

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОБРАБОТКИ МИКРОВОЛОКОН НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ В УСТАНОВКЕ MD-20ST НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова*, В. Г. Кочетков, А. Д. Мальнева

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а
* E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 июня 2024 г.
После доработки 7 ноября 2024 г.
Принята к публикации 13 ноября 2024 г.

Исследовано влияние мощности воздействия и времени обработки поверхности углеродных микроволокон марки МУМВ-В низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST на величину межфазного натяжения и адгезию на границе раздела каучук–волокно. Наименьшие значения межфазного натяжения систем углеродное микроволокно–этиленпропилендиеновый каучук и углеродное микроволокно–бутадиен-нитрильный каучук достигаются при мощности плазменного разряда 300 Вт и продолжительности воздействия 2 мин (межфазное натяжение снизилось в 2 раза по сравнению с исходным образцом, и краевой угол смачивания на 20% меньше исходного образца). Данный режим модификации позволяет максимизировать величину коксового слоя материала при высокотемпературном воздействии и повысить его прочность (время начала отслаивания кокса увеличивается в 1.5 раза). Обработка углеродных микроволокон плазмой улучшает упругопрочностные свойства резин как на основе этиленпропилендиенового, так и бутадиен-нитрильного каучука: увеличивается прочность при растяжении на 30%. Также микроволокна более равномерно распределяются по объему материала, о чем свидетельствует уменьшение эффекта Пейна на 15%.

Ключевые слова: эластомеры; резины; углеродные микроволокна; межфазное поверхностное натяжение; низкотемпературная плазма; огнетеплозащитный материал

DOI: 10.31857/S0044461824050098; EDN: RYJSHZ

Для кратковременной защиты конструкций специального назначения от высокотемпературного воздействия применяются огнетеплозащитные покрытия на основе этиленпропилендиеновых и бутадиен-нитрильных каучуков. Для повышения стойкости покрытий к тепловому потоку и эрозионному уносу могут использоваться микроволокнистые наполнители, в присутствии которых увеличивается прочность защитного коксового слоя за счет эффекта микроармирования [1]. Кроме того, для обеспечения более надежной теплозащиты эластомерных волоконнаполненных материалов необходимо повысить коксо- и порообразование как в области контакта с высокотемпературными потоками, так и на границе раздела волокно–эластомерная матрица. Одним из способов решения данной задачи является предварительное

аппретирование поверхности наполнителей, например, термопластичными фенолоформальдегидными смолами [2].

Однако обработка микроволокон полярными смолами приведет к повышению полярной составляющей их поверхностной энергии, что может, вероятно, снизить степень взаимодействия с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком. Проблему низкой адгезии к полярным субстратам можно решить различными способами, в том числе физической модификацией наполнителей низкотемпературной плазмой [3].

Плазменная обработка представляет собой способ низкотемпературной модификации/активации поверхности материалов и изделий с применением электронно-ионно-плазменного метода. Во время

обработки плазмой на поверхность материала воздействуют различные частицы (электроны, ионы, радикалы и нейтральные вещества) и ультрафиолетовые фотоны. За счет этого воздействия образуются активные функциональные группы, вступающие в реакцию с молекулами основного материала, что обеспечивает высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей [4]. На результаты модификации влияют как природа самого материала, так и природа плазмообразующего газа (фильтрованный воздух, кислород, водород, аргон, азот, пар жидких прекурсоров и др.). Так, например, если в качестве рабочего газа плазмы используется воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т. п.). Они также могут способствовать улучшению смачиваемости поверхности наполнителя каучуком, повышая поверхность их контакта.

Важными преимуществами плазменной обработки являются низкая стоимость и экологическая безопасность в сравнении с традиционными методами химической модификации. Плазменная обработка способна проникать на глубину 10–1000 Å в поверхностный слой материала, что позволяет придавать ему новые свойства без существенного изменения его исходных характеристик.

За счет устойчивости углеродных микроволокон к механическим нагрузкам их применяют в качестве одного из основных видов армирующих элементов, используемых при создании высококомплесных и высокопрочных композиционных материалов [5].

Полимерные материалы, содержащие углеродные микроволокна, являются типичными гетерофазными системами с четко выраженной границей раздела фаз. Прочность таких материалов в большей степени определяется смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю [6]. Процесс воздействия плазмы способствует улучшению контакта между фазами без снижения свойств самих волокон. Поверхность подвергается травлению, при этом только часть аппрета удаляется с поверхности, что незначительно влияет на процессы коксо- и порообразования при высокотемпературном воздействии.

Цель работы — оценка влияния режима обработки (мощность и продолжительность воздействия) низкотемпературной плазмой поверхности углеродных микроволокон на комплекс вулканизационных, упругопрочностных и огнестойких свойств резин на основе этиленпропилендиенового и бутадиеннитрильного каучуков.

Экспериментальная часть

В качестве источника неравновесной плазмы использовали вакуумную настольную систему плазмохимической обработки поверхности MD-20ST (Minder-Hightech Co., Ltd), позволяющую получить контролируемый химический состав плазмы в тлеющем низкочастотном разряде переменного тока (40 кГц) и мощностью воздействия до 600 Вт. Установка оснащена рабочей камерой 250 × 260 × 350 мм, выполненной из нержавеющей стали. Уровень вакуума равен 50 Па. Температура вакуумной камеры не более 65°C при принудительном воздушном охлаждении.

Для установления закономерностей воздействия низкотемпературной плазмы на образцы углеродного микроволокна проводили обработку волокон при изменении значений мощности разряда от 100 до 600 Вт и продолжительности обработки от 1 до 10 мин.

Поверхностную энергию углеродного микроволокна γ_s рассматривали в рамках модели Оуэнса–Вендта [7] как суперпозицию дисперсионной (γ_s^d) и полярной (γ_s^p) составляющих, которые вычисляли методом Оуэнса–Вендта–Рабел–Кэлби:

$$\frac{\gamma_1(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_1^d}} = \frac{\sqrt{\gamma_1^p}}{\sqrt{\gamma_1^d}} \cdot \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_s^d}, \quad (1)$$

где индексы s и 1 относятся к твердой и жидкой фазам соответственно; поверхностная энергия для исследуемых микроволокон рассчитывается согласно «теории дробной полярности» по формуле Фаукса:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p. \quad (2)$$

Полярность материалов определяли как долю полярной компоненты в суммарной поверхностной энергии:

$$p = \gamma_s^p / \gamma_s. \quad (3)$$

Важнейшим параметром, по которому можно оценить степень взаимодействия на границе раздела между наполнителем и каучуком, является межфазное натяжение. Оно возникает главным образом из-за различия в полярности двух фаз. Величина неполярного (дисперсионного) взаимодействия между фазами изменяется незначительно, в то время как изменения, обусловленные полярностью, существенны. Таким образом, величина межфазного натяжения во многом определяется полярными взаимодействиями. При этом чем меньше межфазное натяжение на границе раздела, тем больше прочность связи микроволокон

с каучуком и тем легче они им смачиваются (уменьшается краевой угол смачивания).¹

Так как экспериментально краевой угол смачивания поверхности наполнителя полимерным материалом измерить невозможно, то изначально измеряли краевой угол смачивания наполнителей и полимеров низкомолекулярными жидкостями, такими как вода и глицерин, в соответствии с методикой.² Краевой угол смачивания определяли «методом проекции капли».³ Точность расчета угла по данной методике оценивается в 1°–5°.

Значения межфазного натяжения полимер/наполнитель γ_{12} рассчитывали по уравнению геометрического среднего Оуэнса–Вендта (4), где индексы 1 и 2 относятся к каучуку и микроволокну соответственно [7]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) можно преобразовать в уравнение для расчета параметра взаимодействия двух фаз⁴

$$\Phi = (x_1^d x_2^d)^{0.5} + (x_1^p x_2^p)^{0.5}, \quad (5)$$

где x_j^p — полярность фазы j , $x_j^p = \gamma_j^p / \gamma_j = 1 - x_j^d$. Значение Φ определяется как число от 0 до 1.

Величину обратимой работы адгезии W на границе раздела системы волокно–эластомерная матрица рассчитывали по формуле Юнга–Дюпре [7]:

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx 2[(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}]. \quad (6)$$

При этом адгезионную прочность можно условно охарактеризовать по коэффициенту растекания f_p ⁵:

$$f_p = \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{12}). \quad (7)$$

Если $f_p > 0$, то адгезионная прочность на границе раздела системы волокно–эластомерная матрица хорошая. При $f_p \rightarrow 0$ адгезионная прочность прекрасная. И если $f_p < 0$, то каучук плохо растекается по поверхности наполнителя.

Оценивали влияние обработки плазмой углеродного микроволокна МУМВ-В (ФГБОУ ВО «Тульский

государственный университет»), аппретированного термopластичной фенолоформальдегидной смолой новолачного типа марки СФ-012А (АО «Карболит»), на характер его взаимодействия с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком СКЭПТ-40 (ПАО «Уфаоргсинтез») и полярным бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-40 АМН (АО «Красноярский завод синтетического каучука»). Преимуществом таких смол является возможность эксплуатации при повышенных температурах, а также наличие в них гидроксильных групп, способствующих образованию физических и химических связей с наполнителями.

В качестве образцов сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая углеродных микроволокон (контрольный образец), и композиция, содержащая 10 мас. ч. немодифицированных углеродных микроволокон МУМВ-В.

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в микросмесителе РС-0.2 (ЗАО «Завод «Металист») и вулканизационном прессе серии AUTO (Carver, Inc.) в соответствии с ГОСТ 30263–96.⁶ Вулканизация резиновых смесей на основе этиленпропилендиенового каучука проходила при температуре 155°C в течение 60 мин, а резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука — при температуре 160°C в течение 30 мин.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR 3000 Professional (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH) по ГОСТ Р 54547–2011.⁷ Оценку степени взаимодействия каучук–наполнитель проводили по величине эффекта Пейна (ΔG) — разности значений динамического модуля упругости в выбранном интервале амплитуд деформаций (0.1–40%) [8]. Значение эффекта Пейна зависит не только от типа наполнителя, но и от его структурных особенностей, в частности от величины поверхности наполнителя, доступной для взаимодействия [9]. Меньший эффект Пейна соответствует лучшему распределению наполнителя в резине и уменьшению взаимодействия между частицами наполнителя [10].

Определение упругопрочностных свойств резин осуществляли по ГОСТ ISO 37–2020.⁸ Для оценки огнетеплозащитных свойств образцов определяли

¹ Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 47.

² Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 98.

³ Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. С. 52–60.

⁴ Полимерные смеси. В 2 т. / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкова. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 305–311.

⁵ Там же.

⁶ ГОСТ 30263–96. Смесей резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

⁷ ГОСТ Р 54547–2011. Смесей резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров.

⁸ ГОСТ ISO 37–2020. Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, потерю массы образца, время начала отслаивания кокса при эрозионном уносе и скорость линейного горения по ГОСТ 12.1.044–2018.¹ При высокотемпературном воздействии на поверхности образца создавалась температура порядка 2000°C.

Оценку влияния исследуемых добавок на величину коксового остатка проводили по ОСТ 92-0903–78.²

Обсуждение результатов

Углеродное микроволокно относится к классу сильнополярных материалов (полярность составляет 0.81). Аппретирование углеродных микроволокон фенолоформальдегидными смолами незначительно снижает полярность до 0.51, однако этого недостаточно для хорошей совместимости с неполярными каучуками (табл. 1).

Плазменная обработка приводит к тому, что поверхность углеродных микроволокон также становится сильнополярной, в зависимости от режима обработки полярность варьируется в интервале 0.75–0.98. Воздействие плазмы на углеродное микроволокно приводит к значительному увеличению поверхностной энергии, причем это увеличение связано с ростом полярной составляющей γ_s^p энергии (табл. 1). Однако следует отметить, что плазменная модификация углеродных микроволокон в течение 2 мин при мощности разряда 300 Вт, наоборот, приводит к резкому снижению поверхностной энергии (в 5 раз по сравнению с исходным волокном) за счет уменьшения полярной составляющей, что может положительно отразиться на совместимости углеродных микроволокон с неполярным этиленпропилендиеновым каучуком.

Степень смачиваемости поверхности углеродных микроволокон оценивали по величине краевого угла смачивания и величине межфазного натяжения на границе раздела системы волокно–каучук (табл. 2). Оптимизация режима плазменной модификации осуществлялась с применением методики математического моделирования композиционного ортогонального плана варьированием мощности воздействия низкотемпературной плазмы (рис. 1).

¹ ГОСТ 12.1.044–2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

² ОСТ 92-0903–78. Материалы неметаллические теплозащитного и конструкционного назначения. Методы определения технологических и физико-химических характеристик.

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что наименьшее значение краевого угла смачивания поверхности модифицируемого микроволокна достигается при мощности воздействия низкотемпературной плазмы 300 Вт: краевой угол смачивания системы МУМВ-В–СКЭПТ-40 уменьшается на 20% по сравнению с исходным образцом и составляет 77.0°, а межфазное натяжение снижается в 2 раза и составляет 5.3 мДж·м⁻². При обработке микроволокон в данном режиме значение краевого угла смачивания системы МУМВ-В–БНКС-40 и величина межфазного натяжения уменьшаются на 23 и 15% по сравнению с исходным образцом и составляют 68.3° и 5.5 мДж·м⁻².

Далее для определения оптимального режима плазменной модификации варьировали параметр продолжительности модификации (табл. 3, рис. 2).

Анализ полученных результатов показывает, что минимальное значение краевого угла смачивания углеродных микроволокон и межфазного натяжения на границе раздела системы волокно–каучук наблюдается при продолжительности плазменной модификации, равной 2 мин. При данной продолжительности обработки микроволокон низкотемпературной плазмой происходит уменьшение краевого угла смачивания и межфазного натяжения как на границе раздела микроволокно–неполярный каучук, так и на границе раздела микроволокно–полярный каучук за счет изменения баланса энергетических сил межмолекулярного взаимодействия между наполнителем и связующим (т. е. увеличивается дисперсионная составляющая поверхностной энергии) (табл. 1). Изменение энергетических свойств поверхности микроволокон происходит за счет образования активных функциональных групп. Состав, структура и свойства таких групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Кроме того, повышение каучукофилности поверхности микроволокон при обработке плазмой в течение 2 мин происходит благодаря удалению поверхностного слоя под воздействием ионов плазмы. Травлению подвергается поверхностный слой волокон, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса. Следует особо подчеркнуть, что перечисленные выше физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации часто одновременно и в различных сочетаниях.

Таким образом, меньшими значениями краевых углов смачивания и межфазного натяжения характеризуются образцы углеродных микроволокон МУМВ-В, модифицированных низкотемпературной плазмой в следующем режиме: $W_p = 300$ Вт; $t = 2$ мин.

Таблица 1
Влияние режима обработки углеродных микроволокон низкотемпературной плазмой на значения поверхностных энергий

Объект исследования	Режим обработки		Поверхностная энергия γ_s , мДж·м ⁻²	Дисперсионная составляющая поверхностной энергии γ_s^d , мДж·м ⁻²	Полярная составляющая поверхностной энергии γ_s^p , мДж·м ⁻²	Полярность	Литературный источник		
	мощность воздействия плазмы I_p , Вт	время обработки плазмой t , мин							
Углеродное микроволокно неапретированное марки МУМВ	Без обработки		26.3	4.9	21.4	0.81	Настоящая работа		
	Без обработки		18.9	9.2	9.7	0.51			
	Без обработки 1 2 3 5 7 10 300		4.4	0.6	3.8	0.86			
			13.2	13.1	0.03	0.002			
			3.7	0.2	3.6	0.97			
			23.1	0.4	22.7	0.98			
			73.2	13.1	60.0	0.82			
			69.1	17.0	52.2	0.76			
			4.4	0.7	3.8	0.86			
			5.8	4.4	1.4	0.24			
Этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40	Без обработки		13.2	13.1	0.03	0.002	[4]		
	Без обработки 2 2		5.8	1.3	4.5	0.78			
			6.8	1.5	5.3	0.78			
			10.1	1.2	8.9	0.88			
			34.8	34.1	0.7	0.02			
			Без обработки		20.6	14.2		6.5	0.32
			Без обработки						
			Без обработки						
			Без обработки						
	Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН	Без обработки							[11]
Без обработки									

Таблица 2

Влияние мощности воздействия низкотемпературной плазмы на физико-химические свойства на границе раздела волокно/каучук

Режим обработки		Краевой угол смачивания θ , град	Межфазное натяжение γ_{12} , мДж·м ⁻²	Параметр взаимодействия двух фаз Φ , мДж·м ⁻²	Обратимая работа адгезии W , мДж·м ⁻²	Коэффициент растекания f_p , мДж·м ⁻²
мощность воздействия плазмы W_p , Вт	время обработки плазмой t , мин					
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40						
Без обработки	2	80.3	13.0	0.79	40.7	2.9
100		129.4	26.5	0.50	12.7	3.8
200		103.9	14.1	0.93	26.5	14.9
300		77.0	5.3	1.00	42.6	16.3
400		121.1	23.8	0.59	16.8	5.2
500		118.4	23.4	0.59	18.3	4.6
600		119.7	27.3	0.47	17.6	-2.6
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиеннитрильный каучук БНКС-40 АМН						
Без обработки	2	28.9	0.7	0.98	38.8	0.9
100		102.9	9.0	0.83	16.0	7.1
200		86.6	4.6	1.00	21.8	10.2
300		68.3	5.5	0.85	28.2	1.9
400		93.4	7.0	0.89	19.4	7.8
500		88.8	6.4	0.88	21.0	7.4
600		82.3	7.3	0.81	23.4	3.2

При этом наблюдается наибольшее увеличение степени смачиваемости микроволокон как этиленпропилендиеновым, так и бутадиен-нитрильным каучуками

(снижаются краевой угол смачивания на 20 и 25%, межфазное натяжение в 2 раза и на 15% соответственно).

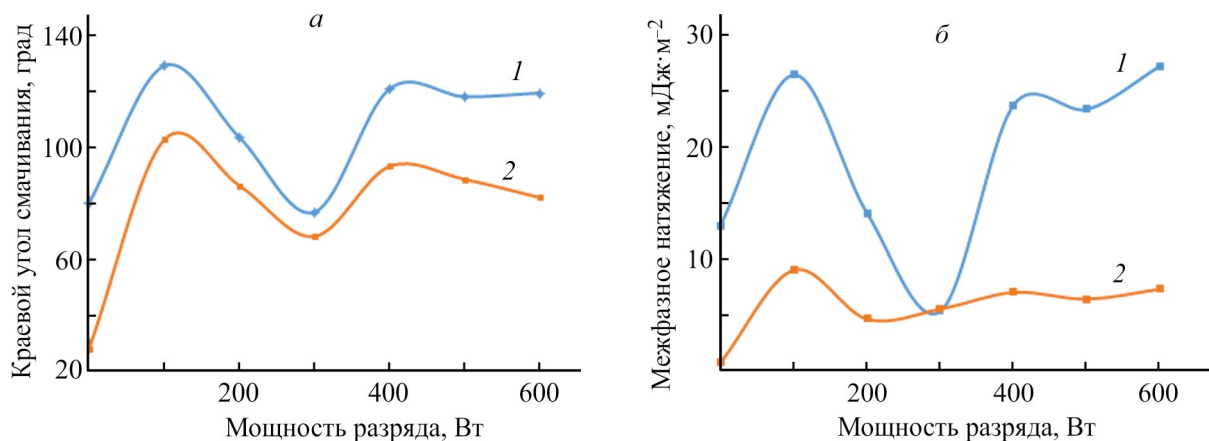


Рис. 1. Влияние мощности воздействия низкотемпературной плазмы на значения краевого угла смачивания (а), межфазного натяжения (б) в системе углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 (1), углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН (2).

Таблица 3

Влияние времени обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на физико-химические свойства на границе раздела волокно/каучук

Режим обработки		Краевой угол смачивания θ , град	Межфазное натяжение γ_{12} , мДж·м ⁻²	Параметр взаимодействия двух фаз Φ , мДж·м ⁻²	Обратимая работа адгезии W , мДж·м ⁻²	Коэффициент растекания f_p , мДж·м ⁻²
мощность воздействия плазмы W_p , Вт	время обработки плазмой t , мин					
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40						
Без обработки		80.3	13.0	0.79	40.7	2.9
300	1	130.3	26.9	0.50	12.3	3.6
	2	77.0	5.3	1.00	42.6	16.3
	3	140.4	30.6	0.30	8.0	0.5
	5	123.8	42.5	0.27	15.4	-30.8
	7	53.9	52.7	0.55	55.3	-91.0
	10	43.1	43.7	0.61	60.2	-78.1
Углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиеннитрильный каучук БНКС-40 АМН						
Без обработки		28.9	0.7	0.98	38.8	0.9
300	1	103.7	9.2	0.83	15.7	7.0
	2	68.3	5.5	0.85	28.2	1.9
	3	112.4	11.6	0.69	12.8	5.3
	5	65.5	14.6	0.67	29.1	-17.2
	7	—	26.9	0.86	66.8	-79.5
	10	—	21.9	0.90	67.9	-70.4

Представленные расчетные зависимости влияния плазменной обработки на величины краевого угла смачивания и межфазного натяжения подтвердили

экспериментально. Исследования показали, что введение в состав эластомерных материалов углеродных микроволокон, обработанных низкотемпературной

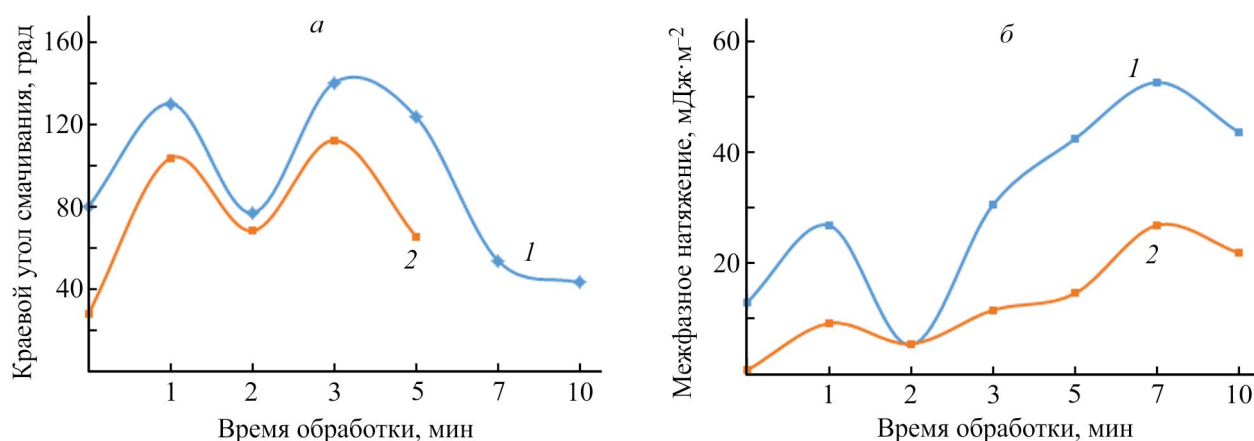


Рис. 2. Влияние времени обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на значения краевого угла смачивания (а), межфазного натяжения (б) в системе углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 (1), углеродное микроволокно, аппретированное фенолоформальдегидной смолой СФ-012А марки МУМВ-В/бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН (2).

плазмой, приводит к повышению прочности вулканизатов на 30% для образцов на основе неполярного каучука и на 12% для образцов на основе полярного каучука (табл. 4). При этом введение необработанных микроволокон практически не оказывает влияния на прочность вулканизатов.

Увеличение прочности материалов связано с повышением степени диспергируемости микроволокон в объеме эластомерной матрицы, о чем также свидетельствует снижение величины эффекта Пейна образцов на основе как этиленпропиленового (на 15%), так и бутадиен-нитрильного каучуков (на 6%) (рис. 3).

Таким образом, плазменная обработка микроволокон приводит к повышению теплозащитных свойств вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в 1.7 раза по сравнению с образцом без волокон и в 1.2 раза по сравнению с образцом, содержащим микроволокна без обработки (табл. 4). Вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука с введением микроволокон,

модифицированных низкотемпературной плазмой, также характеризуются увеличением времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C на 20% в сравнении с образцом, содержащим немодифицированные углеродные микроволокна (табл. 4).

Для повышения эффективности огнетеплозащитных покрытий необходима более равномерная структура коксового слоя, образовавшегося после высокотемпературного воздействия, с меньшим диаметром пор и более узким их распределением по размерам [12]. Указанные эффекты можно достичь с использованием в составе эластомерных композиций углеродных микроволокон, модифицированных низкотемпературной плазмой. В структуре огнетеплозащитных материалов, содержащих микроволокна, после воздействия теплового потока выделяют четыре зоны: неизменный слой, предпиролизный слой, зона пиролиза, зона минерализации (рис. 4). При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (области 1 на рис. 4, а, з)

Таблица 4

Влияние плазменной обработки углеродных микроволокон на упругопрочностные и теплозащитные свойства вулканизатов*

Показатель	Контрольный образец (без волокон)	Образцы, содержащие углеродные микроволокна марки МУМВ-В	
		без обработки плазмой	обработанные плазмой ($W_p = 300 \text{ Вт}$; $t = 2 \text{ мин}$)
Вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 ¹			
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	11.8	11.2	15.4
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$), с	250	350	430
Потеря массы образца (Δm), %	25.8	12.4	4.8
Скорость линейного горения ($V_{\text{л.г}}$), мм·с ⁻¹	3.26	0.45	0.53
Коксовый остаток (КО), %	21.3	26.0	27.1
Время начала отслаивания кокса ($\tau_{\text{ОК}}$), ² с	26	32	40
Коэффициент вспучивания ($K_{\text{в}}$)	0.91	0.72	1.00
Вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН ³			
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	17.3	18.3	19.4
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$), с	150	200	250
Потеря массы образца (Δm), %	16.1	22.3	15.8
Скорость линейного горения ($V_{\text{л.г}}$), мм·с ⁻¹	0.53	0.52	0.54
Коксовый остаток (КО), %	22.2	26.9	24.2
Время начала возгорания ($\tau_{\text{возг}}$), ⁴ с	8	30	30

*1 — режим вулканизации — 155°C, 60 мин; 2, 4 — режим испытаний на стойкость кокса к эрозионному уносу — 180 об·мин⁻¹, 60 с; 3 — режим вулканизации — 160°C, 30 мин.

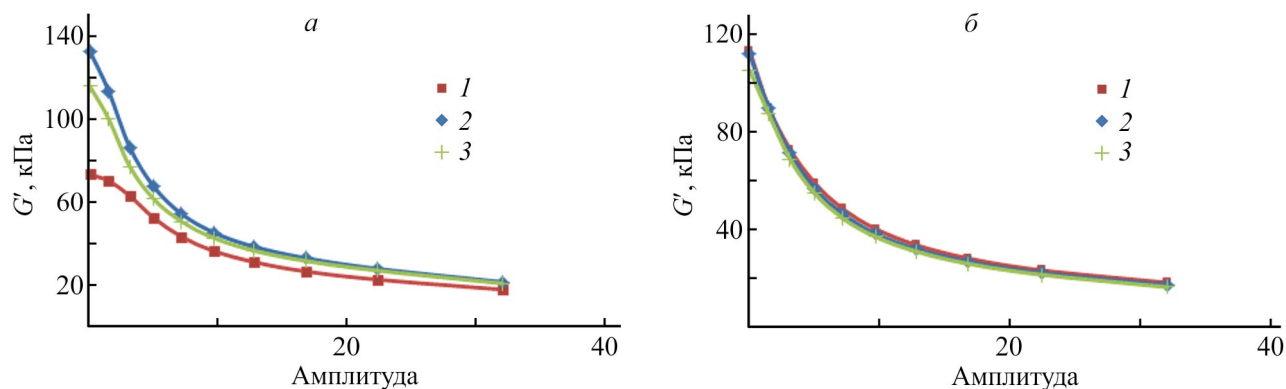


Рис. 3. Влияние плазменной обработки поверхности углеродных микроволокон на степень диспергируемости (эффект Пейна $\Delta G'$) в объеме эластомерного материала на основе этиленпропилендиенового каучука (а), бутадиен-нитрильного каучука (б).

1 — образец, не содержащий микроволокон (контрольный образец); 2 — образец, содержащий углеродные микроволокон МУМВ-В без предварительной обработки; 3 — образец, содержащий углеродные микроволокон МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

практически отсутствует. Наличие микроволокон способствует увеличению толщины неразрушенного слоя и образованию пор меньшего размера (рис. 4, б, д), а образец, содержащий микроволокон, обработанные низкотемпературной плазмой, характеризуется образованием пор с меньшим диаметром и более правильной формы, равномерно распределенных по объему материала (рис. 4, в). Образец на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуется большей толщиной неизменного слоя (рис. 4, е), при этом

порообразования в области предпиролизного слоя и зоны пиролиза не наблюдается (области 2 и 3 на рис. 4, е).

С введением микроволокон в состав огнетеплозащитных материалов повышается стойкость образовавшегося пенококса к эрозионному уносу, характеризующаяся временем начала отслаивания кокса, за счет армирующего эффекта (табл. 4, рис. 5). Однако данный эффект недостаточен, так как за время испытания волокна уносятся с поверхности материала га-

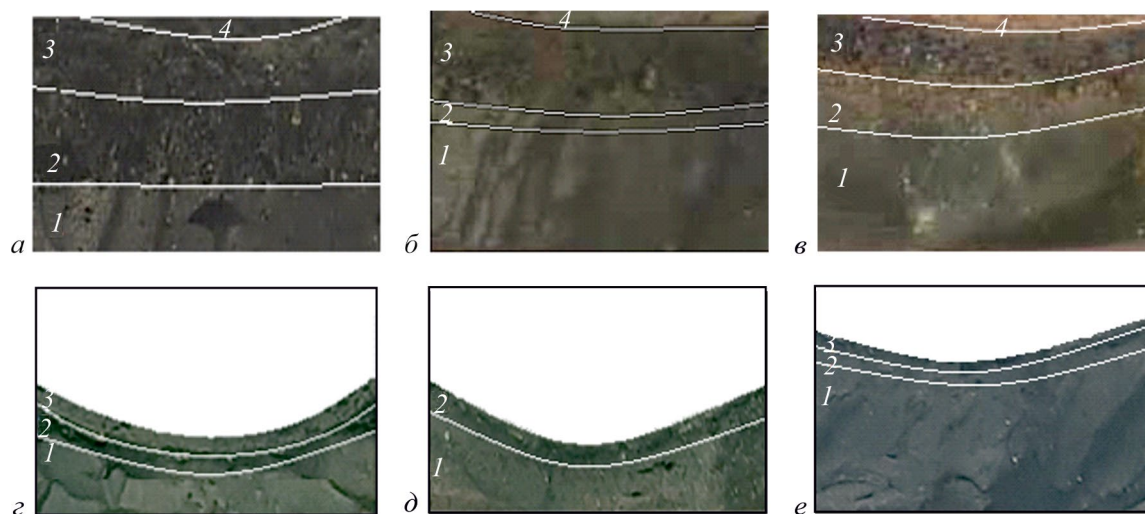


Рис. 4. Изменения в структуре вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука (а–в) и бутадиен-нитрильного каучука (г–е) после высокотемпературного воздействия.

а, г — образцы, не содержащие микроволокон (контрольные образцы); б, д — образцы, содержащие углеродные микроволокон МУМВ-В без предварительной обработки; в, е — образцы, содержащие углеродные микроволокон МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

1 — неизменный слой, 2 — предпиролизный слой, 3 — зона пиролиза, 4 — зона минерализации.

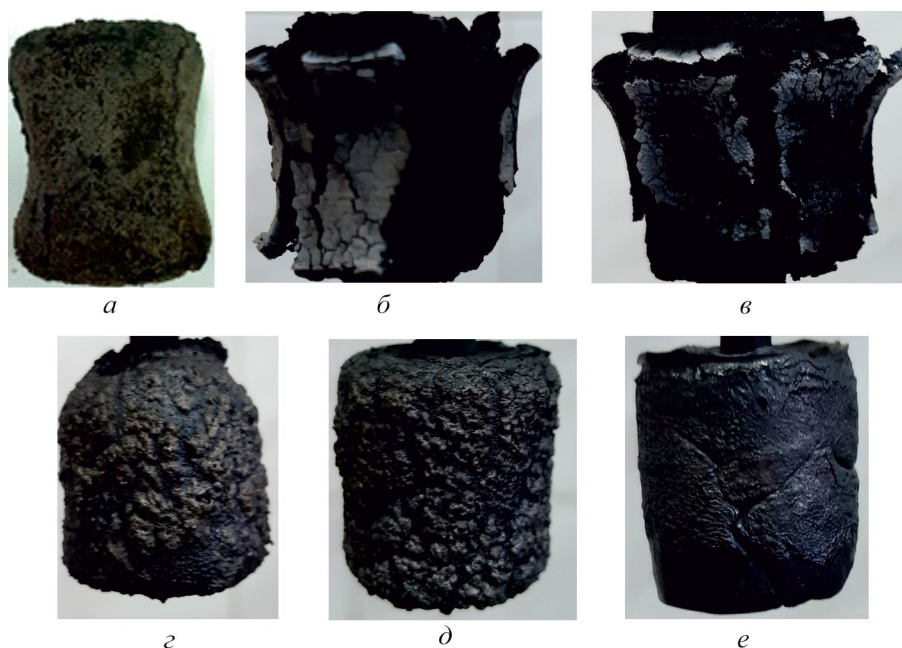


Рис. 5. Образец на основе этиленпропиленового каучука (а–е) и бутадиен-нитрильного каучука (з–е) после испытаний на стойкость коксового слоя к эрозионному уносу.

а, з — образцы, не содержащие микроволокна (контрольные образцы); б, д — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В без обработки; в, е — образцы, содержащие углеродные микроволокна МУМВ-В, обработанные низкотемпературной плазмой ($W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин, рабочий газ — фильтрованный воздух).

зовым потоком (рис. 5, б), позволяя беспрепятственно разрушаться все новым слоям кокса.

Плазменная обработка микроволокон повышает степень их взаимодействия с эластомерной матрицей за счет увеличения смачиваемости волокон каучуком, о чем свидетельствует снижение величин краевого угла смачивания и межфазного натяжения (табл. 2 и 3). Повышение взаимодействия в системе волокно–эластомерная матрица приводит к упрочнению коксового слоя огнетеплозащитного материала, образовавшегося после испытаний на стойкость к эрозионному уносу. Другими словами, волокно не уносится с поверхности коксового слоя тепловыми потоками, препятствует им проникать во все более глубокие слои материала и армирует коксовый слой, предотвращая его разрушение (рис. 5, е). При этом испытания стойкости коксового слоя на эрозионный унос образцов на основе бутадиен-нитрильного каучука (рис. 5) показали отсутствие устойчивого коксового слоя. Бутадиен-нитрильный каучук по своей природе не обладает столь большим коксообразованием в сравнении с этиленпропилендиеновым каучуком. На поверхности образцов после испытаний на стойкость коксового слоя к эрозионному уносу происходит осмоление (рис. 5, з, д). Поэтому хотя модифицированные микроволокна и изменяют структуру

вулканизатов на основе БНКС-40 (рис. 4, е), а также повышают прочность резин (табл. 4), но при испытаниях на эрозионный унос не столь эффективны.

Выводы

Модификация поверхности углеродных микроволокон МУМВ-В низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST приводит к улучшению взаимодействия на границе раздела как с неполярным, так и с полярным каучуками за счет повышения смачиваемости поверхности микроволокон благодаря изменению гидрофильного и гидрофобного баланса. При этом меньшими значениями краевых углов смачивания и межфазного натяжения характеризуются образцы углеродных микроволокон МУМВ-В, модифицированных плазмой в следующем режиме: $W_p = 300$ Вт, $t = 2$ мин. Плазменная обработка аппретированных углеродных микроволокон оказывает положительное влияние на вулканизационные, упругопрочностные и огнетеплозащитные свойства резин на основе этиленпропилендиенового каучука (уменьшается эффект Пейна на 15%, повышается условная прочность при растяжении на 30%, увеличиваются стойкость вулканизатов к тепловому потоку и эрозионному уносу в 1.7 и 1.5 раза соответственно).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030» в рамках научного проекта № 45/655-24.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В.Ф. Каблов — выдвинул основные идеи, определял условную прочность при растяжении вулканизатов на основе этиленпропилендиенового и бутadiен-нитрильного каучуков; О. М. Новопольцева — проведение реометрических испытаний исследуемых композиций; Д. А. Крюкова — проведение плазменной обработки поверхности микроволокон в различных режимах, определяла краевые углы смачивания исследуемых образцов; В. Г. Кочетков — определял огнетеплозащитные характеристики исследуемых композиций; А. Д. Мальнева — проведение расчетных исследований по определению физико-химических свойств материалов.

Информация об авторах

Каблов Виктор Фёдорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
РИНЦ AuthorID: 115782

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>
РИНЦ AuthorID: 115784

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>
РИНЦ AuthorID: 717181

Крюкова Дарья Алексеевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>
РИНЦ AuthorID: 1026108

Мальнева Анастасия Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9260-3210>
РИНЦ AuthorID: 1230349

Список литературы

- [1] Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кейбал Н. А., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Гордеева Е. В., Егорова С. А. Влияние модифицированного каолинового микроволокна на свойства огнетеплозащитных эластомерных материалов // *Каучук и резина*. 2018. № 5. С. 302–306. <https://www.elibrary.ru/vkowgi>
- [2] Бейдер Э. Я., Петрова Г. Н., Изотова Т. Ф. Влияние аппретов на свойства термопластичных стеклопластиков // *Тр. ВИАМ*. 2014. № 9. С. 7. <https://www.elibrary.ru/slsqvfv>
- [3] Абзальдинов Х. С., Яруллин А. Ф., Касперович А. В., Прокопчук Н. Р., Казаков Ю. М., Стоянов О. В. Поверхностная модификация резинотехнических изделий физическими методами (обзор) // *Вестн. Технол. ун-та*. 2022. Т. 25. № 11. С. 5–17. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_11_5
- [4] Ким К. К., Спичкин Г. Л., Чистов Е. К., Грошев Г. М., Котенко А. Г., Костроминов А. М. Плазменная установка для повышения гидрофильности бумажных изделий // *Электротехника*. 2017. № 10. С. 37–41. <https://www.elibrary.ru/znaakb>
[Kim K. K., Spichkin G. L., Groshev G. M., Kotenko A. G., Kostrominov A. M., Chistov E. K. A plasma device for increasing the hydrophilicity of paper products // *Russ. Electrical Eng.* 2017. V. 88. N 10. P. 657–660. <https://doi.org/10.3103/S106837121710008X>].
- [5] Варрик Н. М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // *Тр. ВИАМ*. 2014. № 6. С. 1–15. <https://www.elibrary.ru/sexwex>
- [6] Гарифуллин А. Р., Абдуллин И. Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. № 7. С. 80–85. <https://www.elibrary.ru/scnlhd>
- [7] Полдушов М. А., Полянин А. В., Москалев В. А., Потапов Е. Э., Прекол Ш., Инжинова Л. М., Бобров А. П., Белковский В. В., Мирошников Ю. П. Оценка межфазного взаимодействия на границе раздела шунгит/эластомер // *Каучук и резина*. 2013. № 4. С. 32–34. <https://www.elibrary.ru/rcheef>
- [8] Потапов Е. Э., Мирошников Ю. П., Бобров А. П., Смаль В. А. Использование маточных смесей шунгита в рецептурах протекторных и каркасных шинных резин // *Каучук и резина*. 2017. Т. 76. № 1. С. 22–27. <https://www.elibrary.ru/xyeuoj>
- [9] Мохнаткин А. М., Зотов А. Л., Дорожкин В. П., Мохнаткина Е. Г. Изучение совместного использования технического углерода и диоксида кремния в протекторе шин. Сообщение 5. Эффект Пейна // *Каучук и резина*. 2014. № 4. С. 36–39. <https://www.elibrary.ru/skemmx>
- [10] Чиркова Ю. Н., Земский Д. Н. Влияние новых антиоксидантов на технологические свойства резиновых смесей // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. Т. 17. № 3. С. 115–116. <https://www.elibrary.ru/rxmfwf>
- [11] Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // *Науч.*

- обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 15–28. <https://www.elibrary.ru/zfbczl>
- [12] *Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А.* Модификатор на основе дициандиамида и диметилфосфита для огнестойких эластомерных материалов // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 5. С. 596–603. <https://doi.org/10.31857/S004446182205005X>
- [*Kablov V. F., Kochetkov V. G., Keibal N. A., Novopoltseva O. M., Kryukova D. A.* Modifier based on dicyandiamide and dimethyl phosphite for fire and heat resistant elastomer materials // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 5. P. 661–668. <https://doi.org/10.1134/S1070427222050056>].
-