Структура ПКМ на основе СК после высокотемпературного воздействия [132]

На представленных фотографиях видно, что за счет формирования слоистой структуры образуется эффективный абляционный барьер: углеродный каркас и расплавленный кремнезем, препятствующие прохождению пламени внутрь материала

В работе [133] проведено исследование материалов на основе СК, армированных углеродными, керамическими и кремнеземными тканями для

применения в качестве теплозащиты двигателя малой тяги. Образцы были испытаны при воздействии кислородно-ацетиленовой горелки в течение 40 с. Фотографии образцов после испытаний представлены на рисунке 8.

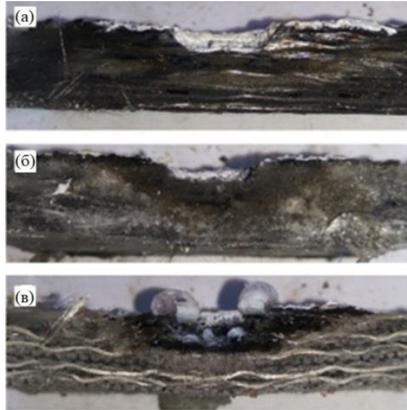


Рисунок 8 - Сечения по центру испытуемых образцов ПКМ на основе СК:  
а) с углеродными волокнами; б) с керамическими волокнами; в) с кремнеземными волокнами [133]

При испытаниях максимальная температура тыльной стороны через 40 с находилась в пределах 60–85 °С для всех образцов, что свидетельствует о практически одинаковой теплоизолирующей эффективности образцов, армированных различными тканями, при данных условиях испытаний. Скорость абляции углекомполитов составила 0,025–0,027 г/с, что выше, чем у образцов с керамическими и кремнеземными тканями (скорость уноса массы находилась в диапазоне от 0,013 до 0,017 г/с), однако их основным преимуществом является наименьшая средняя плотность 1,45 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, армирование углеродными волокнами, нитями, тканями вносят значительный вклад в изменение поведения кремнийорганических материалов при высокотемпературном воздействии: формируют углеродный каркас, служат барьером для расплава кремнезема, образующегося при абляции, служат центрами образования керамических фаз. Кроме того, влияют на физико-механические характеристики материала, которые возможно регулировать при выборе количества, вида и текстильной структуры наполнителей на основе УВ.

### 1.3.2 Введение дисперсных наполнителей

Введение дисперсных наполнителей является одним из эффективных способов изменения теплофизических характеристик полимеров.

Среди дисперсных наполнителей эластомеров применяются:

- инертные тугоплавкие добавки, для повышения степени керамизации при пиролизе. Такие частицы могут повышать вязкость керамических расплавов, возникающих на поверхности воздействия внешней среды. Так, в многочисленных работах рассматриваются карбиды SiC, B<sub>4</sub>C, ZrC, TiC, TaC; оксиды SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бориды TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>; ZrSi<sub>2</sub> [1, 2, 4, 20, 87, 122, 134-141].

- вспучивающие добавки, при нагреве выделяющие низкотемпературные газы и образующие поры, такие как карбонаты, фосфорсодержащие вещества [4, 67, 142, 143].

- вещества, разлагающиеся эндотермически с образованием воды: гидроксиды, кристаллогидраты [67, 140, 144].

- микросферы (стеклянные, корундовые, кремнеземные, циркониевые и др.), для снижения теплопроводности и повышения термостойкости [2, 42, 145-150].

Для кремнийорганических материалов интересны наполнители на основе кремния, особенно карбид кремния.

Карбид кремния получают путем спекания кремнезёма и углерода при температурах 1600—2500 °С. Его теоретическая плотность составляет 3,21 г/см<sup>3</sup>, а температура плавления 2730 °С. Введение карбида кремния приводит к повышению твердости СК, изменению структуры коксового слоя при пиролизе. Так, в работе [151] наглядно представлено изменение структуры кремнийорганического эластомера (рисунок 9) при воздействии кислородно-ацетиленовой горелки до и после добавления 5 % SiC. Еще больший синергетический эффект получен при совмещении карбида кремния с УВ.

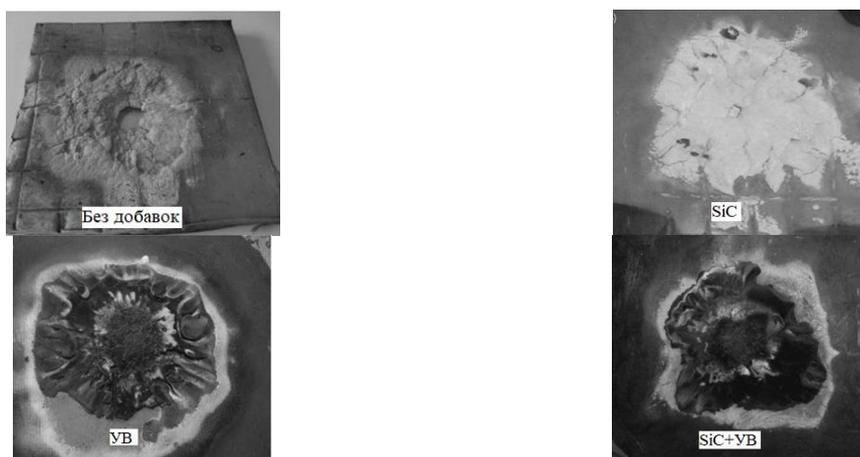


Рисунок 9 - Изменение структуры материала при воздействии кислородно-ацетиленовой горелкой до и после добавления SiC, УВ [151]

Добавление SiC способствует формированию более монолитного керамического слоя, состоящего вероятно из оксида кремния, но как и на образце без добавок образец прогорел или проплавился насквозь. При введении УВ формируется более качественное покрытие с образованием монолитного коксового слоя без сквозных прожигов. При добавлении SiC и УВ наблюдается также образование коксового слоя, при этом область деструкции уменьшилась, что свидетельствует о синергизме влияния введенных добавок на эффективность работы данных материалов при тепловом воздействии.

Еще одним классом инертных наполнителей являются керамические частицы на основе оксидов, карбида и диборида циркония. Введение таких частиц приводит к изменению механических характеристик и повышению термической стабильности за счет высоких температур плавления, формирования защитных пленок, переходов в другие керамические фазы [136, 139, 152-154]. Среди соединений циркония очень интересен диборид циркония за счет высокой температуры плавления (3245 °С) и относительно низкой плотности (6,09 г/см<sup>3</sup>) [155-157].

В работе [135] представлены исследования кремнийорганического каучука с добавлением SiC, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>. Морфология поверхности после испытаний в ацетиленовой горелке представлена на рисунке 10.

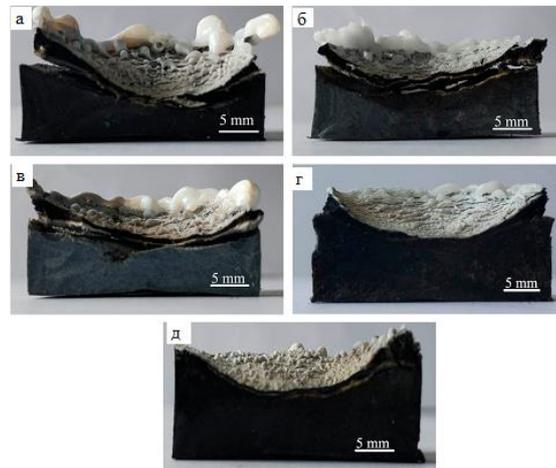


Рисунок 10 – Морфология экспериментальных образцов а) СК, б) СК+SiC, в) СК+HfO<sub>2</sub>, г) СК+ ZrO<sub>2</sub>, д) СК+ ZrB<sub>2</sub> [135]

Кремнийорганический каучук без добавок подвергается значительному разрушению (растрескивание, поры до 300 мкм), образуется рыхлая и хрупкая структура. За счет циркониевой керамики формируется более плотный и прочный слой, наибольший эффект достигается при введении ZrB<sub>2</sub>. Скорость линейной абляции и массовый унос композиционных материалов характеризуется рядом: СК+ZrB<sub>2</sub> > СК+ZrO<sub>2</sub> > СК+SiC > СК+HfO<sub>2</sub> > СК.

В работе [136] в СК вводились частицы ZrC и ZrO<sub>2</sub> от 10 до 40 % масс. ч. Морфология образцов после воздействия оксиацетиленовой горелки представлена на рисунке 11.

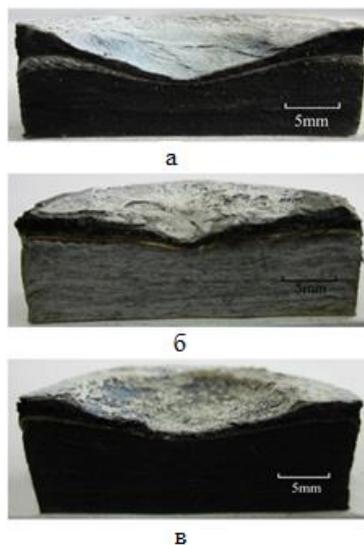


Рисунок 11 - Морфология образцов а) СК без керамических добавок, б) с добавлением 40 масс. ч. ZrO<sub>2</sub>, в) с добавлением 40 масс. ч. ZrB<sub>2</sub> [136]

После высокотемпературного воздействия формируются керамические слои, содержащие  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  и  $SiC$ , выполняющие функцию эффективных кислородных и тепловых барьеров. За счет этого скорость линейной абляции снижается на 40 % и 72 % при введении 40 масс. ч.  $ZrC$  и  $ZrO_2$  соответственно.

В работе [158] показано влияние введения  $ZrB_2$  (7,85 % масс.), системы  $ZrC-SiC$  (24,74 % масс.) на структуру и свойства углерод-углеродных композиционных материалов (рисунок 12).

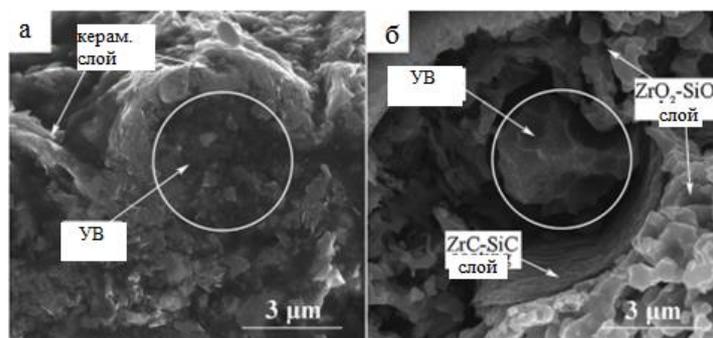


Рисунок 12 - Структура углерод-углеродного материала после воздействия плазменного потока [158]

После плазменной обработки на воздухе (время воздействия 180 с и 240 с) формируются слои оксидной и карбидной керамики  $ZrO_2-SiO_2$ , а также карбидной  $ZrC-SiC$  вокруг углеродных волокон, защищающие от высокотемпературного окисления углеродных волокон, что также подтверждает эффективность добавления циркониевой керамики в составы композиционных материалов.

Возможные реакции циркониевой керамики при высокотемпературном воздействии описываются уравнениями (13)-(15):



Таким образом, при пиролизе могут формироваться карбидные, оксидные фазы циркония, формирующие пленки с низкой вязкостью, тугоплавкие фазы, способные становиться центрами кристаллизации новых фаз.

Добавление тугоплавких неорганических наполнителей приводит к обеднению поверхностного слоя углеродом, повышает плотность. Поэтому эффективно добавлять углеродсодержащие материалы в СК. За счет введения чистого углерода и его модификаций, а также веществ прекурсоров, переходящих в углерод, при высоких температурах возможно соединение оксидов и углерода в карбиды, формирование прочного коксового слоя.

Так, описаны материалы, полученные совмещением СК и мезофазного пека [159]. За счет такой комбинации образуется высокопрочный упорядоченный коксовый слой, а также карбид кремния. В работе [160] показано получение в инертной атмосфере наночастиц карбида кремния при взаимодействии сажи и полисилоксана. В статье [161] приводятся данные о получении керамики из наполненного углеродом СК путем карботермического восстановления и последующего спекания.

Наиболее интересно введение полимеров-прекурсоров углерода. Они обладают меньшей теплопроводностью в сравнении с чистым углеродом, а при высокотемпературном воздействии подвергаются деструкции с поглощением тепла и формированием коксового слоя. Так, в состав абляционного материала на основе силоксана авторами вводились бензоксазиновые смолы (вид аминафенолформальдегидных смол) и  $ZrO_2$  [152]. Это привело к повышению термостабильности и улучшению абляционных свойств, а также к карбонизации композиционного материала и образованию керамических фаз: SiC и ZrC.

Среди полимеров фенолформальдегидные смолы обладают одним из самых высоких показателей выхода кокса при их низкой стоимости. Сродство фенолформальдегидной смолы с карбоцепными каучуками за счет их близкой полярности успешно применялось при получении композиционных материалов на основе резин и фенолформальдегидных смол [162-164]. Фенолформальдегидные смолы, как материал, широко применяющийся в теплозащитных материалах, вносит значительный вклад в формировании

свойств при введении в резиновые смеси: снижает скорость линейного, массового уноса, увеличивает значение коксового остатка [166].

О введении фенолформальдегидных смол в СК сообщений в источниках литературы немного. Так, описано использование ФФС в качестве прекурсора для получения керамики на основе SiC [165]. Также проводят химические модификации полимерных звеньев силоксанов с присоединением фенолов на стадии синтеза для повышения прочности коксового остатка, абляционной эффективности [91, 166-169]. При этом совмещение фенолформальдегидных смол и СК простыми технологическими методами и в целом для создания теплозащитных покрытий не изучено. Поэтому актуально изучение комбинации силоксанов и фенолформальдегидных смол из-за возможности совмещения эластомерных, органо-неорганических свойств СК и теплофизических свойств фенолформальдегидных смол, что перспективно для создания новых теплозащитных материалов.

#### 1.4 Фенолформальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы – синтетические смолы новолачного или резольного типа, представляющие собой продукт поликонденсации фенолов и формальдегида в присутствии катализатора с добавками модифицирующих веществ или без них [170]. Общая формула  $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ .

Фенолформальдегидные смолы обладают ценным комплексом эксплуатационных свойств: высокими физико-механическими характеристиками, высокой смачивающей и пропитывающей способностью, хорошей адгезией к различным поверхностям, химической стойкостью, размерной стабильностью, а также высоким коксовым остатком при пиролизе, тепло-, огнестойкостью [2, 145].

Отверждение и переход в неплавкое состояние фенолформальдегидных смол происходит при термической обработке (120-180 °С) за счет взаимодействия с отвердителями, такими как формальдегид, параформ, (гексаметилентетрамин) уротропин. После отверждения формируется полимер с пространственной или сетчатой структурой [171].

ПКМ на основе фенолформальдегидных смол способны выдерживать воздействие высоких температур с образованием прочного коксового остатка (до 60 масс. %), что используется в производстве углерод-углеродных композиционных материалов и при эксплуатации фенольных кварце-, угле- и органокомпозитов в качестве абляционных теплозащитных материалов. При этом прочный кокс сохраняется на поверхности абляции вплоть до температуры сублимации углерода и продолжает связывать составляющие теплозащитных материалов [145].

Фенолформальдегидные смолы широко применяются в составе композиционных материалов для изготовления различных деталей и узлов, работающих в условиях высокотемпературных сред (камеры сгорания, сопло, элементы обшивки, теплозащитные экраны, лобовая теплозащита) [1, 2, 6, 172]. Например, композиционный материал «МХ-4926» на основе ФФС и кремнеземных волокон (сопло твердотопливного двигателя космического корабля «Шаттл», пассивно охлаждаемые камеры сгорания, выпускаемые компанией Microcosm для ракет-носителей семейства «Скорпиус» [1], материал «PICA-X», разработанный компанией «SpaceX» для теплозащитного экрана капсулы «Dragon» зонда «Stardust» [173-176], теплозащитная оболочка и экран корпуса спускаемого аппарата пилотируемого космического корабля «Союз ТМА» на основе стеклянных волокон и фенолформальдегидных смол [172] и другие.

Процесс деструкции фенолформальдегидных смол сопровождается несколькими стадиями потери массы. Вначале происходит выход водяных паров и испарение непрореагировавших мономеров. При повышении температуры происходит две стадии разложения: фрагментация на низкомолекулярные углеводородные летучие и негорючие газы в интервале температур примерно от 300 °С до 400 °С; и быстрая термическая деструкция с завершением пиролиза при 800-850 °С. Типичная ТГ-кривая представлена на рисунке 13.

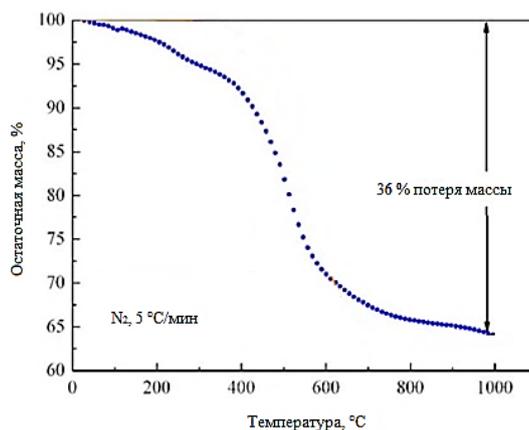


Рисунок 13 – Термогравиметрический анализ фенолформальдегидных смол в атмосфере азота [177]

Как правило, пиролиз является сложным многостадийным процессом, при котором происходят различные последовательно-параллельные химические реакции, сопровождающиеся такими физическими явлениями как испарение, плавление и абляция [178]. Продуктами пиролиза фенолформальдегидных смол в процессе окисления являются высокопористый кокс (углерод) и газообразные продукты (водород, вода, оксид углерода, диоксид углерода, метан, этан, азот, кислород, бензол, толуол, ксилены, фенол, крезолы, диметилфенол, 2-пропанол, ацетон [179, 180]).

Как известно, фенолформальдегидные смолы являются эффективными материалами в составе теплозащитных ПКМ за счет уникального сочетания свойств: теплостойкости, низкой плотности, химической стойкости, размеростабильности, высокого выхода кокса с образованием прочного пористого слоя с низкой теплопроводностью, а также низкой стоимости. В настоящее время ведутся работы по синтезу новых видов смол, совершенствованию фенолформальдегидных смол в части технологичности, экологичности, повышения коксового остатка и др., так и модификации за счет различных добавок.

## **Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования**

Проведенный обзор технической литературы в области полимерных материалов, работающих в условиях высоких температур, позволил сделать следующие выводы:

1. Механизм работы при высокотемпературном воздействии данных материалов основан на сложных физико-химических процессах, проходящих с поглощением тепла и формированием пористой структуры пиролизного слоя, что приводит к эффективному экранированию защищаемой стенки от воздействия теплового потока.

2. Разработано значительное число материалов для применения в условиях высоких температур, лидирующие позиции занимают каучуки, в том числе силоксановые, а также фенолформальдегидные, однако сведения о применении и исследовании материалов на основе их комбинаций ограничены.

3. Можно отметить широкое применение и разработку материалов на основе СК за рубежом, наиболее известные марки «DC 93-104», «SLA 561», «MA 25S», «RTV615», «SM 8000» в качестве защитных покрытий ракетных двигателей и инфраструктуры стартовых площадок. Актуальность поиска решений по повышению термической и окислительной стойкости силоксановых каучуков по-прежнему высока.

4. Выявлено, что повысить теплофизические характеристики полимеров можно за счет повышения числа и общего теплового эффекта эндотермических реакций, увеличения толщины коксового остатка и/или минерального расплава на поверхности, снижения скорости образования горючих газов, изменения состава материала для образования негорючих продуктов деструкции в процессе горения.

5. Повысить эффективность работы и реализовать вышеперечисленные подходы можно за счет введения непрерывных, дискретных волокон или дисперсных наполнителей. Широко применяются стеклянные и углеродные

волокна, но последним уделяется наибольший интерес. Среди дисперсных наполнителей используются керамические и углеродные порошки, антипирены, полые микросферы. При работе в области высоких температур отдается предпочтение карбидным материалам, в основном SiC, перспективно использование  $ZrB_2$ , обладающего малой плотностью и способного к образованию  $ZrO_2$ , ZrC.

б. Фенолформальдегидные смолы до сих пор являются самыми широко применяемыми материалами для теплозащитных материалов в связи с высокой коксообразующей способностью. При этом встречаются работы по совмещению с карбоцепными каучуками ввиду сродства их с фенолформальдегидными смолами. Работы по совмещению силоксановых каучуков и фенолформальдегидных смол в литературе не выявлено.

Отмеченное выше показывает перспективность разработки материалов на основе силоксановых каучуков и фенолформальдегидных смол, поиск способов улучшения их характеристик и подтверждает актуальность исследования материалов на основе композиции силоксанового эластомера и фенолформальдегидной смолы, совмещение с непрерывными углеродными волокнами данной комбинации и поиск способов повышения теплофизических свойств за счет введения дисперсных наполнителей.

Исходя из вышесказанного, **цель** диссертационной работы состояла в разработке двумерно армированных полимерных композиционных материалов на основе углеродной ткани и дисперсно-наполненного силоксанового эластомера; исследовании физико-механических и теплофизических свойств композитов, предназначенных для изготовления гибкой теплозащиты элементов металлических конструкций спускаемых космических аппаратов и внутренних оболочек реактивных двигателей, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Обосновать и выбрать состав функциональных дисперсных наполнителей силоксанового эластомера, обеспечивающих требуемое сочетание теплофизических и прочностных свойств двумерно армированных углекомполитов.

2. Установить влияние состава и структуры дисперсно-наполненных матриц и углекомполитов на их основе на физико-механические и теплофизические свойства материалов.

3. Экспериментально исследовать закономерности воздействия тепловых потоков на основные параметры углекомполитов.

4. Определить кинетические параметры и энергию активации термодеструкции углекомполитов в окислительной среде.

5. Провести оценку гибкости углекомполитов, определить граничные радиусы изгиба и определить способы крепления углекомполитов на защищаемых изделиях.

## Глава II. Материалы и методики исследований

### 2.1 Материалы исследований

#### 2.1.1 Силоксановый каучук

Компаунд марки «Юнисил 9728» (ООО «Пента», РФ) представляет собой двухкомпонентную смесь, состоящую из полупрозрачной пасты и катализатора-отвердителя. Применяется для изготовления изделий сложной конфигурации методами литья. Свойства каучука приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Свойства силоксанового компаунда марки «Юнисил 9728»

Характеристика	Показатель
Соотношение компонентов (основа : отвердитель)	10 : 1
Вязкость, мПа·с	16 000
Время жизни при 23 °С, ч	0,5
Время отверждения при 23 °С, ч	16
Твердость (по Шору А)	38
Предел прочности на разрыв, МПа	5,5
Удлинение до разрыва, %	500
Прочность до разрыва, кН/м	20
Линейная усадка, %	<0,1

Колебательные спектры (рисунок 14) компаунда в основном соответствуют полидиметилсилоксану (СК).

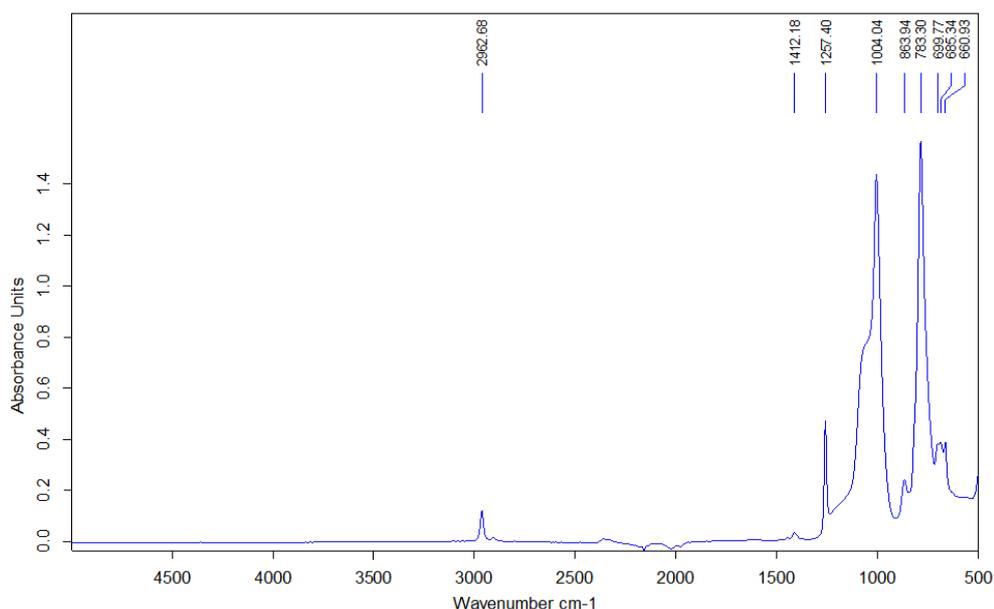


Рисунок 14 - Колебательные спектры СК «Юнисил 9728»

Колебательные моды в ИК-спектре можно разделить на три группы: а) колебания исключительно метильных групп, такие как растягивающие моды С-Н около 2960 и 2900 см<sup>-1</sup>; б) асимметричные растягивающие колебания характерных силоксановых групп около 1090 и 1015 см<sup>-1</sup>; в) моды колебаний Si-C связи, такие как растягивающие моды Si-C около 815 и 795 см<sup>-1</sup> и деформационные моды -СН<sub>3</sub> около 1260 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при ~1410 см<sup>-1</sup> может быть вызвана ассиметричными деформационными колебаниями -СН<sub>3</sub> и деформационными колебаниями Si-C-H, а полоса в области 800 см<sup>-1</sup> – вращательными колебаниями СН<sub>3</sub> и Si-C и растягивающими колебаниями [181-183]. Полоса при 700 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебаниям Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### 2.1.2 Фенолформальдегидная смола

Для повышения теплозащитных свойств и образования твердого кокса наряду с SiO<sub>2</sub> (продукт пиролиза СК) применялась твердая фенолформальдегидная смола новолачного типа марки «СФ-015» по ГОСТ 18694-2017 (ООО «Метадинеа», РФ). Свойства смолы представлены в таблице 10. На рисунке 15 представлен вид исходной и измельченной смолы после отверждения и размола.



Рисунок 15 – Фенолформальдегидная смола: а) исходная; б) измельченная после отверждения

Таблица 10 - Свойства смолы марки СФ-015

Характеристика	Показатель
Динамическая вязкость 50% раствора смолы в ацетоне, мПа·с	30-70
Температура каплепадения, °С	105-115
Массовая доля свободного фенола, %	Не более 4

### 2.1.3 Углеродная ткань

Для армирования углекомполитов была использована углеродная ткань (УТ) марки UWB-3K-TWILL2/2-100 (рисунок 16) АО «UMATEX» (Россия).



Рисунок 16 – Углеродная ткань марки UWB-3K-TWILL2/2-100

Саржевое плетение ткани обеспечивает высокую драпируемость при изготовлении, а в составе углекомполитов - прочность в сочетании с гибкостью.

Характеристики ткани представлены в таблице 11. Характеристики волокна с номиналом 3К представлены в таблице 12.

Таблица 11 – Характеристики УТ UWB-3K-TWILL2/2-100

Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Переплетение	Марка нити основы	Марка нити утка	Количество нитей на 10 см по основе / по утку, шт.	Соотношение массы нитей по основе / по утку, %
200	Саржа 2 / 2	3К	3К	53 / 53	50 / 50

Таблица 12 – Характеристики нити UMT42S

Марка	Количество филаментов	$\sigma$ , ГПа	E, ГПа	$\varepsilon$ , %	Линейная плотность, текс	Объёмная плотность, г/см <sup>3</sup>
UMT42S	3К	4,2	260	1,5	190	1,77

### 2.1.4 Дисперсные наполнители

В качестве частиц, способствующих керамообразованию, упрочнению коксового слоя, образованию новых тугоплавких фаз, пленок расплава выбраны порошки SiC, ZrB<sub>2</sub>. Для снижения теплопроводности были выбраны стеклянные, фенольные, корундовые микросферы и микросферы на основе диоксида циркония.

Применялись следующие виды порошков: SiC марки «63С» (размер основной фракции 5 мкм) по ГОСТ 26327-84 (ОАО «Волжский абразивный завод», РФ), ZrB<sub>2</sub> (размер основной фракции менее 40 мкм) по ТУ 6-09-03-46-75 (МП «Комплекс», РФ), стеклянные микросферы марки «МС-А9» (20-160 мкм, АО

«НЗСВ», РФ), фенольные микросферы марки «БВ-01» (до 100 мкм, АО «Казаньоргсинтез», РФ), корундовые микросферы (40-70 мкм, компания ООО «Кит-Строй СПб», РФ), микросферы на основе диоксида циркония (40-70 мкм, компания ООО «Кит-Строй СПб», РФ). Электронные микрофотографии добавок представлены на рисунках 17, 18.

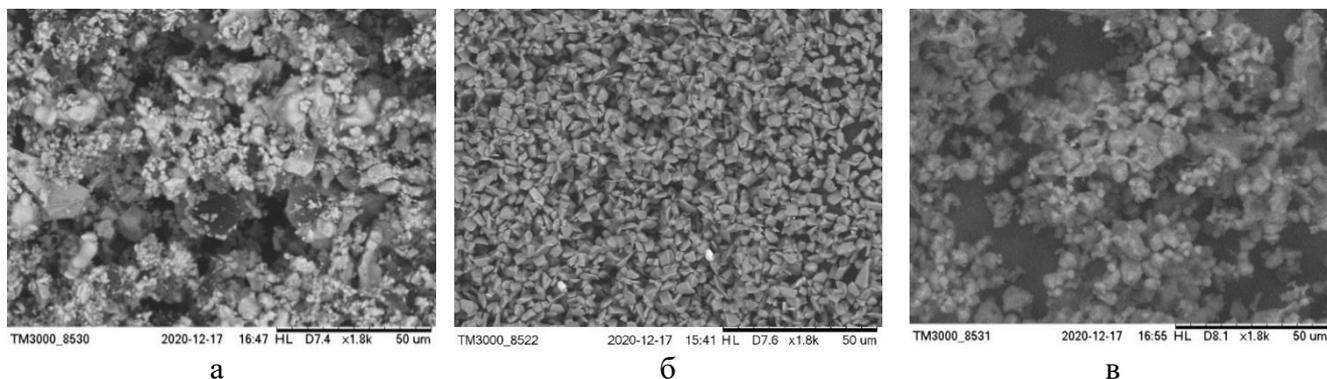


Рисунок 17 – СЭМ-изображения: а)  $ZrB_2$ , б)  $SiC$ , в) ФФС

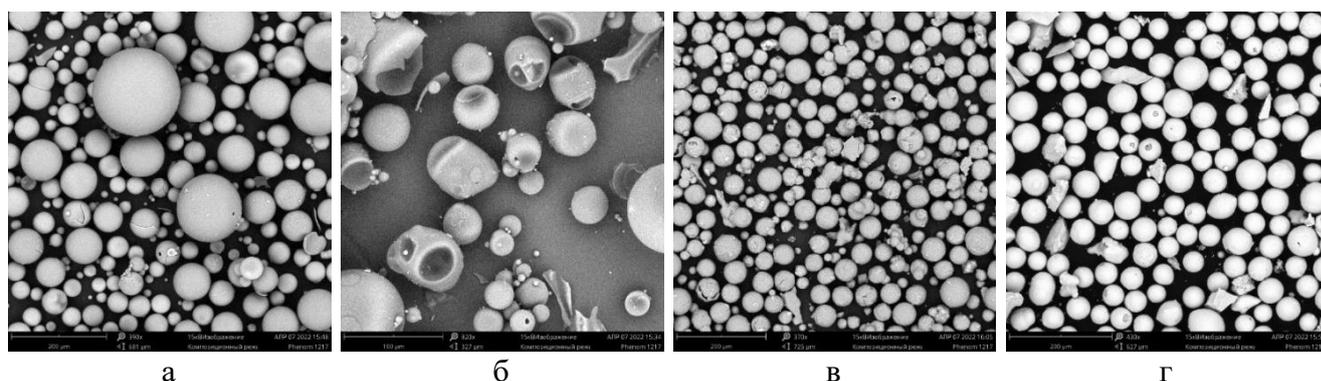


Рисунок 18 – СЭМ-изображения микросфер: а) стеклянные, б) фенольные, в) корундовые, г) на основе диоксида циркония

## 2.2 Технология изготовления экспериментальных образцов

Матричная смесь углекомполитов подготавливалась следующим образом. Соотношение компонентов А и Б СК марки «Юнисил 9728» соединялись в соответствии с указаниями изготовителя (10:1 масс. ч.). В компонент А вводились неорганические добавки в необходимом количестве, а также дисперсные частицы отвержденной фенолформальдегидной смолы (далее - ФФС). Далее смесь тщательно перемешивалась до равномерного распределения дисперсных наполнителей с помощью верхнеприводной мешалки Ministar P40 Control (ИКА, Германия) в течение 25-30 минут. Далее добавлялся отвердитель (компонент Б).

Технология изготовления углекомполитов заключалась в послойном нанесении не полимеризованной матричной смеси (форполимер) на слои углеродной ткани, последовательной укладке пропитанных слоев углеродной ткани друг на друга, вакуумировании при остаточном давлении 9-10 мм рт. ст. в течение 10-15 минут и отверждении в сушильном шкафу при температуре  $(120\pm 5)$  °С и выдержке  $(60\pm 5)$  минут при атмосферном давлении.

Соотношение матрицы и углеродной ткани в углекомполитах - 75:25 масс. ч. Количество частиц в зависимости от эксперимента составляло 4-15 % масс. относительно массы матрицы углекомполитов (содержание в углекомполитах по массе: УТ – 25 %; СК – 43-48 %; отвержденная фенолформальдегидная смола – 21-24 %; дисперсные добавки – 3-11 %).

Предварительно фенолформальдегидная смола и гексаметилентетрамин (5-7 % масс. от массы смолы) растворялись в изопропиловом спирте с концентрацией смолы 60 % масс. при перемешивании и нагреве до  $(50\pm 5)$  °С. Далее раствор смолы подвергался термообработке при  $(150\pm 5)$  °С в течение 2 ч для отверждения. Далее отвержденная смола измельчалась на вибрационном чашечном истирателе ИВЧ-3 в течение 3 минут. Затем полученный порошок подвергался рассеvu с помощью сита с размером ячейки 100 мкм. Фотография полученного порошка ФФС представлена на рисунке 15.

Фотографии экспериментальных образцов углекомполитов приведены на рисунке 19.

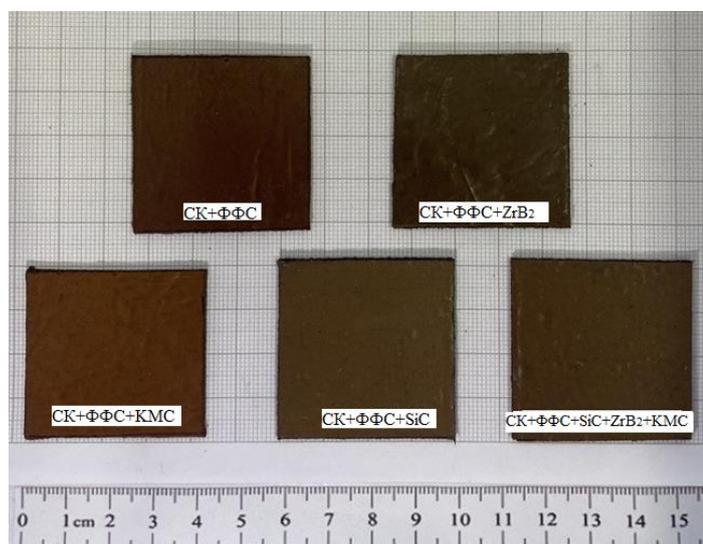


Рисунок 19 - Фотографии экспериментальных образцов углекомполитов

## 2.3 Методики исследований

### 2.3.1 Динамическая вязкость

Измерение вязкости проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда Elcometer 2300 RV1 в соответствии с ГОСТ 25271-93. Проба составляла около 100 мл.

### 2.3.2 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) по ГОСТ 29127-91 – метод, основанный на исследовании изменения массы образца как функции температуры или времени при заданной скорости нагрева и составе атмосферы.

По результатам испытаний строятся термогравиметрические кривые, по которым определяется потеря массы, температуры разложения, остаток. Термостабильность определяется по степени и скорости потери массы. Можно определить момент времени или температуру, при которых изменение массы происходит наиболее быстро (рисунки 20, 21).

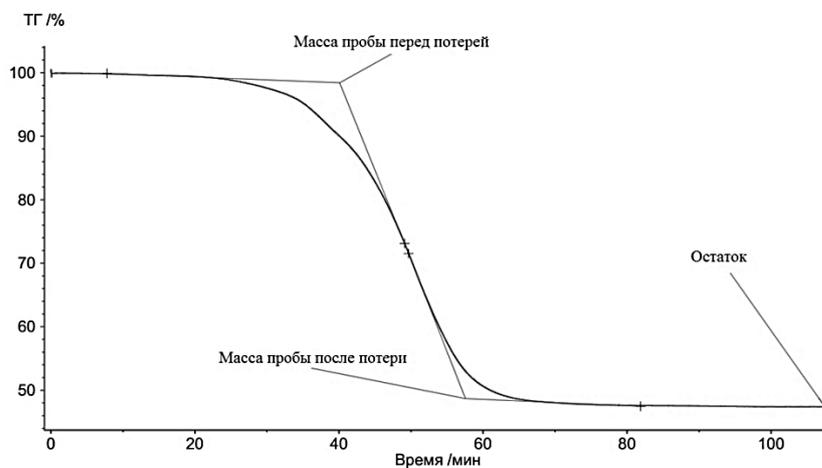


Рисунок 20 - Пример термогравиметрической кривой зависимости потери массы от времени

Масса пробы перед потерей определяется путем пересечения касательной, проведенной в точке перегиба, характеризующей начало разложения, и горизонтальной нулевой линией.

Масса пробы после потери определяется путем пересечения касательной, проведенной в точке перегиба, характеризующей конец разложения, и

продолжаемой квазигоризонтальной линии ступени разложения. Соответственно, по термогравиметрическим (ТГ) кривым можно определить время начала и конца температурных превращений.

Остаток вычисляется как отношение остаточной массы к начальной в процентах или относительных долях.

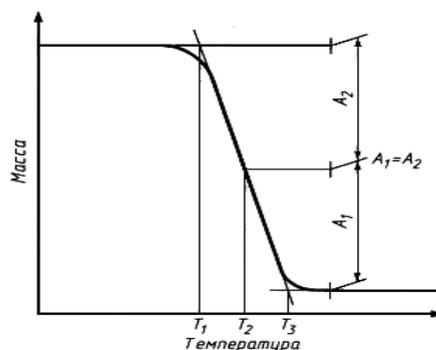


Рисунок 21 - Пример ТГ-кривой зависимости потери массы от температуры (ГОСТ 29127-91)

На рисунке 21 показана зависимость массы образца от температуры, из которой можно определить начальную температуру разложения  $T_1$ , температуру полупериода этапа разложения  $T_2$  (температуру, соответствующую середине кривой, характеризующей степень потери массы), завершающую температуру ступени разложения  $T_3$ . Таким образом, по кривым можно определить температурный интервал термических превращений.

Испытания образцов проводились на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 Jupiter (рисунок 22). Масса образца составляла от 20 до 30 мг. Образцы углекомполитов подвергались нагреву до 950-1000 °С со скоростью 3, 5, 10 °С/мин в атмосфере азота и осушенного воздуха.



Рисунок 22 - Прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 Jupiter

### 2.3.3 Воздействие пламени горелки

Исследования огнестойкости проводились согласно разработанной методике МИ 00200851-414-2023 при воздействии пламени пропан-бутановой горелки с температурой горения газов  $\approx 1300$  °С в течение 60 секунд.

### 2.3.4 Определение температуропроводности и коэффициента теплопроводности

Измерение температуропроводности образцов материала проводилось импульсным методом по ГОСТ Р 57943-2017 на анализаторе NETZSCH LFA 467 HyperFlash (рисунок 23) методом лазерной вспышки в диапазоне температур 25 °С - 150 °С в атмосфере азота (расход газа 100 мл/мин.). Нагрев осуществлялся в печи с рабочим диапазоном температур от минус 125 °С до плюс 500 °С, тип используемого детектора МСТ (Mercury Cadmium Telluride), длительность импульса 0,3 мс.



Рисунок 23 - Анализатор NETZSCH LFA 467 HyperFlash

Данный метод основан на нагреве передней стороны исследуемого плоскопараллельного образца коротким лазерным импульсом. Распространяемое тепло через образец приводит к увеличению температуры на его тыльной стороне. Возрастание температуры измеряется в зависимости от времени с помощью инфракрасного детектора. Температуропроводность и, в большинстве случаев, удельная теплоемкость определялись по измеренному сигналу согласно общепринятым методам [184].

Образцы представляют собой шайбы диаметром 12,7 мм (рисунок 24). По результатам испытаний строится зависимость температуропроводности от температуры.



Рисунок 24 - Образец для измерения температуропроводности

Теплопроводность вычислялась по формуле (16):

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c, \quad (16)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности;

$\rho$  – плотность;

$c$  – удельная теплоемкость.

### 2.3.5 Исследование прочностных характеристик

Испытания на растяжение проводилось на исходных углекомпозиатах, а также на образцах, подверженных воздействию плазмы с температурой 1400 °С в течение 60 с, для сравнительной оценки изменения прочности после теплового воздействия. Схематичное исполнение экспериментальных образцов представлено на рисунке 25.

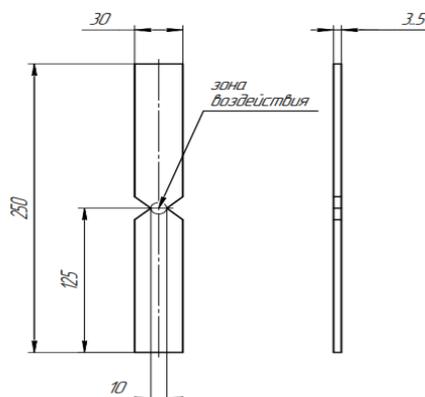


Рисунок 25 - Схематичное исполнение экспериментальных образцов

Плазменная обработка проводилась на экспериментальном плазмотроне в специально разработанной оснастке, позволяющей проводить обработку только рабочего сечения образца. Процесс плазменного воздействия представлен на рисунке 26.

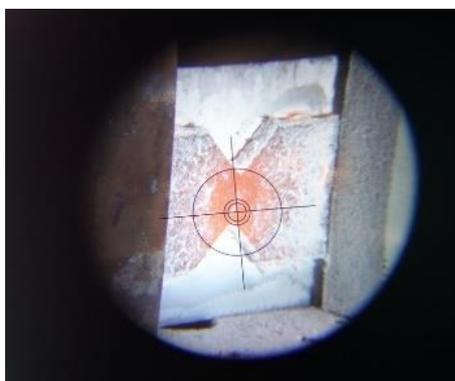


Рисунок 26 - Воздействие плазмы

Для исследования прочностных характеристик углекомполитов разработана форма экспериментальных лопаток, представленная на рисунке 27.

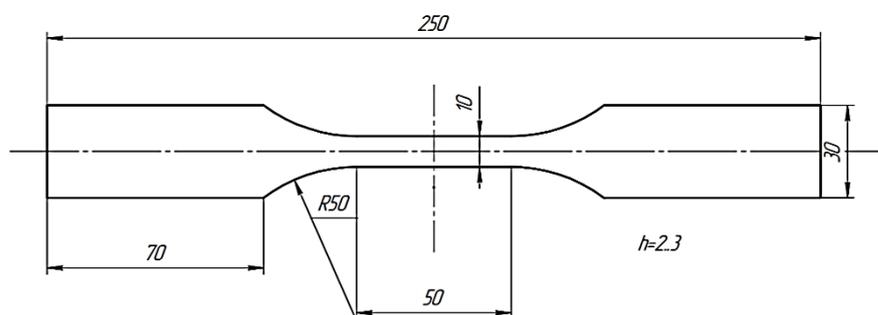


Рисунок 27 - Чертеж экспериментальных образцов для испытаний при растяжении

Определение прочности при сдвиге проводилось по ГОСТ 14759-69. Испытания проводились на машине Zwick / Roell Z250 (рисунок 28).



Рисунок 28 - Универсальная испытательная машина Zwick/ RoellZ250

### 2.3.6 Измерение плотности методом гидростатического взвешивания

Плотность измерялась по методу 3 (метод гидростатического взвешивания) согласно ГОСТ 15139-69 по воде.

### 2.3.7 Измерение твердости по Шору А

Твердость измерялась по ГОСТ 263-75 с помощью твердомера Восток-7 (рисунок 29) по ГОСТ 24621-91.



Рисунок 29 – Твердомер ШОР тип А Восток-7

### 2.3.8 Исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии, элементный анализ, оптическая микроскопия

Микроструктура исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM 3000 (рисунок 30, а) при ускоряющем

напряжении 15 кВ, на микроскопе Phenom 1217 (рисунок 30, б) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный анализ проводился в варианте энергодисперсионного анализа (ЭДА) с помощью SDD детектора Ultim MAX приставки энергодисперсионного анализа Xplore (Oxford Instruments, Великобритания) на микроскопе Hitachi TM 3000, обработка проводилась в программе AZtecOne.



Рисунок 30 – Микроскоп а) Hitachi TM 3000 б) Phenom 1217

Образцы приклеивались к держателю образцов с помощью токопроводящего углеродного скотча.

Оптическая микроскопия проводилась с помощью микроскопа Микромед MC-2 ZOOM, применяемого для исследования криволинейных поверхностей.

### 2.3.9 Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии) основан на неупругом взаимодействии света с веществом, что позволяет сделать ценные выводы о природе химических связей в веществах и особенностях фонового спектра кристаллов. Рамановская спектроскопия не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения света.

Спектры комбинационного рассеяния были измерены с помощью RENISHAW inVia Raman Microscope (рисунок 31) с использованием лазера с длиной волны излучения 532 нм. Оценка была проведена посредством сопоставления величин отношений интенсивностей углеродных пиков  $I_D/I_G$ . Для

расчетов значений интегральных интенсивностей было применено ПО WiRE. Значения отношений  $I_D/I_G$  усреднялись по результатам десяти измерений.



Рисунок 31 - RENISHAW inVia Raman Microscope

### **2.3.10 Исследование методом ИК-спектроскопии**

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК-) основан на исследовании спектров пропускания, поглощения и отражения вещества в инфракрасной области. ИК-спектроскопия позволяет определить молекулярный состав исследуемого вещества.

Исследования материалов проводились на ИК-Фурье спектрометре АТР8900 (Optosky, КНР).

### **2.3.11 Исследование гранулометрического состава порошков**

Гранулометрический состав порошков исследовался методом лазерной дифракции в водной среде с помощью анализатора размеров и формы частиц SYNC Microtrac.

### **2.3.12 Определение кислородного индекса и категории стойкости к горению**

Горючесть материала исследовали методом «Кислородный индекс» (ГОСТ 21793-76) и методом «Определение категории стойкости к горению» (ГОСТ 28157-89) в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Размеры образцов: длина 100 мм, ширина 10 мм, толщина 2 мм.

### **2.3.13 Определение эрозионной стойкости**

Плазмотронные испытания образцов проводились при температурах 2700-2800 °С в течение 10-11 с на испытательном стенде на базе плазмотрона ЭДГ-200М (АО «ЦНИИСМ») в атмосфере воздуха. Рабочая сила тока составляла 360 А, расстояние от плазмотрона до образца 50 мм. Для испытаний использовались образцы в виде дисков с двойным диаметром 40 и 30 мм, толщиной не менее 10 мм. До и после испытаний проводился контроль массы и геометрических размеров (толщины) образцов.

### **2.3.14 Исследования материала в условиях лучистого нагрева**

Исследования образцов в условиях одностороннего лучистого теплового потока проводились на ламповой установке «Форсаж» в АО «ЦНИИСМ». Тепловой поток составлял 330 кВт/м<sup>2</sup>, максимальная температура нагрева поверхности экспериментальных образцов – 1350 °С.

До и после испытаний проводился контроль массы и геометрических размеров (толщины) образцов.

## Выводы к главе 2

1. Выбраны исходные материалы для получения исследуемых углекомполитов. Для изготовления матрицы: силоксановый компаунд марки «Юнисил 9728», отвержденная фенолформальдегидная смола марки «СФ-015». Армирующий наполнитель - углеродная ткань марки UWB-3K-TWILL2/2-100.

2. В качестве инертных дисперсных наполнителей выбраны карбид кремния, диборид циркония, стеклянные микросферы, фенольные микросферы, корундовые микросферы, микросферы на основе диоксида циркония.

3. Разработана технология получения двумерно армированных углекомполитов.

4. Определены методы исследований структуры и свойств с учетом направленности применения материалов:

– Исследование структуры методом оптической, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии, лазерной дифракции.

– Измерение динамической вязкости по ГОСТ 25271-93.

– Определение плотности методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

– Исследование температуропроводности и коэффициента теплопроводности по ГОСТ Р 57943-2017.

– Исследование прочностных характеристик на экспериментальных образцах углекомполитов.

– Исследование твердости по Шору А согласно ГОСТ 263-75.

– Исследование прочности при сдвиге клеевого соединения в соответствии с ГОСТ 14759-69.

– Термогравиметрический анализ по ГОСТ 29127-91.

– Исследования огнестойкости по разработанной методике МИ 00200851-414-2023.

– Определение кислородного индекса по ГОСТ 21793-76 и категории стойкости к горению по ГОСТ 28157-89.

– Определение эрозионной стойкости на испытательном стенде на базе плазматрона ЭДГ-200М в АО «ЦНИИСМ».

– Исследования в условиях лучистого нагрева при температуре 1300 °С в АО «ЦНИИСМ».

– Испытания на испытательном стенде на базе экспериментального плазматрона в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» (г. Подольск).

Широкий спектр оборудования и методик исследования и экспериментов позволит обеспечить достоверность и воспроизводимость полученных результатов.

## Глава III. Выбор основных составляющих полимерной матрицы

### 3.1 Выбор соотношения эластомера и порошка отвержденной фенолформальдегидной смолы

Одной из характеристик, обеспечивающих работоспособность полимерных материалов при воздействии высоких температур и окислителей, является способность к образованию коксового слоя, эффективно препятствующему деструкции полимера. Однако, несмотря на высокую термостойкость и окислительную стойкость СК, в силу своего химического состава, данные полимеры образуют рыхлый минеральный (керамический) остаток, практически не способный к спеканию. Поэтому для формирования спеченного углеродного пористого слоя можно ввести прекурсор углерода, а именно ФФС. С целью совмещения данных материалов и комбинирования их свойств были изготовлены образцы, матрица которых представляет собой смесь СК и ФФС.

Для выбора соотношения основных составляющих полимерной матрицы была приготовлена серия образцов, двумерно армированных 5 слоями УТ, с матрицами на основе чистого СК, а также с добавлением в СК дисперсных частиц ФФС с содержанием частей по массе: СК:ФФС (3:1), СК:ФФС (2:1), СК:ФФС (1:1).

На исходных смесях до отверждения на образцах неотвержденного связующего измеряли динамическую вязкость, результаты представлены на рисунке 32.

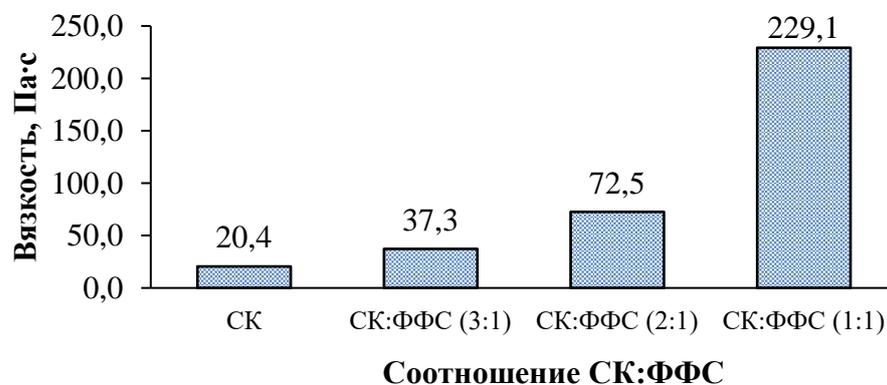


Рисунок 32 – Вязкость смесей

С увеличением массовой доли ФФС вязкость повышается экспоненциально, и при соотношении СК:ФФС менее, чем 2:1 приготовление однородной смеси и пропитка УВ становятся невозможными. При этом среди исследуемых составов экспериментально выбрано соотношение СК:ФФС (2:1) с уровнем вязкости 75,5 Па·с, обеспечивающим высокое содержание ФФС, а также равномерную пропитку углеродных тканей и, следовательно, технологичность получения изделий сложных форм без разнородностей по сечению.

Особое внимание необходимо уделить исследованию поведения разрабатываемых углекомполитов при нагреве. Исследования методом ТГА материалов заданных составов проводились в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин. Сравнительные ТГ-кривые углекомполитов на основе СК и смеси СК:ФФС (2:1) представлены на рисунке 33.

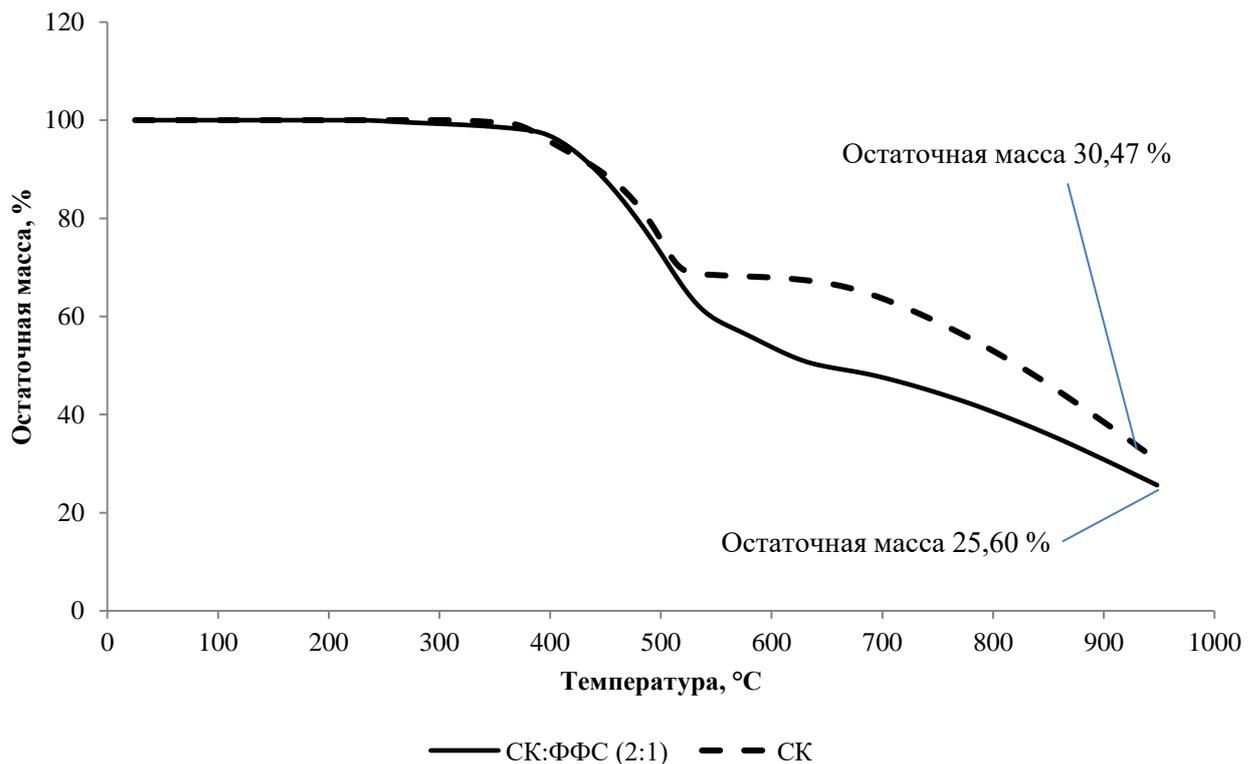


Рисунок 33 - Сравнительные ТГ-кривые углекомполитов на основе СК и смеси СК:ФФС (2:1)

Характер термогравиметрических кривых в целом типичен для данного класса материалов. До 200 °С происходит удаление остаточной воды и непрореагировавших мономеров. В ПКМ на основе СК до 500 °С происходит

окислительная деструкция боковых групп силоксановых молекул с выделением летучих веществ, далее значительная потеря массы объясняется беспорядочным расщеплением силоксановых цепей, керамизацией, а также окислением УВ.

Для ПКМ на основе СК и ФФС совмещаются стадии разложения этих полимеров: до 200 °С происходит удаление остаточной воды и непрореагировавших мономеров, стадия от 200 °С до 500-550 °С связана с деструкцией органических боковых групп СК и фрагментацией на низкомолекулярные углеводородные летучие и негорючие газы ФФС и далее керамизация и продолжение окисления углеродных компонентов.

Также установлено, что по результатам ТГА углекомпозиаты на основе СК и ФФС характеризуются высоким уровнем термостойкости – 350-360 °С.

Значения остаточной массы выбранных составов представлены на рисунке 34.

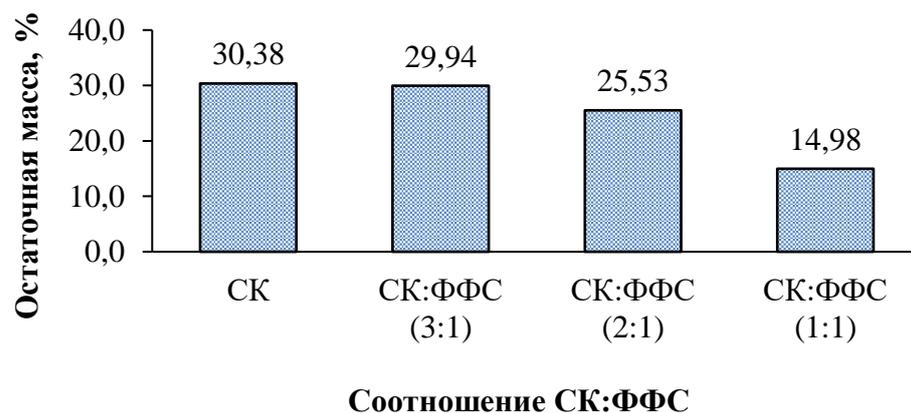


Рисунок 34 – Остаточная масса (по данным ТГА, 950 °С, воздух)

При стационарном нагреве с увеличением ФФС снижается значение остаточной массы, что связано с длительностью процесса, при котором сформированный углеродный кокс прогревается и окисляется кислородом до газов СО и СО<sub>2</sub>. При этом в данном диапазоне температур продолжают сохраняться минеральные продукты пиролиза СК (в основном SiO<sub>2</sub>).

При кратковременном динамическом воздействии горячего газового потока (Т ≈ 1300 °С) наблюдается обратный эффект. Образцы с армированием пятью

слоями УТ подвергались огневому воздействию пропан-бутановой смеси в течение 60 секунд. Результаты измерения остаточной массы представлены на рисунке 35.

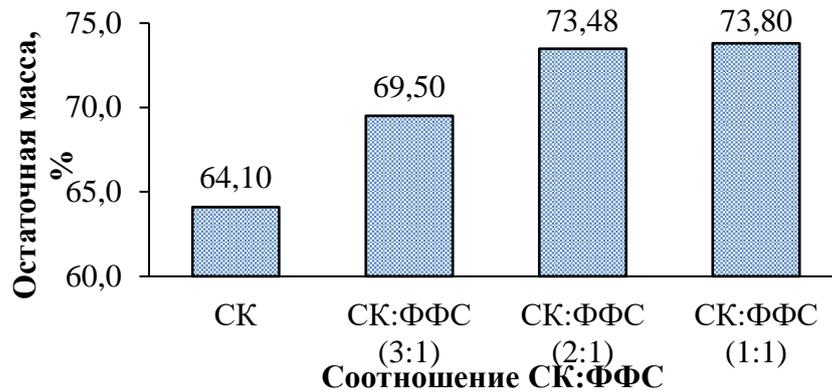


Рисунок 35 - Результаты измерения потери массы углекомполитов при огневом воздействии

Введение ФФС приводит к увеличению остаточной массы образцов при таком воздействии, что свидетельствует о формировании защитного слоя, снижающего проникновение теплового потока и кислорода и, как следствие, термодеструкцию и окисление при тепловом ударе. Причем наибольший эффект проявляется для углекомполитов с матрицами составов СК:ФФС (2:1), СК:ФФС (1:1) – увеличение примерно на 10 %. Особенно заметно влияние отражается на структуре формируемого покрытия, представленного на рисунке 36.

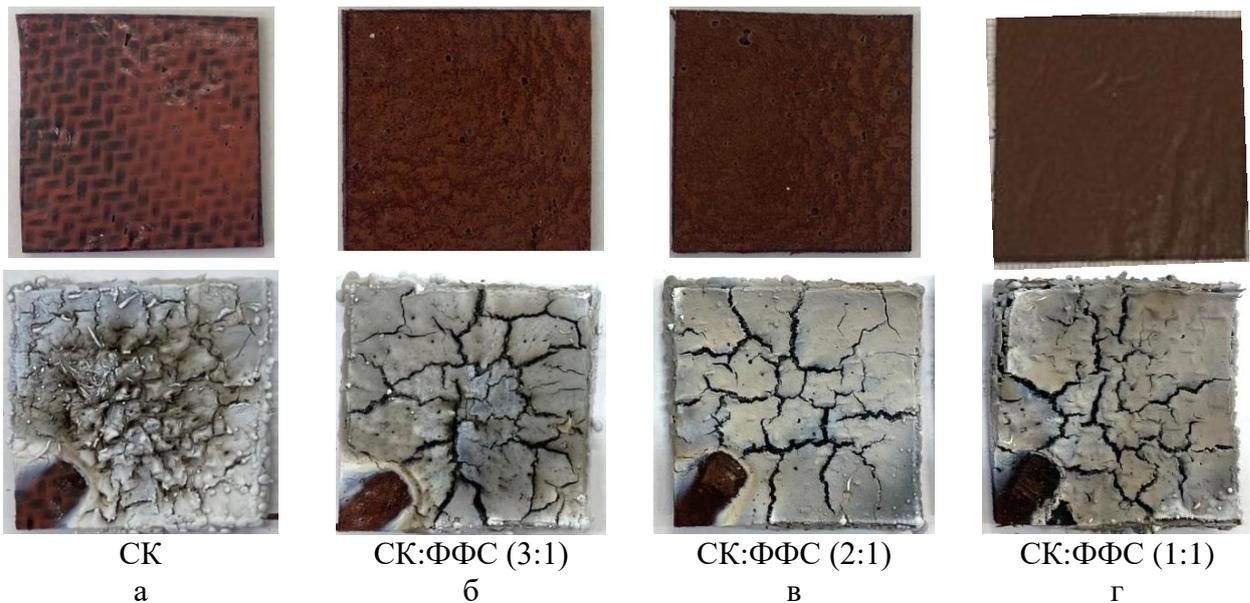


Рисунок 36 – Фотографии до и после воздействия образцов углекомполитов с составами матриц а) СК; б) СК:ФФС (3:1); в) СК:ФФС (2:1); г) СК:ФФС (1:1)

На образцах с СК формируется минеральный остаток, подверженный значительному эрозионному уносу в связи со слабой связанностью частиц. Неравномерный эрозионный унос может привести к значительному изменению геометрии поверхности, что, в свою очередь, может привести к переходу ламинарного процесса обтекания в пограничном слое на турбулентный. Данный эффект может привести к более значительному и быстрому разрушению защитного покрытия и снижению работоспособности защищаемого изделия.

После введения ФФС покрытие имеет иную структуру, образуется более монолитный и прочный слой. Фотографии при 10-кратном увеличении приведены на рисунке 37.

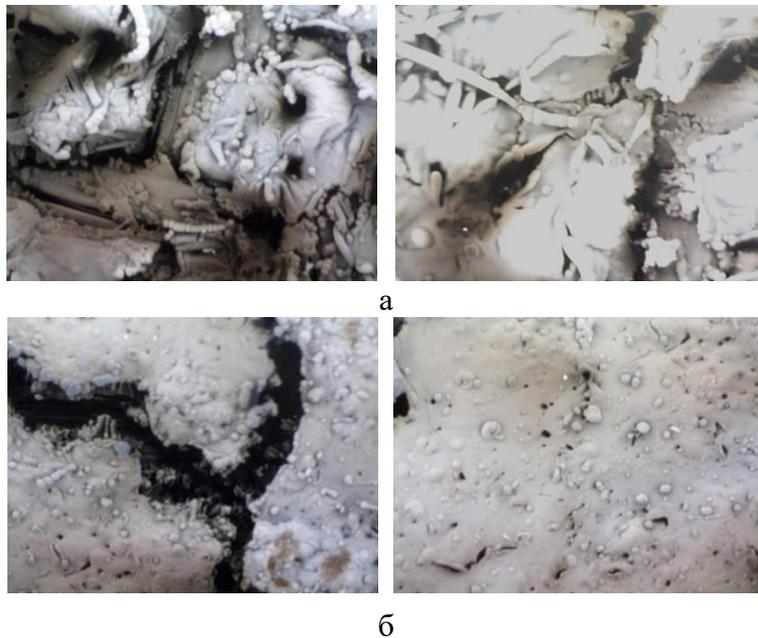


Рисунок 37 - Поверхность после испытания в пламени горелки а) СК  
б) СК+ФФС

Как видно из рисунка, минеральный остаток деструкции СК покрывает филаменты углеродных нитей неравномерно, тонким слоем. При введении ФФС формируются равномерные участки, под оксидным слоем образуется пористый защитный слой. Результаты испытаний и анализ структуры подтверждают влияние коксообразования на повышение термостойкости и окислительной стойкости.

СЭМ-изображение поверхности углекомпозиата с матрицей состава СК:ФФС (2:1) до и после огневого воздействия приведена на рисунке 38.

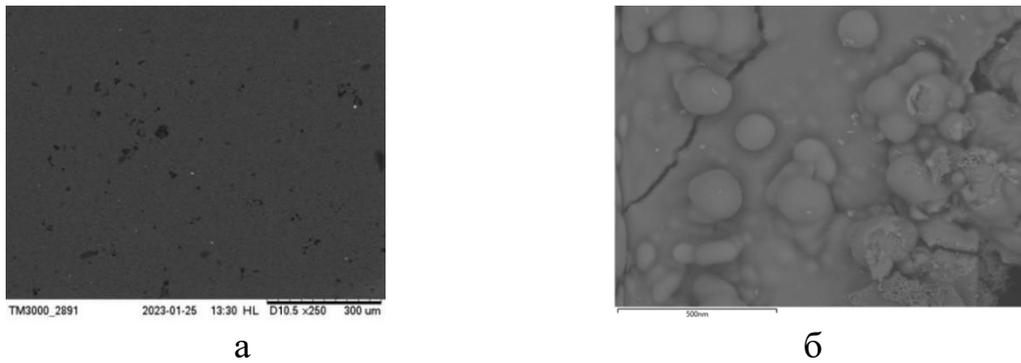


Рисунок 38 – СЭМ-изображения поверхности: а) до б) после воздействия

До воздействия поверхность является гладкой, с включениями ФФС. После воздействия формируется вспученное покрытие, с характерными сферическими образованиями, сформированными, вероятно, в результате плавления и выхода газообразных продуктов. Определить точный состав покрытия затруднительно, т.к. при таком воздействии на материал (тепловой удар, высокая температура, эрозионный поток, краткая длительность) в объеме полимеров происходит ряд сложных процессов: термодеструкция, горение, испарение, абляция, химические реакции, выделение газов и т.д., в связи с чем формируется рентгеноаморфный керамический (состоящий, вероятно, из оксидных фаз) или углерод-керамический слой. Для качественного исследования элементного состава был проведен энергодисперсионный анализ (ЭДА) сформированного покрытия. Карта ЭДА, представлена на рисунке 39, суммарный спектр карты ЭДА представлен в таблице 13.

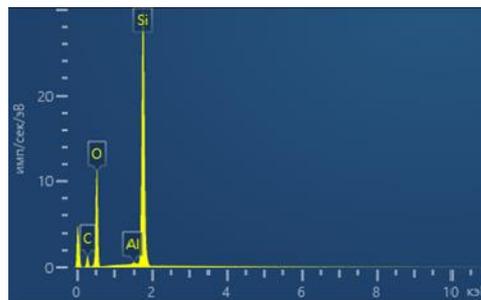


Рисунок 39 – Суммарный спектр карты после воздействия

Таблица 13 — Суммарный спектр карты ЭДА

Элемент	Тип линии	Вес %	Атом. %
C	K-серия	24,31	34,40
O	K-серия	43,26	45,97
Si	K-серия	32,25	19,63
Всего	K-серия	100,00	100,00

ЭДА подтверждает наличие на поверхности оксидных фаз (вероятнее всего, продуктов окисления СК -  $\text{SiO}_2$ ) и углерода (продукты пиролиза ФФС).

Структура поперечного сечения до и после воздействия образцов на основе СК и СК:ФФС (2:1) представлена на рисунке 40.

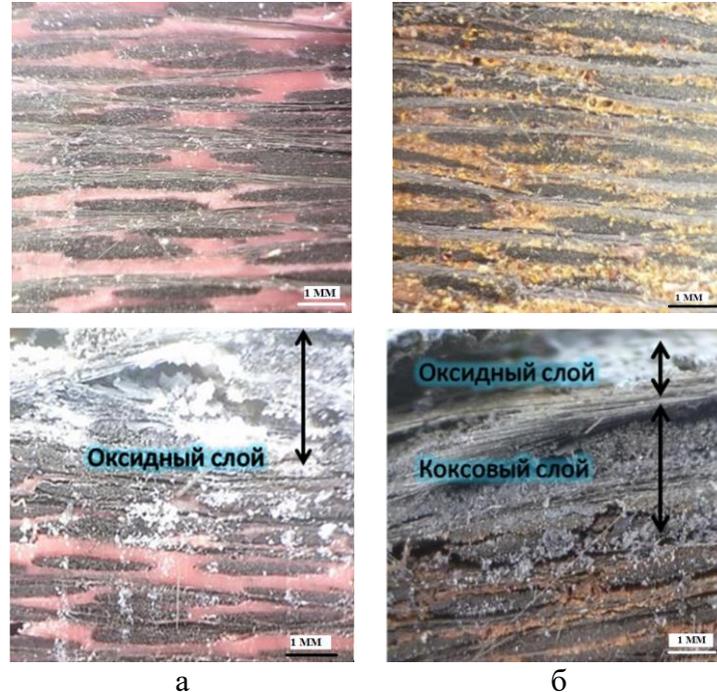


Рисунок 40 – Фотография сечения до и после испытания в пламени горелки образцов а) на основе СК; б) на основе СК и ФФС (2:1) увеличение

При использовании чистого СК формируются оксидные продукты горения, а в углекомпозиатах с содержанием ФФС на поверхности образовывается оксидный слой, а под ним пористый коксовый слой. Керамический расплавленный слой снижает доступ кислорода и эффективно защищает углеродные материалы (углеродные ткани, продукты пиролиза ФФС) от окисления.

Формирование данной структуры подтверждает возможность повышения термостойкости и окислительной стойкости углекомпозиатов за счет формирования пористого коксового слоя, который снижает теплопроводность, препятствует проникновению тепловых потоков, ограничивает доступ кислорода вглубь материала и окисление, способствует переизлучению, ограничивает выход горючих продуктов и газов, образующихся при деструкции полимеров, в газовую фазу.

Таким образом, ФФС оказывает существенное влияние на механизм формирования защитного покрытия при пиролизе, способствует повышению термической и окислительной стойкости материалов в целом.

Выбор оптимального соотношения составляющих полимерной матрицы осуществлен с помощью матрицы оптимизации [184] по наиболее важным характеристикам.  $X_i$  – свойство, которое оценивается по пятибалльной шкале (чем выше уровень свойства, тем выше балл),  $K_i$  – весовой коэффициент (сумма всех весовых коэффициентов должна быть равна единице  $\sum K_i = 1$ ). Результаты оценки представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Матрица оптимизации

Углекомпозит, состав матрицы	Остаточная масса (огнестойкость), %	Остаточная масса, ТГА, %	Структура поверхности	Вязкость, МПа	Сумма баллов, $\sum K_i X_i$	Итоговое место
	$\frac{X_1}{K_1}$	$\frac{X_2}{K_2}$	$\frac{X_3}{K_3}$	$\frac{X_4}{K_4}$		
СК	$\frac{3}{0,3}$	$\frac{5}{0,1}$	$\frac{1}{0,2}$	$\frac{2}{0,4}$	2,4	4
СК:ФФС (3:1)	$\frac{3}{0,3}$	$\frac{4}{0,1}$	$\frac{3}{0,2}$	$\frac{3}{0,4}$	3,1	3
СК:ФФС (2:1)	$\frac{5}{0,3}$	$\frac{4}{0,1}$	$\frac{5}{0,2}$	$\frac{5}{0,4}$	4,9	1
СК:ФФС (1:1)	$\frac{5}{0,3}$	$\frac{2}{0,1}$	$\frac{4}{0,2}$	$\frac{2}{0,4}$	3,3	2

С учетом наиболее важных характеристик, состав СК:ФФС (2:1) был выбран в качестве базового состава матрицы исследуемых углекомпозитов.

На образцах с данным составом матрицы установлена зависимость остаточной массы от количества армирующих слоев УТ в результате воздействия пламени горелки в течение 60 с (рис. 41).

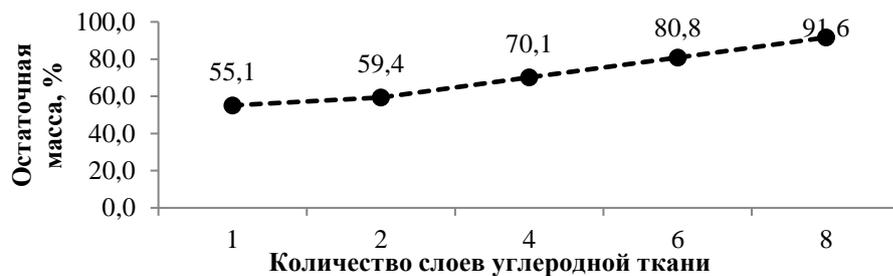


Рисунок 41 – Зависимость остаточной массы от количества армирующих слоев УТ

С увеличением количества слоев УТ (толщины материала) остаточная масса увеличивается линейно. Полученные данные можно использовать при разработке конструкции теплозащитных изделий.

Таким образом, за счет введения ФФС формируется коксовый слой при термодеструкции, повышается термическая и окислительная стойкость. В качестве базового состава выбран состав СК:ФФС (2:1).

### **3.1 Выбор дисперсных наполнителей**

#### **3.1.1 Выбор типа микросфер**

Для исследования выбраны коммерчески доступные полые микросферы (МС): стеклянные, фенольные, корундовые, на основе диоксида циркония, количество слоев углеродной ткани - 5. Методика изготовления образцов приведена в п. 2.2.

Стеклянные МС технологичны, производятся в промышленных масштабах, сочетают уникальные свойства: высокую температуру плавления (около 1100 °С) сферическую форму, низкую плотность, относительно высокую прочность при всестороннем сжатии (не менее 8 МПа), хорошие теплоизоляционные свойства [150, 184].

Фенольные сферы широко применяются для создания синтактных пен и углеродных микросфер [147, 186].

Корундовые МС являются наполнителями теплоизоляционных покрытий и красок, а также резин и пластиков, для которых повышают износостойкость, абразивных материалов [187-189]. Они обладают низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, (около 2072 °С) огнеупорностью (1800 °С), прочностью при сухом сжатии от 40 до 120 МПа, инертностью и т.д.

МС основе диоксида циркония применяются в огнеупорных материалах, теплозащитных барьерах, обладают высокой температурой плавления (около 2715 °С), насыпной плотностью 2,5-2,7 г/см<sup>3</sup> [148].

Составы исследованных углекомполитов указаны в таблице 15.

Таблица 15 - Составы углекомполитов

Углекомполит, состав матрицы	Количество слоев УТ	Вид МС, количество (от объема матрицы)	Содержание матрицы в углекомполитах
СК+ФФС	5	-	74 % масс.
СК+ФФС+стекл.МС	5	Стекланные, (5±1) % об.	75 % масс.
СК+ФФС+фен. МС	5	Фенольные, (5±1) % об.	73 % масс.
СК+ФФС+циркон. МС	5	Оксид циркония, (5±1) % об.	73 % масс.
СК+ФФС+корунд. МС	5	Корундовые, (5±1) % об.	75 % масс.

Результаты испытаний температуропроводности углекомполитов показаны на рисунке 42.

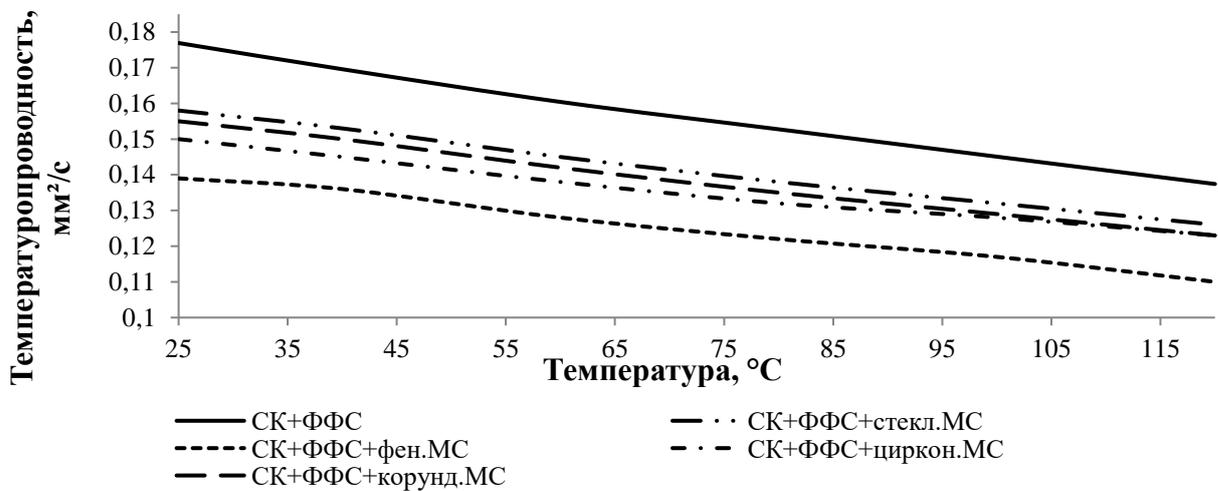


Рисунок 42 – Температурные зависимости температуропроводности углекомполитов с введенными МС

Введение микроффер приводит к снижению температуропроводности в диапазоне 10-20 %, наибольшее снижение демонстрируют углекомполиты с введенными фенольными МС. Однако стоит учесть, что их эффективность ограничена температурой деструкции фенольных смол, поэтому при более жестких условиях среды предпочтительнее применять керамические МС.

Образцы, в составе которых стекланные МС, демонстрируют меньшую температуропроводность по сравнению с базовым составом и повышенную по сравнению с керамическими и фенольными МС. Температуропроводность углекомполитов с введенными корундовыми и циркониевыми МС исследованном температурном диапазоне отличалась незначительно.

Результаты ТГА экспериментальных образцов приведены в таблице 16, термогравиметрические кривые – на рисунке 43.

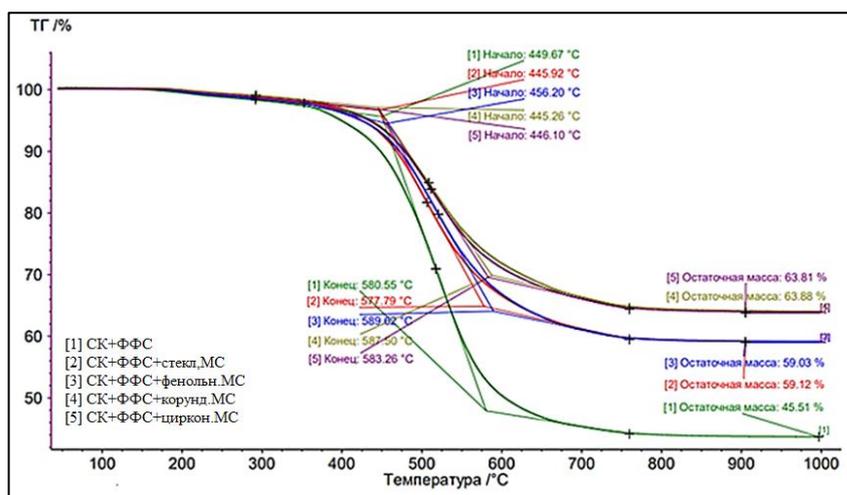


Рисунок 43 – Термогравиметрические кривые углекомпозитов с введенными МС

При достижении предела термостойкости происходит термодеструкция, при этом образец базового состава подвержен наиболее интенсивной потере массы. Введение микросфер различной природы значительно снижает скорость потери массы на интервале начала и конца превращений. При добавлении фенольных и стеклянных МС высота ступени потери массы снижается примерно одинаково, как и с добавлением корундовых и циркониевых МС, причем наибольший эффект достигается с добавлением керамических микросфер.

Таблица 16 – Результаты ТГА

Углекомпозит, состав матрицы	Температура начала превращений, °C	Температура конца превращений, °C	Остаточная масса, %
СК+ФФС	449,67	580,55	45,51
СК+ФФС+ стеклянные МС	445,92	577,79	59,12
СК+ФФС+ фенольные МС	456,20	589,02	59,03
СК+ФФС+ циркониевые МС	445,26	587,50	63,88
СК+ФФС+ корундовые МС	446,10	583,26	63,81

Температуры начала и конца превращений всех экспериментальных образцов примерно одинаковы, в интервалах 445 – 456 °C и 577 – 590 °C соответственно. При этом оба значения для образца с фенольными МС заметно выше по сравнению с остальными, что может быть связано с началом протекания эндотермических процессов предкарбонизации. Остаточная масса увеличивается при добавлении фенольных и стеклянных МС примерно до 59 %, более значительно при добавлении корундовых и циркониевых МС – до 63 %.

Фотографии образцов до и после воздействия пламени горелки (сторона воздействия и тыльная) представлены на рисунке 44.

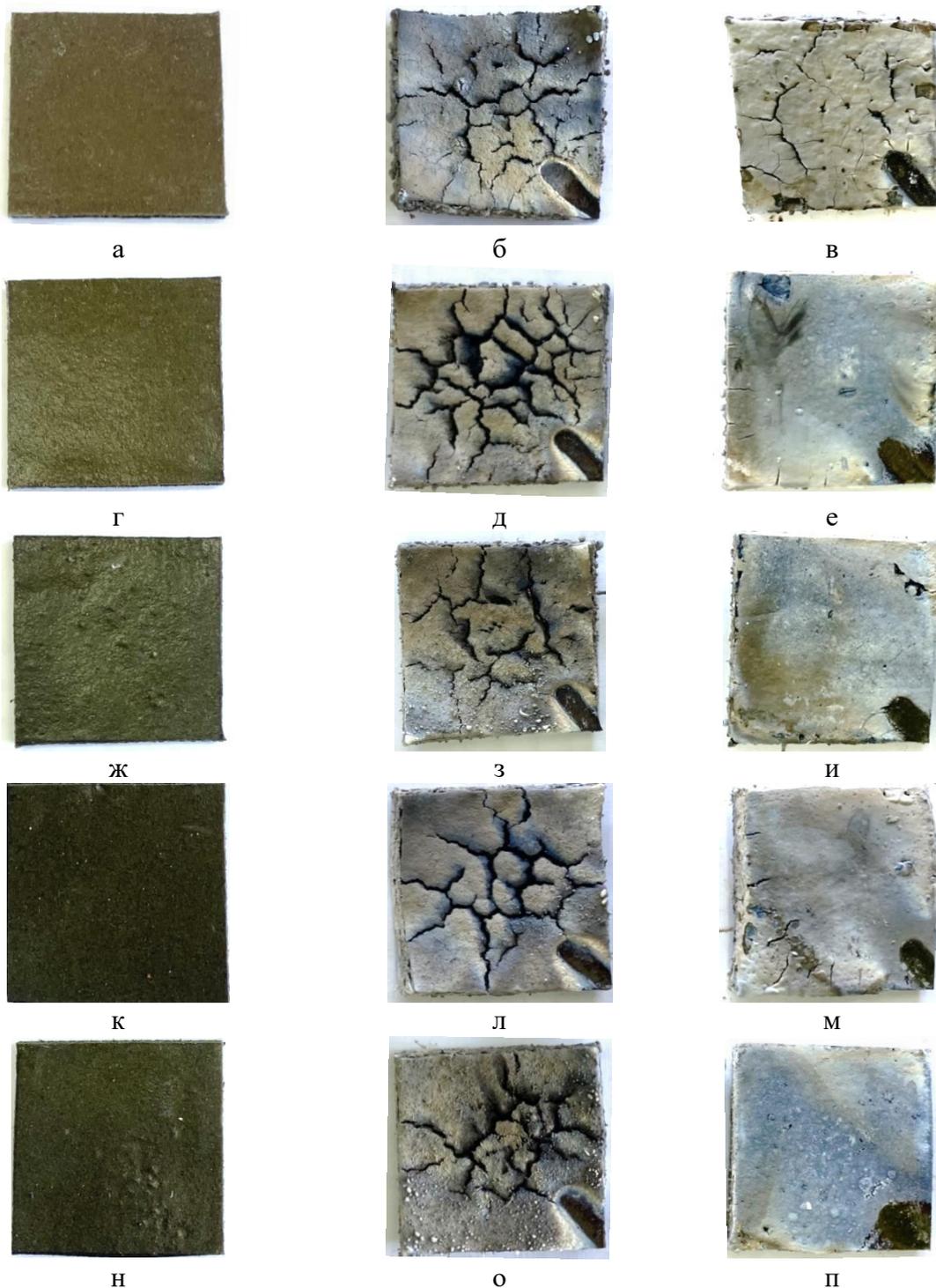


Рисунок 44 - Фотографии образцов до и после эксперимента, слева направо: образец до воздействия, сторона воздействия пламени, тыльная сторона. а-в) СК+ФФС; г-е) с добавкой стеклянных МС; ж-и) с добавкой фенольных МС; к-м) с добавкой циркониевых МС; н-п) с добавкой корундовых МС

На изображениях поверхности образцов после воздействия пламени можно увидеть, что образцы с МС имеют более совершенную структуру, меньшую глубину прохождения окислителя и плазмы и, как следствие, значительно более плотную монолитную структуру тыльной стороны без заметного растрескивания. С точки зрения структуры образующихся после воздействия керамических остатков можно сделать вывод о наибольшей эффективности применения корундовых микросфер.

Таким образом, введение микросфер различной природы приводит к повышению теплофизических свойств углекомполитов, при этом керамические микросферы могут быть рекомендованы для применения материалов, работающих в условиях высоких температур. Основываясь на полученных данных и меньшей стоимости, корундовые микросферы выбраны для дальнейшего исследования.

### 3.2.2 Выбор инертных керамических наполнителей

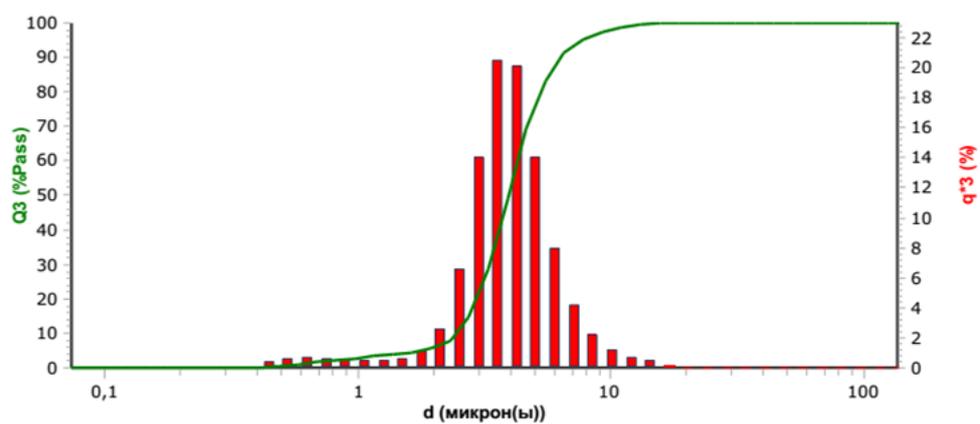
В качестве дисперсных инертных керамических наполнителей выбраны такие добавки как карбид кремния, диборид циркония с целью формирования центров коксования и керамизации, а также по результатам предыдущего исследования (см. п. 3.2.1) корундовые микросферы (КМС).

Были изготовлены углекомполиты, составы которых приведены в таблице 17. Наполнители вводились в количестве  $(4\pm 2)$ ,  $(8\pm 2)$ ,  $(12\pm 2)$  % масс.

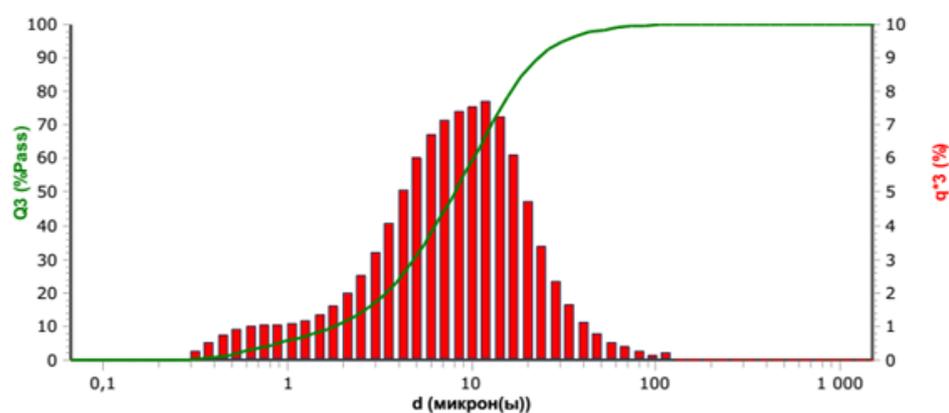
Таблица 17 - Составы углекомполитов

Углекомполит, состав матрицы	Количество слоев УТ	Вид, количество дисперсного наполнителя (от массы матрицы)	Содержание матрицы в углекомполитах
СК+ФФС	3	-	73 % масс.
СК+ФФС+4 % SiC	3	$(4\pm 2)$ % масс. SiC	75 % масс.
СК+ФФС+8 % SiC	3	$(8\pm 2)$ % масс. SiC	74 % масс.
СК+ФФС+12 % SiC	3	$(12\pm 2)$ % масс. SiC	76 % масс.
СК+ФФС+4 % ZrB <sub>2</sub>	3	$(4\pm 2)$ % масс. ZrB <sub>2</sub>	74 % масс.
СК+ФФС+8 % ZrB <sub>2</sub>	3	$(8\pm 2)$ % масс. ZrB <sub>2</sub>	75 % масс.
СК+ФФС+12 % ZrB <sub>2</sub>	3	$(12\pm 2)$ % масс. ZrB <sub>2</sub>	74 % масс.
СК+ФФС+4 % КМС	3	$(4\pm 2)$ % масс. корунд. МС	75 % масс.
СК+ФФС+8 % КМС	3	$(8\pm 2)$ % масс. корунд. МС	74 % масс.
СК+ФФС+12 % КМС	3	$(12\pm 2)$ % масс. корунд. МС	76 % масс.

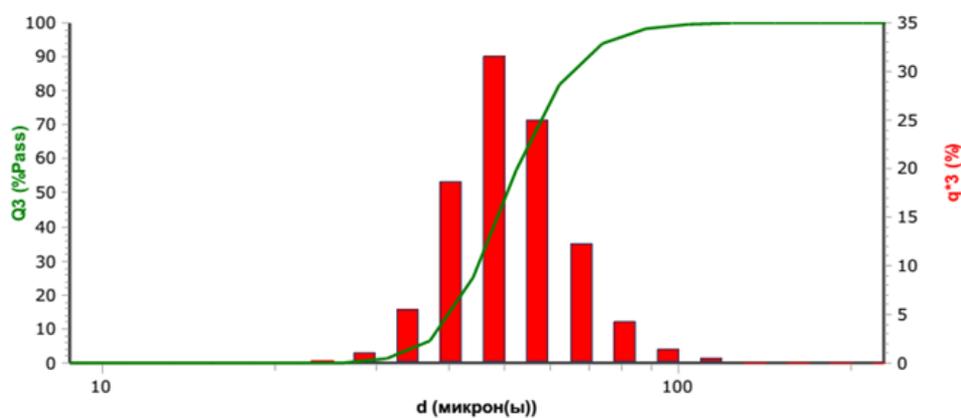
Анализ размеров частиц порошков представлен на рисунке 45.



а



б



в

Рисунок 45 – Анализ размеров частиц а) SiC; б)  $\text{ZrB}_2$ ; в) КМС

По результатам анализа размер частиц SiC составляет 3-6 мкм,  $\text{ZrB}_2$  – 5-11 мкм, КМС – 40-70 мкм.

Исследовано влияние количества наполнителей на огнестойкость при воздействии пламени горелки (рис. 46-48) и на коксовое число методом термогравиметрии (рис. 49-51).

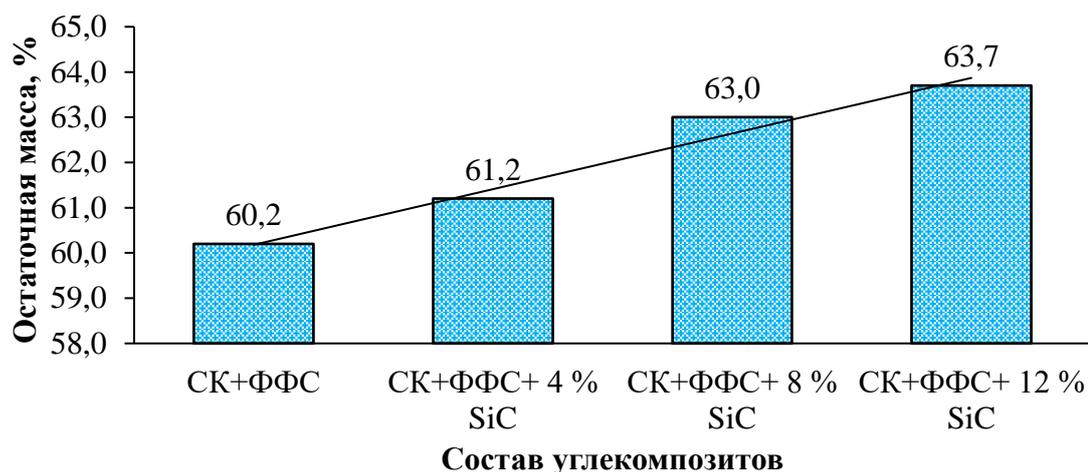


Рисунок 46 – Зависимость остаточной массы от количества SiC

По представленной диаграмме видно, что добавление карбида кремния приводит к росту остаточной массы углекомполитов. Это свидетельствует о положительном эффекте на стойкость к высоким температурам углекомполитов при добавлении SiC. Причем с увеличением содержания SiC наблюдается линейный рост остаточной массы, за счет чего могут быть спрогнозированы свойства материалов с увеличением количества SiC.

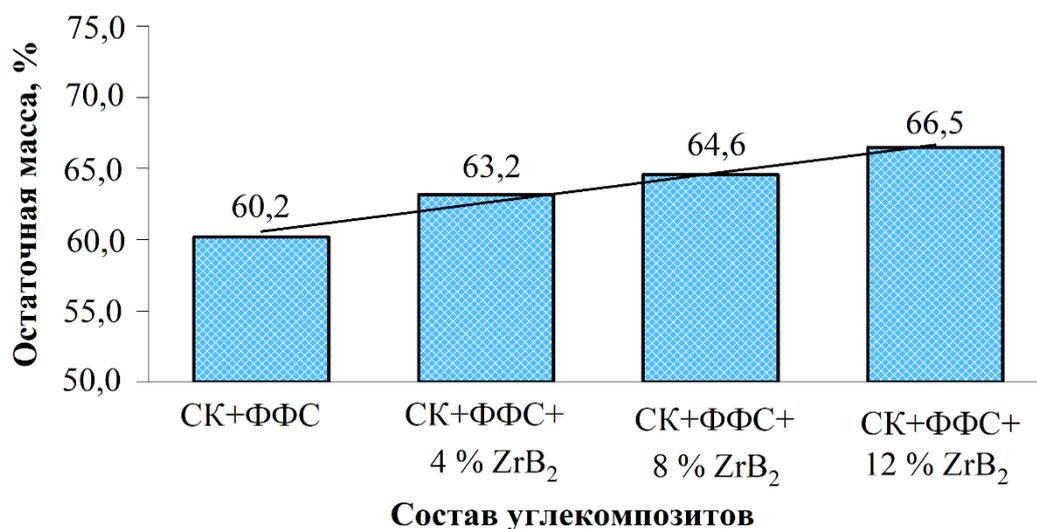


Рисунок 47 - Зависимость остаточной массы от количества ZrB<sub>2</sub>

По представленной диаграмме также видно, что добавление диборида циркония приводит к росту остаточной массы углекомполитов. При этом добавление ZrB<sub>2</sub> значительно влияет на повышение остаточной массы, в

сравнении с SiC. По данным остаточной массы также можно также построить линейный прогноз свойств материалов с увеличением количества  $ZrB_2$

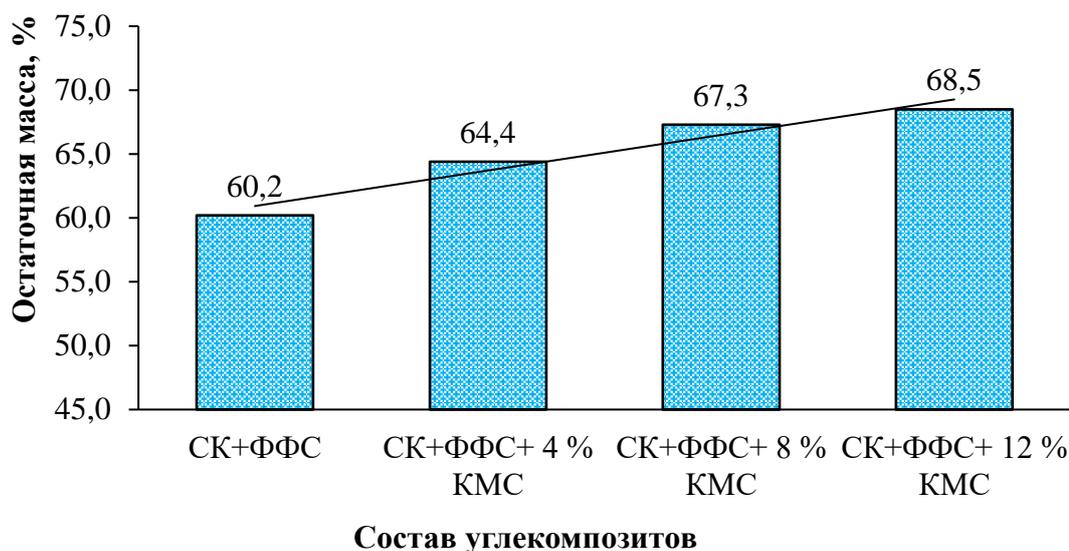


Рисунок 48 - Зависимость остаточной массы от количества КМС

Введение корундовых микросфер также приводит к повышению остаточной массы при воздействии пламени горелки. С увеличением содержания данный эффект возрастает линейно, что также позволяет спрогнозировать свойства композиционных материалов в зависимости от количества микросфер.

Как видно из графиков, введение дисперсных добавок карбида кремния, диборида циркония и корундовых микросфер приводит к снижению потери массы, причем рост остаточной массы происходит линейно, что свидетельствует о вкладе частиц в формирование коксового слоя и повышении окислительной стойкости с ростом содержания тугоплавких частиц.

Результаты исследования термической стойкости в условиях стационарного нагрева методом ТГА приведены на рисунках 49-51.

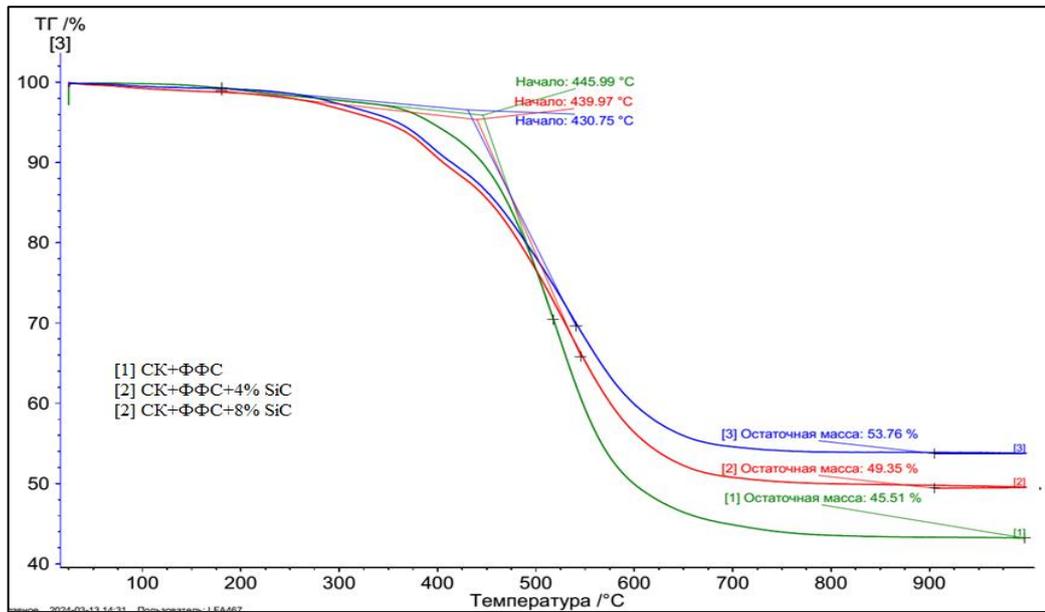


Рисунок 49 – ТГ-кривые углекомполитов с различным содержанием SiC

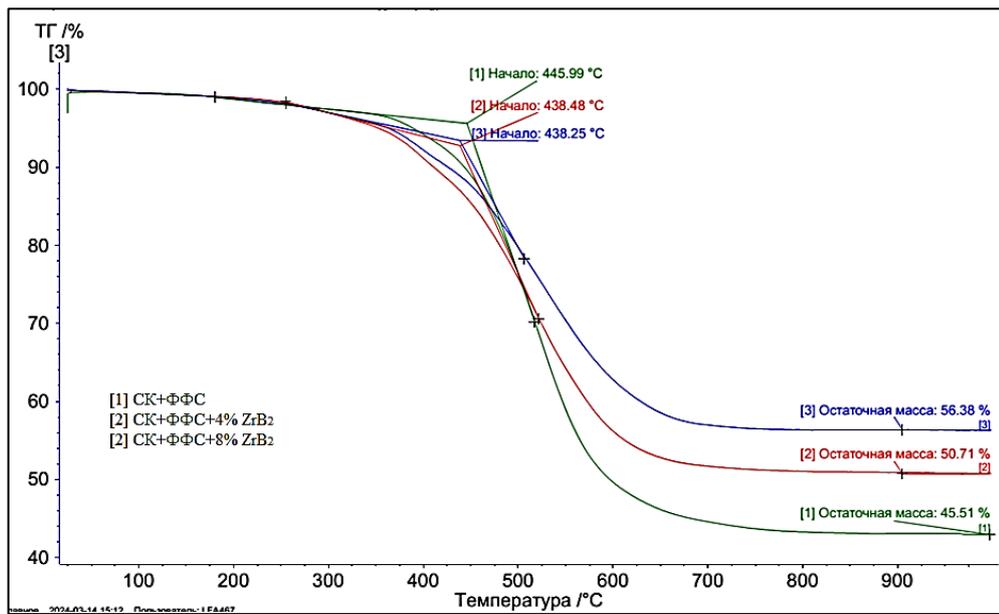


Рисунок 50 - ТГ-кривые углекомполитов с различным содержанием ZrB<sub>2</sub>

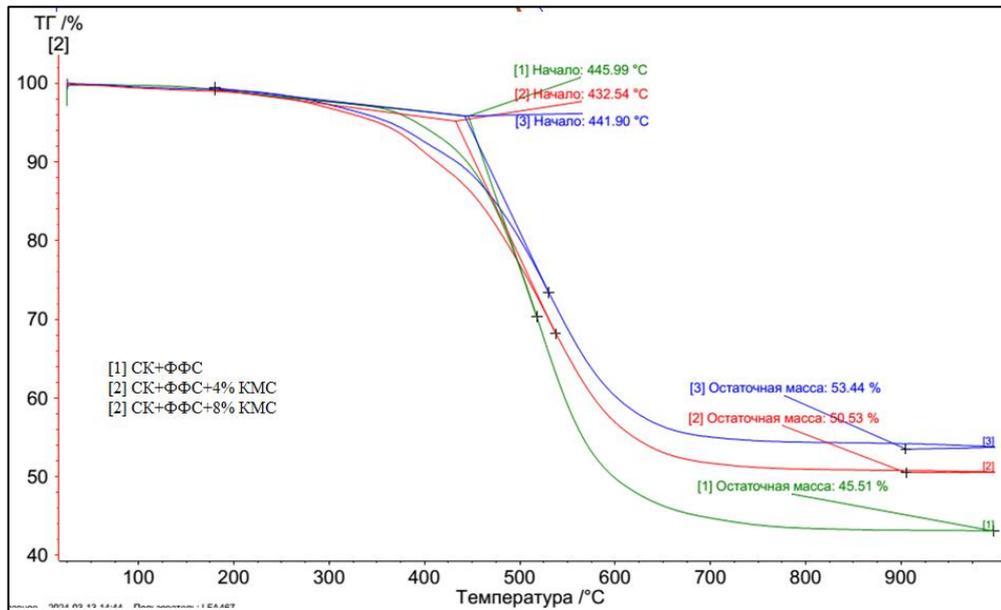


Рисунок 51 - ТГ-кривые углекомполитов с различным содержанием КМС

По результатам ТГА в инертной среде видно, что остаточная масса также возрастает при добавлении дисперсных частиц ( $\text{SiC} - \text{ZrB}_2 - \text{КМС}$ ), причем введение индивидуальных добавок при равных содержаниях приводит к примерно одинаковым значениям остаточной массы. Увеличение остаточной массы приводит к уменьшению скорости выхода газообразных продуктов, образующихся при пиролизе, и способствует упрочнению коксового слоя. Это подтверждает положительный эффект введения добавок на коксообразование в углекомполитах при термодеструкции, следовательно, с увеличением остаточной массы повышается стойкость материалов при высоких температурах.

Таким образом, введение тугоплавких частиц и полых микросфер приводит к дополнительному повышению теплофизических свойств углекомполитов в части огнестойкости и коксообразования при термодеструкции.

### Выводы к главе 3

1. Установлено, что введение частиц отвержденной фенолформальдегидной смолы приводит к эффективному коксообразованию под слоем керамического остатка, что приводит к повышению термической и окислительной стойкости силиконового каучука.

2. Выбрано соотношение силиконового каучука и отвержденной фенолформальдегидной смолы, равное 2:1 массовых частей соответственно.

3. С увеличением числа слоев углеродной ткани (толщины материала), остаточная масса при воздействии пламени горелки увеличивается линейно.

4. В качестве тугоплавких коксообразующих и керамообразующих частиц выбраны порошки карбида кремния и дигборида циркония, а в качестве снижающих теплопроводность - корундовые микросферы. Вероятно, наиболее эффективным способом повышения свойств полимерных композиционных материалов является применение комбинаций добавок.

5. Установлено, что с увеличением количества инертных дисперсных наполнителей повышаются теплофизические характеристики углекомполитов.

## Глава IV. Основные физико-механические и теплофизические свойства углекомпозитов, особенности микроструктуры

Для сравнительного исследования были изготовлены углекомпозиты с тремя слоями углеродной ткани. Составы экспериментальных образцов показаны в таблице 18.

Таблица 18 – Состав углекомпозитов

Углекомпозит, состав матрицы	Количество слоев УТ	Вид, количество дисперсного наполнителя (от массы матрицы)	Содержание матрицы в углекомпозитах
СК+ФФС	3	-	73 % масс.
СК+ФФС+15 % SiC	3	(15±1) % масс. SiC	74 % масс.
СК+ФФС+15 % ZrB <sub>2</sub>	3	(15±1) % масс. ZrB <sub>2</sub>	75 % масс.
СК+ФФС+15 % MC	3	(15±1) % масс. корунд. MC	75 % масс.
СК+ФФС+5 % SiC+ 5 % ZrB <sub>2</sub> +5 % КМС	3	(5±1) % масс. SiC + (5±1) % масс. ZrB <sub>2</sub> + (5±1) % масс. КМС	74 % масс.

### 4.1 Исследование микроструктуры

Микроструктура двумерно армированных углекомпозитов с составами согласно таблице 18 представлена на рисунке 52.

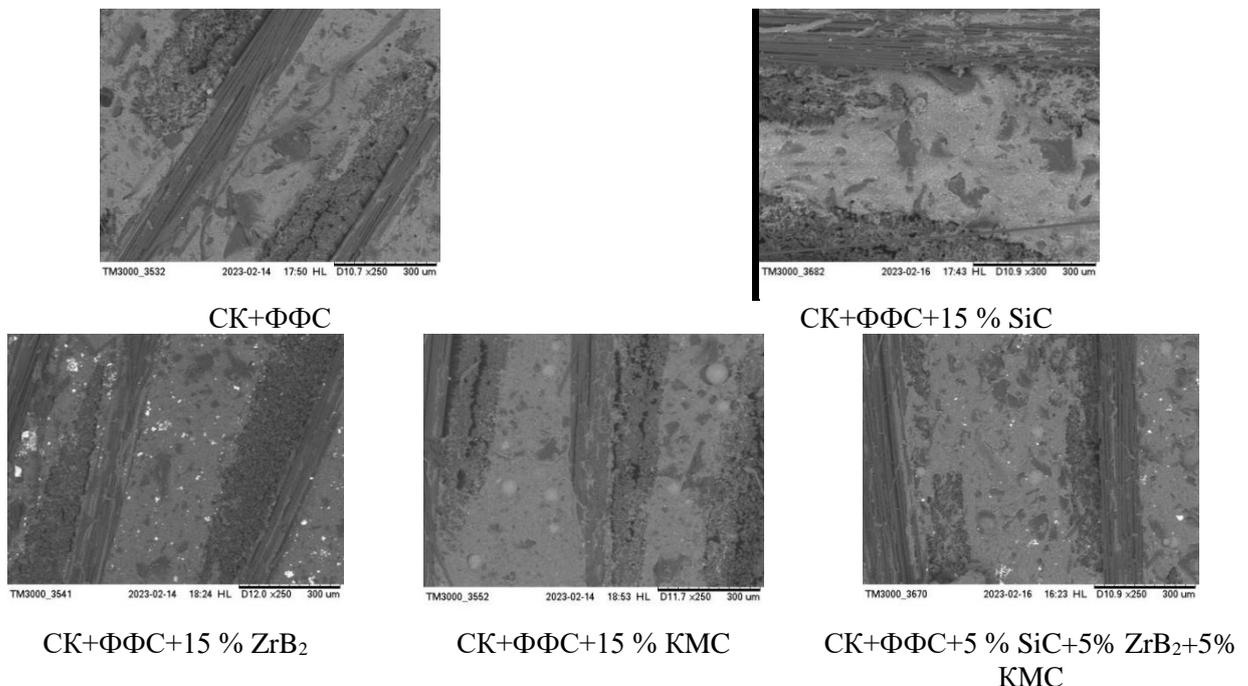


Рисунок 52 – Микроструктура углекомпозитов

Структура углекомполитов представляет собой условно параллельные последовательные слои углеродных тканей и матрицы, в объеме которой равномерно распределены дисперсные частицы.

Соединение слоев матрицы обеспечивается многочисленными «перешейками» в межнитевых пространствах углеродных тканей, а также частичной пропиткой нитей. При этом не наблюдается крупных пор, расслоений, трещин, пустот и т.п., и материал в целом монолитен.

Такая слоистая структура позволяет обеспечивать основные функциональные свойства материала. Так, матрица обеспечивает гибкость и эластичность углекомполитов, а УТ реализует прочностные характеристики, при этом плетение ткани позволяет сохранить гибкость материала. При высокотемпературном воздействии матрица обеспечивает защитное покрытие от окислительных воздействий УТ, а слои углеродных тканей, в свою очередь, способствует коксообразованию и, особенно важно, способствуют снижению эрозионного уноса коксового слоя.

При термодеструкции, проникающей в процессе высокотемпературного воздействия вглубь материала, формируется коксовый слой, состоящий из чередующихся слоев: пористого (углеродного + керамического - результат пиролиза матрицы) и слоя УТ. Условная схема приведена на рисунке 53.

Углеродный + керамический слой
УТ
Углеродный + керамический слой
УТ
Исходный материал

Рисунок 53 – Условная схема структуры материала после высокотемпературного воздействия

Реализация структуры приведена на рисунке 40. Также показано, что подобная формируемая структура обеспечивает повышение термостойкости и окислительной стойкости.

## 4.2 Исследование физико-механических свойств

Значения плотности углекомполитов представлены на рисунке 54.

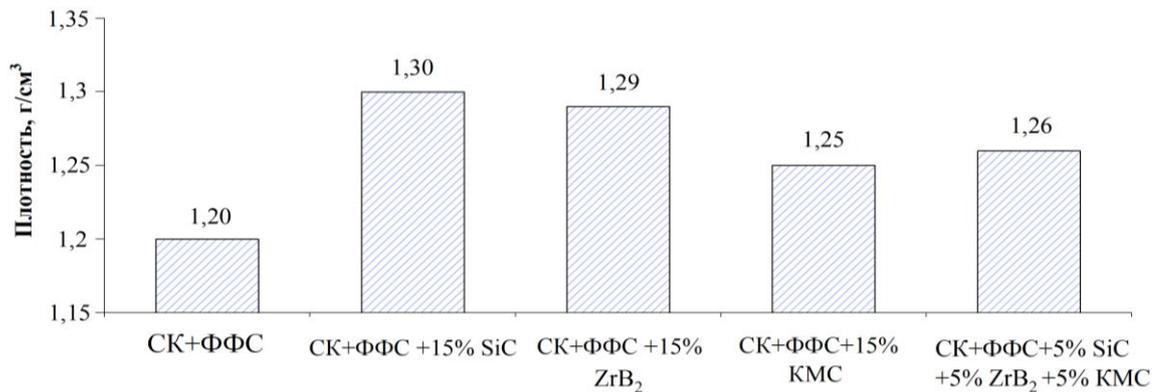


Рисунок 54 – Плотность углекомполитов в зависимости от состава

За счет введения дисперсных наполнителей плотность углекомполитов повышается в пределах 10 %.

Для оценки прочности углекомполитов с различными схемами двумерного армирования были изготовлены образцы в виде экспериментальной лопатки (рисунок 27) с четырьмя слоями УТ, матрица СК+ФФС (2:1). Направление армирования в плоскости составили  $\pm 45^\circ$ ,  $0^\circ/90^\circ$ . Образцы до и после испытаний представлены на рисунке 55.

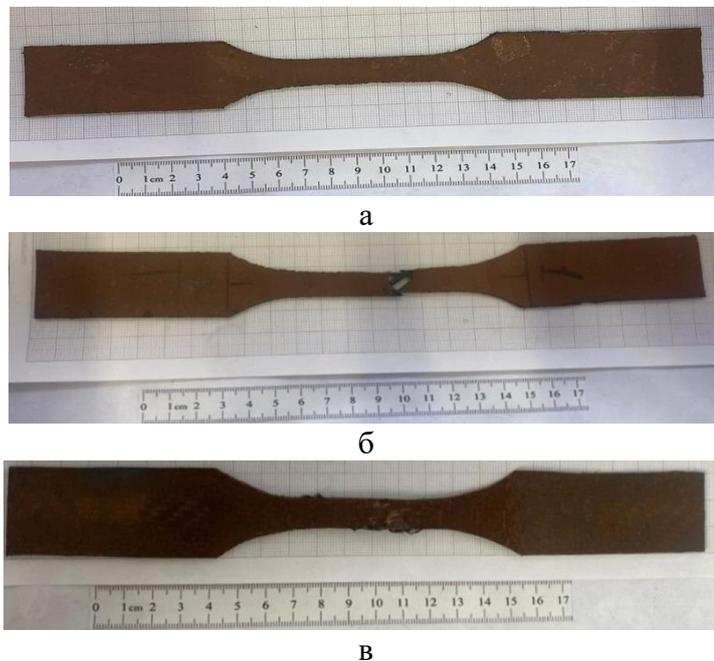


Рисунок 55 – Фотографии образца а) образца до растяжения; б) после растяжения образца с ориентацией волокон  $\pm 45^\circ$ ; в) после растяжения образца с ориентацией волокон  $0^\circ/90^\circ$

По рисункам видно, что при армировании углекомполитов в направлении  $\pm 45^\circ$  в направлении нагрузки происходит полное разрушение матрицы, углеродные нити не подвергаются разрушению. При армировании  $0^\circ/90^\circ$  в направлении нагрузки матрица растягивается, но не разрушается, в то время как углеродные волокна воспринимают нагрузку и подвергаются частичному разрыву. Диаграммы растяжения в зависимости от угла армирования представлены на рисунке 56.

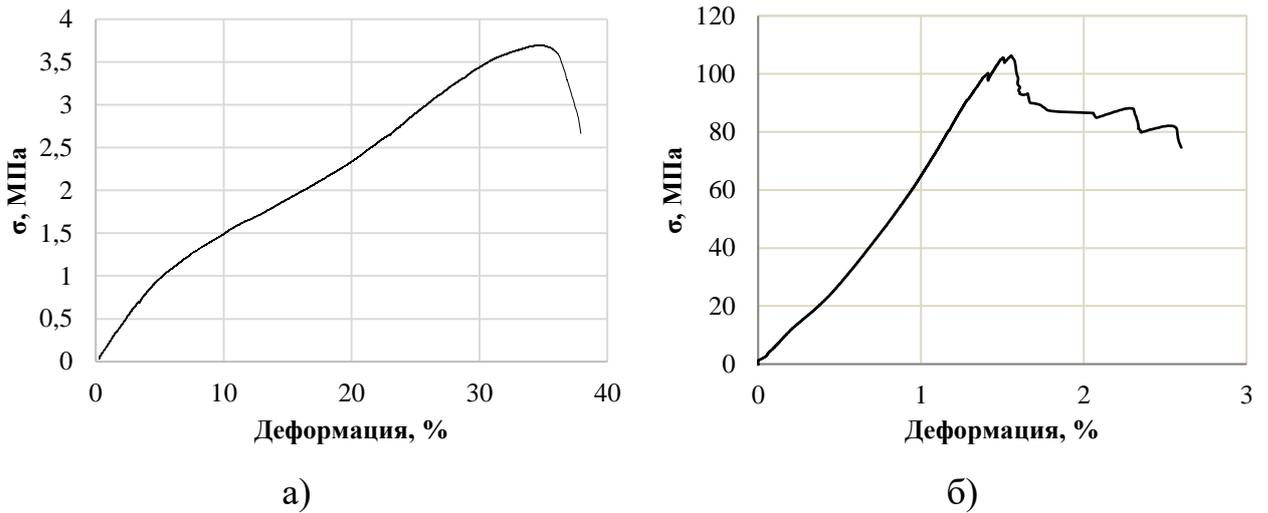


Рисунок 56 – Типичная диаграмма растяжения а) образца с ориентацией волокон  $\pm 45^\circ$ ; б) образца с ориентацией волокон  $0^\circ/90^\circ$

По результатам испытаний на растяжение при армировании  $\pm 45^\circ$  среднее значение предела прочности составило 4,7 МПа, относительное удлинение – 33,5 %. При этом при армировании  $0^\circ/90^\circ$  среднее значение предела прочности составило 106 МПа, относительное удлинение – 1,56 %.

Известно, что твердость эластомеров значительно возрастает при введении дисперсных наполнителей и армирования углеродными волокнами. Результаты измерения твердости по Шору А углекомполитов представлены на рисунке 57.

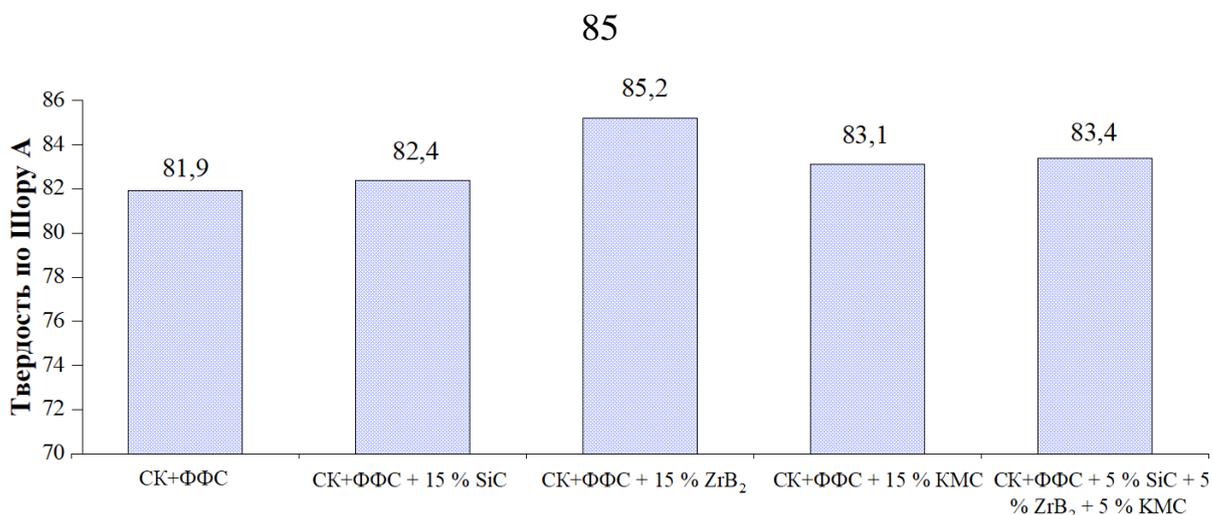


Рисунок 57 - Результаты измерения твердости по Шору А углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC +5 % масс. ZrB<sub>2</sub> +5 % масс. КМС

Армирование УТ вносит повышает твердость материала. Углекомполиты характеризуются как «твердые» по шкале Шора А, введение дисперсных частиц приводит к незначительному повышению твердости до 5 %.

Таким образом, введение дисперсных частиц приводит к повышению твердости по Шору А, плотности. Для реализации максимальной прочности в углекомполитах необходимо армирование с ориентацией углеродных нитей в направлениях 0°/90° относительно нагрузки.

### 4.3 Исследование теплофизических характеристик

На экспериментальных образцах углекомполитов проводились исследования температуропроводности, теплоемкости, теплопроводности методом лазерной вспышки, а также температуры начала и конца деструкции и остаточной массы методом ТГА при стационарном нагреве до 950 °С в среде азота.

Результаты измерений температуропроводности углекомполитов составов согласно таблице 19 при нагреве до 150 °С показаны на рисунке 58.

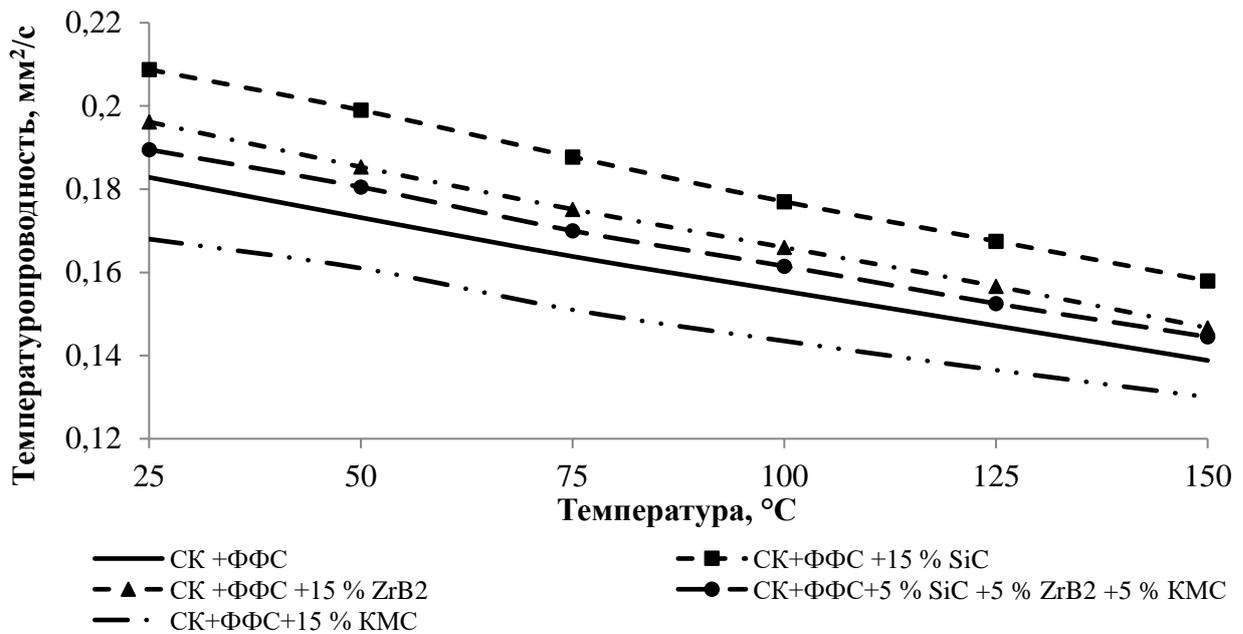


Рисунок 58 – Температуропроводность углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. KMC; 5 % масс. SiC +5 % масс. ZrB<sub>2</sub> +5 % масс. KMC

Температуропроводность углекомполитов с введением частиц SiC и ZrB<sub>2</sub> выше относительно базового состава на всем интервале исследуемых температур на 5-7 % и 13-14 %, при T = 25 °С составляет 0,196 мм/с<sup>2</sup>; 0,209 мм/с<sup>2</sup> соответственно, при этом значение базового состава – 0,182 мм/с<sup>2</sup>.

За счет введения корундовых микросфер температуропроводность углекомполитов снижается на всем интервале температур на 6-8 % и при T = 25 °С составляет 0,168 мм/с<sup>2</sup>.

Для образцов углекомполитов с матрицами смешанного состава за счет частиц ZrB<sub>2</sub> и SiC температуропроводность возрастает, а за счет введения микросфер ниже относительно образцов с ZrB<sub>2</sub> и SiC соответственно, на всем интервале выше на 3-4 %, чем у углекомполитов базового состава и при T = 25 °С составляет 0,189 мм/с<sup>2</sup>.

Убывающий характер монотонности кривых температуропроводности объясняется тем, что при росте температуры нагрева снижается степень кристалличности полимеров, повышается влияние теплового разупорядочения и активации конформационных изменений макромолекул.

Теплоемкость измерялась дифференциальным методом относительно образца сравнения (керамика Rugoceram 9606). Результаты измерений показаны на рисунке 59.

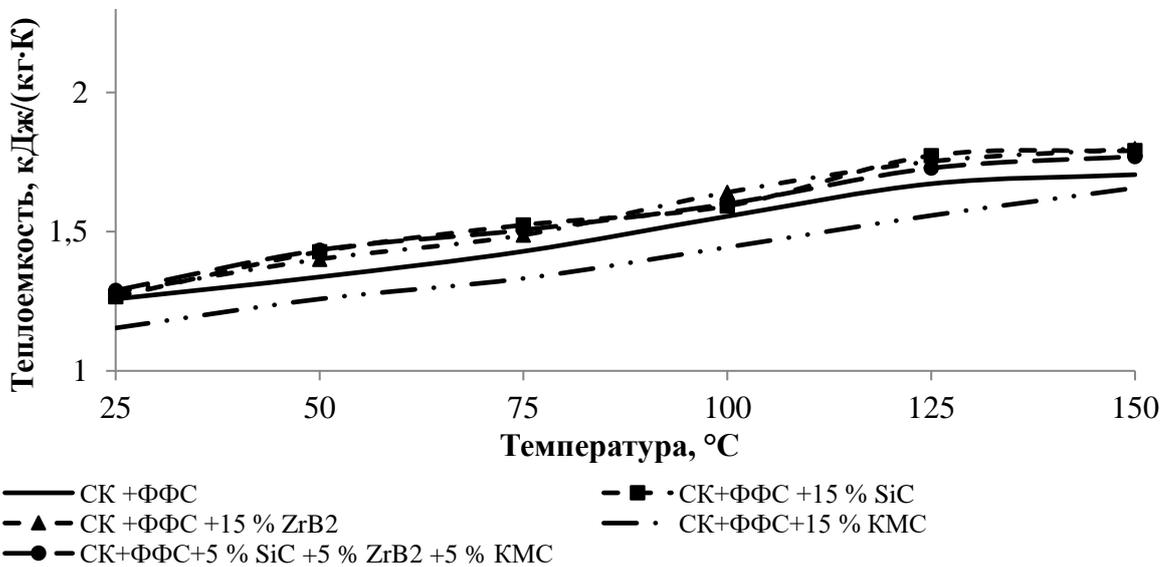


Рисунок 59 – Теплоемкость углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC +5 % масс. ZrB<sub>2</sub> +5 % масс. КМС

Теплоемкость углекомполитов с добавлением тугоплавких частиц SiC и ZrB<sub>2</sub>, а также комплекса добавок, несколько выше, до 7 % на всем интервале температур, а при введении микросфер до 8 % меньше. При  $T = 25$  °C теплоемкость углекомполитов базового состава составляет 1,26 кДж/(кг·К), с добавлением SiC – 1,27 кДж/(кг·К), с ZrB<sub>2</sub> – 1,28 кДж/(кг·К), с КМС – 1,15 кДж/(кг·К), комплекса добавок – 1,29 кДж/(кг·К).

С увеличением температуры теплоемкость растет, это также можно объяснить увеличением внутримолекулярных колебательных движений и снижением кристалличности полимеров.

Теплопроводность рассчитывалась по формуле 16 на основании данных температуропроводности (рисунок 58), теплоемкости (рисунок 59), плотности (рисунок 55). Результаты представлены на рисунке 60.

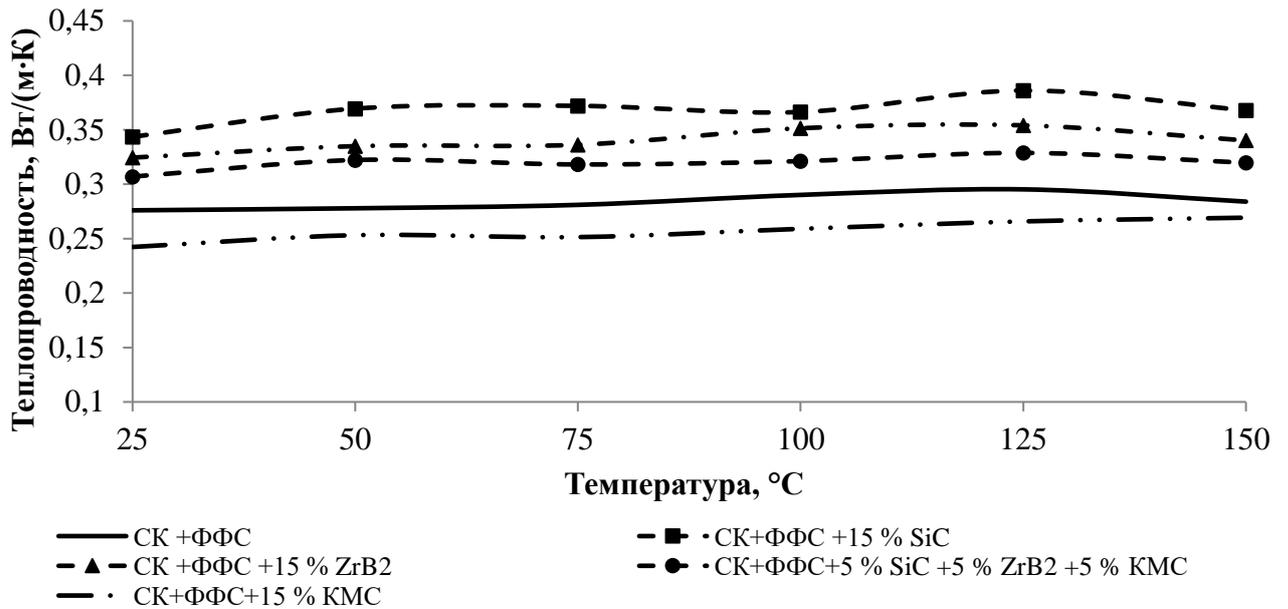


Рисунок 60 – Теплопроводность углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. KMC; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB<sub>2</sub> + 5 % масс. KMC

При введении теплопроводных дисперсных частиц SiC и ZrB<sub>2</sub> теплопроводность относительно базового состава углекомполитов больше на 24-32 % и 17-21 %, при T = 25 °C составляет 0,343 Вт/(м·К) и 0,324 Вт/(м·К), соответственно, относительно 0,276 Вт/(м·К), а при добавлении микросфер – снижается на 5-12 %, при 25 °C составляет 0,242 Вт/(м·К). При комплексной добавке теплопроводность также выше, чем у базового состава на 10-13 %, но ниже, чем у образцов с добавлением SiC или ZrB<sub>2</sub> и составляет 0,307 Вт/(м·К).

Результаты ТГА углекомполитов показаны на рисунке 61 и в таблице 19.

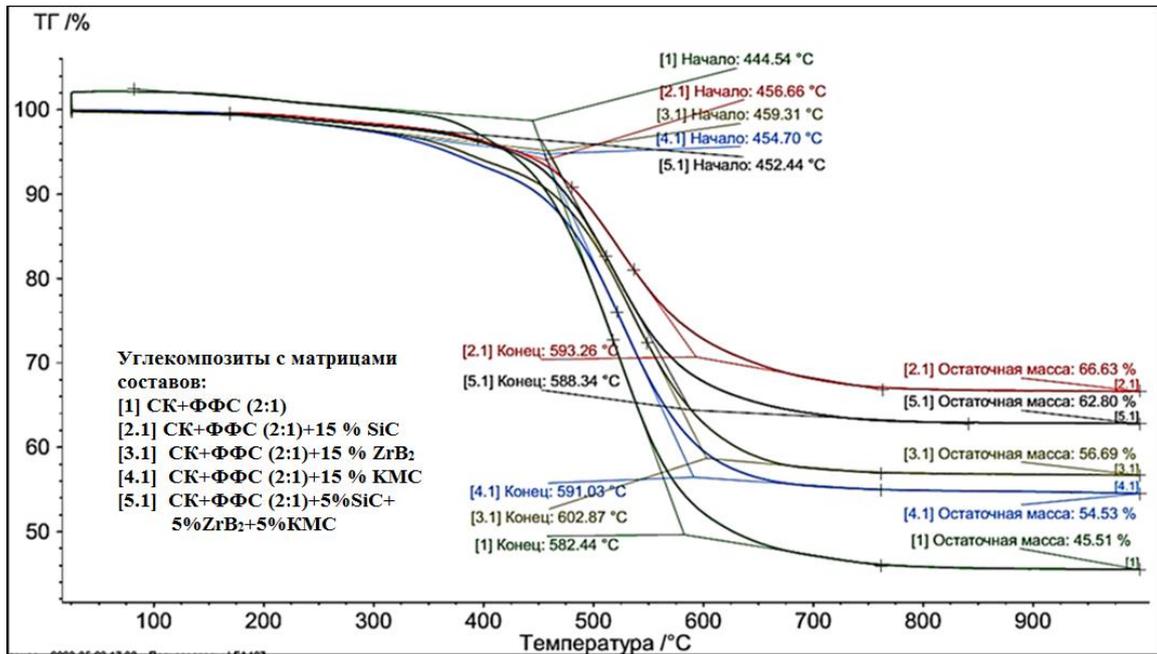


Рисунок 61 – ТГА углекомпозитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB<sub>2</sub> + 5 % масс. КМС

Анализ ТГ-кривых углекомпозитов показывает, что за счет введения тугоплавких частиц уменьшаются ступени потери массы в области начала и конца термических превращений. При этом введение тугоплавких частиц, армирование углеродной тканью не приводит к изменению характера кривых, не наблюдается изменения количества этапов деструкции, что свидетельствует о пиролизе полимеров, входящих в состав матрицы. Тугоплавкие частицы и углеродные волокна (в составе ткани) не претерпевают каких-либо превращений в исследуемом интервале температур.

Таблица 19 - Результаты ТГА углекомпозитов

Углекомпозит, состав матрицы	Атмосфера	Температура начала термических превращений	Температура конца термических превращений	Остаточная масса
СК +ФФС	Азот	445 °C	583 °C	45,51 %
СК+ФФС +15 % SiC	Азот	457 °C	593 °C	66,63 %
СК +ФФС +15 % ZrB <sub>2</sub>	Азот	459 °C	603 °C	56,69 %
СК+ФФС+15 % КМС	Азот	455 °C	591 °C	54,53 %
СК+ФФС+5 % SiC +5 % ZrB <sub>2</sub> +5 % КМС	Азот	453 °C	588 °C	62,80 %

По результатам ТГА углекомполитов термостойкость углекомполитов составляет примерно 450-455 °С, окончание превращений в районе 580-600 °С.

Введение добавок приводит к повышению остаточной массы, наибольший эффект наблюдается при комплексной добавке и добавлении SiC (на 38 % и 46 % соответственно). В данной серии испытаний образцов углекомполитов вводимые добавки и армирующие УВ при термодеструкции могут служить центрами кристаллизации керамических составляющих.

За счет армирования УТ повышается остаточная масса (на 35 % для состава без добавок), так как углеродные волокна не подвержены деструкции при нагреве в инертной атмосфере в исследуемом интервале температур, а также способствуют формированию более прочного коксового слоя.

Для выбора дисперсных наполнителей на основе полученных свойств углекомполитов использовалась матрица оптимизации по наиболее важным характеристикам (таблица 20).

Таблица 20 - Матрица оптимизации

Углекомполит, состав матрицы	Остаточная масса (ТГА), %	Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Теплоемкость, кДж/(кг·К)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Сумма баллов, $\sum K_i X_i$	Итоговое место
	$\frac{X_1}{K_1}$	$\frac{X_2}{K_2}$	$\frac{X_3}{K_3}$	$\frac{X_4}{K_4}$	$\frac{X_4}{K_4}$		
15 % SiC	$\frac{5}{0,3}$	$\frac{2}{0,1}$	$\frac{2}{0,2}$	$\frac{5}{0,2}$	$\frac{4}{0,1}$	3,5	3
15 % ZrB <sub>2</sub>	$\frac{4}{0,3}$	$\frac{3}{0,1}$	$\frac{3}{0,2}$	$\frac{5}{0,2}$	$\frac{4}{0,1}$	3,5	3
15 % КМС	$\frac{3}{0,3}$	$\frac{5}{0,1}$	$\frac{5}{0,2}$	$\frac{4}{0,2}$	$\frac{5}{0,2}$	4,2	2
5 % SiC + 5 % ZrB <sub>2</sub> + 5 % КМС	$\frac{5}{0,3}$	$\frac{4}{0,1}$	$\frac{4}{0,2}$	$\frac{5}{0,2}$	$\frac{5}{0,2}$	4,7	1

На основе анализа наиболее важных характеристик комбинация частиц (5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС) является наиболее эффективной.

Таким образом, введение дисперсных тугоплавких частиц ZrB<sub>2</sub>, SiC, КМС и их комбинации в количестве суммарно (15±1) % приводит к изменению теплофизических характеристик и позволяет регулировать свойства композиционных материалов.

Для образцов углекомполитов с комплексной добавкой в общем наблюдается более высокий уровень свойств, что можно объяснить синергетическим влиянием добавок. Вероятно, данный подход имеет наибольшие перспективы практического применения.

#### Выводы к главе 4

1. Определена плотность углекомполитов (базовый состав – 1,20 г/см<sup>3</sup>). Установлено, что за счет введения частиц (ZrB<sub>2</sub>, SiC, КМС и их комбинации в количестве суммарно (15±1) % масс.) повышается плотность углекомполитов в пределах 10 %, при этом микроструктура материалов остается однородной.

2. Установлено, что введение дисперсных наполнителей (ФФС, ZrB<sub>2</sub>, SiC, КМС и их комбинации) повышает твердость по Шору А.

3. Определены прочностные характеристики углекомполитов базового состава и установлено влияние угла армирования. При двумерном армировании 0°/90° по направлению к нагрузке прочность в 22 раза выше, чем при двумерном армировании ±45° (106,0 МПа; 4,7 МПа соответственно), а относительное удлинение меньше в 21 раз (1,6 %; 33,5 % соответственно).

4. По результатам исследования температуропроводности, теплоемкости, теплопроводности установлено, что введение тугоплавких частиц приводит к увеличению температуропроводности и теплопроводности, которые можно оценить рядом (по возрастанию): SiC+5 % ZrB<sub>2</sub>+5 % КМС 5 % < ZrB<sub>2</sub> < SiC. Введение КМС приводит к снижению данных характеристик и повышению теплоизоляционных свойств материалов.

5. Исследования методом термогравиметрии показали, дисперсные частицы повышают остаточной массу при стационарном нагреве. Наибольший эффект на образцах углекомполитов наблюдается при введении комплекса добавок и отдельно SiC (на 38 % и 46 % соответственно).

6. Оптимизация исследованных свойств углекомполитов по составу матрицы позволяет рекомендовать практическое использование углекомполитов с матрицей состава СК:ФФС (2:1) + 5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС.

## Глава V. Исследования функциональных свойств углекомполитов

### 5.1 Определение кинетических параметров и энергии активации

Несмотря на то, что процессы окисления и горения полимеров представляют собой сложнейший комплекс последовательно-параллельных реакций, механизм которых дополнительно усложняется в присутствии плазменных потоков, диффузионных ограничений и неоднородностей материала, эффективно стойкость материала к воздействию окислителей, как правило, можно оценить уравнением аррениусовского типа с соответствующими двумя интегральными кинетическими параметрами: энергией активации и предэкспоненциальным множителем.

Энергия активации ( $E_a$ ) – это относительный уровень средней энергии частиц, вступающих в химическую реакцию.  $E_a$  – термокинетический параметр, который характеризует показатель степени экспоненциальной зависимости константы скорости реакции горения от температуры, т.е. чувствительность скорости процесса по отношению к температуре его протекания. Как правило, при температурах работоспособности известных материалов энергия активации в основном отвечает за скорость протекания процессов (более высокие ее значения отвечают снижению скорости).

Энергию активации можно определить по экспериментальным данным исследования кинетики ТГА при различных скоростях нагрева методом Киссинджера с использованием уравнения Аррениуса. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}, \quad (17)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (константа скорости процесса при бесконечной температуре),  $c^{-1}$ ;

$E_a$  – постоянная энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T$  – температура реакции, К.

После ряда математических преобразований получаем:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (18)$$

Наклон ( $k$ ) полученной линии тренда графика зависимости  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  от  $\frac{1}{T_m}$  равны  $\frac{E_a}{RT_m}$  и  $\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$  соответственно. Тогда энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно рассчитать по следующим формулам:

$$E_a = kR \quad (19)$$

$$A = \frac{\beta E_a}{R} \quad (20)$$

ТГА углекомполитов (составы указаны в таблице 24) проведены в атмосфере воздуха при трех скоростях – 3, 5, 10 К/мин. На основании анализа ТГА для каждого состава углекомполитов были определены температуры начала термодеструкции при нагреве с разными скоростями. Данные приведены в таблице 21.

Таблица 21 - Данные ТГА

Скорость нагрева, К/мин	Углекомполит, состав матрицы		
	СК	СК+ФФС	СК+ФФС+5 % SiC +5 % ZrB <sub>2</sub> +5 % КМС
	$T_m, ^\circ\text{C}$		
3	330	354	350
5	342	365	360
10	355	378	371

На основании полученных данных были построены графики зависимости  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  от  $\frac{1}{T_m}$  (рис. 62) для каждого экспериментального образца и рассчитаны термокинетические параметры материалов.

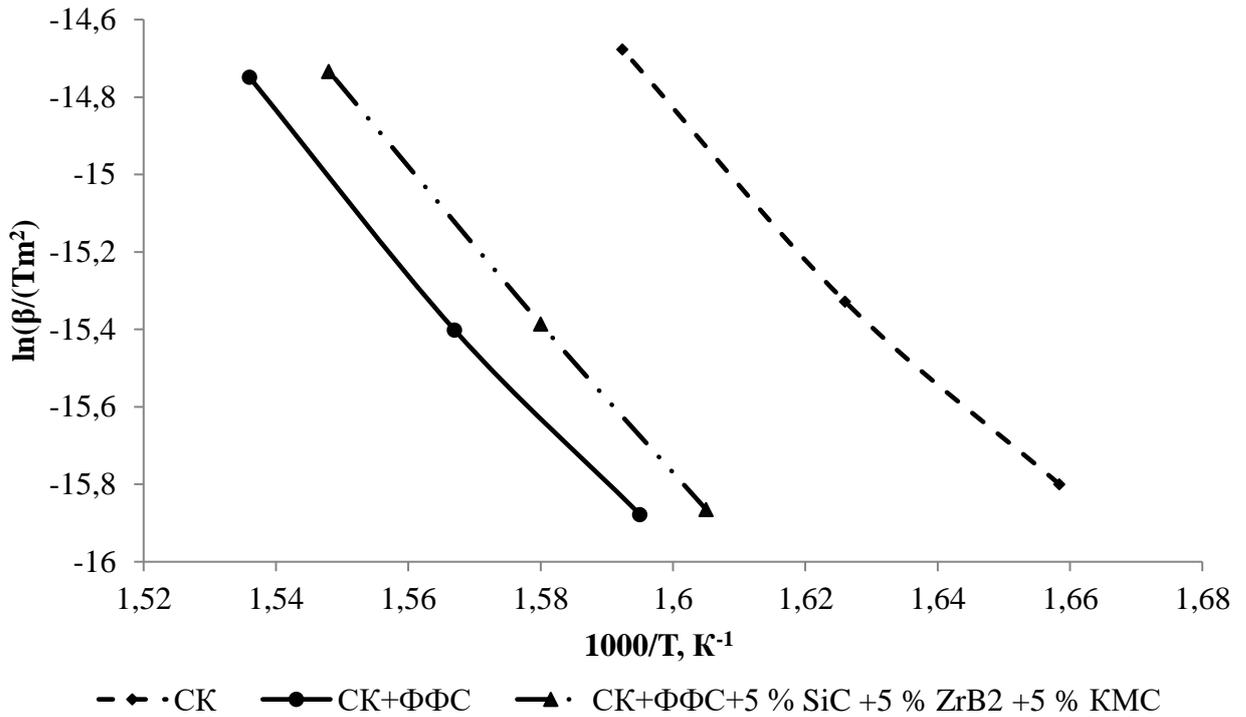


Рисунок 62 - Графики зависимости  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  от  $\frac{1}{T_m}$  углекомполитов с матрицами составов: СК; СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB<sub>2</sub> + 5 % масс. КМС

По представленным графикам видно, что в зависимости от состава материала угол наклона аппроксимированных прямых различен. Как следствие, изменяются кинетические параметры процессов окисления. На основании параметров прямых определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для каждого состава, которые представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Углекомполит, состав матрицы	Энергия активации, Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с <sup>-1</sup>
СК	141 520	$4,3 \cdot 10^9$
СК+ФФС	159 936	$5,1 \cdot 10^{10}$
СК+ФФС+5 % SiC + 5 % ZrB <sub>2</sub> + 5 % КМС	164 858	$1,7 \cdot 10^{11}$

Очевидно, что введение ФФС позволяет заметно повысить энергию активации, что отвечает повышению стойкости материала к окислению. смесью. Добавка комплекса инертных дисперсных наполнителей позволяет еще более значительно повысить энергию активации процесса термоокислительной деструкции.

## 5.2 Исследование огнестойкости

Исследования огнестойкости проводились с использованием направленных горящих газов пропан-бутановой смеси ( $T \approx 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в течение 60 секунд. Состав углекомполитов указан в таблице 18, армирование – 3 слоя УТ, толщина образцов 2-3 мм. Результаты измерения остаточной массы приведены на рисунке 63.

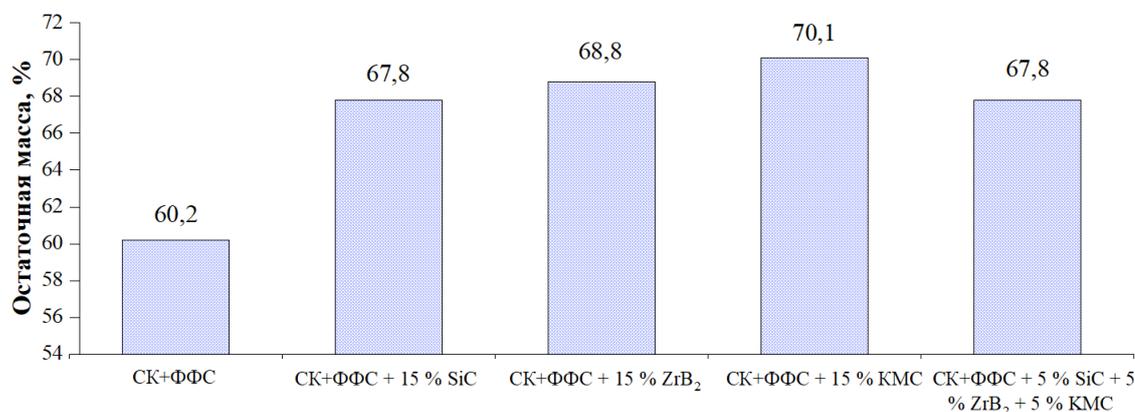


Рисунок 63 – Остаточная масса углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB<sub>2</sub>; 15 % масс. KMC; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB<sub>2</sub> + 5 % масс. KMC

По результатам сравнительной оценки потери массы при воздействии пламени горелки на экспериментальные образцы за счет введения тугоплавких частиц наблюдается рост остаточной массы (на 14-16 %), при этом наибольший эффект заметен на образцах с корундовыми МС.

Типичные кривые прогрева тыльной стороны приведены на рисунке 64.

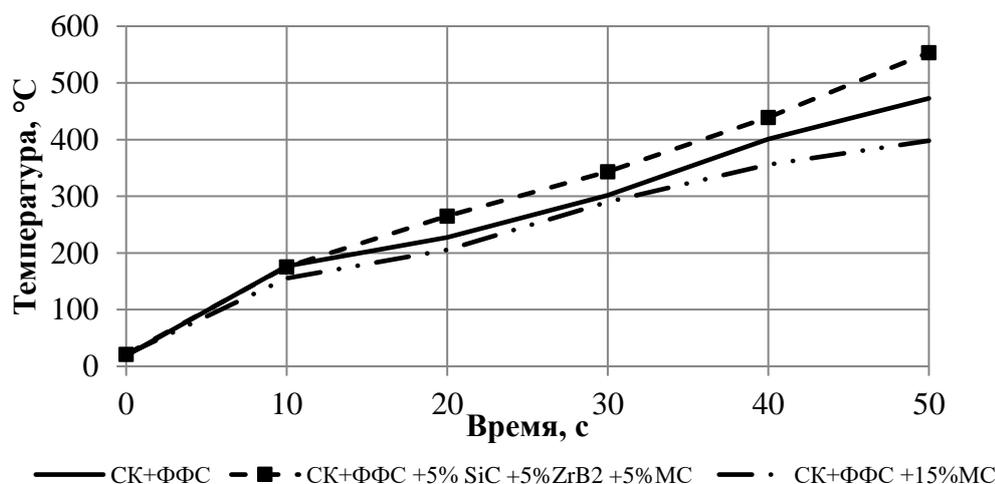


Рисунок 64 – Характерные кривые подъема температуры тыльной стороны в течение воздействия пламени на трехслойных образцах

Введение тугоплавких частиц приводит к повышению температуры тыльной стороны образцов при огневом воздействии, наибольший прогрев происходит при добавлении карбида кремния, при добавлении корундовых микросфер температура тыльной стороны снижается. В целом, наблюдаемые явления коррелируют с данными по теплопроводности углекомполитов. Установлено, что применение комбинации добавок позволяет заметно снизить скорость подъема температуры.

При этом введение частиц по-разному влияет на структуру формирующегося покрытия. Фотографии образцов до и после воздействия представлены на рисунке 65.

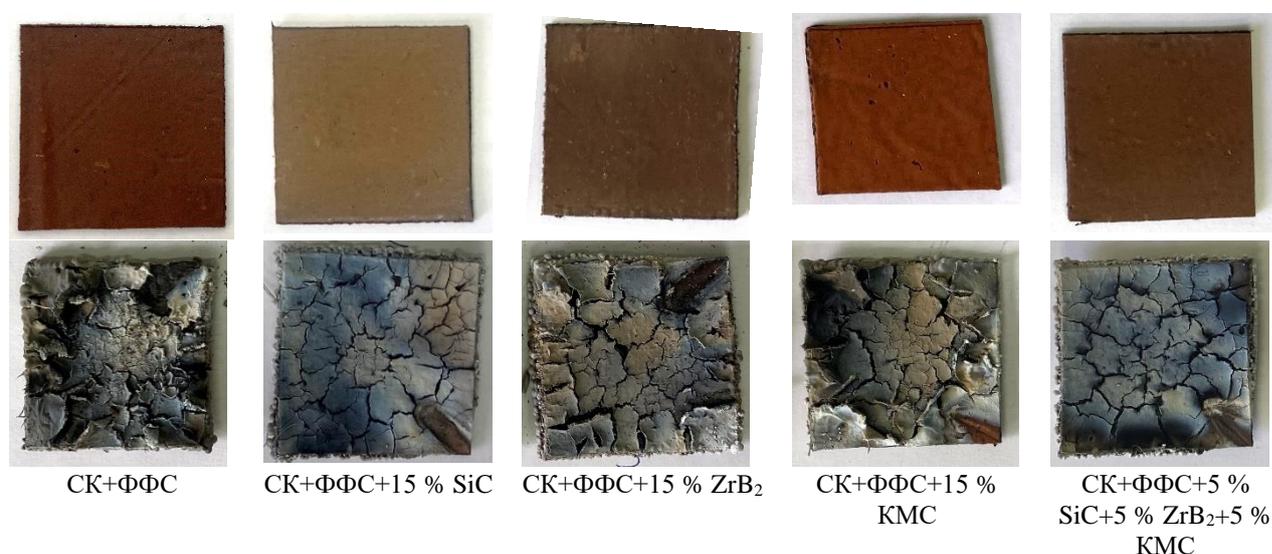


Рисунок 65 - Фотографии углекомполитов до и после воздействия

На изображениях поверхности образцов после воздействия можно увидеть, что введение тугоплавких частиц приводит к изменению структуры обугленного слоя, уменьшению растрескивания, увеличению монолитности покрытия. Визуально эффективность можно оценить рядом:  $(СК + ФФС) < (СК + ФФС + 15 \% МС) < (СК+ФФС+15 \% ZrB_2) < (СК+ФФС+5 \% SiC+5 \% ZrB_2+5 \% МС) < (СК+ФФС+15 \% SiC)$ . Структура представляет собой прочный темный кокс (углерод) со светлым покрытием (керамические соединения).

В условиях высокотемпературного окислительного воздействия поверхностное разрушение снижается за счет процессов образования газообразных продуктов при пиролизе СК и ФФС, а также за счет образования новых керамических фаз, при этом дисперсные добавки являются центрами их

кристаллизации. Такое сочетание добавок отражается на ускорении спекания и формировании монолитного защитного поверхностного слоя.

Таким образом, введение тугоплавких частиц приводит к эффективному сопротивлению тепловому удару и набегающему газовому потоку, повышается остаточная масса и совершенствуется структура обугленного слоя. В данных испытаниях с учетом анализа микроструктуры и полученных результатов испытаний рекомендуется комплексная добавка инертных наполнителей.

### 5.3 Исследование абляционной стойкости

Эрозионная стойкость углекомполитов определялась при воздействии плазменного потока в среде воздуха на плазмотроне ЭДГ-200М в АО «ЦНИИСМ», температура 2700-2800 °С, длительность воздействия 10-11 с. Состав образцов представлен в таблице 23.

Таблица 23 – Наименование и состав экспериментальных образцов

Углекомполит, состав матрицы	Количество слоев УТ	Состав матрицы	Вид, количество наполнителя
СК+ФФС	20-22	СК+ФФС	-
СК +ФФС + 5 % SiC+ 5% ZrB <sub>2</sub> + 5% КМС	20-22	СК+ФФС	5 % SiC+5 % ZrB <sub>2</sub> +5 % КМС

Результаты предыдущих исследований продемонстрировали эффективность комплекса добавок, поэтому составы углекомполитов, приведенные в таблице, выбраны для проведения сравнительных испытаний.

График температуры в центре пятна нагрева на внешней стороне представлен на рисунке 66.



Рисунок 66 – График температуры в центре пятна нагрева на внешней стороне образцов

По графику температуры в центре пятна воздействия видно, что режим испытаний характеризуется резким тепловым ударом с выходом на постоянный температурный режим.

Графики температуры на тыльной стороне представлены на рисунках 67-68.

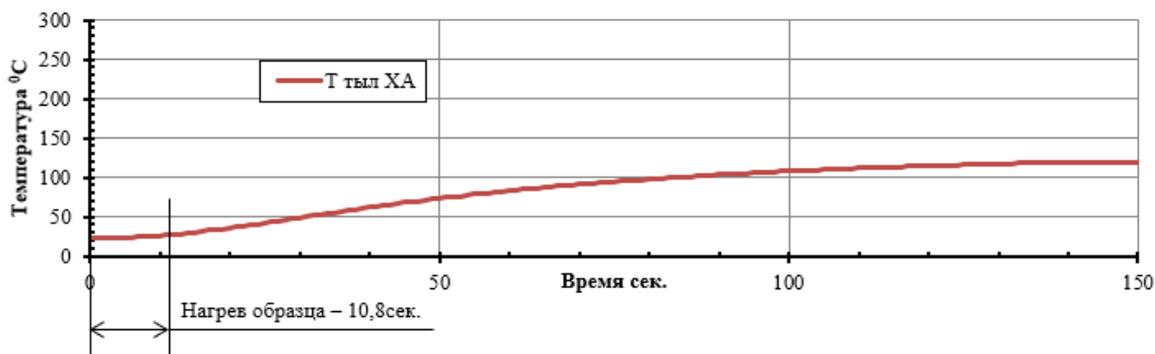


Рисунок 67 – График температуры на внешней стороне образца углекомполита с матрицей состава СК+ФФС (2:1)

Во время воздействия температура тыльной стороны не превышает 40 °С и практически не изменяется в целом, а после воздействия остаточное тепло с внешней стороны передается вглубь и приводит к прогреву материала, но в целом температура не поднимается выше 125 °С.



Рисунок 68 - График температуры на тыльной стороне образца углекомполита с матрицей состава СК +ФФС (2:1) + 5 % SiC+ 5% ZrV<sub>2</sub>+ 5% КМС

За счет теплопроводных частиц материал прогревается немного быстрее (рост кривой), но в целом температура тыльной стороны не превышает 50 °С. После воздействия остаточное тепло с внешней стороны передается вглубь и приводит к большему прогреву материала, но в целом температура не поднимается выше 150 °С.

Фотографии образцов до, во время и после воздействия представлены на рисунке 69.

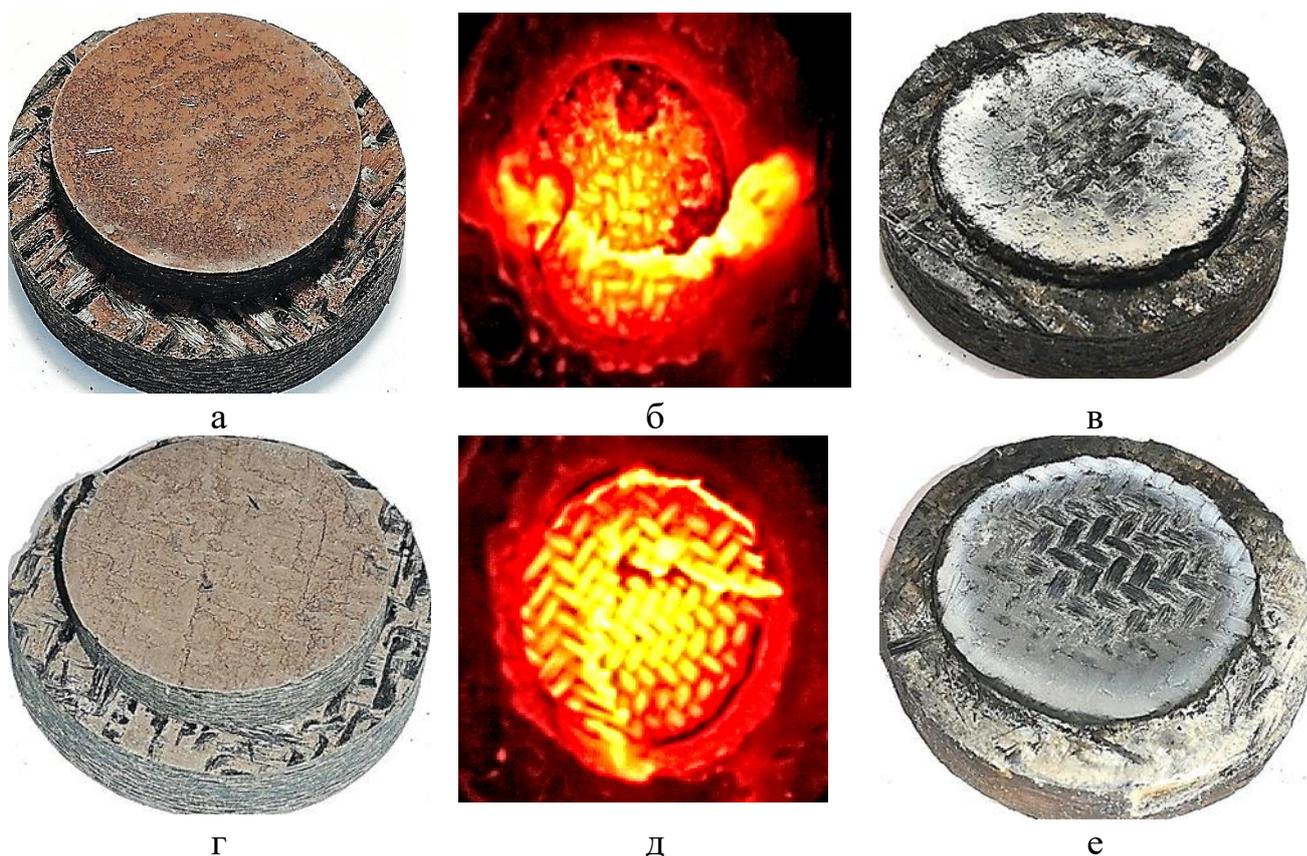


Рисунок 69 - Фотографии образцов до, во время и после испытаний

По рисункам видно, что в процессе воздействия происходит термодеструкция связующего, которое претерпевает сложный комплекс процессов: окисление, фазовые переходы, плавление, кипение и другие, в результате чего образуется защитное покрытие. Формируемое покрытие подвергается испарению, сублимации, к тому же добавляется эрозионный унос под воздействием сильного потока высокотемпературной плазмы, вследствие чего покрытие истончается и размывается, происходит окисление углеродных материалов в составе углекомполитов и далее процесс происходит вглубь материала с учетом продвижения фронта термического разложения вглубь материала под поверхностным слоем.

Микроструктура поверхности, среза, углеродного кокса образцов после испытаний представлены на рисунке 70.

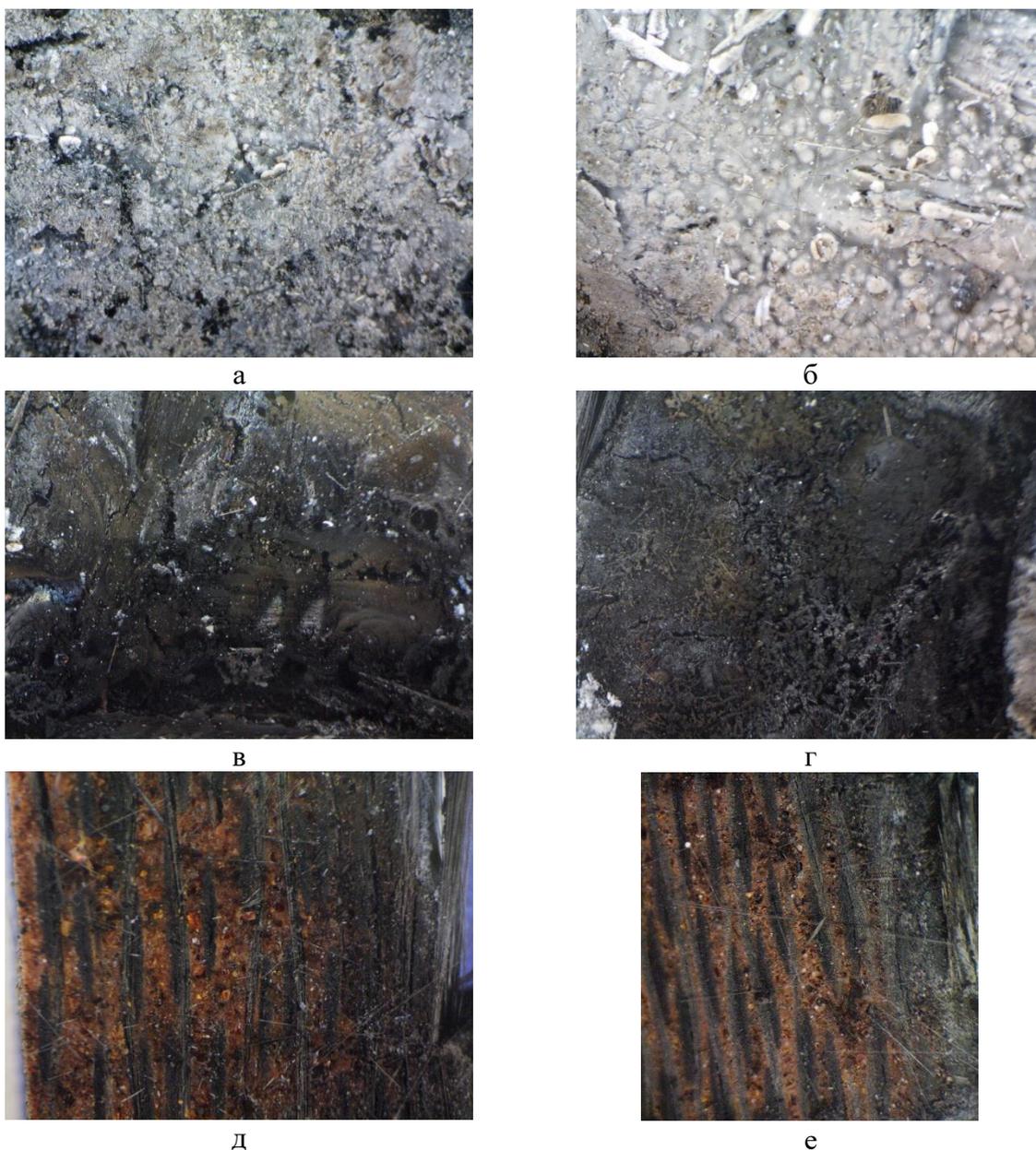


Рисунок 70 - Микроструктура образцов с матрицами состава СК +ФФС; СК +ФФС + 5 % SiC+ 5% ZrB<sub>2</sub>+ 5% КМС (слева направо, соответственно), а-б) поверхности; в-г) углеродного кокса; д-е) среза после испытаний (×100)

Необходимо отметить, что при данных испытаниях также формируется защитный коксовый слой под керамическим. Для образцов состава СК+ФФС покрытие светлого цвета, предположительно, SiO (рисунок 70 а), а в случае образцов СК+ФФС+5% SiC+ 5% ZrB<sub>2</sub>+ 5% КМС, вероятно, более сложного состава ввиду наличия тугоплавких частиц. При введении керамических добавок образуется более равномерное обволакивающее защитное покрытие (рисунок 70 б), а также большая теплопроводность способствует большему прогреву и формированию коксового слоя большей толщины в глубине материала при

отсутствии доступа кислорода (рисунок 70 д, е). Рамановские спектры покрытия и коксового слоя, не подверженного прямому воздействию плазмы, представлены на рисунке 71.

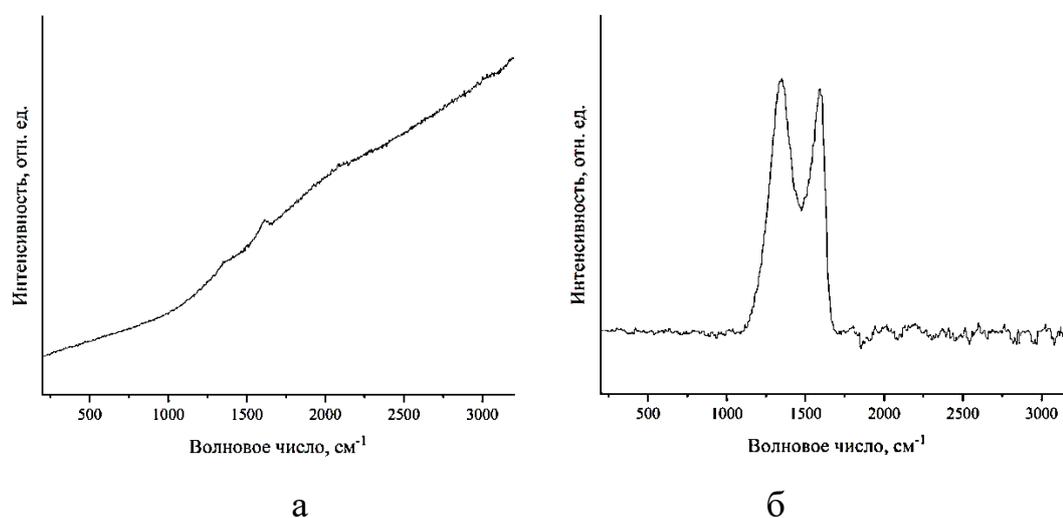


Рисунок 71 - Рамановские спектры а) керамического покрытия б) углеродного кокса

Определить точный состав керамического остатка (рисунок 71, а) доступными методами не представляется возможным ввиду аморфности керамического остатка. Область, не подвергнутая прямому воздействию плазмы (под поверхностью), представляет собой кокс турбостратной структуры (рисунок 71, б).

Значения показателей эрозионной стойкости представлены в таблице 24.

Таблица 24 - Результаты испытаний

Углекомпозит, состав матрицы	Параметры испытаний	Потеря массы	Скорость уноса массы, кг/(м²·с)	Изменение высоты, мм	Линейная скорость абляции, мм/с
СК+ФФС	Ток 360 А, L <sub>до образца</sub> = 50 мм T <sub>пов.</sub> = 2700-2800 °С Время воздействия = 10-11 с	3,35 г 23,48 %	0,11	2,90	0,28
СК +ФФС + 5% SiC+ 5% ZrB <sub>2</sub> + 5% КМС	Ток 360 А, L <sub>до образца</sub> = 50 мм T <sub>пов.</sub> = 2800 °С Время воздействия = 10-11 с	3,15 г 23,10 %	0,11	2,45	0,23

Линейная абляция СК при меньших температурах воздействия (кислород-ацетиленовая горелка, ≈ 2000 °С) составляет ≈ 0,38 мм/с, а ФФС – 0,16 мм/с [190]. В свою очередь, исследуемые материалы подвергались окислительному

плазменному потоку с большей температурой воздействия 2700-2800 °С, при этом углекомпози́ты на основе смеси СК+ФФС характеризуются потерей массы 23-24 % и скоростью линейной абляции 0,28 мм/с. Это связано с тем, что в процессе воздействия при достижении температуры разрушения материала фронт термического разложения оказывается несколько глубже, за счет ФФС и УВ формируется коксовый слой и из-за термического сопротивления коксового слоя скорость деструкции снижается. Кроме того, термодеструкция СК приводит к образованию пленки расплава  $\text{SiO}_2$ , вязкость которой значительно снижается при попадании частиц продуктов разложения ФФС (для ПКМ на основе ФФС и стеклянных тканей вязкость расплава увеличивается в 2 раза за счет ФФС [9]). Таким образом, за счет введения ФФС и армирования УТ достигнуто повышение абляционной стойкости относительно показателей чистых СК.

Тугоплавкие частицы также влияют на механизм разрушения путем взаимодействия с окислами и углеродными продуктами, при котором образуются новые тугоплавкие соединения, при этом скорость линейной абляции снижается до 0,23 мм/с. Однако они не влияют на скорость уноса массы, которая составила 0,11 кг/(м<sup>2</sup>·с).

Таким образом, по результатам испытаний по воздействию высокотемпературного окислительного плазменного потока определена скорость линейной абляции углекомпози́тов – 0,28 мм/с, а также установлено, что дисперсные тугоплавкие частицы приводят к снижению скорости абляции на 18 % (0,23 мм/с), температура тыльной стороны в процессе воздействия не превышала 50 °С для всех образцов. а также скорость уноса массы составила 0,11 кг/(м<sup>2</sup>·с). При этом на поверхности образуется аморфный керамический слой, под которым формируется защитный коксовый слой. Таким образом, углекомпози́ты показывают хорошие абляционные свойства при воздействии высоких температур и воздействии окислительных набегающих потоков плазмы.

#### 5.4 Исследование воздействия лучистого теплового потока

Испытаниям по стойкости к воздействию лучистого нагрева подвергались образцы, составы которых приведены в таблице 24. Температура воздействия составила 1350 °С, время – 15 с. График температуры нагрева приведен на рисунке 72.

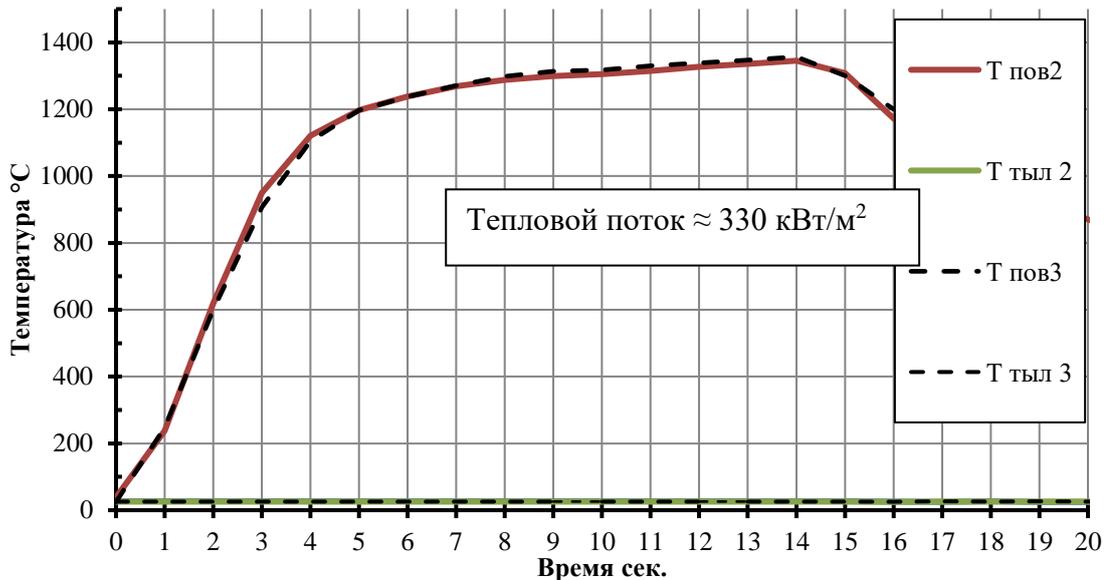


Рисунок 72 – График температуры нагрева на внешней стороне образцов

Температурный режим характеризуется постепенным нагревом со скоростью (200-300 °C)/с до температуры испытания и изотермической выдержкой в течение  $\approx 10$  с.

Графики температуры тыльной стороны приведены на рисунке 73.

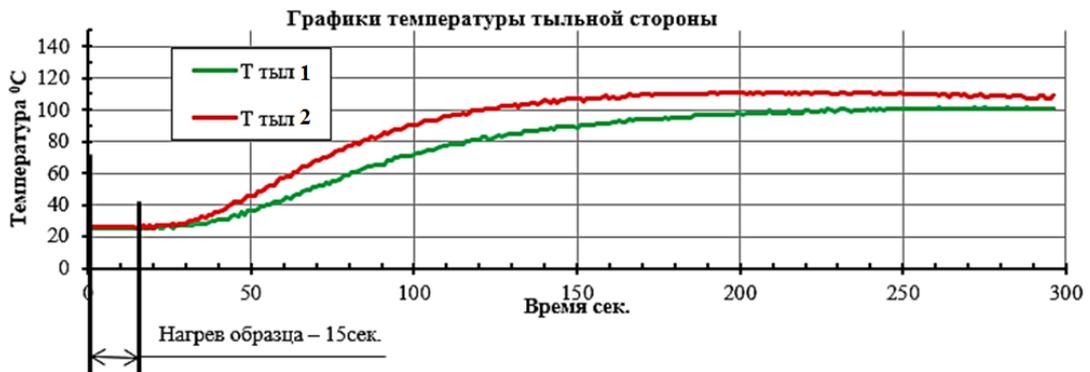


Рисунок 73 – Графики температуры тыльной стороны образцов

Температура тыльной стороны углекомполитов в процессе испытаний не превышала 40 °C, при этом углекомполиты с добавлением комплекса частиц также

подвержены большому прогреву. После воздействия лучистого потока прогрев материалов не превышает 120 °С.

Фотографии образцов до, после, во время воздействия представлены на рисунке 74.



Рисунок 74 – Фотографии образцов а) до испытания; б) во время испытания; в) после испытания

По представленным фотографиям видно, что в результате лучевого нагрева происходит термодеструкция поверхности с образованием коксового слоя с керамическим покрытием. После отключения нагрева углекомпозит на основе СК+ФФС горит в течение нескольких секунд в отличие от углекомпозита с комплексом добавок, что подтверждает их положительное влияние на ингибирование процесса горения.

Результаты испытаний приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты испытаний

Образец	Образец № 1	Образец № 2
Масса образца, г (до опыта / после опыта)	15,2/14,9	13,4/13,1
Высота образца в центре пятна воздействия, мм (до опыта / после опыта)	11,5/12,5	10,0/10,8

Под действием бесконтактного лучистого нагрева с температурой нагрева до 1350 °С происходит термодеструкция материала с образованием вспученного коксового слоя (увеличение толщины на 10 %) с покрытием керамического слоя (серого цвета на поверхности) и незначительной потерей массы (0,3 г) при этом температура тыльной стороны не превышала 40 °С. Таким образом, углекомпозиты

показывают высокие теплоизоляционные свойства при воздействии мощного лучистого теплового потока.

### 5.5 Воздействие плазменного потока и оценка предельной нагрузки

На образцах углекомполитов с матрицами на основе чистого СК и смеси СК+ФФС (2:1) были проведены эксперименты по воздействию направленного потока воздушной плазмы с  $T \approx 1400$  °С в течение 60 с. Испытания проводились в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» (г. Подольск). Образцы были изготовлены с 5 слоями углеродной ткани. Типичный вид образцов до и после испытаний представлен на рисунках 75-78.



Рисунок 75 – Образцы на основе СК до испытаний



Рисунок 76 – Образцы на основе СК после испытаний



Рисунок 77 – Образцы с матрицей из смеси СК и ФФС до испытаний



Рисунок 78 – Образцы с матрицей из смеси СК и ФФС после испытаний

На представленных рисунках видно, что после воздействия у образцов углекомполитов с матрицей из чистого СК формируется оксидное покрытие, присутствуют трещины. При этом у образцов углекомполитов с матрицей из смеси СК+ФФС менее выражено окисление, формируемое покрытие без трещин, область

зоны термодеструкции значительно меньше, что подтверждает эффективность комбинации СК и ФФС.

Образцы были испытаны на растяжение до и после воздействия для сравнительной оценки предельного нагружения. Составы и результаты испытаний представлены в таблице 26.

Таблица 26 - Результаты испытаний на растяжение и составы матриц углекомполитов

Углекомполит, состав матрицы	Максимальное напряжение при растяжении до воздействия, МПа	Максимальное напряжение при растяжении после воздействия, МПа
СК	139,1	23,4
СК + ФФС	95,6	63,5

Углекомполиты на основе чистого СК в исходном состоянии обладают высоким показателем максимального напряжения при растяжении ввиду высокой эластичности матрицы, а при введении порошка ФФС возникают многочисленные границы раздела, в связи с чем прочность снижается. После воздействия высокотемпературной плазмы максимальное напряжение образцов на основе СК и ФФС снизилось примерно на 33,5 % (примерно в 1,5 раза, с 95,6 МПа до 63,5 МПа), а в случае углекомполитов на основе СК – на 83 % (примерно в 6 раз, со 139,1 МПа до 23,4 МПа). Максимальное напряжение после плазменного воздействия углекомполитов на основе смеси СК+ФФС примерно в три раза выше, чем углекомполитов на основе СК, что свидетельствует о формировании более прочного коксового и керамического остатка, в сравнении с образцами на основе СК, который образует рыхлый оксидный остаток.

Таким образом, коксообразование влияет не только на повышение термической и окислительной стойкости, но и на величину предельной нагрузки материалов. За счет введения ФФС увеличиваются предельные нагрузки углекомполитов, что обеспечивает более длительное время эксплуатации материалов и изделий из них при одновременном воздействии высоких температур и механических нагрузок.

## 5.6 Исследование поведения разрабатываемых материалов и определение их характеристик в условиях горения

Для полимерных материалов особенно важна оценка поведения материала при горении в условиях пожара, в пространстве которого существуют три зоны: горение, тепловое воздействие и задымление. Разрабатываемые материалы исследовались в области пламенного горения, характеризуемого температурами 600-800 °С, в отсутствие направленных горячих газовых потоков и внешнего подвода тепла (самостоятельное горение). Определялись такие показатели как кислородный индекс и категория стойкости к горению.

Кислородный индекс (КИ) - минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно горение материала в условиях испытаний. КИ является мерой того, насколько легковоспламеняемым является материал. Чем выше КИ, тем меньше материал подвержен воспламенению и распространению огня. В России КИ измеряют согласно ГОСТ 12.1.044-89, ГОСТ 21793-76. Материал считается горючим, если его КИ имеет значение менее 21 %, то есть, этот материал поддерживает процесс горения в воздухе, и материал относится к трудногорючим и трудновоспламеняющимся при значениях КИ более 25-26 %.

Стойкость к горению (по ГОСТ 28157-2018) показывает способность полимерных материалов препятствовать воздействию пламени. По стойкости к горению материалы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2, ПГ.

Определение КИ и категории стойкости к горению проводились на углекомпозитах, составы которых указаны в таблице 27, а также на чистом СК.

Таблица 27 – Состав углекомпозитов

Углекомпозит, состав матрицы	Количество слоев УТ	Вид, количество дисперсного наполнителя (от массы матрицы)
СК+ФФС	3	-
СК+ФФС+15 % SiC	3	(15±1) % масс. SiC
СК+ФФС+15 % ZrB <sub>2</sub>	3	(15±1) % масс. ZrB <sub>2</sub>
СК+ФФС+15 % КМС	3	(15±1) % масс. корунд. МС
СК+ФФС+5 % SiC+5 % ZrB <sub>2</sub> + 5 % КМС	3	(5±1) % масс. SiC+(5±1) % масс. ZrB <sub>2</sub> + (5±1) % масс. КМС

Значения КИ, категории стойкости к горению, представлены в таблице 28 и на рисунке 79.

Таблица 28 - Результаты измерений

Материал (матрица)	КИ, %	Категория стойкости к горению	Коксовый остаток
СК чистый без армирования и добавок	23,0	ПВ-1	Легко разрушаемый мягкий серый пепел
СК+ФФС	31,6	ПВ-0	Черный кокс покрыт серым мягким пеплом
СК+ФФС+15 % SiC	32,3	ПВ-0	Черный кокс покрыт серым мягким пеплом
СК+ФФС+15 % ZrB <sub>2</sub>	33,0	ПВ-0	Черный кокс покрыт серым мягким пеплом
СК+ФФС+15 % КМС	35,0	ПВ-0	Черный кокс покрыт серым мягким пеплом
СК+ФФС+5 % SiC+5 % ZrB <sub>2</sub> +5 % КМС	36,9	ПВ-0	Черный кокс покрыт серым мягким пеплом

Для сравнения был испытан чистый СК без добавок, его КИ составил 23 % и категория стойкости к горению – ПВ-1, что характеризует материал как самозатухающий в атмосфере воздуха, с медленной скоростью горения. Это объясняется двойственной природой силоксанов: в процессе горения в результате высокотемпературной деструкции отщепляются боковые органические группы, а образовавшийся SiO<sub>2</sub> из неорганической части молекулярной цепи, способствует самозатуханию полимера.

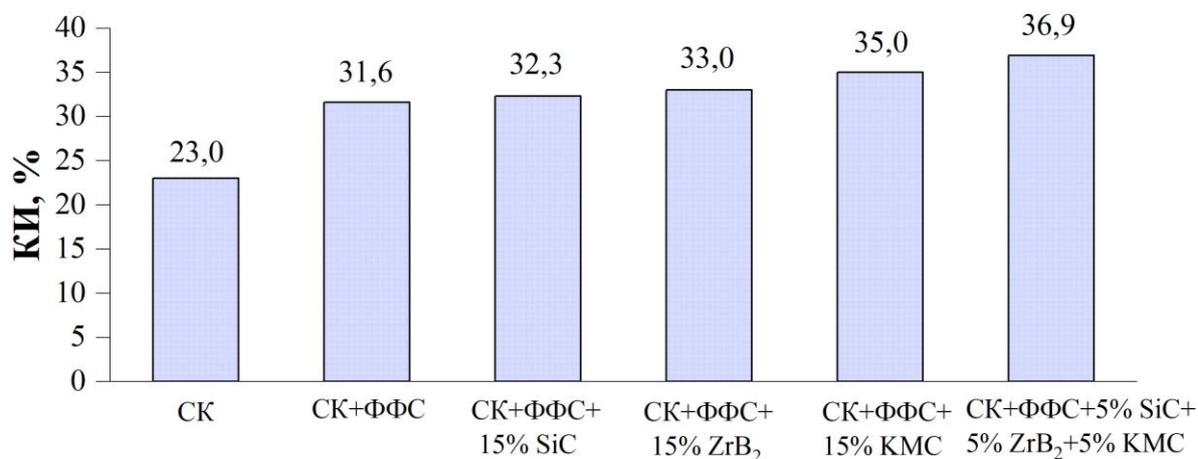


Рисунок 79 – Значение кислородного индекса в зависимости от состава материалов

Введение тугоплавких частиц в количестве  $(15\pm 1)$  % масс. приводит к повышению КИ, причем наибольший эффект достигается при комбинировании дисперсных наполнителей, что может свидетельствовать о синергии положительного влияния на снижение горючести тугоплавких частиц.

Фотографии после испытаний на рисунке 80.

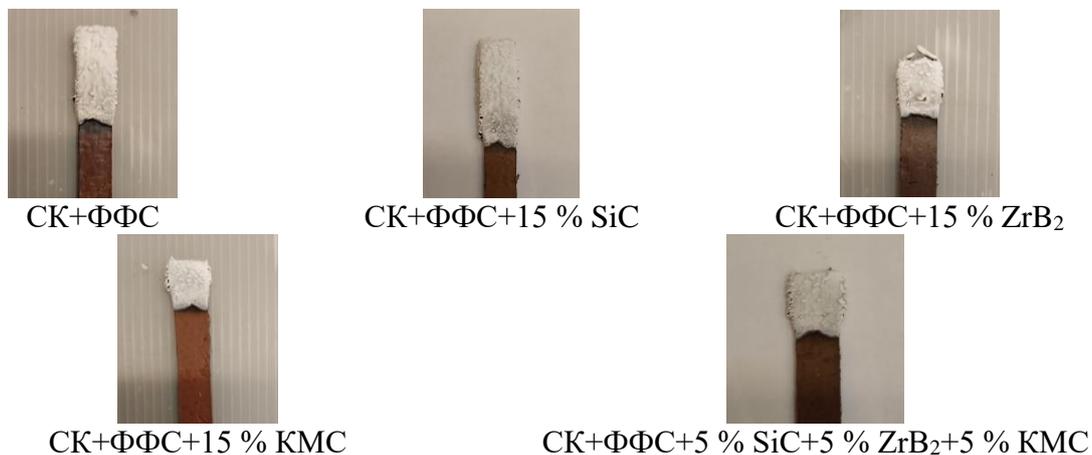


Рисунок 80 – Фотографии после испытаний

При горении СК образует слабосвязанный диоксид кремния, а при введении ФФС и армировании УВ формируется слой кокса, равномерно покрытый, предположительно, также самозатухающим слоем диоксида кремния, что приводит к значительному увеличению КИ - 31,6 %, а категория стойкости к горению достигает высокого уровня ПВ-0.

При этом стоит отметить, что в условиях самогорения на поверхности образуется легко разрушаемый оксидный слой, в отличие от газодинамического нагрева, при котором происходит уплотнение и спекание защитного покрытия.

Таким образом, в структуре деструктивного слоя углекомполитов при стационарном горении формируется верхний слабосвязанный легко разрушаемый керамический слой, под которым образуется слой кокса, за счет чего повышается стойкость к воспламенению (то есть материалы являются трудновоспламеняющимися). Влияние коксообразования отражается на показателях кислородного индекса и категории стойкости к горению (повышение КИ до 31,6 %, переход с ПВ-1 на ПВ-0), а введение дисперсных частиц также способствуют замедлению горения и повышают кислородный индекс материала,

наибольший вклад вносит комплекс добавок (5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС) – рост КИ на 16 % относительно углекомпозита на основе СК и ФФС (2:1) без добавок.

Полученные результаты могут быть рекомендованы при разработке нормативной документации и ограничении по режимам и условиям хранения и эксплуатации подобных ПКМ, а также при использовании в качестве огнезащитных материалов при пожарах.

### 5.7 Оценка гибкости и способов закрепления углекомпозитов

При разработке углекомпозитов на основе эластомерных матриц, особенно с высоким дисперсным наполнением, важной характеристикой является гибкость. Данное свойство можно оценить по способности принимать формы криволинейных поверхностей с различными радиусами изгиба. Установлены значения предельных минимальных радиусов изгиба углекомпозитов в зависимости от толщины материала. Результаты представлены на рисунке 81.

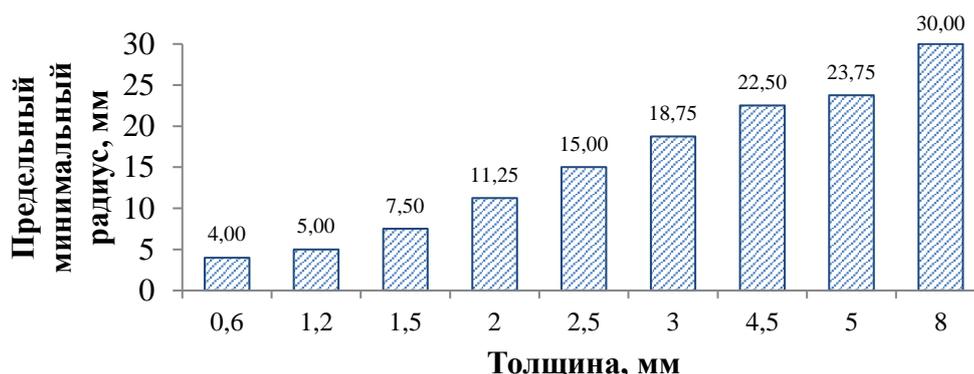


Рисунок 81 - Значения предельных минимальных радиусов изгиба углекомпозитов в зависимости от толщины материала

Небольшие значения предельных минимальных радиусов изгиба, даже при их увеличении с ростом толщины материала, свидетельствуют о высокой гибкости материала, что позволяет обеспечивать формование и на изделиях больших диаметров.

На рисунке 82 представлено формирование покрытия с различными радиусами изгиба с различными радиусами изгиба, толщина стенки 3-5 мм.

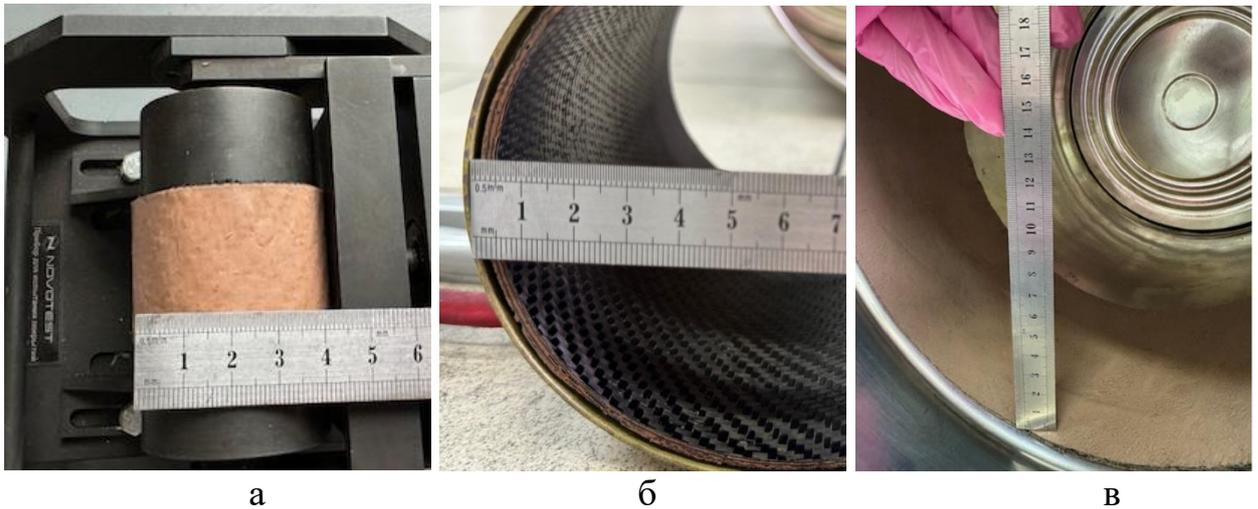


Рисунок 82 – Формирование покрытия с различными радиусами изгиба:  
а) 22,5 мм; б) 60 мм; в) 145 мм

Для крепления теплозащитных покрытий часто используют клеевые соединения, обеспечивающие адгезию, технологичность, коррозионную стойкость, эластичность при необходимости и т.д. Для приклеивания резин применяют многокомпонентные клеевые композиции на основе каучуков и высокомолекулярных смол [43]. При использовании силоксановых эластомеров, обладающих низкой адгезией к различным веществам, применяют цианакрилатные составы.

Для сравнительной оценки были проведены исследования прочности клеевых соединений при сдвиге. Исследуемые композиты базового состава были соединены со сталью марки 12Х18Н10Т методом склеивания цианакрилатным клеем (Loctite 406), обеспечивающим максимальную прочность, и феноло-каучуковым клеем (ВК-26М), способным обеспечить эластичность соединения. Результаты представлены в таблице 29.

Таблица 29 - Результаты измерений прочности при сдвиге клеевых соединений

Вид клея	Прочность при сдвиге
Цианакрилатный	5,0 МПа
Феноло-каучуковый	3,4 МПа

Разрабатываемые углекомпози́ты возможно крепить к стали посредством клеевого соединения выбранными клеями различной природы, при этом для

реализации большей прочности рекомендуется использовать цианакрилатные клеи, для эластичного соединения – феноло-каучуковые.

Таким образом, разрабатываемые углекомпози́ты характеризуются высокой гибкостью, возможностью соединения методом склеивания различными клеевыми составами, что показывает универсальность применения материала в качестве гибкой эластичной теплозащиты различных изделий и в совокупности с высокими теплофизическими свойствами демонстрирует широкие перспективы применения.

## Выводы к главе 5

1. Методом Киссинджера найдены кинетические параметры термоокислительной деструкции исследованных в работе углекомполитов. Установлено, что для материала на основе силосанового каучука энергия активации составила 141,52 кДж/моль, введение отвержденной фенолформальдегидной смолы позволяет повысить это значение до 159,93 кДж/моль. Комбинация дисперсных добавок повышает энергию активации до уровня 164,86 кДж/моль.

2. Стойкость разработанных материалов к действию пламени пропан-бутановой горелки с точки зрения потери массы, скорости подъема температуры на тыльной стороне образца и микроструктуры пиролизного слоя в целом отвечает влиянию дисперсных добавок на теплопроводность углекомполитов. Эффективность добавок можно оценить рядом (от худшего к лучшему): (СК + ФФС) → (СК + ФФС + 15 % МС) → (СК + ФФС + 15 %  $ZrB_2$ ) → (СК + ФФС + 5 % SiC + 5 %  $ZrB_2$  + 5 % МС) → (СК + ФФС + 15 % SiC). Структура пиролизного слоя представляет собой прочный темный кокс (углерод) со светлым покрытием (керамические соединения).

3. Испытания на стойкость к воздействию плазменного потока с температурой 1400 °С (60 с) показали, что введение отвержденной фенолформальдегидной смолы в состав матрицы углекомполита на основе силосанового каучука приводит к резкому снижению потери прочности после воздействия потока по сравнению с углекомполитами на основе чистого силосанового каучука (33,5 % против 84 %).

4. Испытания на стойкость к воздействию лучистого тепла с температурой 1350 °С (15 с) показали высокие теплоизоляционные свойства разработанных углекомполитов (фактическое отсутствие разогрева тыльной стороны, незначительная потеря массы).

5. Испытания на стойкость к воздействию плазменного потока с температурой 2700-2800 °С при длительности воздействия 10-11 с показали, что разработанные углекомполиты имеют невысокую скорость линейной абляции

(0,28 мм/с), при этом введение комбинации дисперсных добавок позволяет далее снизить скорость линейной абляции до 0,23 мм/с, что делает разработанные углекомпози́ты перспективными материалами высокотемпературной абляционной теплозащиты.

6. Методом рамановской спектроскопии показано, что керамическое покрытие, образующееся на поверхности углекомпози́тов после высокотемпературного воздействия, является как минимум двуслойным: на наружной поверхности образуется слабоспеченный аморфный керамический слой, под которым расположен плотный кокс турбостратной структуры.

7. Показано, что введение дисперсных частиц SiC, ZrB<sub>2</sub>, КМС в количестве (15±1) % масс. приводит к повышению огнестойкости: снижается потеря массы углекомпози́тов (на 14-16 %) при горении, совершенствуется структура пиролизного слоя. Повышается кислородный индекс углекомпози́тов, причем комбинация наполнителей (5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС) является наиболее эффективной, повышая кислородный индекс с 31,6 до 36,9 %. Все разработанные составы относятся к самозатухающим.

8. Проведена оценка гибкости углекомпози́тов, установлены граничные радиусы изгиба в зависимости от толщины материала; определен способ крепления углекомпози́тов на защищаемых изделиях – методом склеивания феноло-каучуковыми или цианакрилатными составами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В настоящей работе разработаны двумерно армированные углекомпози́ты на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью, исследованы их физико-механические и теплофизические свойства, стойкость к воздействию высокотемпературных газовых потоков.

2. На основании экспериментальных данных выбрано соотношение силоксанового каучука и порошка отвержденной фенолформальдегидной смолы – 2:1 массовых частей, обеспечивающее высокую абляционную устойчивость углекомпози́тов на их основе при воздействии пламени.

3. Установлено, что слоистая структура двумерно армированных углекомпози́тов обеспечивает высокий уровень теплозащитных свойств. Гибкость и прочность обеспечиваются за счет эластомерной матрицы и углеродных тканей соответственно. Введение тугоплавких частиц приводит к повышению теплофизических свойств, причем наибольший эффект достигается для углекомпози́тов с комплексной добавкой (5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС).

4. Введение дисперсных частиц отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу углекомпози́тов приводит к формированию защитного пористого коксового слоя под слоем керамических соединений при воздействии направленных газовых, плазменных и лучистого потоков, а также при горении. За счет этого увеличивается термическая и окислительная стойкость углекомпози́тов: повышается огнестойкость и эрозионная стойкость, прочность коксового слоя, кислородный индекс, категория стойкости к горению.

5. Определены кинетические параметры окислительной термодеструкции углекомпози́тов и установлено, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы приводит к повышению энергии активации углекомпози́тов при горении со 141 520 Дж/моль до 159 936 Дж/моль. Введение комбинации дисперсных частиц (5 % SiC + 5 % ZrB<sub>2</sub> + 5 % КМС) позволяет дополнительно повысить энергию активации до 164 858 Дж/моль.

6. Углекомпози́ты на основе дисперсно-наполненного эластомера характеризуются высокой гибкостью с возможностью закрепления клеевым соединением на различных криволинейных поверхностях.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Natali M., Kenny J. M., Torre L. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review // *Progress in Materials Science*. 2016. V. 84. P. 192-275.
2. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective / K. George [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. V. 29, №. 1. P. 8-21.
3. Повышение физико-механических показателей теплозащитных покрытий при автоклавном формовании в нейтральной среде / В. А. Романенков [и др.] // *Космическая техника и технологии*. 2017. № 3(18). С. 34-41.
4. In situ construction of fiber supported micro-porous char structure to enhance antiablative performance of silicone rubber composites / Y. Huang [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. 2021. V, 32(8). P. 2899–2907.
5. Назаров Г. А., Прищепа В. И. Космические твердотопливные двигатели. М. : Знание, 1980. 63 с.
6. Kumar L. M., Anandapadmanabhan E. N., Chakravarthy P. Investigative studies on the critical prepreg variables influencing the functional performance of ablative composites for extreme environments in launch vehicles and re-entry missions // *Materials Research Express*. 2019. – V. 6, №. 8. P. 085613.
7. Silicone polymer composites for thermal protection of naval launching system / J. H. Коо [et al.] // *Journal of Spacecraft and Rockets*. 2011. V. 48, № 6. P. 904-919.
8. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М. : Интермет инжиниринг, 2003. 560 с.
9. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М. : Энергия, 1976. 392 с.
10. Борисов, В. А. Конструкция и проектирование ракетных двигателей твердого топлива: учебное пособие. Куйбышев : КуАИ, 1982. 72 с.
11. Ablation behavior studies of charring materials with different thickness and heat flux intensity / J. Xiao [et al.] // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2021. V. 23. P. 100814.
12. Космические аппараты / В. Н. Бобков [и др.]. М. : Воениздат, 1983. 319 с.

13. Салахутдинов Г. М. Тепловая защита в космической технике. М. : Знание, 1982. 64 с.
14. Конструкция и проектирование жидкостных ракетных двигателей: учебник для студентов вузов по специальности «Авиационные двигатели и энергетические установки» / Г. Г. Гахун [и др.]. М. : Машиностроение, 1989. 424 с.
15. Моржухина, А. В. Высокоточные методы экспериментального и математического моделирования процессов теплообмена в слоях высокопористых теплозащитных покрытий летательных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Московский авиационный институт. Москва, 2014. 118 с.
16. Донской А. А., Баритко Н. В. Кремнийорганические эластомерные теплозащитные материалы низкой плотности // Каучук и резина. – 2003. – №. 2. – С. 35-41.
17. Полежаев Ю.В., Панкратов Б.М., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М.: «Машиностроение», 1976. 212 с.
18. Полежаев Ю.В., Шишков А.В. Газодинамические испытания тепловой защиты. М. : «Промедэк», 1992. 292 с.
19. Мажаев В. С., Захаров М. О., Ларин В. Л. Абляционные материалы в аэрокосмической промышленности // Актуальные вопросы современной науки. 2019. С. 85-89.
20. McKeon T. Ablative degradation of a silicone foam // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. 1969. V. 3, № 4. P. 585-612.
21. Degradation behaviour of a composite material for thermal protection systems Part III Char characterization / L. Torre [et al.] // Journal of materials science. 2000. V. 35, № 18. – P. 4563-4566.
22. Нурмеева Е. К. Производство и область применения этиленпропиленовых каучуков СКЭПТ // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 15. С 129-133.
23. Preparation and ablation performance of lightweight phenolic composite material under oxyacetylene torch environment / I. Elwan [et al.] // J Aerosp Technol Manag. 2008. V. 10. P. 1-19.

24. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения (обзор) / Е.В. Алифанов [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2 (35). С. 51-55.

25. Study of Elastomeric Heat Shielding Materials for Solid Rocket Motor Insulation / M. Mosa [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. 2022. V. 2305, № 1. P. 012037.

26. Yang L. A volumetric ablation model of EPDM considering complex physicochemical process in porous structure of char layer // *Open Phys*. 2017 V. 15. P. 344–353.

27. Нестеров Б.А., Ворожцов К.В. Технология изготовления внутреннего теплозащитного покрытия с тканевым защитно-крепящим слоем металлического корпуса ракетного двигателя твердого топлива // *Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника*. 2015. № 40. С.149-157.

28. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 23-30.

29. Studies on the properties of EPDM-CSE blend containing HTPB for case-bonded solid rocket motor insulation / M. Sureshkumar [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. 2008. V. 19(2). P. 144–150.

30. Шайдурова Г. И., Орос Д. М., Поварницына Н. А. Исследование адгезионных и теплозащитных свойств резин на основе этилен-пропилен-диеновых с ариимидным наполнителем // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника*. 2020. № 63. С. 52-60.

31. Bhowmick A, Ghosh R, John B, Sriram T, De S. Thermal and ablative properties of rocket insulator compound based on EPDM / A. Deuri [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 1988. V. 21(1). P. 21–28.

32. Allred L. Asbestos free insulation development for the space shuttle solid propellant rocket motor (RSRM) // 4th aerospace materials, processes and environmental technology. Huntsville, AL; United States. 2000. P. 1-12.

33. Li L. Characteristics and formation mechanism of compact/porous structures in char layers of EPDM insulation materials // Carbon. 2018. V. 127. P. 498–509.

34. Evaluation of ethylene propylene diene terpolymer based insulation against nitrile rubber based insulation for large composite rocket motor casing / I. K. Jabez [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. 2021. V. 32, № 1. P. 111-122.

35. Koo J. H., Mensah T. O. Novel polymer nanocomposite ablative technologies for thermal protection of propulsion and reentry systems for space applications // Nanotechnology Commercialization: Manufacturing Processes and Products. 2017. P. 177-243.

36. Nanotechnology commercialization: manufacturing processes and products/ T. O. Mensah [et al.]. Hoboken : John Wiley & Sons, 2017. 448 p.

37. Chu H, Sheu S, Chou S. Experimental study of ablative materials by oxyacetylene flame flow system // Journal of Propulsion and Power. 2011. V. 27(5). P. 1108–1113.

38. Мотченко А. О., Каблов В. Ф., Кейбал Н. А. Исследование влияния аппретированных микроуглеродных волокон на огнетеплозащитные свойства эластомерных материалов // Взаимодействие предприятий и вузов-наука, кадры, новые технологии. 2018. С. 107-109.

39. Исследование влияния углеродного микроволокна на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В. Ф. Каблов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, №. 7. С. 1024-1028.

40. Царева Л. Ю., Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Свойства резины на основе этиленпропиленового каучука, содержащей микросферы и порофоры // Актуальные проблемы науки о полимерах. 2020. С. 110-110.

41. Rallini M. Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. V. 112. P. 71–80.

42. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г. Исследование влияния корундовых микросфер на свойства эластомерных материалов // Каучук и резина. 2020. Т. 79, № 1. С. 22-27.

43. Кочетков В. Г. Разработка и исследование огнетеплозащитных эластомерных материалов с полыми алюмосиликатными микросферами, модифицированными фосфорборсодержащими соединениями: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Волгоградский государственный технический университет. Волгоград, 2017. 149 с.

44. Precursor compositions for an insulation, insulated rocket motors, and related methods : пат. 10612492 США. № 15/461,339 ; заявл. 16.03.2017; опубл. 07.04.2020. 13 с.

45. Милёхин Ю. М. и др. Расчет внутрибаллистических характеристик с учетом теплофизических параметров уноса и газификации теплозащиты РДТТ на стационарном режиме работы и участке глубокого спада давления. Часть II. Результаты расчетного исследования параметров глубокого спада давления в РДТТ // Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах (ICOC'2020). 2020. С. 218-229.

46. Natali M. Effect of Wollastonite on the ablation resistance of EPDM based elastomeric heat shielding materials for solid rocket motors // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 130. P. 47–57.

47. Модификатор резин и резиновая смесь на его основе : пат. 10612492 Рос. Федерация. № 2015115539; заявл. 23.04.2015; опубл. : 19.07.2017, Бюл. № 20 7 с.

48. Миронов В. В., Толкач М. А. Состав и свойства газообразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59, № 5. С. 747-754.

49. Ethylene-propylene diene rubber as a futuristic elastomer for insulation of solid rocket motors / С. М. Bhuvaneshwari [et al.] // Defence science journal. 2006. – V. 56, № 3. P. 309-320.

50. Nitrile butadiene rubber-based heat-shielding insulations for solid rocket motors: Effect of polyimide fibrous reinforcement on the morphology and properties / Y. Zhao [et al.] // *High Performance Polymers*. 2015. V. 27, № 2. P. 153-160.

51. Мазурин В. Л. Полиуретан как конструкционный материал XXI века // *Материаловедение. Энергетика*. 2013. №. 2 (171). С. 165-170.

52. Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites / Q. Jing [et al.] // *Materials & Design*. 2015. V. 85. P. 808-814.

53. Xia H., Song M. Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites // *Soft Matter*. – 2005. V. 1, № 5. P. 386-394.

54. Li Y., Huang X. L. Dispersion evaluation, processing and tensile properties of carbon nanotubes-modified epoxy composites prepared by high pressure homogenization // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. V. 78. P. 166-173.

55. Synthesis and characterization of hard copolymer polyurethane/functionalized graphene nanocomposites: Investigation of morphology, thermal stability, and rheological properties / M. Albozahid [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. V. 139, № 45. – P. e53118.

56. Study on the effect of tailoring the hard copolymer polyurethane on the thermal, mechanical and electrical properties of hard copolymer polyurethane/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites / M. Albozahid [et al.] // *Journal of Composite Materials*. 2022. V. 56, № 10. P. 1467-1480.

57. Effect of carbon nanotube dispersion and network formation on thermal conductivity of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube nanocomposites / G. Pircheraghi [et al.] // *Polymer Engineering & Science*. 2016. – V. 56, № 4. – P. 394-407.

58. Novel Approach for Obtaining Nanocomposites with a High Percentage of Mwcnts Reinforcement and Elastomeric Materials PU/MWCNT / Chawraba K. [et al.] // *Journal of Material Sciences & Engineering*. 2021. V. 10, № 4. P. 1-7.

59. Improved mechanical properties of a water-activated polyurethane-glass fiber composite reinforced with amino-functionalized carbon nanofibers / G. J. Withers [et al.] // *Journal of Composite Materials*. 2016. V. 50, № 6. P. 783-793.

60. Effects of carbon fibers on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate / J Comp [et al.] // Journal of materials science. 2016. V. 51. P. 3762-3771.

61. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites / S. Jiang [et al.] // Composites Science and Technology. 2015. V.110. P. 87-94.

62. Effect of addition of montmorillonite and carbon nanotubes on a thermoplastic polyurethane: High temperature thermomechanical properties / P. V. Ambuken [et al.] // Polymer degradation and stability. 2014. V. 102. P. 160-169.

63. Lee J., Koo J., Ezekoye O. Thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposite ablative: characterization and performance // 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2011. P. 6051.

64. Polyurethane/clay nanocomposites reinforced with carbon and glass fibres: study of mechanical and thermal properties, and the effect of electron beam irradiation / Kosari M. [et al.] // Plastics, Rubber and Composites. 2017. V. 46, № 9. P. 413-420.

65. Ablative properties of polyurethanes reinforced with organoclay / J. A. Bocchio [et al.] // Polymer Engineering & Science. 2020. V. 60, № 3. P. 630-635.

66. Li J. Research status and development trend of ceramifiable silicone rubber composites: A brief review // Materials Research Express. 2022. V. 9, № 1. P. 012001.

67. Improving ablation properties of liquid silicone rubber composites by in situ construction of rich-porous char layer / L. Yan [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2021. V. 138, № 11. P. 50030.

68. Study on the thermal stability and ablation properties of metallic oxide-filled silicone rubber composites using uniform design method / R. Li [et al.] // Journal of Polymer Engineering. 2016. V. 36, № 8. P. 805-811.

69. Шетц М. Силиконовый каучук //Л.: ХИМИЯ, 1975. 192 с.

70. Shit S. C., Shah P. A review on silicone rubber // National academy science letters. 2013. V. 36, № 4. P. 355-365.

71. Designing reliable silicone elastomers for high-temperature applications / E. Oglioni [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 2018. V. 157. P. 175-180.

72. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун [и др.] // Труды ВИАМ. 2013. № 12. С. 4-14.
73. Эластомерные материалы повышенной теплостойкости (обзор) / Е.В. Алифанов [и др.] // Труды ВИАМ. 2017. №2 (50). С. 39-45.
74. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения (обзор) / Е.В. Алифанов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 51-55.
75. Narisawa M. Silicone resin applications for ceramic precursors and composites // Materials. 2010. V. 3, № 6. P. 3518-3536.
76. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова – Москва: МГУ, 2010. 69 с.
77. Donskoy A. A. Elastomeric heat-shielding materials for internal surfaces of missile engines // International journal of polymeric materials. 1996. V. 31, № 1-4. P. 215-236.
78. Flame retardancy of silicone-based materials / S. Hamdani [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94, № 4. P. 465-495.
79. Studies on the thermal properties of silicone polymer based thermal protection systems for space applications / S. Nair [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 128. P. 1731-1741.
80. Combined kinetic analysis of multistep processes of thermal decomposition of polydimethylsiloxane silicone / C. García-Garrido [et al.] // Polymer. 2018. V. 153. P. 558-564.
81. Greil P. Active filler controlled pyrolysis of preceramic polymers // Journal of the American Ceramic Society. 1995. V. 78, № 4. P. 835-848.
82. Yoon D. H., Reimanis I. E. A review on the joining of SiC for high-temperature applications // Journal of the Korean Ceramic Society. 2020. V. 57. P. 246-270.

83. Polymer-derived ceramics and their space applications / S. Packirisamy [et al.] // Handbook of Advanced Ceramics and Composites: Defense, Security, Aerospace and Energy Applications. 2020. P. 975-1080.
84. Kumar B. V. M., Kim Y. W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review // Science and technology of advanced materials. 2010. V. 11, № 4. P. 044303.
85. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process / J. H. Eom [et al.] // Materials Science and Engineering: A. 2007. V. 464, № 1-2. P. 129-134.
86. Oyumi Y. Ablation characteristics of silicone insulation // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1998. V. 36, № 2. P. 233-239.
87. Yang D., Zhang W., Jiang B. Ceramization and oxidation behaviors of silicone rubber ablative composite under oxyacetylene flame // Ceramics International. 2013. V. 39, № 2. P. 1575-1581.
88. Camino G., Lomakin S. M., Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects // Polymer. 2001. V. 42, № 6. P. 2395-2402.
89. Formation of strong ceramified ash from silicone-based compositions / J. Mansouri [et al.] // Journal of Materials science. 2005. V. 40. P. 5741-5749.
90. Donskoy A. A. Elastomer silicon organic heat-shielding materials for aircraft external surfaces // New Approaches to Polymer Materials. 1996. – P. 53-99.
91. Highly branched phenolic resin-grafted silicone rubber copolymer for high efficiency ablation thermal protection coating / B. Li [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2020. V. 137, № 6. P. 48353.
92. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. С. 57.
93. Заиков Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения // Пластические массы. 2010. № 8. С. 62-84.

94. Синергизм действия ингибиторов и инертных разбавителей на газофазные процессы горения / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. 2010. № 2. С. 81.

95. Влияние модифицированных микроволокон различной природы на свойства эластомерных композитов/ В.Ф. Каблов [и др.] // Известия ВолгГТУ. 2019. № 12. С. 94–98.

96. Shahzad A. 12 - Investigation into fatigue strength of natural/synthetic fiber-based composite materials // Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. 2019. P. 215–239.

97. Мотченко А.О, Антонов Ю.М. Повышение огнетеплозащитных свойств эластомерных материалов за счет введения аппретированных углеродных микро и нано-волокнистых наполнителей // Научно-практические исследования. 2019. № 8-5 (23). С. 108–110.

98. Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablatives for ultrahigh temperature applications / M. Bassyouni [et al.] // Polymer degradation and stability. 2014. V. 110. P. 195-202.

99. Low density syntactic foam composites as ablative TPS material for high heat flux conditions for reentry missions / M. Satheesh Chandran [et al.] // Transactions of the Indian National Academy of Engineering. 2021. V. 6, № 1. P. 153-158.

100. Comparison of materials for an integrated thermal protection system for spacecraft reentry / C. Gogu [et al.] // Journal of spacecraft and rockets. 2009. V. 46, № 3. P. 501-513.

101. Understanding the role of carbon fiber skeletons in silicone rubber-based ablative composites / Y. Ji [et al.] // Polymers. 2022. V. 14, № 2. P. 268.

102. Gupta N. S., Lee K. S., Labouriau A. Tuning thermal and mechanical properties of polydimethylsiloxane with carbon fibers // Polymers. 2021. V. 13, № 7. P. 1141.

103. A comparison of ablative resistance properties of liquid silicone rubber composites filled with different fibers / Zhang H. [et al.] // Polymer Engineering & Science. 2021. V. 61, № 2. P. 442-452.

104. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3 (32). С. 33-37.

105. Курносоев А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64-70.

106. Современные базальтовые волокна и полимерные композиционные материалы на их основе (обзор) / А. А. Далинкевич [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 3. С. 37-54.

107. Оснос М. С., Оснос С. П. Базальтовые непрерывные волокна-основа для создания новых промышленных производств и широкого применения армирующих и композитных материалов // Композитный мир. 2019. № 1. С. 58-65.

108. Hartman D.R., Greenwood M.E., Miller D.M. High strength glass fibers // Moving Forward With 50 Years of Leadership in Advanced Materials. 1994. V. 39. P. 521–533.

109. Иванов Г. А., Первадчук В. П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон : учебное пособие. Пермь : Изд-во Пермского нац. исслед. политехнического ун-та, 2011. 170 с.

110. Кремнеземные материалы [Электронный ресурс]. URL: <https://prostekloplastic.ru/products/silica-fiber-materials/> (дата обращения: 22.04.2022).

111. Васильев, А. П. Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей: в 2 книгах. Кн. 2. Учебн. для авиац. спец. вузов / А. П. Васильев [и др]. М. : Высш. шк., 1993. 368 с.

112. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М. : Химия, 1974. 376 с.

113. Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 27-34.

114. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна : учебно - метод. пособие. М.: МГУ им. МВ Ломоносова, 2010. 51 с.

115. Каталог продукции компании 3М. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.3m.com/3M/en\\_US/company-us/all-3m-products/?N=5002385+5581327+8710684+8711017+8735201+8736194+8745513+3294857497&rt=r3](https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/?N=5002385+5581327+8710684+8711017+8735201+8736194+8745513+3294857497&rt=r3) (дата обращения: 22.04.2022).

116. Балинова Ю. А., Кириенко Т. А. Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 4. С. 24-29.

117. Зимичев А.М., Соловьева Е.П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3 (32). С. 55-61.

118. Балинова Ю. А., Люлюкина Г. Ю. Волокна диоксида циркония: получение, свойства и перспектива применения // Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы. 2017. С. 15-30.

119. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. №1 (73). С. 74-91.

120. Гришина О.И., Серпова В.М. Влияние диаметра волокон карбида кремния на механические свойства композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №5 (65). С. 55-63.

121. Шестаков А. М. Волокна карбида кремния и нитевидные кристаллы для композиционных материалов с керамической матрицей (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87, № 8. С. 51-63.

122. Ablation and thermo-mechanical investigation of polyarylacetylene impregnated heat vulcanising silicone rubber for ultrahigh temperature applications / Y. Liu [et al.] // *Plastics, Rubber and Composites*. 2018. V. 47, № 5. P. 202-207.

123. Сырьевая база углеродных волокон [Электронный ресурс]. The Chemical Journal. URL : [https://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014\\_10\\_63-73\\_PLAST-Syre.pdf](https://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014_10_63-73_PLAST-Syre.pdf) (дата обращения: 25.04.2022).

124. Углеволокно [Электронный ресурс]. URL : <https://www.umatex.com/production/fabric> (дата обращения: 25.04.2022).

125. Ablation and mechanical investigation of heat vulcanizing silicone rubber (HVSR) composite containing carbon fibers / Y. Liu [et al.] // Journal of Polymer Engineering. 2017. V. 37, № 5. P. 521-528.

126. Modern developments in the field of application of elastomeric heat-shielding materials for solid propellant rocket engines for the future / K. George [et al.] // Polymers for advanced technologies. 2018. V. 29, № 1. P. 8-21.

127. Review of Numerical and Experimental Characteristics of Thermal Protection Materials: Part III — Materials Testing / J. Koo [et al.] // 43rd Joint Conference and Exhibition AIAA/ASME/SAE/ASEE. P. 5773.

128. Effect of carbon fibers on thermal properties and mechanical strength of ceramizable composites based on silicone rubber / M. Imiela [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V. 124. P. 197-203.

129. Thermal stability and ablation properties of silicone rubber composites / E. S. Kim [et al.] // Journal of applied polymer science. 2008. V. 110, № 2. P. 1263-1270.

130. Improved Ablation Resistance of Silicone Rubber Composites by Introducing Montmorillonite and Silicon Carbide Whisker / G. Zhang, [et al.] // Materials. 2016. V. 9. P. 723-737.

131. Beall G. et al. Development of an ablative insulation material for ramjet applications //Journal of spacecraft and rockets. – 2004. – Т. 41. – №. 6. – С. 1068-1071.

132. Jiang C., Jin Y., Gao J. Ablation and thermal insulation properties of silicone rubber-polyarylacetylene-carbonwoven laminates for solid rocket motor // Plastics, Rubber and Composites. 2021. V. 50, №. 7. P. 362-369.

133. Experimental study of the insulating effectiveness of silicone rubber composites by oxyacetylene ablation testing / A. Andrianov [et al.] // Journal of Aerospace Technology and Management. 2020. V. 12. P. 1-11.

134. Гаршин А. П., Кулик В. И. Основные направления повышения коррозионно- и жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов // Научные исследования и разработки. 2017. Т. 12. С. 49–59.

135. Ablative properties and mechanisms of hot vulcanised silicone rubber (HVSR) composites containing different fillers / Y. Liu [et al.] // *Plastics, Rubber and Composites*. 2016. V. 45, № 10. P. 430-435.

136. Silicone rubber ablative composites improved with zirconium carbide or zirconia / Yang D. [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. V. 44. P. 70-77.

137. Thermal stability and ablation properties study of aluminum silicate ceramic fiber and acicular wollastonite filled silicone rubber composite / L.Yu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. V. 131, № 1. P. 1-7.

138. Ceramizable silicone rubber-based composites / D. M. Bielinski [et al.] // *Int J Adv Mater Manuf Charact*. 2012. V. 1, № 1. P. 17-22.

139. Effects of zirconium silicide on the vulcanization, mechanical and ablation resistance properties of ceramifiable silicone rubber composites / J. Song [et al.] // *Polymers*. 2020. V. 12, № 2. P. 1-15.

140. Prospects for the use of organosilicon elastomers in the development of modern polymer materials and coatings for various purposes / I.D. Kraev [et al.] // *Proc. VIAM*. 2017. № 12. P. 5–5.

141. Исследование влияния высокодисперсных вспучивающихся систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций / В. Ф. Каблов [и др.] // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, № 14. С. 1–2.

142. Полоник В. Д., Прокопчук Н. Р. Свойства эластомерных композиций с фторсодержащей добавкой // *Труды БГТУ. Серия 2 Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2013. Т. 4. С. 141–143.

143. Ablation properties of aluminum silicate ceramic fibers and calcium carbonate filled silicone rubber composites / C. Zhou [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 11. P. 1-8.

144. Тимофеева С. В., Осипов А. Е., Хелевина О. Г. Материалы пониженной пожарной опасности на основе отвержденных жидких силоксановых каучуков // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18, № 5. С. 25-30.

145. Термостабильные композиционные материалы / Е. Н. Сабадаха [и др.] // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. №. 2 (199). С. 108-115.

146. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, №. 2. С. 236-240.

147. Композиционные материалы с использованием полых микросфер / Е. Ю. Аристова [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2018. №. 1 (50). С. 52-57.

148. Исследование свойств огнетеплозащитных материалов, содержащих циркониевые микросферы / Д. А. Нарыжный [и др.] // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). 2018. С. 501-501.

149. Цапаев Д. К., Земченков А. П. Перспективы использования полых микросфер // Избранные доклады 65-й Юбилейной университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. 2019. С. 481-485.

150. Полимерные композиционные материалы со сферическими наполнителями / И. З. Файзуллин [и др.] // Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. 2018. С. 411-412.

151. Effect of incorporation of carbon fiber and silicon carbide powder into silicone rubber on the ablation and mechanical properties of the silicone rubber-based ablation material / E. Soo Kim [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2011. V. 120, № 2. P. 831-838.

152. Ablation behavior of silicone rubber-benzoxazine-based composites for ultra-high temperature applications / J. Gao [et al.] // Polymers. 2019. V. 11, № 11. P. 1844.

153. A Novel Zirconium Modified Arylacetylene Resin: Preparation, Thermal Properties and Ceramifiable Mechanism / Q. Mei [et al.] // *Polymers* 2020. V.12. P. 684.
154. Thermal stability and ablation resistance, and ablation mechanism of carbon–phenolic composites with different zirconium silicide particle loadings / J. Ding [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2018. V. 154. P. 313-320.
155. Enhanced thermal resistance of GO/C/phenolic nanocomposite by introducing ZrB<sub>2</sub> nanoparticles / Z. Amirsardari [et al.] // *Part B: Engineering*. 2015. V. 76. P. 174-179.
156. Study on ablation behavior of silicone rubber based insulation material under the condition of boron oxide particles erosion / B. L. Zha [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2018. V. 303, № 1. P. 012003.
157. A new method for studying the ablation/erosion properties of silicone rubber composites based on multi-phase flow / J. Wang [et al.] // *Journal of Rubber Research*. 2019. V. 22. P. 59-68.
158. Ablation mechanism of C/C–ZrB<sub>2</sub>–ZrC–SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of Cf/ZrB<sub>2</sub> / D. Huang [et al.] // *Corrosion Science*. 2015. V. 98. P. 551-559.
159. Mesophase pitch modified silicone rubber coatings with fence-like ceramic layer structures and excellent ablation resistance performance / Z. Liu [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2022. V. 165. P. 106773.
160. Silicon carbide particle formation from carbon black—polymethylsilsesquioxane mixtures with melt pressing / M. Narisawa [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008. V. 116, № 1349. P. 121-125.
161. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process / J. H. Eom [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. V. 464, № 1-2. P. 129-134.
162. Al-Maamori M. H., Al-Zubaidi A. A. A., Subeh A. A. Effect of novolac on mechanical and physical properties of nitrile rubber (NBR) // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2015. V. 4. P. 43-47.

163. 7 Effects on Thermal and Ablative Properties of Phenolic Resin (Novolac) Blended Acrylonitrile Butadiene Rubber / R. Nawaz [et al.] // *Fibers and Polymers*. 2018. V. 19. P. 1318-1326.

164. Shojaei A., Faghihi M. Physico-mechanical properties and thermal stability of thermoset nanocomposites based on styrene-butadiene rubber/phenolic resin blend // *Materials Science and Engineering: A*. 2010. V. 527, № 4-5. P. 917-926.

165. Processing of highly porous, open-cell, microcellular silicon carbide ceramics by expansion method using expandable microspheres / D. Jang H. [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. V. 114, № 1330. P. 549-553.

166. Silicone-modified phenolic resin: Relationships between molecular structure and curing behavior / C. Li [et al.] // *Thermochimica Acta*. 2016. V. 639. P. 53-65.

167. The effect of structure on thermal stability and anti-oxidation mechanism of silicone modified phenolic resin / S. Li [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. V. 124. P. 68-76.

168. Способ получения связующего на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа для слоистого материала, связующее и слоистый материал на основе связующего и армирующей волокнистой основы.: пат. 2594014 Рос. Федерация. № 2015121007, заявл. 02.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 10 с.

169. Improving the Ablation Properties of Liquid Silicone Rubber Composites by Incorporating Hexaphenoxycyclotriphosphonitrile / H. Zhang [et al.] // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, № 3. P. 563.

170. ГОСТ 18694-2017. Смолы фенолоформальдегидные твердые. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. 19 с.

171. Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // *Научное обозрение. Технические науки*. 2017, № 2. P. 15-28.

172. Повышение физико-механических показателей теплозащитных покрытий при автоклавном формовании в нейтральной среде / В. А. Романенков [и др.] // *Космическая техника и технологии*. 2017, № 3 (18). С. 34-41.

173. PICA variants with improved mechanical properties / J. Thornton [et al.] // National Space and Missile Materials Symposium. 2011, № ARC-E-DAA-TN3674. P. 10.

174. New thermal protection system using high-temperature carbon fibre-reinforced plastic sandwich panel / Y. Kubota [et. al.] // Acta Astronaut. Elsevier Ltd, 2019. V. 160, № February. P. 519–526.

175. Шаров П. Г. На Землю доставлена звездная пыль // Новости космонавтики. 2006. Т.16, № 3. С. 28-29.

176. Microstructure and ablation behavior of an affordable and reliable nanostructured Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) / M. Natali [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 141. P. 84-96.

177. Shi S., Liang J., He R. Thermal decomposition behavior of silica-phenolic composite exposed to one-sided radiant heating // Polymer composites. 2015. V. 36, № 8. P. 1557-1564.

178. Pyrolysis kinetics of phenol–formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry / H. Jiang [et al.] // Carbon. 2010. V. 48, № 2. P. 352-358.

179. Тирский Г. А. Гиперзвуковая аэродинамика и тепломассообмен спускаемых космических аппаратов и планетных зондов: монография. М: Физматлит, 2011. 545 с.

180. Синяков С. Д., Застрогина О. Б., Павлюк Б. Ф. Композиции на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018, № 1-2. P. 8-8.

181. Photochemical modification of cross-linked poly (dimethylsiloxane) by irradiation at 172 nm / V. M. Graubner [et al.] // Macromolecules. 2004. V. 37, № 16. P. 5936-5943.

182. Infrared investigation of the role of ozone oxidation in the adhesion of polydimethylsiloxane films / J. Morvan [et al.] // Journal of colloid and interface science. 1984. V. 97, № 1. P. 149-156.

183. FTIR study of the hydrolysis and polymerization of tetraethyl orthosilicate and polydimethyl siloxane in the presence of tetrabutyl orthotitanate / L. Tellez [et al.] // Spectroscopy Letters. 2004. V. 37, № 1. P. 11-31.

184. Метод лазерной вспышки // NETZSCH URL: [file:///C:/Users/Admin/Downloads/lfa\\_467\\_hyperflash\\_rus.pdf](file:///C:/Users/Admin/Downloads/lfa_467_hyperflash_rus.pdf) (дата обращения: 13.12.2021).

185. Выбор технологии обработки и модификации материалов : методические указания к выполнению курсовой работы по дисциплине «Технология обработки и модификации материалов» / Ю. А. Быков, С. А. Пахомова, А. С. Помельникова, В. И. Силаева, М. В. Унчикова; под ред. С. А. Герасимова. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. — 17, [7] с. : ил.

186. Покрyтия с добавлением полых стеклянных микросфер / П. Гринчук [и др.] // Наука и инновации. 2017. Т. 11, №. 177. С. 16-20.

187. Самойлов В. М., Данилов Е. А., Шарафутдинова Э. Э. Разработка технологий получения изделий на основе синтактических углеродных пен // Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли. 2018. С. 264-268.

188. Ушмарин Н. Ф., Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Влияние микросфер на свойства агрессивостойких резин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 2. С. 49-55.

189. Технологичность высокоструктурных абразивно-керамических композиций с различными микросферными наполнителями / В. К. Старков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2013, № 11-12. С. 64-67.

190. Айрапетян М. А. Тепловая защита в космической технике // Молодежный научно-технический вестник. – 2016. – №. 3. – С. 21-21



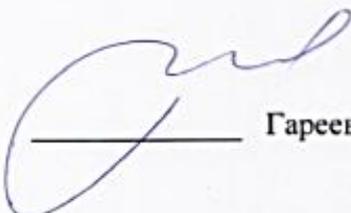
Утверждаю  
Директор АО «НИИГрафит»  
А.И. Голиной  
«15»                      2024 г.

## АКТ

об использовании результатов  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
Паниной Киры Сергеевны

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Паниной Киры Сергеевны «Углекомполиты на основе дисперсно-наполненного эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью» по специальности 2.6.17 «Материаловедение» были использованы при выполнении договора от 21.06.2018 № 1821187309711452210002291/223/6776-Д с АО «Корпорация МИТ». Изготовлена партия изделий и передана Заказчику. Результаты испытаний учтены при разработке конструкторской документации ГРЦЛ.714241.001 инв. № 2561.

Заместитель директора  
по науке и инновациям,  
к.т.н.

  
Гареев А.Р.

Утверждаю  
Директор АО «НИИГрафит»  
А.И. Голиней  
«15» апреля 2024 г.



### АКТ

об использовании результатов  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
Паниной Киры Сергеевны

Результаты диссертационной работы Паниной Киры Сергеевны на тему «Углекомпози́ты на основе дисперсно-наполненного эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью», представляемой на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 2.6.17. Материаловедение, были использованы при разработке методики испытаний МИ 00200851-414-2023 «Методика высокотемпературных испытаний гибкого силиконового композиционного материала», утвержденной 25.12.2023.

Начальник Управления  
Функциональных материалов,  
канд. хим. наук

  
Данилов Е.А.