

МИГРАЦИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ

А. Г. Князева¹, А. А. Коптелов², И. А. Коптелов³, Ю. М. Милёхин⁴

Аннотация: Миграция пластификаторов из энергетических композиционных материалов (ЭКМ) во внешнюю среду приводит к деградации их эксплуатационных характеристик. В настоящей работе приведены результаты моделирования процесса миграции пластификатора — трансформаторного масла (ТМ) из ЭКМ на полибутадиеновом связующем в этилен-пропилен-диеновый эластомер, используемый в качестве теплозащитного покрытия (ТЗП). Коэффициенты диффузии (D) масла в ЭКМ определяли методом десорбции в газовую среду на термогравиметрической установке в диапазоне температур 80–160 °С; получена эмпирическая зависимость D от температуры и концентрации. Коэффициенты диффузии ТМ в покрытии находили методом сорбции из большого объема ТМ при температурах 20 и 60 °С. Приведен подробный анализ погрешностей, допускаемых при экспериментальном определении коэффициентов диффузии. Получено аналитическое решение уравнения диффузии для случая миграции масла из большого массива ЭКМ в тонкослойное полимерное покрытие. Рассчитаны модельные варианты распределения концентрации ТМ в ЭКМ и ТЗП в зависимости от времени. Показано, что за период в несколько лет содержание масла в покрытии может составить десятки процентов от исходной массы покрытия. Относительно высокая концентрация пластификатора в покрытии может достигаться уже в процессе вулканизации энергетического материала, проводимой при повышенных температурах.

Ключевые слова: энергетический композиционный материал; теплозащитное покрытие; трансформаторное масло; миграция; диффузия

DOI: 10.30826/CE22150410

EDN: QBCMFF

Литература

1. Wei X.-F., Linde E., Hedenqvist M. S. Plasticizer loss from plastic or rubber products through diffusion and evaporation // *Materials Degradation*, 2019. Vol. 3. P. 1–7. doi: 10.1038/s41529-019-0080-7.
2. Pröbster M., Schmucker R. H. Ballistic anomalies in solid rocket motors due to migration effects // *Acta Astronaut.*, 1986. Vol. 13. Iss. 10. P. 599–605. doi: 10.1016/0094-5765(86)90050-0.
3. Sućeska M., Matečić Mušanić S., Flamengo Houra I. Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry // *Thermochim. Acta*, 2010. Vol. 510. No. 1–2. P. 9–19. doi: 10.1016/j.tca.2010.06.014.
4. Grythe K. F., Hansen F. K. Diffusion rates and the role of diffusion in solid propellant motor rocket adhesion // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007. Vol. 103. P. 1529–1538. doi: 10.1002/app.25086.
5. Gottlieb L., Bar S. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces // *Propell. Explos. Pyrot.*, 2003. Vol. 28. No. 1. P. 12–17. doi: 10.1002/ prep.200390000.
6. Libardi J., Ravagnani S. P. Diffusion of plasticizer in a solid propellant based on hydroxyl-terminated polybutadiene // *Polymeros.*, 2010. Vol. 20. No 4. P. 241–245. doi: 10.1590/S0104-14282010005000048.
7. Libardi J., Ravagnani S. P., Morais A. M., Cardoso A. R. Study of plasticizer diffusion in a solid rocket motor's bondline // *J. Aerospace Technology Management*, 2009. Vol. 1. No. 2. P. 223–229. doi: 10.5028/jatm.2009.0102223229.
8. Drooge J. W., King R. W., McNulty J. S., Levy A. A study of solid-propellant vaporization and diffusion processes. Columbus, OH, USA: Battelle Memorial Institute, 1965. Final Technical Report. 34 p. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19660003582/downloads/19660003582.pdf>.
9. Wang X., Yao D., Bai S., Wang C., He Y., Zhang Y. Molecular dynamics simulation of the diffusion behaviors of NG in polyurethane // *Chinese J. Energetic Materials*, 2013. Vol. 21. No 5. P. 594–598. doi: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.007.

¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, anna-knyazeva@mail.ru

²Федеральный центр двойных технологий «Союз», aakoptelov@gmail.com

³Инновационный центр «Баррикады», igor.koptelov@mail.ru

⁴Федеральный центр двойных технологий «Союз», soyuz@fdt.ru

10. *Контелов А. А., Милёхин Ю. М., Рогозина А. А., Контелов И. А., Шишов Н. И.* Оценка параметров миграции нитроэфирного пластификатора из топлива типа NEPE по данным термогравиметрического анализа // *Ж. прикладной химии*, 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1667–1672. doi: 10.1134/S004446181811018X.
11. *Милёхин Ю. М., Контелов А. А., Рогозина А. А., Шишов Н. И.* Термическое разложение энергетического композиционного материала на инертном связующем // *Ж. прикладной химии*, 2019. Т. 92. Вып. 12. С. 1567–1577. doi: 10.1134/S0044461819120077.
12. *Hong B., Lv S., Liu Q., Hou J., Ji Y., Gao Z., Gao J., Hu J.* A simple method to evaluate the vapor pressure of transformer oil at various temperatures // 7th Conference (International) on Energy and Environmental Protection Proceedings. — *Advances in engineering research ser.* — Atlantis Press, 2018. Vol. 170. P. 305–314. doi: 10.2991/iceep-18.2018.53.
13. *Bellini A., David N., Vandame B., Wang Q., Goutille Y., Richaud E.* Diffusion and solubility of mineral oils through ethylene-vinyl acetate copolymer // *Polym. Test.*, 2012. Vol. 31. P. 236–247. doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.11.003.
14. *Милёхин Ю. М., Контелов А. А., Шишов Н. И., Контелов И. А., Рогозина А. А.* Испарение пластификатора из топлива типа NEPE // *Ж. прикладной химии*, 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 688–699.
15. *Duncan B. C., Broughton W. R.* Absorption and diffusion of moisture in polymeric materials. — Teddington, Middlesex, U.K.: National Physical Laboratory, 2007. Measurement Good Practice Guide No. 102. 63 p. <http://eprintspublications.npl.co.uk/id/eprint/3865>.
16. *Azaar K., Rosca I., Vergnaud J. M.* Anisotropic behavior of thin EPDM rubber discs towards absorption of toluene // *Plast. Rubber Compos.*, 2002. Vol. 31. No. 5. P. 220–225. doi: 10.1179/146580102225005045.
17. *Bobok D., Besedova E.* Error in the estimation of effective diffusion coefficients from sorption measurements // *Chem. Pap.*, 2000. Vol. 54. No. 6b. P. 482–488.
18. *Shinohara N., Mizukoshi A., Uchiyama M., Tanaka H.* Emission characteristics of diethylhexyl phthalate (DEHP) from building materials determined using a passive flux sampler and micro-chamber // *PLOS ONE*, 2019. Vol. 14. No. 9. P. 1–15. doi: 10.1371/journal.pone.0222557.
19. *Habas-Ulloa A., d'Almeida J. R. M., Habas J.-P.* Aging of HDPE pipes exposed to diesel lubricant // *Polym.-Plast. Technol.*, 2011. Vol. 50. P. 1594–1599. doi: 10.1080/03602559.2011.578297.
20. *Resaei-Vahidian H., Farajpour T., Abdollahi M.* Using an inhibitor to prevent plasticizer migration from polyurethane matrix to EPDM based substrate // *Chinese J. Polym. Sci.*, 2019. Vol. 37. P. 681–686. doi: 10.1007/s10118-019-2251-y.

Поступила в редакцию 05.09.2022