

УДК 66.011

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-52-58

*В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова
Д. А. Уржумов¹, М. И. Шестернин, И. М. Мясников, В. А. Дроздев*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ
НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ud.mod.polymers@mail.ru¹

Актуальной задачей современности является расширение температурного предела режимов эксплуатации эластомерных материалов. Одно из перспективных направлений решения этой задачи – использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся и полых наполнителей, в том числе алюмосиликатных микросфер. Изучено влияние режимов модификации (мощность разряда и продолжительность воздействия) поверхности алюмосиликатных микросфер низкотемпературной плазмой на свойства огнетеплозащитных эластомерных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука. Показано, что проводимая обработка позволяет увеличить взаимодействие полимер–наполнитель, условную прочность материала, коксовый остаток.

Ключевые слова: алюмосиликатные микросферы, эластомеры, наполнители, огнестойкость, модификация наполнителя

В последние годы наблюдается значительный интерес к улучшению огнетеплозащитных свойств эластомерных материалов (ОТЗМ). Такие материалы являются незаменимыми во многих современных технологиях, особенно в строительстве, производстве, авиа- автомобиле- самолето- и кораблестроении. Эти материалы должны не только эффективно защищать от высоких температур и огня, но и сохранять свои эксплуатационные характеристики в условиях воздействия агрессивной внешней среды, помимо этого, для достижения наилучшего результата необходимо сочетать высокую термостойкость, низкую плотность с устойчивостью к механическим повреждениям [1].

Одним из направлений улучшения ОТЗМ является внедрение наноструктурированных добавок, которые повышают термостойкость и огнезащитные свойства. К примеру, использование алюмосиликатных микросфер и углеродных нанотрубок способствует улучшению теплопроводности и снижению горючести [2–3].

Алюмосиликатные микросферы обладают уникальными свойствами, такими как низкая плотность, высокая механическая прочность и термостойкость, что делает их перспективным наполнителем для эластомерных материалов [4].

Улучшение огнетеплозащитных эластомерных материалов с помощью алюмосиликатных микросфер (МСФ) представляет собой важный

шаг в области разработки эффективных огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ), т. к. они характеризуются низкой теплопроводностью и высокой термостойкостью, успешно интегрируются в полимерные матрицы, создавая композиты с улучшенными огнеупорными свойствами. При добавлении МСФ происходит значительное снижение теплопроводности, что позволяет обеспечить повышение эффективности работы ОТЗМ [5].

Ключевым аспектом является равномерное распределение микросфер в матрице. В результате достигаются не только лучшая термоизоляция, но и повышение механической прочности конечного продукта.

Помимо этого существует возможность дополнительного улучшения характеристик за счет модификации МСФ. На данный момент наиболее популярным является модификация за счет обработки низкотемпературной плазмой. Обработка поверхности низкотемпературной плазмой представляет собой инновационную технологию, которая находит широкое применение в различных отраслях. При ее использовании формируется плазменный слой, который значительно улучшает характеристики материалов. Низкотемпературная плазма позволяет изменять физико-химические свойства поверхности без воздействия высоких температур, что предотвращает термическое повреждение материала [6].

© Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Уржумов Д. А., Шестернин М. И., Мясников И. М., Дроздев В. А., 2024.

* Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 45/657-24.

Плазменные потоки при обработке активируют молекулы, которые взаимодействуют с поверхностью, разрушая загрязнения и оксиды, а также приводя к созданию новых функциональных групп (рис. 1) [7–8].

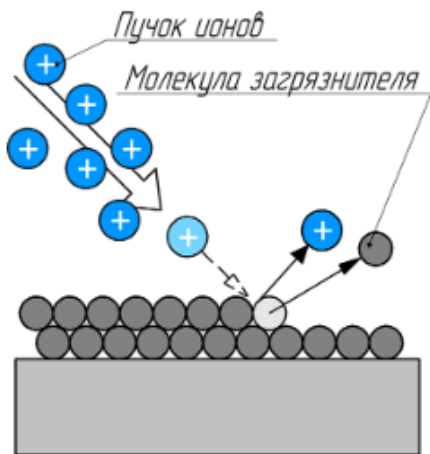


Рис. 1. Принцип очистки физических загрязнений низкотемпературной плазмой

В результате обработки достигается ряд положительных эффектов: повышается адгезия, улучшаются антикоррозионные свойства и гидрофобность, а также повышается устойчивость к механическим повреждениям.

Обработка алюмосиликатных микросфер низкотемпературной плазмой позволяет существенно улучшить их поверхность. В результате взаимодействия с плазмой происходит модификация поверхности микросфер, что должно привести к увеличению их адгезии и улучшению взаимодействия с полимерными матрицами. Это обеспечит лучшую прочность сцепления и устойчивость к различным внешним факторам. При этом, благодаря снижению веса композиционного материала, изделия останутся легкими и удобными в использовании, что является важным аспектом для многих отраслей, включая авиацию и автомобилестроение.

Целью работы являлось исследование влияния режимов модификации поверхности алюмосиликатных микросфер низкотемпературной плазмой на свойства огнетеплозащитных материалов на основе СКЭПТ-40, содержащих 30 масс. ч. наполнителя (БС-120) и серную вулканизирующую группу.

Экспериментальная часть

Исследовались алюмосиликатные микросферы с фракционным диаметром 20–100 мкм и толщиной стенки 5–10 % от диаметра.

Как показали предыдущие исследования, оптимальным содержанием микросфер является 3 масс. ч. [9]

Модификация поверхности микросфер проводилась на лабораторной установке для плазменной очистки поверхности MD20ST (производитель Minder High Tech), в качестве рабочего газа использовался фильтрованный воздух, мощность разряда плазмы изменялась в диапазоне от 200 до 400 Вт, время обработки составляло 3–10 минут.

Для сравнения были изготовлены образцы, содержащие немодифицированные МСФ, а также образец сравнения, не содержащий МСФ (контрольный образец),

Изготовление резиновой смеси производилось согласно ГОСТ 30263-96 «Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы». Вулканизация проходила в вулканизационном прессе «Carver» при температуре 165 °С в течение 40 мин.

Для определения вулканизационных характеристик резиновых смесей использовали реометр «MDR 3000 Professional» по ASTM D 2084-79 «Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk cure meter». Определение упруго-прочностных свойств резин осуществляли согласно ГОСТ ISO 37-2020 «Резина и термозластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении».

Стойкость к термическому старению резин проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению».

Так же для полученных образцов были определены такие параметры, как: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, потеря массы образца и скорость линейного горения (ГОСТ 12.1.044-2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаро- взрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»). При высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура порядка 2000 °С. Данные параметры использовались для оценки огне- и теплостойкости материала.

Влияние введения исследуемых добавок на величину коксового остатка проводилось в соответствии с ОСТ 92-0903-78.

Прочностные характеристики кокса определяются с учетом усилий на отрыв, реализуемых на границе слоя кокса и неразложившегося материала в момент отрыва слоя кокса под действием центробежных сил при вращении цилиндрического образца с постоянной скоростью по мере высокотемпературного нагрева его в пламени плазматрона.

Появление функциональных групп на поверхности МСФ после обработки низкотемпературной плазмой подтверждается результатами ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «ФТ-801»). В ходе анализа установлено появление групп $-\text{NH}_2$ ($3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и $-\text{N}=\text{O}$ ($1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$) [10]. Появление функциональ-

ных групп способствует увеличению адгезии и способствует укреплению связи наполнитель – полимер.

Обсуждение полученных результатов

Исходя из данных, представленных в табл. 1–3, можно сделать вывод, что изменение условий обработки в пределах от 3 до 10 минут и от 200 до 400 Вт практически не влияет на вулканизационные характеристики резиновых смесей. Однако увеличение времени воздействия приводит к увеличению эффекта Пейна, что является нежелательным, т. к. свидетельствует об усилении процессов взаимодействия наполнитель-наполнитель [5].

Таблица 1

Исследование влияния режимов обработки микросфер низкотемпературной плазмой на свойства резиновых смесей

Показатели	Контрольный образец	3	3'	7'	10'	200	400
Время обработки, мин	0	0	3	7	10	3	3
Мощность обработки, Вт	0	0	300	300	300	200	400
Максимальный крутящий момент, Н·м	1,77	–	1,51	1,99	1,98	1,94	2,09
Минимальный крутящий момент, Н·м	0,14	–	0,16	0,17	0,17	0,16	0,17
Разность максимального и минимального крутящих моментов, Н·м	1,63	2,05	1,35	1,82	1,81	1,79	1,92
Индукционный период, мин	1,90	2,83	1,74	1,97	1,91	1,07	1,91
Оптимальное время вулканизации, мин	28,52	35,04	15,91	23,22	24,69	26,13	30,19
Показатель скорости вулканизации, мин^{-1}	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Эффект Пейна, кПа	142,3	64,22	73,01	92,36	97,19	85,09	83,43

Таблица 2

Исследование влияния режимов обработки микросфер низкотемпературной плазмой на свойства вулканизатов

Показатели	Контрольный образец	3	3'	7'	10'	200	400
Время обработки, мин	0	0	3	7	10	3	3
Мощность обработки, Вт	0	0	300	300	300	200	400
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)							
Условная прочность при растяжении, МПа	10,3	14,1	12,6	14,9	15,7	14,2	13,4
Относительное удлинение при разрыве, %	643	530	850	660	670	670	510
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	20	26	17	17	12,7	7,9
Плотность, г/см^3	1,036		1,052	1,048	1,046		
Изменение показателей после теплового старения (125 °С x 72 ч.)							
Δf_p , %	-23,41	-33,5	-20,46	-22,57	-24,55	-30,23	-27,20
$\Delta \epsilon$, %	-55,80	-40,2	-38,77	-53,35	-51,33	-53,37	-49,01

Таблица 3

**Исследование влияния режимов обработки микросфер низкотемпературной плазмой
на огнетеплозащитные свойства ОТЗМ**

Показатели	Контрольный образец	3	3'	7'	10'	200	400
Время обработки, мин	0	0	3	7	10	3	3
Мощность обработки, Вт	0	0	300	300	300	200	400
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	200	280	350	330	290	280	140
Скорость линейного горения, мм/с	0,688	0,357	0,38	0,335	0,392	0,766	0,598
Коксовый остаток, %	19,68	22,07	22,68	22,84	23,38	18,96	22,89

Исходя из данных, представленных в табл. 2–3, можно заметить, что оптимальные упруго-прочностные характеристики материала достигаются при использовании микросфер, которые были обработаны в течение 10 минут при мощности 300 Вт. Изменение термоокислительного старения при добавлении модифицированных микросфер незначительно.

Значительно более заметным является эффект, который модификация поверхности микросфер оказывает на огнетеплозащитные качества материала. При обработке в диапазоне 3–7 минут при 300 Вт наблюдается максимальное время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С и минимальная скорость линейного горения. Это может быть обусловлено тем, что недостаточные мощности воздействия не обеспечивают необходимую модификацию и

функционализацию поверхности МСФ, а увеличение до 400 Вт вызывает их разрушение.

Появляющиеся после модификации азотсодержащие функциональные группы на поверхности микросфер способствуют увеличению адгезионной прочности, что положительно сказывается на процессах коксообразования. Так при добавлении 3 масс. ч. микросфер ожидается прирост коксового остатка на 12 %, однако исследования показывают, что фактический рост составляет 15–18 %, достигая максимума при 10-минутной обработке микросфер при 300 Вт. Модификация микросфер благоприятно сказывается на коксообразовании в ОТЗМ при высоких температурах, так как при этом сохраняется общее количество пор, но их диаметр уменьшается по сравнению с немодифицированными МСФ (рис. 2).

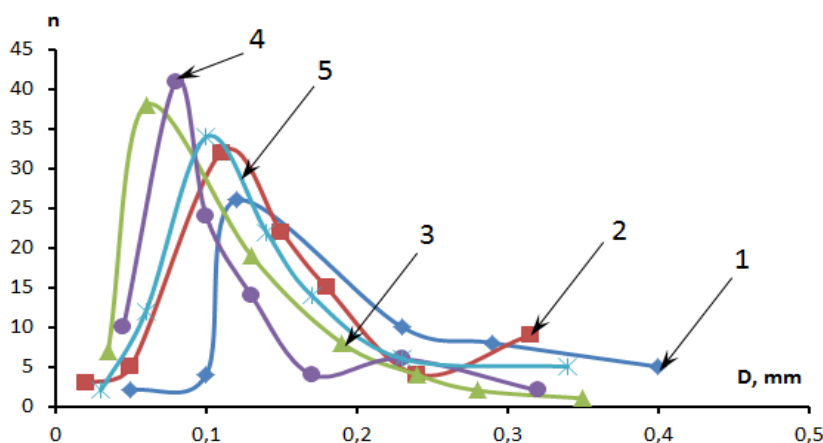


Рис. 2. Распределение пор в предпиролизном слое по диаметрам:
1 – контрольный образец; 2 – МСФ-3; 3 – образец 7'; 4 – образец 10'; 5 – образец 400 Вт

Для оценки сохранения работоспособности ОТЗМ, содержащих модифицированные плазмой МСФ, при повышенных температурах (75–150 °С), осуществлялось определение упруго-прочностных свойств с помощью разрывной машины «Shimadzu AG-X Plus» до-

полнительно оснащенной термокамерой. Как показали исследования (табл. 4), введение в состав материала микросфер, обработанных в течение 10 минут при мощности 300 Вт, обеспечивает наибольшее сохранение свойств материала.

Таблица 4

**Исследование прочностных характеристик ОТЗМ
при повышенных температурах**

Шифр образца	Условная прочность при растяжении, МПа		
	75 °С	125 °С	150 °С
Контрольный образец	3,44	2,51	2,06
3'	3,69	3,01	2,84
7'	3,24	2,90	3,47
10'	4,64	3,29	2,90
200	2,92	2,61	2,29
400	3,30	2,52	2,58

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов (рис. 3). Происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количе-

ство энергии, пошедшее на «встречные» физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы [11–12].

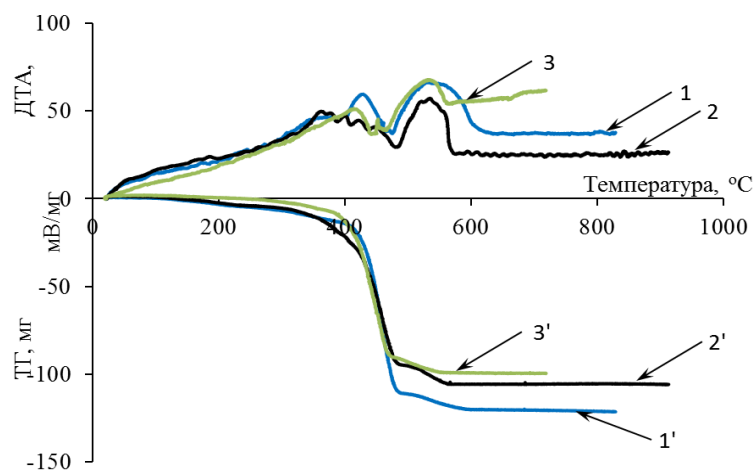


Рис. 3. Кривые ДТА (1, 2, 3) и ТГ (1', 2', 3') анализа:
1 – контрольный образец, 2 – образец МСФ-3, 3 – образец 7'

При отсутствии интенсивного теплового потока благодаря повышенной прочности связи между МСФ и полимерной матрицей формируется более плотная коксовая структура, что предотвращает потерю вещества (кривая ТГА для образца 7' находится выше, чем у контрольного образца и МСФ-3).

Выводы

В исследовании рассмотрено влияние обработки микросфер низкотемпературной плазмой на характеристики огнетеплозащитных эластомерных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука. Оптимальным режимом является обработка, продолжительностью 3–7 минут при мощности 300 Вт. Эта модификация способствует максимизации коксового остатка

при высокотемпературном воздействии и увеличивает прочность кокса, что может повысить эффективность работы ОТЗМ.

В итоге обработка микросфер низкотемпературной плазмой позволяет активизировать и функционализировать их поверхность, за счет образования азотсодержащих групп.

Модификация (3 минуты, 300 Вт) улучшает распределение микросфер в эластомерной матрице и усиливает взаимодействие полимер-наполнитель, что снижает эффект Пейна на 49 % по сравнению с контрольным образцом и увеличивает условную прочность на 45 %. Улучшенное распределение микросфер также благоприятно сказывается на огнетеплозащитных свойствах материала. Имплантация азота на поверхность микросфер при помощи низко-

температурной плазмы способствует карбонизации, увеличивая КО на 15 % по сравнению с контрольным образцом и на 3 % по сравнению с образцом, в котором поверхность микросфер не была модифицирована.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайков, Г. Е. Фундаментальные закономерности термического окисления термостойких гетероцепных полимеров – Термическая стабильность инженерных гетероцепных термостойких полимеров / Г. Е. Зайков, Е. В. Калугина, К. З. Гумаргалиева. – Утрехт, Бостон, 2004 – 280 с.
2. Каблов, В. Ф. Исследование влияния углеродного микроволокна на свойства эластомерных огнестойких материалов / В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Н. А. Кейбал, А. О. Мотченко, Ю. М. Антонов // Журнал прикладной химии, 2018. – Т. 91. – № 7. – С. 1024–1028.
3. Каблов, В. Ф. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, А. Г. Лапина, В. В. Пудовкин // Вестник машиностроения. – 2017. – № 917. – С. 72–73.
4. Теряева, Т. Н. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер / Т. Н. Теряева, О. В. Костенко, З. Р. Исмагилов, Н. В. Шикина, Н. А. Рудина, В. А. Антипова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 5 (99). – С. 86–90.
5. Каблов, В. Ф. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этилен-пропилендиенового каучука, заполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, В. В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 2. – С. 236–240.
6. Гильман, А. Б. Модификация волокон и порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием низкотемпературной плазмы / А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов, А. Н. Озерин // Российский химический вестник, 2017. – Т. 66. – № 4. – С. 577–586. DOI 10.1007/s11172-017-1776-x.
7. Провоторова, Д. А. Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств Клеи. Герметики. Технологии / Д. А. Провоторова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал и др. – 2013. – № 9. – С. 06–08.
8. Пискарев, М. С. Изменение химического состава поверхности пленок полиэтиленнафталата под воздействием низкотемпературной плазмы / М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, Е. А. Скрылева, Б. Р. Сенатулин, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов // Химия высоких энергий. – 2022. Т. 56. – № 6. – С. 451–455.
9. Каблов, В. Ф. Разработка теплозащитных материалов с пониженной теплопроводностью, содержащих алюмосиликатные микросферы / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, А. Г. Лапина // Технология органических веществ, полимеров и композиционных материалов.
10. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
11. Близнюк, О. Повышение огнестойкости полимерных материалов при их заполнении алюмосиликатами / О. Близнюк, А. Васильченко, А. Рубан, Ю. Безуглая // MSF – 2020. – 1006 – С. 55–61. – Режим доступа: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1006.55>.

12. Абдикаримов, М. Н. Теплопожарозащитные полимерные покрытия на основе EPDM-40 с добавками / М. Н. Абдикаримов, R. Kh. Тургумбаева, С. С. Сагинтаева, Р. Мусабеков, С. К. Абилюдинова // КЕМЬ. – 2019. – 816 – 356 – С. 61. – Режим доступа: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.816.356>.

REFERENCES

1. Zaikov, G. E., Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z. Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers – Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers – Utrecht, Boston, 2004 – 280 p.
2. Kablov, V. F., Keibal N.A., Kochetkov V.G., Motchenko A.O., Antonov Y.M. Research of the influence of carbon microfiber on the properties of elastomer fire-protective materials Russian // Journal of Applied Chemistry. 2018. T. 91. № 7. C. 1160-1164.
3. Kablov, V. F., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Lapina A.G., Pudovkin V. V. Elastomeric heat-protective materials containing aluminosilicate microspheres. // Bulletin of Mechanical Engineering, 2017, No. 917, pp. 72-73.
4. Teryaeva, T. N., Kostenko O.V., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Rudina N.A., Antipova V.A. Physico-chemical properties of aluminosilicate hollow microspheres // Bulletin of Kuzbass State Technical University, 2013, No. 5(99), pp. 86-90.
5. Kablov, V. F., Novopol'tseva, O. M., Kochetkov, V. G. and Pudovkin, V. V. Physicomechanical, Thermal, and Flame-Retardant Properties of Elastomer Compounds Based on Ethylene-Propylene-Diene Rubber and Filled with Hollow Aluminosilicate Microspheres. Journal of Applied Chemistry, 2017, Vol. 90, No. 2, p. 257-261.
6. Gilman, A. B., Kuznetsov A.A., Ozerin A.N. Modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene fibers and powders using low-temperature plasma. Russian Chemical Bulletin, 2017, Vol. 66. No. 4. pp. 577-586. DOI 10.1007/s11172-017-1776
7. Provotorova, D. A., Kablov V.F., Keibal N.A. and others. Modification of unsaturated rubbers in low-temperature plasma as a way to improve their adhesive properties of Adhesives. Sealants. Technologies. 2013. No. 9. pp. 06-08.
8. Piskarev, M. S., Zinoviev A.V., Gilman A. B. and others. Changing the chemical composition of the surface of polyethylene naphthalate films under the influence of low-temperature plasma // High-energy chemistry. 2022. Vol. 56. No. 6. pp. 451-455.
9. Kablov, V. F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G. Development of heat-protective materials with reduced thermal conductivity containing aluminosilicate microspheres // Technology of organic substances, polymers and composite materials.
10. Tarasevich, B. N. IR spectrum of the main classes of organic compounds. – M.: MSU, 2012. – 55 p.
11. Bliznyuk, O., Vasilchenko A., Ruban A., Bezuglaya Yu. Increasing the fire resistance of polymer materials when they are filled with aluminosilicates. // MSF– 2020 – 1006 – pp. 55-61.
12. Abdikarimov, M. N., Turgumbaeva R.Kh No., Sagintayeva S.S., Musabekov R., Abildinova S.K. Heat- and fire-resistant polymer coatings based on EPDM-40 with additives. // BY WHOM– 2019 – 816 – 356 – page 61. – Режим доступа: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.816.356>.

*V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, N. A. Keibal, O. M. Novopolitseva, D. A. Kryukova
D. A. Urzhumov, M. I. Shesternin, I. M. Myasnikov, V. A. Drozdev*

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF TREATMENT MODES
OF ALUMINOSILICATE MICROSPHERES WITH LOW-TEMPERATURE PLASMA
ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC FIRE- AND HEAT-PROTECTIVE MATERIALS**

Volgograd State Technical University

Abstract. An urgent task of our time is to expand the temperature limit of the operating modes of elastomeric materials. One of the promising directions for solving this problem is the use of bulging and hollow fillers, including aluminosilicate microspheres, in elastomeric compositions. The influence of modification modes (discharge power and duration of exposure) of the surface of aluminosilicate microspheres by low-temperature plasma on the properties of flame-retardant elastomeric materials based on ethylene propylene diene rubber has been studied. It is shown that the treatment carried out makes it possible to increase the polymer-filler interaction, the conditional strength of the material, and the coke residue.

Keywords: aluminosilicate microspheres, elastomers, fillers, fire resistance, filler modification