

УДК 541.64:547.34

ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНО АКТИВНЫМИ ФОСФОРБОРАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 2024 г. В. Ф. Каблов^а, Н. А. Кейбал^а, В. Г. Кочетков^{а,*}

^аВолгоградский государственный технический университет

404121 Волжский, ул. Энгельса, 42а

*e-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята в печать 21.04.2024 г.

Разработаны новые фосфорборазотсодержащие продукты, способствующие вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огне-теплозащитных и адгезионных характеристик. Изучена структура данных продуктов, определены условия их получения и основные свойства. Обобщены результаты исследований и разработок ряда огнестойких полимерных материалов, в частности защитных покрытий для резин на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена, защитных покрытий на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластиков и эластомерных материалов. Описана возможность применения фосфорборазотсодержащих продуктов в качестве аппретирующих компонентов для наполнителей — микроволокон и микросфер.

DOI: 10.31857/S2308114724010057, EDN: MFVXPL

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные полимерные материалы широко применяют в производстве ракетной, авиационной и морской техники, в том числе при создании конструкций специального назначения, работающих в экстремальных условиях. Актуальным для многих полимерных материалов является повышение их огнестойкости, теплозащитных свойств и стойкости к высоким значениям температуры.

Эффективность огнезащитного покрытия определяется комплексом эндотермических физико-химических превращений: плавлением, кипением и сублимацией компонентов, термодеструкцией [1], пиролизом, нагреванием газов пиролиза и их вдувом в коксовый слой и поверхностную зону, а также процессами изменения химической структуры материала — вспучиванием, порообразованием, коксованием [2]. Большая доля поступающего тепла расходуется на распад химических связей в полимере при термодеструкции с выделением низкомолекулярных продуктов и нагревание этих продуктов до высокой температуры. Совокупность физико-химических и структурных превращений в материале, а также низкая тепло- и теплопроводность огнезащитного материала

обеспечивают эффективное выполнение функции теплозащиты.

Реализация указанных физико-химических превращений по всему объему огнезащитного материала представляет собой сложную задачу.

Эффективными способами, позволяющими регулировать свойства огнезащитного материала, можно назвать использование функционально-активных компонентов и модифицирующих добавок, интенсивно влияющих на процессы коксования, вспучивания, деструкции, структурирования и другие физико-химические превращения. Так, в работах И.А. Новакова с сотрудниками [3–5] исследованы фосфорсодержащие соединения, применяемые в качестве огнезащитных добавок.

Одним из способов снижения горючести материалов и повышения теплозащитных свойств, призванных существенно повысить эффективность огнезащиты материалов, является применение интумесцентных (вспучивающихся) покрытий, имеющих в своей структуре соединения с атомами фосфора, азота и бора. Их комбинация может усиливать огнестойкость за счет синергического эффекта. Механизм действия покрытия, содержащего указанные соединения,

заключается в том, что при воздействии пламени на полимерный материал, а также во время его деструкции и окисления фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, необходимого для поддержания процесса горения. На поверхности полимера образуется также вспененный стеклообразный слой полифосфорной кислоты с низкой теплопроводностью, который уменьшает количество тепла, проходящего внутрь полимера. Фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции, приводящих к образованию “коксовой шапки”. При пиролизе полимеров, содержащих соединения фосфора, формируются фосфорная кислота и ее ангидриды, которые катализируют дегидратацию и дегидрирование и способствуют карбонизации.

Фосфорорганические соединения действуют преимущественно в конденсированной фазе, изменяя направление процессов деструкции, увеличивая тем самым коксовый остаток и понижая количество газообразных горючих продуктов [6]. Некоторые виды фосфорсодержащих антипиренов разлагаются с образованием газообразных соединений; в этом случае фосфор обеспечивает образование сажевых конгломератов, что снижает полноту сгорания. Введение фосфорсодержащих фрагментов в полимерные композиции не только понижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства.

Однако ассортимент высокоэффективных фосфоразотборсодержащих антипиренов, выпускаемых мировой промышленностью,

недостаточен и может быть расширен за счет синтеза новых синергетических фосфор-, азот-, бор-, галогенсодержащих соединений.

Не в полной мере изучены и вопросы применения огнетеплозащитных покрытий, наносимых на композиционные и эластомерные материалы, в том числе с учетом адгезии, термической стойкости и воздействия статических и динамических механических нагрузок.

Таким образом, в настоящее время разработка огнетеплозащитных полимерных материалов и покрытий, подбор основных компонентов (полимерного связующего, антипирена, наполнителя), получение и применение новых фосфоразотборсодержащих антипиренов и добавок, оценка эффективности их огнезащитного действия является актуальной задачей.

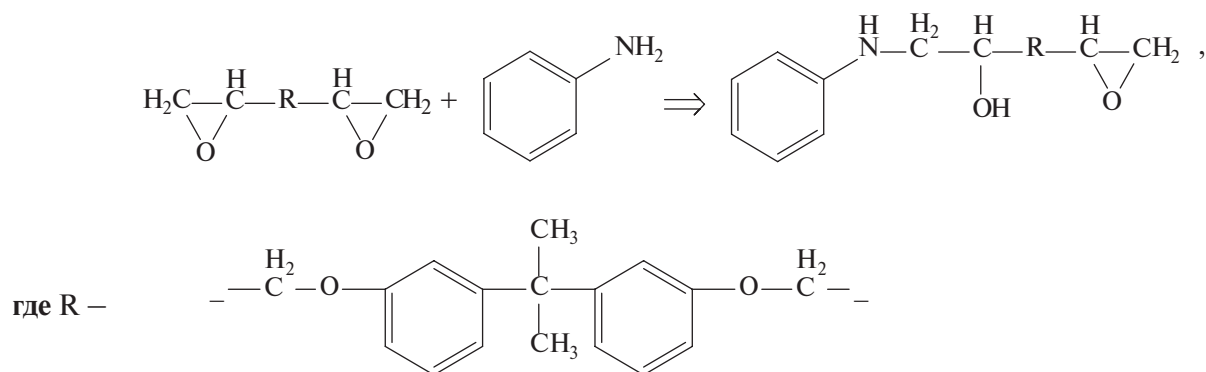
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований разработали новые фосфорборазотсодержащие продукты, способствующие вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также повышению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств.

Установили, что при взаимодействии бората метилфосфита, полученного в соответствии с работой [7], с эпоксидно-диановой смолой марки “ЭД-20” (CAS № 25068-38-6) и анилином (99.5%, №242284; “Sigma-Aldrich”) при массовом соотношении 2.5 : 1.0 : 2.5 образуется фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА).

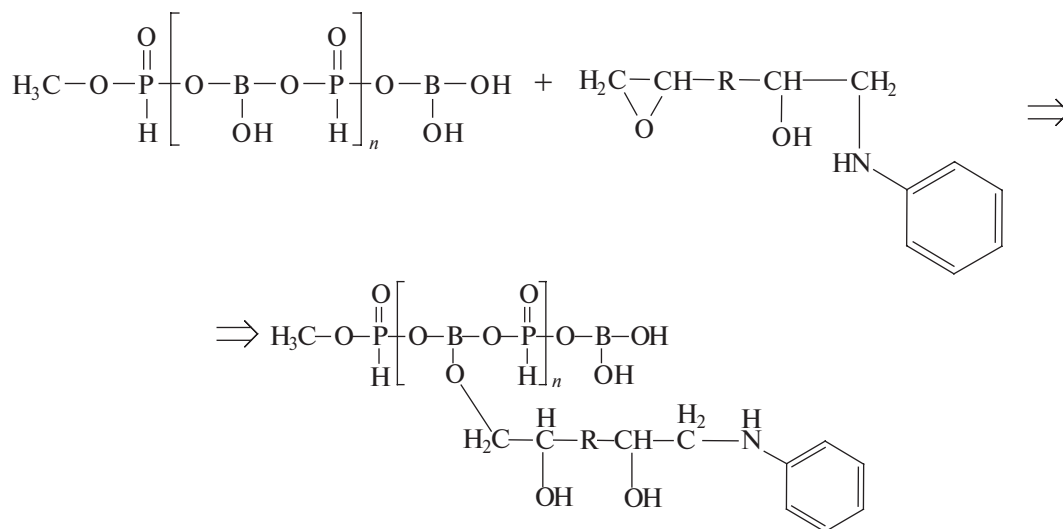
Реакция протекает в две стадии.

На первой стадии происходит взаимодействие анилина с эпоксидной смолой ЭД-20 (1 : 1) с образованием связи C—OH:



Во время второй стадии возникает реакция продукта первой стадии с рассчитанным количеством бората метилфосфита. Взаимодействие протекает по связи В—ОН и эпоксигруппе

смолы ЭД-20 с разрывом эпоксидного кольца и образованием гидроксильной группы и связи $-B-O-C-$:



Разработанный продукт имеет следующие физические свойства: плотность 1.491–1.517 г/см³, температура плавления 88.0°C, содержание летучих веществ 0.75%, показатель преломления 1.510–1.522.

В результате исследований подобрали условия реакций, исключаящие гелеобразование в процессе синтеза и обеспечивающие длительную стабильность продукта.

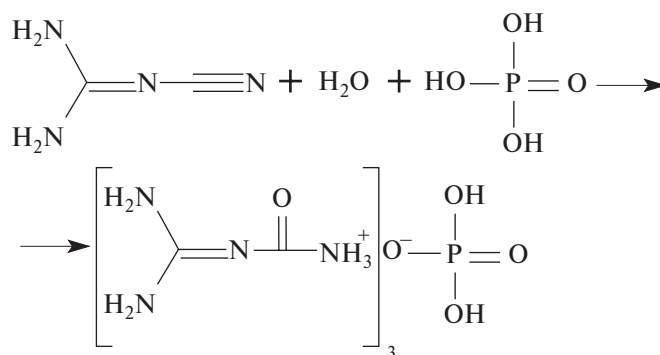
Продукт содержит в своем составе группы –P=O (1100–1290 см⁻¹), –P–O–B– (900–1050 см⁻¹), –B–OH (3240–3250 см⁻¹), –C–NH– (1645–1660 см⁻¹) и C–OH (1250–1260 см⁻¹), наличие которых подтверждено данными ИК-спектроскопии [8]. Структура, состав, наличие гидроксильных групп, высокое содержание групп –P=O и –B–OH усиливает огнетеплозащитную эффективность продукта и обуславливает возможность его использования в качестве антипирена для полимерных материалов.

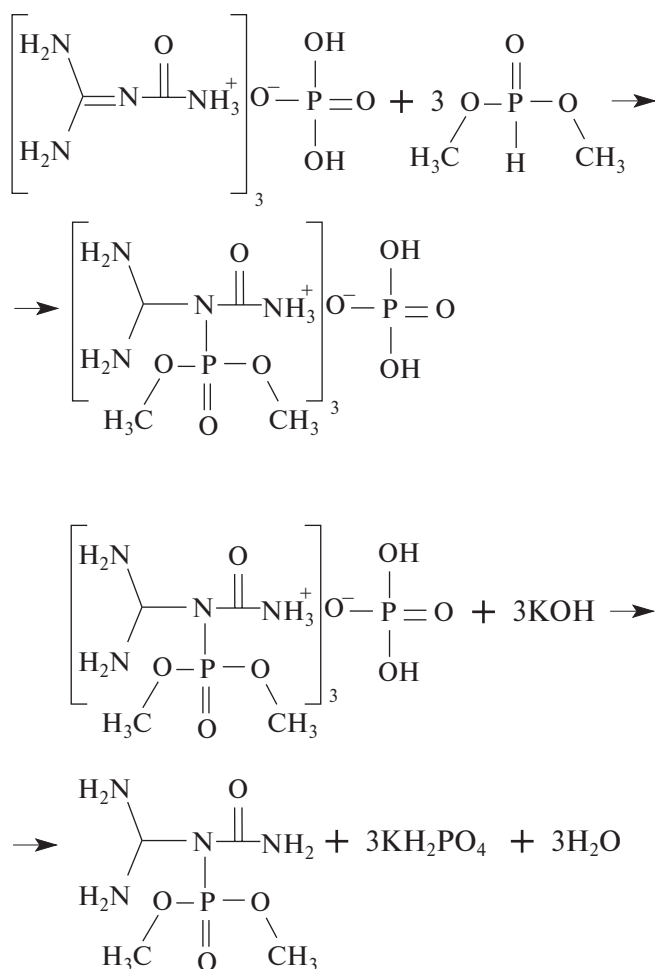
Кроме того, наличие групп первичных и вторичных аминов, являющихся адгезионно-активными, свидетельствует о возможности усиления адгезионного взаимодействия полимерного материала, содержащего разработанный продукт, с различными полимерными подложками.

Также в качестве фосфоразотсодержащего модификатора получили диметилкарбамил

(диаминометил)фосфорамид (ДДФ). Синтез и выделение ДДФ проводили по методике, описанной в работе [9]. На первой стадии дициандиамида (99%, № D76609; “Sigma-Aldrich”) взаимодействует с 50% фосфорной кислотой (99.99%, № 345245; “Sigma-Aldrich”) при мольном соотношении 1 : 1 и температуре 75°C в течение 35 мин с образованием гуанилмочевинфосфата с концентрацией твердого вещества 50–70%. На второй стадии к реакционной системе добавляли по каплям диметилфосфит (98%, № D178454; “Sigma-Aldrich”), поднимали температуру до 120°C и выдерживали систему в течение 3.5 ч; мольное соотношение реагентов 1.0 : 1.5.

ДДФ образуется при взаимодействии дициандиамида с диметилфосфитом в растворе фосфорной кислоты:





Состав и строение полученных соединений подтверждали ИК-спектроскопией (идентифицированы группы NH_2 –(3465–3490 см^{-1}), $-\text{N}-\text{P}=\text{O}$ (1410–1490 см^{-1}), $-\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ (3440–3450 см^{-1}) и $-\text{C}-\text{N}-$ (1645–1660 см^{-1})) с помощью ИК-фурье-спектрометра “Nicolet-6700” [10] и анализа спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{31}P .

Наличие в составе продукта аминогрупп позволяет ожидать адгезионной активности данного соединения, а близкое к оптимальному соотношение атомов азота и фосфора [11–13] определяет высокие огнезащитные характеристики.

Модифицирующая добавка ДДФ растворима в воде и нерастворима в ацетоне, содержит 16.6% Р и 29.9% N, имеет температуру плавления 132–135°C.

Исследование влияния ФЭДА и ДДФ на термостабильность проводили на резинах на основе каучука СКЭПТ-40, содержащих 30 мас. ч. наполнителя (высокодисперсный оксид кремния БС-120) и серную вулканизирующую группу. В качестве образцов сравнения изготовили

эластомерную композицию, не содержащую модификатора (К).

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ISO 2393:2014 “Rubber Test Mixes — Preparation, Mixing and Vulcanization — Equipment and Procedures”). Вулканизацию резиновой смеси проводили в прессе “Carver” при температуре 165°C в течение 40 мин.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей измеряли на реометре “MDR 3000 Professional” по ASTM D 2084-79 [14]. Когезионную прочность композиций устанавливали в соответствии с ISO 9026:2007 [15], упруго-прочностные свойства резин — по ISO 37-2020 [16]. Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно ISO 188-2013 [17]. Для оценки огне- и теплозащитных свойств образцов использовали следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потерю массы образца и скорость линейного горения (методика МТИ-12, ISO 4589-84) [18]). При высокотемпературном воздействии пламени горелки на поверхности образца температура составляла 2000°C.

Исследование влияния содержания ДДФ на адгезионные свойства композиции выполняли по ASTM D3163-01 [19], при склеивании образцов клеевым составом на основе полихлоропрена марки “88CA” (CAS № 9010-98-4).

Влияние введения исследуемых добавок на величину коксового остатка и тепловыделения характеризовали методами ДТА и ТГА с помощью дериватографа “Q-1500D”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика

В качестве функционально-активного фосфорборсодержащего компонента был использован фосфорборазотсодержащий олигомер ФЭДА, способствующий вспучиванию и коксообразованию полимерных композиций при воздействии пламени, а также улучшению их огнетеплозащитных и адгезионных свойств [8, 20].

Для того чтобы иметь возможность применения огнезащитное покрытие, необходимо также решить задачи обеспечения адгезии между

Таблица 1. Влияние содержания ФЭДА на огнетеплозащитные свойства покрытия на основе ПХВС

Содержание ФЭДА, %	Толщина покрытия, мм	Коэффициент вспучивания	Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	Время достижения предельного состояния, с
—	0	—	—	18
0	0.7	1.55	247	29
0	1.0	2.7	223	32
2.5	0.7	4.89	131	44
2.5	1.0	5.55	115	52
5.0	0.7	5.12	116	48
5.0	1.0	6.00	108	57
7.5	0.7	5.64	109	55
7.5	1.0	6.47	102	63

покрытием и полимерным материалом и долговечности при эксплуатации.

Исследования огнетеплозащитных свойств покрытий были проведены воздействием на покрытый образец стеклопластика пламени плазмоторона. Из табл. 1 видно, что увеличение содержания ФЭДА в составе покрытия повышает огнетеплозащитные характеристики покрытия — растет коэффициент вспучивания, увеличивается время прогревания защищаемого материала. Это обусловлено высокой вспучивающей способностью добавок, выделением при их разложении газообразных веществ, способствующих более интенсивному образованию кокса на поверхности защищаемого материала [21, 22].

Необходимо отметить, что преимуществом разработанных добавок может быть проявление огнезащитного эффекта по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии пламени на покрытие, а также во время деструкции и окисления покрытия, входящие в состав модификатора фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и, препятствуя поступлению кислорода, останавливают процесс горения. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции, приводящих к формированию слоя кокса, имеющего пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе [23, 24].

Для сравнения огнезащитной эффективности ФЭДА были испытаны образцы стеклопластика с нанесенным покрытием толщиной 0.7 мм (содержание добавки 7.5%). Выявлено, что время достижения предельного состояния — потери целостности и начала деструкции стеклопластика при прогревании образца до 280–300 °С в 2 раза больше, чем у покрытия, не содержащего модификатор.

Необходимым условием высокой огнетеплозащитной эффективности является начало вспучивания покрытия при более низкой температуре, так как термостойкость защищаемых полимерных композиционных материалов составляет 110 °С. Разработанное покрытие, содержащее ФЭДА, начинает вспучиваться при 100 °С, что обеспечивает эффективную теплозащиту самого композиционного материала.

Следует отметить, что повышение содержания ФЭДА выше 7.5% снижает огнестойкость покрытия вследствие образования крупнопористой пены, характеризующейся худшими теплоизолирующими свойствами. Кроме того, прослеживается тенденция нарушения целостности вспученного теплоизолирующего слоя за счет интенсивного газовыделения.

Процесс вспучивания покрытия можно разделить на несколько последовательных стадий. На рис. 1 представлено изменение температуры изученных образцов во времени.

Процесс достижения образцом критической температуры начала деструкции стеклопластика можно разделить на три периода. На начальном периоде (до 12 с) происходит интенсивное прогревание образца защищаемого материала с покрытием до 30–60 °С. Состояние покрытия при этом не изменяется. На втором этапе

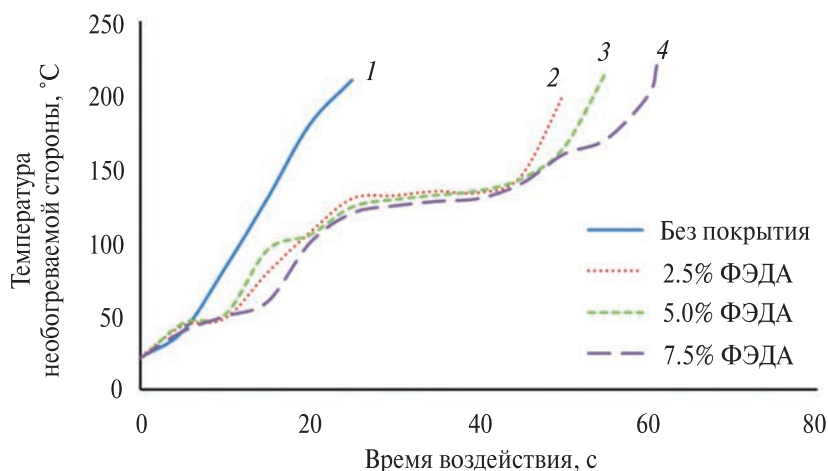


Рис. 1. Временная зависимость прогрева образца стеклопластика без покрытия (1) и с покрытием, модифицированным ФЭДА 2.5 (2), 5.0 (3) и 7.5% (4).

в результате дальнейшего повышения температуры покрытия до 100–110°C начинается вспучивание покрытия, что способствует формированию вспученного теплоизоляционного слоя на поверхности покрытия. Образовавшаяся вспученная масса характеризуется низким коэффициентом теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, что определяет огнезащитную эффективность покрытия. На этом этапе нагревания образца продолжающиеся процессы вспучивания менее прогретых слоев покрытия сопровождаются начавшимся процессом разрушения поверхностных слоев защитного покрытия. Вплоть до 48–53 с наблюдается стабильное существование вспученного слоя защитного покрытия на поверхности конструкции. Таким образом, температура прогрева (стенки) покрытия в течение продолжительного времени удерживается в пределах 100–160°C, что позволяет увеличить время достижения материалом предельного состояния.

В заключительный период эволюции вспучивающегося покрытия пористая структура разрушается (на 55–65 с) и отмечается быстрый рост температуры прогрева образцов

стеклопластика до 260–280°C. При этом достигается предельное состояние образца (термическое разрушение), и испытание прекращается. В результате толщина вспученного слоя составляет 6.5–7.5 мм (рис. 2).

Важным показателем для огнетеплозащитных покрытий служит их способность образовывать кокс, на что существенное влияние оказывает количество фосфора в составе покрытия как наиболее эффективного катализатора коксообразования. При сочетании в модификаторе атомов фосфора, бора и азота можно судить об усилении коксообразующей способности покрытия за счет эффекта синергизма [25, 26].

Выявлено, что покрытие, содержащее ФЭДА, обладает стойкостью к горению и может быть отнесено к группе огнестойкости 1 (трудногорящие), а увеличение содержания ФЭДА приводит к росту коксового остатка (табл. 2).

Исследование огнестойкости покрытия показывает, что введение в композицию ФЭДА способствует образованию значительного слоя кокса, покрытие не горит, наличие в модификаторе

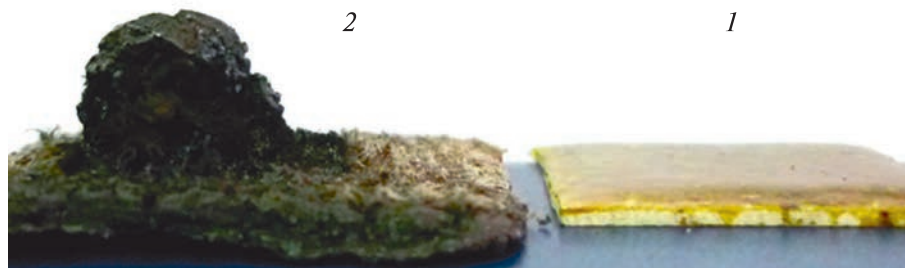


Рис. 2. Образцы стеклопластика с разработанным покрытием перед испытанием (1) и после (2).

Таблица 2. Влияние содержания ФЭДА на горючесть пленок покрытия на основе ПВХС

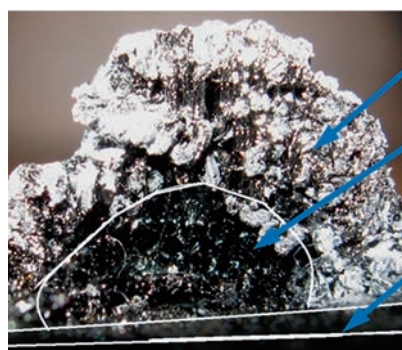
Содержание ФЭДА, %	Стойкость к горению	Коксовый остаток при 600°C через 30 мин, %
0	горит	7.1
2.5	самозатухает через 2 с	15.0
5.0	самозатухает через 1 с	16.9
7.5	не горит	20.4

синергического сочетания атомов фосфора, бора и азота усиливает огнетеплозащитный эффект.

Увеличение коксообразующей способности покрытия можно объяснить тем, что под действием высокой температуры модифицированные участки покрытия, подвергаясь частичной деструкции, образуют закоксованную массу.

Полученный кокс морфологически не однороден по толщине. На поперечном срезе кокса визуально можно выделить несколько слоев, отличающихся структурой: тонкий слой исходного покрытия, зона физико-химических превращений (вспененный слой) и слой пенококса (рис. 3). Пенококк представляет собой пену серого цвета с большим количеством мелких пор, равномерно распределенных по объему вспученной массы. Зона термического разрушения кокса выглядит, как вспененная масса черного цвета с крупными порами (до 3 мм), образующимися в процессе интенсивного газообразования. На основании литературных данных и проведенных экспериментальных исследований [27, 28] было установлено, что такой пенококк обладает высокими огнетеплозащитными свойствами.

Таким образом, наличие в составе ФЭДА атомов фосфора, бора и азота, выступающих ингибиторами процессов горения и окисления, придает огнестойкость композиции на основе перхлорвиниловой смолы (ПХВС). Кроме того, значительное содержание фосфора и бора в модифицирующей добавке способствует достижению максимального огнезащитного эффекта без использования большой концентрации [29, 30].



Пенококк
Область физико-химических превращений
Слой исходного покрытия

Рис. 3. Морфология кокса (поперечное сечение) покрытия на основе ПВХС, модифицированного ФЭДА.

Покрытия, применяемые для огнезащиты, должны иметь высокую прочность связи с защищаемым материалом. Были проведены исследования влияния типа и содержания модифицирующей добавки на адгезионную прочность связи покрытия на основе ПВХС со стеклопластиком.

Так, при введении ФЭДА в количестве 0.5–7.5% адгезионная прочность связи покрытия с подложкой увеличивается в 2–4 раза. Наилучшие показатели достигаются при содержании модифицирующей добавки 5.0% (прочность при сдвиге повышается с 0.72 до 2.94 МПа).

Эффективность покрытий в значительной мере зависит также от способности покрытия сохранять целостность при эксплуатации. Влияние содержания ФЭДА на физико-механические свойства покрытия представлено в табл. 3.

Испытания покрытия на водопоглощение показали, что происходит незначительное вымывание ФЭДА из образцов вследствие диффузии избытка модифицирующей добавки на поверхность пленки, но это не влияет на стойкость покрытия к горению. При изучении коррозионной стойкости покрытия под воздействием агрессивных сред (25% раствора серной кислоты и 3% раствора хлорида натрия) уже через трое суток прослеживается отслаивание немодифицированного покрытия от стеклопластика. На покрытиях, содержащих ФЭДА, изменений через трое

Таблица 3. Физико-механические свойства покрытия на основе ПВХС

Содержание ФЭДА, %	Поверхностное натяжение, кгс/см ²	Когезионная прочность, МПа	Условная вязкость, с	Относительная плотность, кг/м ³
0	22.93	23.1	51.6	0.898
2.5	25.95	25.5	68.7	0.900
5.0	28.59	22.4	93.3	0.904
7.5	24.96	11.4	112.0	0.910

суток не замечено, отслаивание зафиксировано только через 20 суток.

В ходе работы также была изучена прочность покрытий при ударе и стойкость покрытия к воздействию переменных значений температуры.

Установлено, что модифицированное покрытие обладает повышенной ударной прочностью, многократное изменение температуры образцов стеклопластика не приводит к нарушению целостности покрытия. Прочность покрытия при ударе после такого воздействия ухудшается на 7–10% по количеству механических повреждений.

Таким образом, разработанное огнетеплозащитное покрытие на основе перхлорвиниловой смолы модифицированной фосфорборазотсодержащим олигомером позволяет повысить стойкость конструкций из стеклопластика. Покрытие обладает повышенной огнетеплостойкостью, высокой адгезионной прочностью, стойкостью к термоокислительной деструкции, водостойкостью, коррозионной стойкостью и эластичностью.

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена для резин

В качестве защитных эластичных покрытий большее распространение получили составы на основе хлорсульфированного полиэтилена.

Исследуемые композиции представляли собой 15%-е растворы хлорсульфированного ПЭ в толуоле, содержащие в качестве модификатора ФЭДА.

Важным фактором эффективной работы защитных покрытий для резиновых изделий является использование адгезионных составов с адгезионно-активными функциональными группами, что позволяет повысить прочность

сцепления покрытий с резинами из неполярных и полярных каучуков.

Наибольший вклад в повышение прочности крепления композиций к вулканизатам на основе различных каучуков вносит модификатор ФЭДА с содержанием 0.5–2.0%, приводящий к повышению адгезионной прочности на 10–25%.

Исследования огнезащитных свойств покрытий, содержащих добавки ФЭДА, проводили по разработанной методике путем воздействия на покрытый образец вулканизата источника огня. В ходе испытаний фиксировали изменение температуры на обогреваемой поверхности образца с течением времени с помощью пирометра С-300.3. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Установлено, что разработанные модифицированные покрытия на основе хлорсульфированного ПЭ позволяют образцу достичь температуры 110°C за 79 с (при толщине защитной пленки 1 мм); образец без покрытия за это время полностью выгорает.

Оценка огнезащитных свойств покрытий на основе хлорсульфированного ПЭ, содержащих ФЭДА, показала, что при вынесении защитной пленки из открытого огня она мгновенно затухает.

Проведение пиролиза модифицированных пленок на основе хлорсульфированного ПЭ также демонстрирует, что модификатор ФЭДА вносит существенный вклад в повышение термостойкости (табл. 4).

Исследование динамической выносливости эластомерных образцов с нанесенным защитным покрытием свидетельствует о том, что модифицированные покрытия сохраняют свою целостность на образце резины и не отслаиваются от подложки до полного разрушения

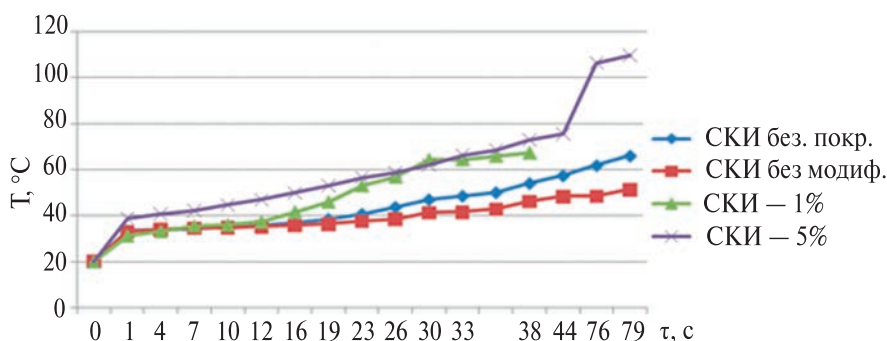


Рис. 4. Влияние содержания модификатора ФЭДА 0 (2), 1 (3) и 5% (4) на огне- и теплостойкость покрытий на основе хлорсульфированного ПЭ на вулканизате СКИ-3 при толщине защитной пленки 1 мм; 1 – вулканизат без покрытия.

Таблица 4. Стойкость пленок на основе хлорсульфированного ПЭ к термоокислительной деструкции

Содержание ФЭДА, %	Коксовый остаток, %								
	300°C			400°C			500°C		
	10 мин	20 мин	30 мин	10 мин	20 мин	30 мин	10 мин	20 мин	30 мин
0	90.0	85.9	62.8	64.0	62.6	52.1	33.0	14.8	3.1
0.5	93.0	91.9	81.6	65.7	58.3	54.4	34.8	24.1	7.1
1.0	91.9	79.9	74.6	70.1	60.8	53.3	22.1	12.1	8.9
2.0	91.2	85.8	74.0	67.5	62.8	58.6	22.4	18.2	16.7

самого эластомерного образца при многократном растяжении.

Таким образом, фосфорборазотсодержащие добавки ФЭДА способствуют повышению огне-, тепло- и термостойкости покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена [31].

Влияние фосфорборазотсодержащего олигомера на технологические, вулканизационные и физико-механические свойства теплозащитных эластомерных композиций

Исследование влияния введения в состав эластомерной композиции модификатора ФЭДА было проведено для резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ. Фосфорборазотсодержащий модификатор ФЭДА вводили в базовую смесь в различных количествах, однако оптимальной является дозировка 5 мас. ч.

Введение указанного модификатора в эластомерную композицию не приводит к существенному изменению вулканизационных характеристик, наблюдается только незначительное увеличение индукционного периода и показателя скорости вулканизации. Обнаруженные изменения в кинетике вулканизации не ухудшают физико-механические характеристики композиции.

Теплозащитные свойства резиновой смеси при введении в нее модификатора ФЭДА значительно улучшаются — время прогрева образца до 100°C увеличивается более чем в 3 раза (с 45 до 145 с). Роль модификатора здесь заключается в инициировании коксообразования, формировании более плотного и мелкопористого кокса (величина вспучивания не менее 2.5). Такая структура пиролизного и предпиролизного слоя приводит к лучшим теплозащитным свойствам.

Модифицированные образцы эластомеров характеризуются также меньшей толщиной зоны деструкции по сравнению с исходным материалом. Дополнительным положительным

фактором служит увеличение коксового остатка при пиролизе, что связано с повышенным коксообразованием фосфорборазотсодержащих материалов [32–34].

Таким образом, разработанный фосфорборазотсодержащий олигомер является высокоэффективным модификатором полифункционального действия для полимерных материалов различного назначения.

Влияние диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамиды на технологические, вулканизационные и физико-механические свойства термостойких эластомерных композиций

Как следует из данных табл. 5, введение ДДФ практически не влияет на скорость вулканизации, но влечет сокращение индукционного периода на 36–60% и уменьшение оптимального времени вулканизации на 17–36 %. Влияние ДДФ на упруго-прочностные характеристики носит экстремальный характер — при увеличении содержания модификатора более 3 мас. ч. прочность материала понижается, в связи с чем испытания с более высокой дозировкой ДДФ не проводились.

ДДФ выполняет термостабилизирующую функцию в составе эластомерной матрицы и позволяет снизить потерю прочностных свойств при старении с 35 до 21%. Также ДДФ положительно влияет на огнетеплозащитные свойства материала: время прогрева поверхности образца до 100°C увеличивается на 39–57%, а скорость линейного горения уменьшается на 17–21%. Наличие в составе модификатора атомов азота и фосфора позволяет создать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне и дополнительно способствует увеличению общего количества пор.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГА. На рис. 5 видно, что при введении ДДФ происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количество энергии, затраченной

Таблица 5. Влияние содержания ДДФ на вулканизационные, физико-механические и огнетеплозащитные показатели композиции

Показатели	Контрольный образец	ДДФ-1	ДДФ-3	ДДФ-5
Содержание ДДФ, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука	—	1	3	5
Характеристики резиновых смесей при 165°C				
Индукционный период τ_S , мин	3.8	1.5	1.6	2.4
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.6	25.3	19.4	24.8
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.02	0.02	0.02	0.02
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	43.14	60.04	50.09
Когезионная прочность композиции s_K , кН/м	0.836	0.79	0.78	0.66
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)				
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	9.0	13.4	4.7
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$, %	643	490	680	340
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20	17	36	12
Плотность ρ , кг/м ³	1060	1085	1095	—
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)				
Δf_p , %	—35.1	—25.00	—20.66	—
$\Delta \epsilon$, %	—40.5	—31.64	—24.21	—
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов				
Время прогрева неогреваемой поверхности образца до 100 °C, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200	279	315	—
Потеря массы образца, при испытании Δm , %	28.78	20.57	20.14	—
Скорость линейного горения $V_{л.г}$, мм/с	24.12	19.91	18.95	—

на “встречные” физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие деструкцию полимерной матрицы [35–37].

В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая ТГА

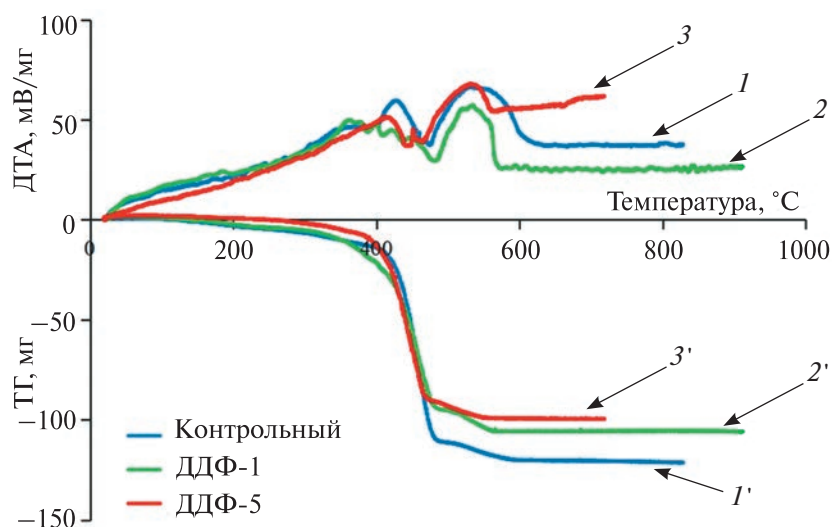
**Рис. 5.** Кривые ДТА (1–3) и ТГА (1'–3') для контрольного образца (1, 1'), образца ДДФ-1 (2, 2') и образца ДДФ-3 (3, 3') из табл. 5.

Таблица 6. Влияние содержания модификатора на прочность связи адгезионных систем с эластомерной подложкой

Содержание модификатора, %	Адгезионная система	Прочность при сдвиге, МПа			
		СКИ-3	СКН-18	СКЭПТ-40	Хлоропреновый каучук
0	88 СА	0.80	0.83	0.57	1.70
0.5	88 СА	0.68	1.10	0.60	2.35
1.0	88 СА	1.34	1.75	0.70	2.10
1.5	88 СА	0.90	1.08	0.50	1.72
0	ХСПЭ*	0.63	0.51	0.60	0.49
0.5	ХСПЭ*	0.66	0.67	0.62	0.45
1.0	ХСПЭ*	0.69	0.80	0.88	0.46
1.5	ХСПЭ*	0.65	0.79	0.58	0.51

*Хлорсульфированный полиэтилен — 15%-й раствор в толуоле.

для образца ДДФ-3 лежит выше кривой для контрольного образца).

Влияние диметилкарбамил(диаминометил) фосфорамид на огнетеплозащитные и адгезионные свойства защитных растворных покрытий на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена

Для подтверждения полифункциональности действия ДДФ в других полимерах в качестве объектов изучения были выбраны адгезионные системы холодного отверждения на основе полихлоропрена (клей марки “88 СА”) и хлорсульфированного полиэтилена (15%-ные растворы в толуоле).

Основные задачи исследований включали оценку влияния ДДФ на адгезионную прочность связи исследуемых систем с эластомерной подложкой, когезионную прочность клеевой пленки и термостойкость клеевого соединения.

Данные по влиянию содержания модифицирующей добавки на изменение прочности связи вулканизованных резин при склеивании клеем марки “88 СА” и композицией на основе хлорсульфированного ПЭ представлены в табл. 6.

В целом, прочность адгезионного соединения возрастает в среднем на 30–70%. В ходе испытаний установилась экстремальная зависимость адгезионной прочности от содержания модификатора в клеевой композиции; максимум зависимости находится при содержании ДДФ 1.0% от массы композиции.

Так как разрушение клеевого соединения в ходе испытаний носило адгезионно-когезионный характер, необходимо было оценить вклад модификатора в когезионную прочность клеевых пленок. Известно, что когезионная прочность

пленки покрытия является одним из факторов, обеспечивающих способность к целостной защите материала [38]. Присутствие ДДФ в пленке на основе хлорсульфированного ПЭ приводит к росту когезионной прочности, что, по-видимому, связано с дополнительным сшиванием клеевой пленки. Аналогичное поведение наблюдалось и после введения модификатора в количестве 1% в клей “88 СА” — когезионная прочность пленки возрастала с 0.25 до 0.38 МПа.

Оценку термостойкости пленок выполняли с помощью определения величины коксового остатка при температуре 400° и 500°С. Время выдержки образцов составляло 30 мин. Данные представлены в табл. 7.

Сувеличением содержания модифицирующей добавки прослеживается рост коксового остатка, что связано с проявлением ее антипиреющей функции [38, 39]. При температуре 500°С пиролиз протекает наиболее интенсивно — клеевая пленка увеличивается в объеме с образованием слоя, представляющего собой закоксовавшийся

Таблица 7. Выход коксового остатка после пиролиза в течение 30 мин в зависимости от содержания ДДФ в пленках на основе хлорсульфированного ПЭ и клея марки “88СА”

Содержание модификатора в пленке, %	Коксовый остаток*, %	
	400 °С	500 °С
0	50.7 / 65.5	5.26 / 24.7
0.5	58.8 / 70.5	25.0 / 25.6
1.0	57.3 / 69.5	46.1 / 27.0
1.5	55.9 / 69.3	48.0 / 27.1

*Числитель — пленка на основе хлорсульфированного ПЭ, знаменатель — пленка на основе клея марки “88СА”.

расплав негорючих веществ (минеральный остаток). Интенсивное коксообразование модифицирующей добавки под действием повышенной температуры можно объяснить присутствием в ее составе атомов фосфора и азота.

Представляло практический интерес оценить способность клеевого соединения выдерживать повышенные значения температуры. Как известно, температура эксплуатации клеев марки “88 СА” не превышает 50°–60°С. Ввиду того что модифицирующая добавка обладает функцией термостабилизации, необходимо было определить изменение термостойкости клеевого соединения.

Термостойкость полихлоропренового клея оценивалась по результатам испытаний клеевого крепления резин на основе СКЭПТ-40 в термокамере при температуре 60°–100°С и времени выдержки 2 ч. По истечении указанного времени были проведены испытания предварительно склеенных образцов на адгезионную прочность. Выбор подложки обусловлен высокой термостойкостью резин на основе СКЭПТ-40, что дает возможность использовать их в ответственных изделиях, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

На рис. 6 приведены данные по склеиванию вулканизатов СКЭПТ-40 модифицированным клеем “88 СА” с содержанием модификатора 1.5% в сравнении с немодифицированной композицией. С повышением температуры прочность клеевого соединения уменьшается. Однако композиция, содержащая ДДФ, демонстрирует стабильно большую прочность склеивания, чем исходная клеевая композиция, вплоть до 80 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит

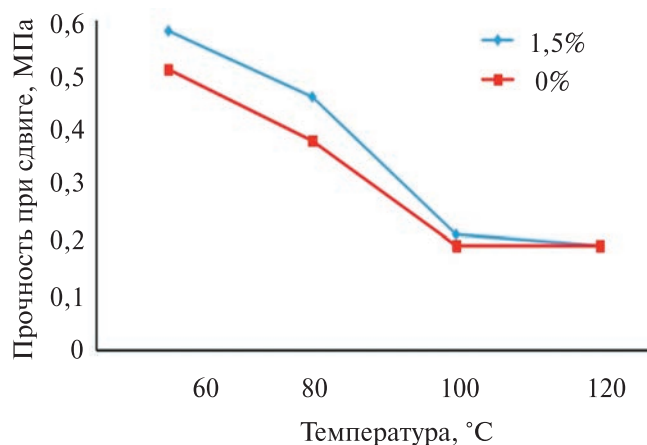


Рис. 6. Оценка термостойкости клеевого соединения на основе клея марки “88 СА” (подложка – резина на основе СКЭПТ-40). Содержание модификатора 0 (1) и 1.5% (2).

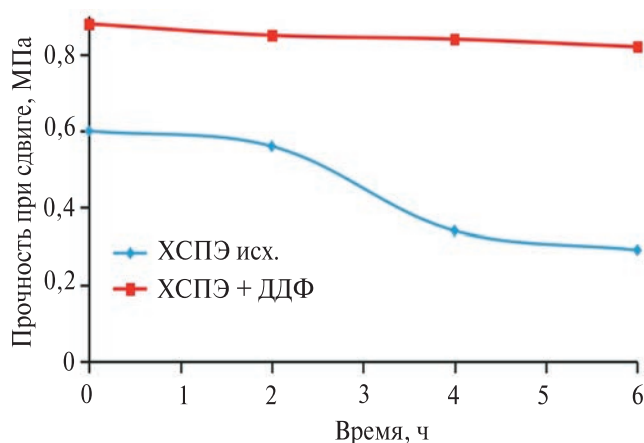


Рис. 7. Оценка термостойкости клеевого соединения на основе хлорсульфированного ПЭ, исходного (1) и модифицированного ДДФ (2); подложка – резина на основе СКЭПТ-40.

к существенному снижению адгезионной прочности клеевого соединения, а также к изменению цвета клеевой пленки, что характерно для протекания процесса деструкции.

Все изложенное выше позволяет свидетельствовать о способности модифицированной клеевой композиции сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства при более высоких значениях температуры.

При оценке термостойкости адгезионных соединений резин на основе СКЭПТ-40 с помощью композиции на основе хлорсульфированного ПЭ было изучено влияние длительности воздействия повышенной (60°С) температуры (рис. 7).

Модификация композиции с помощью ДДФ привела к улучшению термических свойств – позволила сохранить прочность адгезионного соединения в течение 6 ч. При этом у исходной композиции после 2 ч воздействия повышенной температуры прочность соединения начала резко снижаться, что связано с началом процессов деструкции адгезионной пленки.

Возможность модификации микродисперсных компонентов эластомерных огнетеплозащитных материалов разработанными соединениями

Известно, что использование полых алюмосиликатных микросфер в составе эластомерных огнетеплозащитных материалов позволяет повысить эффективность таких материалов за счет снижения теплопроводности и плотности изделия при сохранении оптимального уровня физико-механических свойств. Однако введение микросфер сопряжено с рядом сложностей, таких, например, как частичное разрушение микросфер

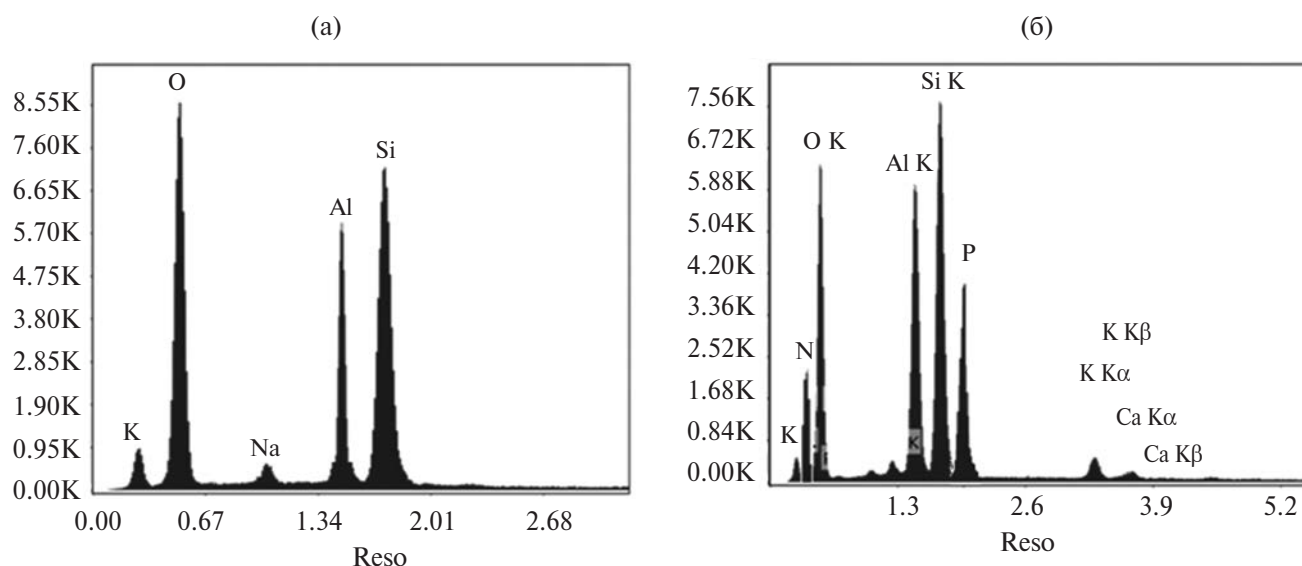


Рис. 8. Элементный состав поверхности микросфер до (а) и после обработки ФЭДА (б).

при изготовлении композиций, склонность образовывать теплопроводные мостики при увеличении содержания микросфер выше 5 мас. ч., что связано с усилением взаимодействия наполнитель–наполнитель и коррелирует с усилением эффекта Пейна.

Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и создать защитную пленку на их поверхности. При создании огнотеплозащитного материала важно, чтобы используемый модификатор не снижал огнотеплозащитные характеристики. Поэтому микросферы обрабатывались раствором ФЭДА в ацетоне, а затем, высушены до постоянной массы. Массовое соотношение микросфера : ФЭДА составляло 1 : 3.

Поверхность микросферы неоднородна, на ней имеются сколы и другие поверхностные дефекты, что может способствовать адгезии ФЭДА. Обработка микросфер модификатором увеличивает их сродство к эластомеру за счет смачивания поверхности, и эластомерная матрица более плотно прилегает к ним. Модификация также улучшает взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей (что подтверждается снижением эффекта Пейна) и способствует лучшему их распределению.

Для установления характера взаимодействия поверхности микросфер и модификатора обработанные микросферы промывались растворителем, после чего исследовался элементный состав их поверхности.

О протекающих процессах химической модификации поверхности свидетельствует появление пиков азота и фосфора на элементограммах (рис. 8). Отсутствие пиков бора объясняется невозможностью их фиксации с помощью электронного микроскопа “Versa 3D”.

Поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и микросфер подтверждается ИК-фурье-спектральным анализом. Так, исследуемая композиция микросфера–ФЭДА вводилась в пленки на основе этиленпропиленового каучука в количестве 5 мас. ч. В качестве образца сравнения использовался образец, не содержащий микросферу и ФЭДА. При температурном воздействии ($\sim 165^\circ\text{C}$) возможно возникновение координационной связи гидроксогруппа–алюминий, о чем свидетельствует некоторое смещение пиков в низкочастотную область.

Протекание поверхностно-химического взаимодействия ФЭДА и микросфер также подтверждается наличием пиков в области $900\text{--}1050$ и $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, характерных для связей P--O--R и P=O соответственно, что свидетельствует о сохранении молекул ФЭДА на поверхности микросфер после экстрагирования (рис. 8б). Наличие колебаний в области $1000\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о возникновении связи Si--O--R .

С целью подтверждения полученных результатов были изготовлены композиции на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащие 30 мас. ч. наполнителя (БС-120), серную вулканизующую группу и модифицированные микросферы.

Таблица 8. Влияние содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) на эффект Пейна, реологические и физико-механические характеристики эластомерной композиции

Ингредиент, показатель	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука			
	Контрольный образец	1 МСФ	1 МСФ 3 ФЭДА	1 МСФ 3 ФЭДА
МСФ	—	1	1	1
ФЭДА	—	—	3	3
Вулканизационные характеристики резиновых смесей				
τ_S , мин	55.37	59.44	64.22	65.29
$\Delta G'$	55.37	59.44	55.47	53.94
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 60 мин)				
f_p , МПа	10.30	12.90	10.28	10.57
$\epsilon_{отн}$, %	643.0	650.0	550.0	540.0
ρ , кг/м ³	1060.0	1025.0	1027.0	1027.0
w , %	264.0	243.0	228.0	215.0
σ_k , Н/см	8.36	8.12	8.59	8.81
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125°C, 72 ч)				
Δf_p , %	–35.1	–32.7	–30.1	–30.3
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	–40.5	–39.7	–38.4	–37.9
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов				
$\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200.0	270.0	300.0	320.0
Δm , %	28.78	17.87	18.48	18.05
$V_{л.г}$, мм/с	24.12	23.01	22.58	21.94
C_m , Дж/(кг К)	1635.0	1641.0	1745.0	1751.0
λ , Вт/(м К)	0.2292	0.1932	0.2171	0.2189
Стойкость вулканизатов к эрозионному уносу				
$f_{отр}$, Па	37.3	36.5	37.1	38.9
$\tau_{НВ}$, с	6.0	7.0	15.0	16.0
$\tau_{НО}$, с	30.0	34.0	37.0	36.0

Примечание. τ_S — Индукционный период, $\Delta G'$ — эффект Пейна, f_p — условная прочность при растяжении, $\epsilon_{отн}$ — относительное удлинение при разрыве, ρ — плотность, w — степень набухания в толуоле, Δf_p и $\Delta \epsilon_{отн}$ — относительное изменение показателя после старения, σ_k — когезионная прочность композиции (ISO 9026:2007), $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$ — время прогрева неогреваемой поверхности образца до 100°C (с), Δm — потеря массы образца при проводимом испытании, $V_{л.г}$ — скорость линейного горения, $f_{отр}$ — прочность коксового слоя на отрыв, $\tau_{НВ}$ и $\tau_{НО}$ — время начала возгорания и отслаивания кокса, C_m и λ — расчетные значения теплопроводности и теплоемкости соответственно.

Как видно из данных табл. 8, введение модифицированных микросфер способствует увеличению когезионной прочности материала, снижению степени набухания и уменьшению потери массы образцом при высокотемпературном воздействии. Как показали исследования, у образцов, содержащих микросферы, модифицированные ФЭДА, увеличивается взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей, что подтверждается уменьшением эффекта Пейна.

Для оценки огне- и теплостойкости образцов в соответствии с разработанной методикой были определены следующие параметры: зависимость температуры на неогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потеря массы образца и скорость линейного горения. При высокотемпературном прогревании на поверхности образца создавалась температура ~2000°C.

Исследование с использованием электронной микроскопии показало, что образующаяся при введении модифицированных микросфер коксовая структура более однородна, имеет меньший диаметр пор по сравнению с контрольным образцом (рис. 9). Средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 350–420 до 140–160 мкм.

Модификацию поверхности микросфер также осуществляли 5%-м водным раствором ДДФ. Далее композицию при постоянном перемешивании высушивали до постоянной массы.

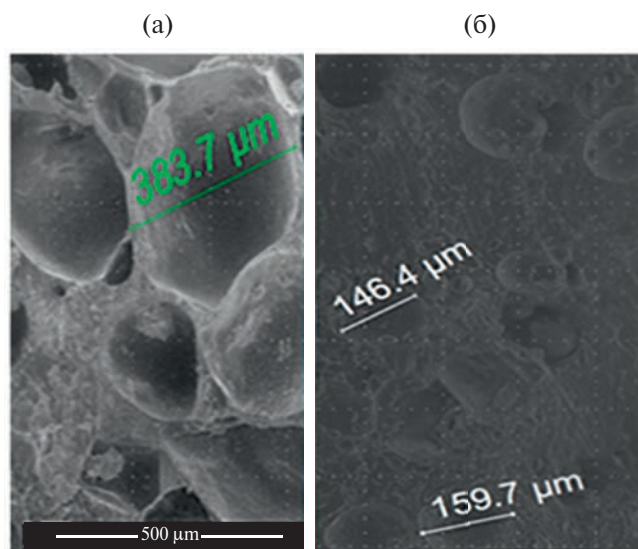


Рис. 9. Структура предпиролизного слоя образцов после испытания: (а) — контрольный образец; (б) — образец, содержащий 1 мас. ч. микросфер и 3 мас. ч. ФЭДА.

Введение в состав резиновой смеси 5 мас. ч. микросфер, модифицированных ДДФ, приводит к появлению многочисленных дефектов на поверхности вулканизатов и, как следствие, к снижению физико-механических показателей, в связи чем дальнейшие испытания с композицией

ДДФМ-5 не проводились (табл. 9). Аналогичные эффекты наблюдались при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 мас. ч.

Взаимодействие в системе аппрет–микроволокно протекает по следующей схеме:

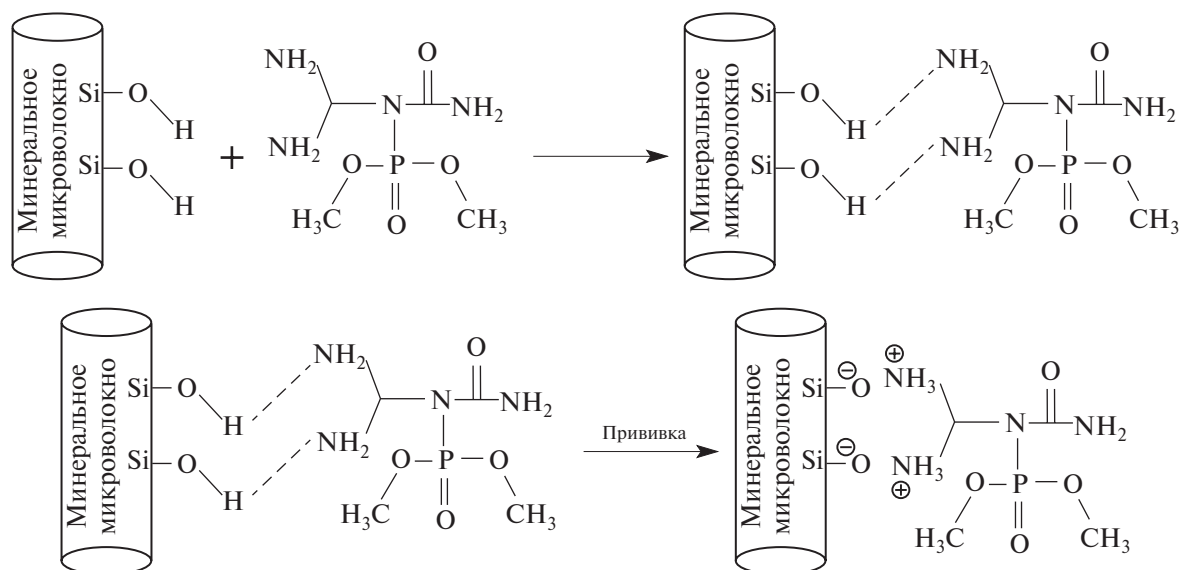


Таблица 9. Влияние содержания модифицированных микросфер на вулканизационные, физико-механические показатели и огнестойкие свойства композиции

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ДДФМ-1	ДДФМ-3	ДДФМ-5
МСФ	0	3	3	3	3
ДДФ	0	0	1	3	5
Характеристики резиновых смесей					
Индукционный период τ_s , мин	3.810	2.830	1.70	1.80	2.70
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.610	35.040	28.210	21.650	27.60
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.020	0.030	0.020	0.020	0.020
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.340	64.220	47.930	66.710	55.650
Когезионная прочность композиции σ_k , кН/м	0.836	0.784	0.874	0.863	0.731
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	12.1	9.95	9.89	5.20
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$, %	643.0	530.0	550.0	570.0	377.0
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20.0	20.0	19.0	37.0	14.0
Плотность ρ , кг/м ³	1060.0	1014.0	1034.0	1023.0	—

Таблица 9. Окончание

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ДДФМ-1	ДДФМ-3	ДДФМ-5
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	–35.1	–33.5	–5.56	–14.07	–
$\Delta \epsilon$, %	–40.5	–40.2	–35.15	–38.01	–
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
Время прогревания необогреваемой поверхности образца до 100°C, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$, с	200.0	280.0	310.0	350.0	–
Потеря массы образца, при испытании Δm , %	28.78	17.15	22.86	22.38	–
Скорость линейного горения $V_{\text{л.г.}}$, мм/с	24.12	21.42	22.12	21.05	–
Расчетная теплоемкость C_m , Вт/(м К)	1635.0	1631.0	1638.0	1633.0	–
Расчетная теплопроводность λ , Дж/(кг К)	0.2292	0.1938	0.1936	0.1935	–

Аппрет реагирует с силанольными группами на поверхности волокна с образованием водородных связей, а при дальнейшем нагревании происходит выделение низкомолекулярных соединений (воды, NH_3 и других) с формированием ионных и ковалентных связей между волокном и аппретом.

Взаимодействие силанольных групп микросфер и микроволокон с функциональными группами синтезированного соединения подтверждается смещением полос поглощения силанольных групп (3750 см^{-1}) в область $3750\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микроволокна полос поглощения, характерных для первичного амина $-\text{NH}_2$ ($3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$), и их смещением в более длинноволновую область $3300\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы поглощения не исчезают после промывания аппретированных микроволокон растворителем, характеризуя тем самым наличие взаимодействия.

Увеличение прочности огнетеплозащитных материалов может быть связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, что подтверждается снижением площади белого поля — участков неоднородного распределения ингредиентов при смешении на изображениях анализатора распределения наполнителя (Disper Tester), а также уменьшением эффекта Пейна (с 74.3 до 68.3 кПа).

Аппретирование волокон способствует повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время прогревания необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в среднем на 20–50% по сравнению с образцом

без волокон и на 10% по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (табл. 10). При этом кварцевые и кремнеземные микроволокна, аппретированные ДДФ, характеризуются большей теплостойкостью и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в их составе большого количества термостойкого диоксида кремния.

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предполагает многослойность готового изделия и обеспечение прочной связи между слоями за счет применения соответствующего усилителя адгезии. Наличие в составе синтезированного соединения аминных групп позволяет рассчитывать на адгезионную активность продукта.

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука клеем “88 СА” с добавлением в рецептуру фосфоразотсодержащего модификатора в количестве 3 мас. ч. Дальнейшее увеличение содержания ДДФ не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением взаимодействия адгезива и субстрата вследствие уменьшения подвижности макромолекул адгезива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты исследований и разработок авторов и их коллег по ряду огнезащитных

Таблица 10. Влияние модификации поверхности микроволокон ДДФ на вулканизационные, физико-механические и огнотеплозащитные показатели композиции

Показатели	Кон- трольный образец	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax Chop B102	Кварцевое ТКВ	Кремне- земное СТВК-94	Углеродное СТН-150
Микроволокно ДДФ	— —	10 3	10 3	10 3	10 3	10 3
Характеристики резиновых смесей						
Индукционный период τ_s , мин	3.81	2.24/2.19	2.25/2.20	2.31/2.35	2.16/2.14	2.05/2.02
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.61	30.52/30.60	26.71/26.30	26.80/27.10	28.10/27.80	24.80/24.50
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	2.02	4.18/4.13	3.46/3.44	4.05/4.03	4.01/3.95	3.01/2.97
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	68.30/74.30	69.50/75.60	71.60/77.80	69.10/74.70	74.90/80.50
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)						
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	13.3/11.3	12.6/10.0	12.0/10.8	13.8/9.9	11.9/9.2
Теплозащитные свойства вулканизатов						
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ\text{C}}$, с	200	395/370	395/350	400/300	390/320	375/350
Время начала отслаивания кокса $\tau_{\text{ОК}}$, с	22	46/35	45/35	44/32	44/32	47/38

Примечание. Через дробь приведены показатели для неаппретированных микроволокон.

материалов, в частности материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена, перхлорвиниловой смолы и эластомерных материалов. Рассмотрено применение фосфорборазотсодержащих антипиренов и перспективы разработки новых антипиренов полифункционального действия.

Введение фосфорсодержащих соединений в полимерные композиции не только снижает их горючесть, но зачастую улучшает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания (шифр проекта FZUS-2021-0013) и проекта №3.26 “Компьютерное материаловедение многокомпонентных наноструктурных эластомерных

материалов с заданными свойствами для экстремальных условий эксплуатации” мероприятия по обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации Центра компетенций Национальной технологической инициативы по направлению “Технологии моделирования и разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
2. Репкин В.Ю., Тюрин С.А., Лыков А.Д., Михайлов В.И., Машляковский Л.Н., Кодолов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 532.
3. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8. С. 124.
4. Novakov I.A., Bahtina G.D., Kochnov A.B., Vetyutneva Yu.V., Anikina T.A., Shokova S.A. // Rus. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 10. P. 2115.
5. Bahtina G.D., Vetyutneva Yu.V., Kochnov A.B., Novakov I.A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2008. V. 35. № 6. P. 45.

6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Научные основы и технологии, 2008.
7. Пат. 2190697 Россия. 2002 // Волгоградский гос. технический ун-т. 2003. С23F11/173.
8. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Сб. тр. XI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры – 2013". Ярославль, 2013. С. 64.
9. William J. Oberley. Pat. 4373010 USA. 1983.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справоч. материалы. М.: МГУ, 2012.
11. Guo X., Liu X., Zhang Y., Liu J., Song W., Xu J., Ma H. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2019. № 35(7). P 81.
12. Zaikov G.E., Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z. Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers. Boston: Utrecht, 2004.
13. Wang Zhengzhou, Kong Qingfeng, Jiang Pingkai // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. 2012. V. 28. № 4. P. 160.
14. ASTM D2084-79 "Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter".
15. ISO 9026:2007 "Raw Rubber or Unvulcanized Compounds – Determination of Green Strength".
16. ISO 37-2020 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Determination of Tensile Stress-Strain Properties"
17. ISO 188-2013 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Accelerated Ageing and Heat Resistance Tests".
18. ISO 4589-84 "Plastics – Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index".
19. ASTM D3163-01 "Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading".
20. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Волгоград: ВолгГТУ, 2018. Ч. 1.
21. Kablov V.F., Keibal N.A., Mitchenko A.E., Emel'yanova Y.Y., Yumagulova Y.I., Varfolomeeva S.P. // Polymer Science D. 2016. V. 9. № 2. P. 172.
22. Kablov V.F., Lobanova M.S., Keibal N.A., Bondarenko S.N. // Polymer Science D. 2012. V. 5. № 1. P. 35.
23. Каблов В.Ф., Лобанова М.С., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н., Заиков Г.Е. // Вестн. Казанского технол. ун-та, 2013. № 13. С. 119.
24. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8. С. 207.
25. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н. // Сб. тр. междунар. конф. "Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии". Дзержинск, 2013. С. 201.
26. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Поляков В.А., Рудаков О.Б. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 8. С. 12.
27. Ненахов С.А., Пименова В.П. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 3. С. 14.
28. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 9. № 7. С. 12.
29. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Гаращенко А.Н. // Матер. 7 Междунар. конф. "Полимерные материалы пониженной горючести". Таганрог, 2013. С. 249.
30. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
31. Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Савченко А.В. Пат. 2540645 Россия. 2015.
32. Gu L., Shi Y., Zhang L. // J. Polym. Res. 2022. № 29. P. 189.
33. Kim H.-J., Kim C.K., Kwon Y. // High Perform. Polym. 2014. № 27. P. 749.
34. Wendels S., Chavez T., Bonnet M., Salmeia K.A., Gaan S. // Materials. 2017. № 10. P. 784.
35. Amado J.C.Q., Ross P.G., Sanches N.B., Pinto J.R. Aguiar J.C.N. // Open Chem. 2020. V. 18. № 1. P. 1452.
36. Blyznyuk O., Vasilchenko A., Ruban A., Bezuhla Y. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 1006. P. 55.
37. Abdikarimov M.N., Turgumbayeva R.Kh., Sagintaeva S.S., Mussabekov R., Abildinova S.K. // KEM. 2019. V. 816. № 356 P. 61.
38. Madhavi G., Naik Kishan, Raghavendra C.R. // Materials Today: Proc. 2022. V. 52. P. 403.
39. Luo Y., Geng Z., Zhang W., He J., Yang R. // Polymers. 2023. V. 15. № 18. P. 3711.