(19) **RU** (11) **2 217 460** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 09 D 175/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001120577/04, 23.07.2001

(24) Дата начала действия патента: 23.07.2001

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2003

(46) Дата публикации: 27.11.2003

(56) Ссылки: FR 7519458. US 3642961 A, 15.02.1972. RU 2138670 C1, 27.09.1999. RU 2135807 C1, 27.08.1999.

(98) Адрес для переписки:
614113, г.Пермь, ул. Чистопольская, 16, ФГУП "НИИПМ"

(71) Заявитель:
Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт полимерных материалов", Федеральное государственное унитарное предприятие "Пермский завод им. С.М. Кирова"

(72) Изобретатель: **Степанов Е.С., Летов Б.П., Малиновский М.И., Серова Л.П., Винокуров Ю.А., Красильников Ф.С., Талалаев А.П., Кузьмицкий Г.Э., Куценко Г.В.**

(73) Патентообладатель:
Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт полимерных материалов", Федеральное государственное унитарное предприятие "Пермский завод им. С.М. Кирова"

(54) ЗАЩИТНО-АДГЕЗИОННЫЙ ПОДСЛОЙ ДЛЯ БРОНИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

(57)

Изобретение относится к составу защитно-адгезионного подслоя для уменьшения диффузии нитроэфирных пластификаторов из баллиститных ТРТ в бронирующее покрытие на основе ацетата целлюлозы. Подслой состоит из 20%-ного раствора 4,4',4"-трифенилметантриизоцианата в дихлорэтане, а в качестве адгезионной добавки в него вводится аллиловый спирт в количестве 0,5-2,0%. Подслой отверждается на поверхности топливной шашки при 15-35 °С под действием оловоорганического катализатора - дибутилоловодилаурата или дибутилоловоацетатпропионата в течение 0,75-6,0 ч, после чего на топливную шашку наносится литьем под давлением термопластичное бронепокрытие на основе ацетата целлюлозы. Защитно-адгезионный подслой позволяет снизить диффузию нитроэфиров в бронепокрытие из топлива в 1,5-2,0 раза, снизить мощность дымообразования РДТТ на 50%, увеличить ГСХ зарядов на 25%. Подслой предназначен для бронирования зарядов к РМДУ ПТУРС с наведением по ИК-источнику монохроматичного излучения. 1 табл.

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

(19) **RU** (11) **2 217 460** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 09 D 175/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001120577/04, 23.07.2001

(24) Effective date for property rights: 23.07.2001

(43) Application published: 27.06.2003

(46) Date of publication: 27.11.2003

(98) Mail address:
614113, g.Perm', ul. Chistopol'skaja, 16,
FGUP "NIIPM"

(71) Applicant:
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predprijatie "Nauchno-issledovatel'skij institut polimernykh materialov",
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predprijatie "Permskij zavod im. S.M. Kirova"

(72) Inventor: Stepanov E.S.,
Letov B.P., Malinovskij M.I., Serova L.P., Vinokurov Ju.A., Krasil'nikov F.S., Talalaev A.P., Kuz'mitskij G.Eh., Kutsenko G.V.

(73) Proprietor:
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predprijatie "Nauchno-issledovatel'skij institut polimernykh materialov",
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predprijatie "Permskij zavod im. S.M. Kirova"

(54) PROTECTIVE-ADHESION SUBLAYER TO ARMOR THE CHARGES OF SOLID ROCKET PROPELLANT

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: the invention relates to composition of the protective - adhesion sublayer to decrease a diffusion of nitroether plasticizing agent from ballistite solid rocket propellant into the armoring coating made on the basis of cellulose acetate. The sublayer consists of 20 % solution of 4, 4', 4"-triphenylmethanetriizocyanate in dichlorethane. As an adhesion additive is they inject the allyl alcohol in quantity of 0.5-2.0 %. The sublayer is hardened on the surface of the solid fuel cartridge at the temperature of 15-35 C under action of the organotin catalyst - dibutyltindilaurate or dibutyltinacetatepropionate for 0.75-6.0 hours and then they using the pressure die casting deposit the cellulose acetate thermoplastic armoring coating on the solid rocket fuel charge. The protective-adhesion sublayer allows to decrease a diffusion of nitroesters in the armoring coating of the rocket solid fuel in 1.5-2.0 times, to reduce intensity of the solid fuel rocket engine smoke generation by 50 %, to increase hexahloride of the charges by 25 %. EFFECT: the sublayer is intended for armoring charges used for antitank missiles with targeting by the monochromatic beam of IR source of emission. 1 tbl

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

Предлагаемое изобретение относится к технологии изготовления зарядов твердого ракетного топлива, в частности зарядов из двухосновных (баллиститных) топлив.

Для бронирования баллиститных порохов (топлив) большое применение нашли материалы на основе эфиров целлюлозы, в частности этилцеллюлозы и ацетата целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты до 58%.

Недостатком этих материалов является большая сорбционная способность к нитропластификаторам топлив.

В настоящее время в технике вооружения широкое распространение получили противотанковые управляемые реактивные снаряды (ПТУРС). При изготовлении разгонно-маршевых двигателей к ПТУРС широкое распространение нашел способ бронирования зарядов методом инжекционного формования (литья под давлением) (патент США 3642961 "Метод инжекционного формования бронировки ТРТ", опубл. 15.02.72 г.) с применением термопластичных материалов на основе ацетата целлюлозы, пластификаторов и наполнителей для изготовления бронирующих составов.

При этом в соответствии со способом бронирования по патенту США 3642961 топливная шашка перед нанесением бронирующего покрытия обрабатывается адгезионным лаком, представляющим собой 5-7 %-ный раствор термопластичного материала на основе ацетата целлюлозы в смеси растворителей.

Бронепокрытие на основе ацетата целлюлозы удовлетворяет основным требованиям, в том числе и по прозрачности дымового шлейфа за соплом снаряда для ИК-излучения, что имеет особое значение для применения микроволнового светового управления и прицеливания ПТУРС. Практика работ показала, что приемлемый уровень прозрачности дымового шлейфа (мощность дымообразования) обеспечивается при работе заряда в двигателе ПТУРС в течение 5-7 с. Однако для зарядов с временем работы 20 с и более, что существенно для увеличения дальнобойности ПТУРС, в течение гарантийных сроков хранения происходит значительное увеличение мощности дымообразования и, как следствие, существенное снижение вероятности поражения как движущейся, так и неподвижной цели.

Причиной увеличения дымообразования в процессе длительного хранения зарядов (ГСХ до 10,5 лет) является диффузия пластификаторов топлива (нитроэфиров) в системе "Топливо-бронепокрытие", приводящая к изменению химического состава как топлива, так и бронепокрытия, и, соответственно, газодинамики процесса.

Известен способ уменьшения миграции нитроэфиров из топлива в бронирующее покрытие на основе акрилатных и полиуретановых бронирующих составов (бронирование осуществляется заливкой состава в зазор) путем нанесения на топливную шашку защитного слоя, состоящего из 20%-ного раствора 4,4',4"-трифенилметантриизоцианата в 80% хлористого метилена и 10-100 частей по массе растворителя со средней точкой кипения, среднеполярного (патент Франции 7519458, 1976 г.) - прототип.

Однако проверка показала, что применение подслоя по патенту Франции 7519458 для бронирования бронесоставами на основе ацетата целлюлозы литьем под давлением неприемлемо по следующим причинам:

1. В предлагаемом авторами патента Франции 7519458 защитно-адгезионном подслое (пример 1), состоящем из 20 частей по массе 4,4',4"-трифенилметантриизоцианата, 80 частей хлористого метилена и 20 массовых частей бутилацетата, наличие бутилацетата при лакировании шашек окунанием (способ экономичен и обеспечивает толщину изолирующего слоя от 0,02 до 0,05 мм) происходит частичное подрастворение поверхности топлива, что существенно увеличивает продолжительность сушки лакированных шашек и при крупносерийном производстве зарядов приводит к удлинению технологического цикла бронирования и неоправданным потерям времени ввиду высокой производительности метода бронирования зарядов литьем под давлением.

2. Тем же примером 1 прототипа предлагается режим отверждения изолирующего слоя в течение 15 ч при температуре 60°С во влажной атмосфере. При формировании бронепокрытия литьем под давлением не обеспечивается адгезид, так как 4,4', 4" -трифенилметантриизоцианат при взаимодействии с влагой воздуха образует уретанмочевину, что значительно снижает прочность адгезионного шва "топливо-бронепокрытие" (разрыв адгезионного шва происходит по лаковой пленке с очень малой прочностью от 0 до 2 кгс/см^2 при равномерном отрыве).

Таким образом, использование паров воды в качестве катализатора отверждения 4,4',4" -трифенилметантриизоцианата в нашем случае неприемлемо.

Технической задачей предлагаемого изобретения является разработка адгезионного подслоя для зарядов из баллиститных твердых ракетных топлив, бронируемых методом литья под давлением, который должен обладать высокой экранизирующей способностью для диффузионных процессов в системе "топливо-бронепокрытие" и не изменять физико-химических, механических и адгезионных характеристик как термопластичного покрытия, так и топлива, а также способствовать снижению мощности дымообразования в процессе работы РДТТ после длительного хранения и, следовательно, увеличению гарантийных сроков хранения как забронированных зарядов до сборки, так и РДТТ с сборе.

Поставленная задача достигается созданием нового адгезионного подслоя, не требующего изменения рецептуры основного бронепокрытия и не изменяющего отработанную технологию бронирования зарядов к ПТУРС литьем под давлением.

Техническим результатом изобретения является достижение необходимой адгезии термопластичного бронепокрытия к топливу заряда и одновременно снижение суммарного количества нитроэфиров, диффундирующих в

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

бронепокрытие в процессе длительного хранения бронированных зарядов.

Технический результат достигается за счет того, что защитно-адгезионный подслой на основе 4,4',4"-трифенилметантриизоцианата для бронирования зарядов из баллиститных топлив термопластичными бронесоставами на основе ацетата целлюлозы в качестве ацгезионной добавки содержит аллиловый спирт в количестве 0,5-2,0 мас. %, в качестве основы в нем используется 20%-ный раствор 4,4', 4"-трифенилметантриизоцианата в дихлорэтане, он не содержит растворителя бутилацетата и отверждается на поверхности топливной шашки под действием катализатора отверждения, в качестве которого используются соли олова жирных кислот, например дибутилоловодилаурат, дибутиловоацетапропионат, и отверждается в течение 0,75-6,0 ч при температуре 15-35°С, при этом катализатор вводится в количествах от 0,05 до 0,2 мас.% в зависимости от температурно-влажностных условий сушки.

Предлагаемый подслой позволяет существенно снизить диффузию нитроэфиров из топлива в бронепокрытие при приемлемом уровне прочности ацгезионного шва "топливо-бронепокрытие", так как введение в качестве адгезионной добавки аллилового спирта обеспечивает адгезионную прочность на уровне 6,4-6,6 МПа (64-66 кгс/см^2), что сравнимо с прочностью адгезии через подслой "АЦ" (раствор термопластичного бронесостава на основе ацетата целлюлозы). Исключение из подслоя растворителя топлива - бутилацетата - также положительно сказывается на качестве забронированных зарядов, поскольку отсутствует подрастворение и "ожижение" верхнего слоя топливной шашки, что весьма важно из-за значительных сдвиговых усилий, оказываемых расплавом бронесостава при бронировании зарядов литьем под давлением.

Подслой предлагаемого состава готовится перемешиванием 20%-ного раствора 4', 4,4"-трифенилметантриизоцианата в дихлорэтане, известного как клей "Лейконат" ТУ РФ 6-15-95-85, и остальных компонентов подслоя в течение 2-5 мин. Технология нанесения подслоя на топливную шашку (окунание) и режимы его сушки близки к таковым для применяемого подслоя "АЦ" и не требуют технологического и аппаратурного изменения процесса бронирования зарядов методом литья под давлением.

Ниже приводятся примеры рецептур предлагаемого подслоя, его антидиффузионные и адгезионные свойства, результаты испытаний забронированных зарядов на мощность дымообразования РДТТ после форсированного старения.

Работы проведены для зарядов двух типов:

Тип 1 - заряд из топлива, содержащего нитроглицерин и динитродиэтиленгликоль (ДНДЭГ) в качестве активных пластификаторов;

Тип 2 - заряды из топлива, содержащего в качестве активного пластификатора только нитроглицерин.

Примечания к таблице. Знаком *) отмечены показатели, которые не определялись, так как адгезия бронесостава на основе ацетата целлюлозы к топливу заряда через указанные подслои отсутствовала.

2. Повышение массовой доли аллилового спирта в составе более 2,0 мас.% приводит к уменьшению живучести подслоя и ухудшению его технологических качеств.

Из данных таблицы следует, что диффузия пластификаторов топлива (нитроэфиров) из топлива типа 1 в ацетилцеллюлозное термопластичное бронепокрытие через предлагаемый защитно-адгезионный послой (примеры 1-5) уменьшается приблизительно в 3 раза для нитроглицерина и приблизительно в 1,5 раза для динитродиэтиленгликоля, а диффузия нитроглицерина из топлива типа 2 уменьшается приблизительно в 2 раза.

Таким образом, разработанный подслой (примеры 1-5) в отличие от прототипа по патенту Франции 7519458 обладает удовлетворительными адгезионными свойствами и отличается от подслоя "АЦ" повышенной стойкостью к диффузии пластификаторов топлива, что позволяет существенно снизить мощность дымообразования после длительного хранения зарядов. Из приведенных в таблице данных по определению величины адгезии при равномерном отрыве бронепокрытия от топлива (температура испытаний 20°С, скорость отрыва 3,2 мм/мин) следует, что применение в качестве адгезионной добавки аллилового спирта в рекомендованных количествах увеличивает прочность адгезионного шва "покрытие-топливо тип 1" приблизительно в 1,5 раза по сравнению с подслоем пример 6 и находится на одном уровне с прочностью адгезии через подслой "АЦ" (раствор термопластичного бронесостава на основе ацетата целлюлозы в смеси растворителей ацетон-1, 4-Диоксан). Следует также отметить, что применение аллилового спирта позволяет получить смешанный характер разрыва шва "Топливо-бронепокрытие", в то время как подслой пример 6 дает разрыв по лаковой пленке для топлива тип 1, а для топлива тип 2 вообще не обеспечивает адгезии бронепокрытия к топливу.

Предлагаемый подслой испытан в стендовых условиях. Заряды, забронированные с применением предлагаемого подслоя бронесоставом на основе ацетата целлюлозы, подвергались попеременному (в диапазоне температур минус 50 и 60°С) и длительному термостатированию (30 суток при температуре 60°С для топлива тип 1 и 15 суток для топлива тип 2).

Уровень мощности дымообразования при температуре испытания заряда 50 °С на маршевом участке работы заряда из топлива тип 1 с предлагаемым подслоем (пример 3) составляет 0,8-1,1 м ^{2}/с, а на зарядах с подслоем "АЦ" 1,8-2,4 м^2/с, то есть уменьшается приблизительно в два раза.

Уровень мощности дымообразования при тех же условиях испытаний при работе зарядов из топлива типа 2 с предлагаемым подслоем (пример 2) составляет 1,2 - 2,0 м ^{2}/с, а заряда с подслоем "АЦ" 1,8 - 3,5 м ^{2}/с, то есть за счет применения предлагаемого подслоя уменьшен

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

приблизительно в 1,5 раза.

Внутрибаллистические характеристики по результатам стендовых испытаний удовлетворяют требованиям, предъявляемым к маршевым зарядам с продолжительностью работы более 20 с.

Таким образом, осуществляется возможность применять предлагаемый послой при изготовлении существующих и новых; зарядов к ПТУРС с увеличенным временем работы до 20 с и более, а также увеличить ГСХ для таких зарядов приблизительно на 20-25%.

Формула изобретения:

Защитно-адгезионный подслой для бронирования зарядов твердого топлива, включающий 4,4',4"-трифенилметантриизоционат, отличающийся тем, что он дополнительно содержит дихлорэтан и в качестве адгезионной добавки - аллиловый спирт, а также оловоорганический катализатор - дибутилоловодилаурат или дибутилоловоацетатпропионат, при следующем соотношении компонентов, мас. %

4,4',4"-Трифенилметантриизционат 19,55-19,85

Дихлорэтан 78,4-79,8

Аллиловый спирт 0,5-2,0

Дибутилоловодилаурат или дибутилоловоацетатпропионат 0,05-0,2

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

Примеры рецептуры и свойства защитно-адгезионного подслоя.

Наименование показателей	Ед. изм.	Подслой по прототипу	Подслой "АЦ"	Предлагаемые составы примеры №					
				1	2	3	4	5	6
Состав подслоя 4,4',4"-трифенилметантриизоцианат	%	16,7	-	19,55	19,60	19,65	19,70	19,85	19,85
Хлористый метилен	%	66,6	-	-	-	-	-	-	-
Бутилацетат	%	16,7	-	-	-	-	-	-	-
Дихлорэтан	%	-	-	78,4	79,8	79,2	79,6	78,8	80,0
Спирт аллиловый	%	-	-	2,0	0,5	1,0	1,5	1,25	-
Дибутилолово-дилаурат	%	-	-	0,05	0,1	0,15	0,2	0,1	0,15
Термопластичный состав на основе ацетата целлюлозы	%	-	10	-	-	-	-	-	-
Ацетон	%	-	40	-	-	-	-	-	-
1,4-Диоксан	%	-	50	-	-	-	-	-	-
Прочность адгезии термопластичного бронепокрытия к топливу: – тип № 1 – тип № 2	кгс/см^2	 Адгезии нет то же	 62,0 64,0	 63,1 64,2	 64,8 65,6	 65,9 64,7	 68,4 66,5	 67,9 65,8	 46,3 Адгезии нет
Содержание нитроэфиров в термопластичном покрытии для зарядов из топлива тип № 1 после хранения в течение 30 суток. -нитроглицерина при t хр. 20^0 C t хр. 60^0 C	 % %	 *) *)	 1,29 8,29	 0,66 2,96	 0,54 2,38	 0,61 2,44	 0,59 2,41	 0,70 2,60	 0,69 2,56

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2

Наименование показателей	Ед. изм.	Подслой по прототипу	Подслой "АЦ"	Предлагаемые составы примеры №					
				1	2	3	4	5	6
-динитродиэтиленгликоля	%								
при t хр. 20^0 C		*)	3,34	1,43	1,16	1,08	1,64	1,50	1,50
t хр. 60^0 C		*)	8,87	5,02	5,13	3,21	4,85	5,20	5,20
Содержание нитроэфиров в термопластичном покрытии для зарядов из топлива тип № 2	%								
- после хранения в естественных условиях в течение 913 суток		*)	11,3	6,80	5,60	5,52	6,10	5,80	*)
- после хранения в течение 29 суток при t хр. 60^0C		*)	19,7	10,3	12,2	10,1	14,5	12,9	*)
Мощность дымообразования после форсированного старения при температуре испытаний 50^0C	$м^2/с$								
- топливо тип № 1		*)	1,8-2,4	1,1-1,3	0,9-1,4	0,8-1,1	0,8-1,5	1,8-1,4	*)
-топливо тип № 2		*)	1,8-3,5	1,45-1,9	1,4-2,0	1,2-2,0	1,3-2,1	1,2-2,1	*)

RU 2217460 C2

RU 2217460 C2