

УДК 678 074

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-105-113

*Бу Мань Хунг¹, А. Н. Гайдадин¹, В. Ф. Каблов², В. А. Дроздев²
А. О. Кондруцкий², С. М. Соломахин¹, И. П. Петрюк³*

**МОДИФИКАЦИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ МЕТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

³ Костромская государственная сельскохозяйственная академия

E-mail: vumanhhung1992@gmail.com

Предложено использование фосфорсодержащего олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука. Показана возможность снижения теплопроводности конденсированной фазы эластомера и повышение его огнестойкости в условиях самопроизвольного горения. Установлено влияние модификатора на технологические и технические показатели вулканизатов. Выявлены изменения морфологии вулканизатов в результате применения ФОЕМ-1 и продуктов его структурирования. Установлена возможность использования модифицированных вулканизатов для защиты нефтебуровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов от воздействия пламени.

Ключевые слова: этиленпропилендиеновый каучук, эластомеры, огнезащитные эластомерные материалы, стеклянные микросферы, модификация, фосфорсодержащие метил(мет)акрилатные производные

Эксплуатация огнетеплозащитных эластомерных покрытий осуществляется при непрерывном воздействии высоких температур и пламени [1], что существенно отличается от традиционных условий применения труднотопляемых материалов [2–4]. Как правило, для повышения огнезащитности полимерных материалов используются антипирены, в молекулы которых входят атомы хлора [5], фосфора [6], бора [7]. Использование антипиренов позволяет получить эффективные самозатухающие эластомерные материалы, но не обеспечивает защиту от высокотемпературного воздействия и газопламенных потоков. В результате основными факторами, определяющими эффективность огнетеплозащитных покрытий, считаются теплоты поглощения, скорость продвижения температурного фронта в матрице и время достижения опасной температуры на защищаемой поверхности. Указанные требования предъявляются к покрытиям, получившим широкое распространение для защиты зданий и сооружений, изделий машиностроения, судов и летательных аппаратов.

Существенным вкладом в расширение области применения покрытий стала катастрофа в Мексиканском заливе [8], анализ последствий которой потребовал совместного использования различных способов повышения огнезащитности плавучих нефтяных платформ [9; 10].

Перспективным подходом к улучшению огнезащитности эластомерных покрытий защиты оборудования и трубопроводов плавучих нефтебуровых платформ является совокупное использование приемов повышения эффективности к действию газопламенного потока и поражающих факторов пожара. Примером реализации подобного подхода являются новые типы эластомерных покрытий [11], созданные специально для защитных манжет, зонтичных куполов надводного оборудования и наружных слоев трубопроводов транспортировки углеводородов.

Широко известным способом повышения эксплуатационных характеристик огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука является использование в качестве функциональных наполнителей полых минеральных микросфер [12]. Как известно, применение микросфер [13] позволяет существенно снизить коэффициент теплопроводности холодной конденсированной фазы эластомерного покрытия и тем самым увеличить время до нагрева защищаемой поверхности. Хотя результативность применения минеральных микросфер для регулирования теплофизических параметров вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука ожидаема, различия в природе материала сфер и органического связующего покрытия вполне способны привести к снижению их технических параметров.

ров. Улучшение технологических и технических показателей эластомерной композиции достигается за счет предварительной обработки микросфер [14], что одновременно обеспечивает повышение их содержания в матрице материала. Из литературных источников известно [15] применение сополимеров метилметакрилата для повышения адгезионных взаимодействий на поверхности силикатных стекол, что предположительно может способствовать улучшению взаимодействия на границе раздела «минеральная сфера-эластомер». Известно, что фосфорсодержащие соединения также способны взаимодействовать с оксидом кремния [16]. Авторами [17] было установлено, что фосфорсодержащие полиметил(мет)акрилаты способны к отверждению в присутствии пероксидов с формированием полимерных материалов с повышенным сопротивлением действию огня, проявляя свойства антипиренов и повышенной адгезией к стеклу. В результате просматривается возможность использования минеральных микросфер, предварительно обработанных фосфорсодержащими полиметил(мет)акрилатами, для повышения показателей огнезащитных материалов. В этом случае за счет аппретированных микросфер одновременно могут быть достигнуты снижение теплопроводности холодной конденсированной фазы материала и повышение его огнестойкости в условиях самопроизвольного горения.

Таким образом, целью работы является исследование возможностей модификации вулканизаторов на основе этиленпропилендиенового каучука для одновременного снижения теплофизических показателей и повышения огнестойкости в режиме самопроизвольного горения.

Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве этиленпропиленового каучука был выбран тройной сополимер этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 и серная вулканизирующая система. Рецепт базовой композиции приведена в табл. 1. В составе композиции использовались полые стеклянные микросферы марок FS1500 (ТУ 23.99.19-008-50298370-2018), FS3000 (ТУ 23.99.19-008-50298370-2018), ПСМ-37 (ООО "ПСМС" г. Тверь). Их характеристики приведены в табл. 2. Содержание полых стеклянных микросфер (СМС) в эластомерной композиции состав-

ляло 10 и 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука для всех исследуемых композиций. В ходе исследований использовались микросферы с аппретированной и неаппретированной поверхностью.

Аппретирование поверхности СМС проводилось фосфорсодержащим полимеризационноспособным олигомером три-[(1-хлорметил-2-метакрилокси)этокси] фосфатом (ФОЕМ-1), его структурная формула представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, олигомер существует в виде смеси изомеров, каждый из которых способен оказывать антипирерирующее действие в условиях самопроизвольного горения.

Синтез олигомера проводился по известной методике, его строение подтверждено ранее [18]. Литературные данные [19] подтверждают высокую эффективность олигомера для повышения огнестойкости полимерных материалов в условиях самопроизвольного горения. Микросферы предварительно обрабатывали олигомером с добавлением пероксида дикумила и выдерживали в термостате при температуре 80 °С в течение двух часов. В ходе термостатирования на поверхности микросфер происходит формирование полимерного слоя, который образуется за счет взаимодействия пероксида и фосфорсодержащего олигомера и выполняет роль модификатора эластомера. Для оценки возможного взаимодействия модификатора и вулканизирующей группы эластомера был дополнительно проведен эксперимент с использованием олигомера без пероксида.

Изготовление резиновых смесей осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54554-2011 в смесителе HAAKE PolyLab при 50 °С в течение 15 мин. Полученные резиновые смеси вулканизовали в прессе при температуре 150 °С в течение 60 минут.

Коэффициент температуропроводности определяли методом лазерной вспышки на установке LFA 467 HyperFlash, теплоемкость – методом дифференциально-сканирующей калориметрии на установке Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, плотность – с помощью плотномера Electronic Densimeter H-300S в среде изопропилового спирта, вулканизационные характеристики резиновых смесей – с помощью реометра Монсанто MDR 3000 Professional. Параметры процесса вулканизации рассчитывали по ГОСТ 12535-84.

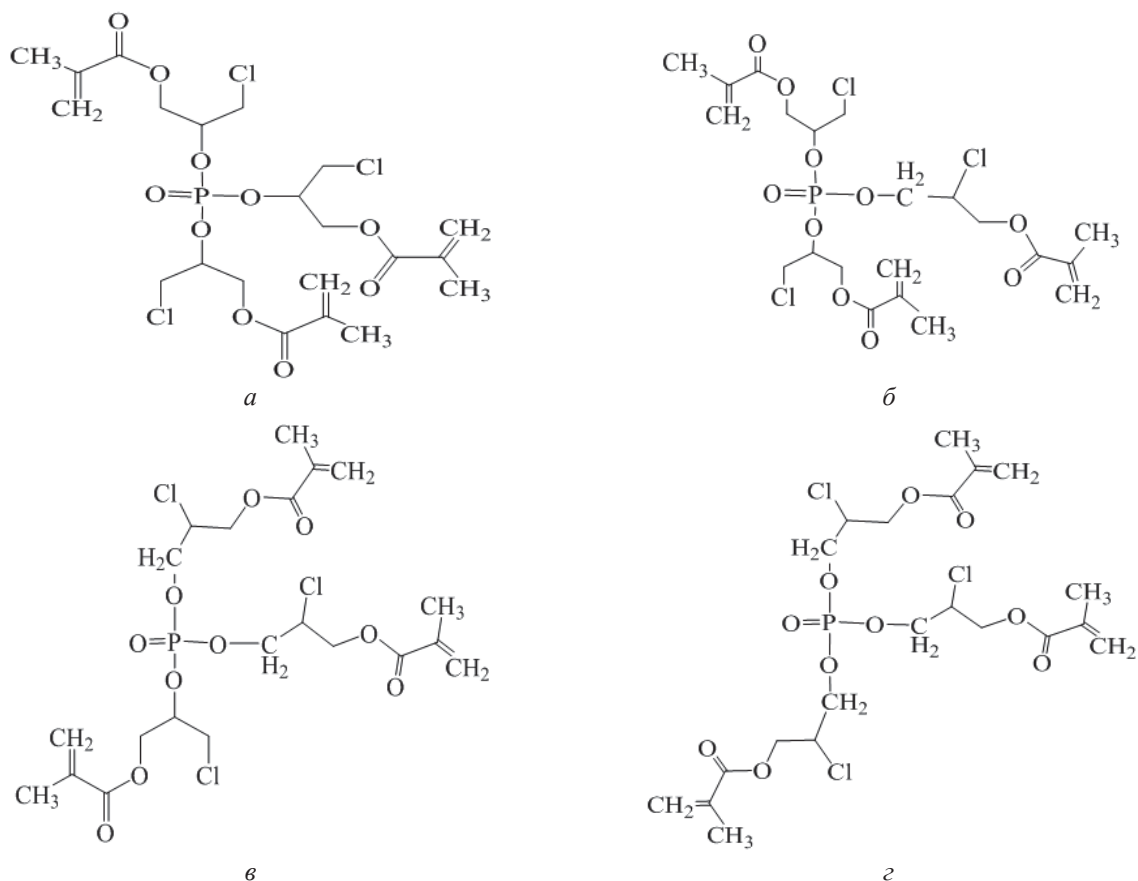


Рис. 1. Изомерные структуры три-[(1-хлорметил-2-метакрилокси)этокси] фосфата

Теплозащитные свойства композиций оценивали по времени прогрева материала. При проведении испытаний использована установка (рис. 2), позволяющая осуществлять односторонний нагрев образца в высокотемпературном потоке пламени. Для испытаний использовался образец в виде шайбы диаметром 30 мм и толщиной 12 мм. Нагрев образца проводился с помощью плазмотрона Multiplaz 3500 с темпера-

турой пламени 8000 °С [20]. Образец закрепляли на расстоянии 5 см от горелки плазмотрона. Температуру необогреваемой поверхности образца измерены с помощью пирометра марки С-300.3 «Фотон» (ГОСТ 28243-96). Критерием оценки эффективности композиций являлось значение времени прогрева, при котором температура на необогреваемой стороне образца достигала 100 °С.

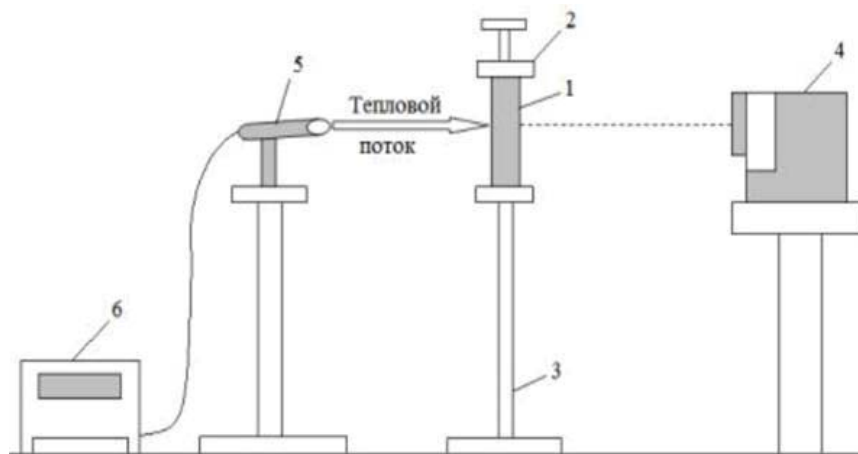


Рис. 2. Установка для оценки времени прогрева материала:
1 – образец, 2 – зажим, 3 – штатив, 4 – пирометр, 5 – горелка плазмотрона, 6 – источник питания плазмотрона

Таблица 1

Состав базовой смеси

Ингредиенты	НТД	Содержание, м.ч.
Этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-40)	ТУ 38.103252-92	100.0
Сера техническая	ГОСТ 127.1-93	2.0
Н,Н' – Дитиодиморфолин (ДТДМ)	ТУ 2478-033-05807983-2002	1.5
Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д)	ГОСТ 740-76	0.75
Дибензотиазол дисульфид (альтакс)	ТУ 6-14-851-86	0.5
Кислота стеариновая техническая	ГОСТ 6484-96	1.0
Белая сажа (БС-120)	ГОСТ 18307-78	30.0
Углерод технический П803	ГОСТ 7885-86	2.0
Белила цинковые (оксид цинка)	ГОСТ 202-84	5.0

Таблица 2

Характеристики стеклянных микросфер

Марка СМС	Истинная плотность, г/см ³	Разрушающее давление, МПа	Размер частиц, D ₅₀ мкм
FS1500	0.3–0.4	10.3	35
FS3000	0.4–0.5	20.6	25
ПСМ-37	0.37–0.42	>15	58

Расчет коэффициента теплопроводности проводили по формуле:

$$C = \frac{\lambda}{a \cdot \rho},$$

где C – теплоемкость, Дж/кг*К; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м*К; a – коэффициент температуропроводности, м²/сек; ρ – плотность, кг/м³.

Алгоритм расчета соответствует ГОСТ Р 57943-2017.

Структуру эластомерного материала и его элементный состав определяли на двухлучевом электронном сканирующем микроскопе Versa 3D Dual Beam.

Обсуждение результатов

Теплофизические показатели холодной конденсированной фазы огнетеплозащитного покрытия зависят от характеристик [21] и способа аппретирования поверхности минеральных микросфер [22]. При использовании в качестве модификатора фосфорсодержащего олигомера аппретирование протекает в режиме «in situ» от термостатирования до вулканизации эластомера. Присутствие олигомера или продукта его структурирования в матрице композиции может оказать влияние на кинетические параметры вулканизации и, как следствие, привести

к изменению параметров сетки поперечных связей. Как было установлено ранее [21], наличие микросфер в матрице каучука приводит к протеканию вулканизации по механизму топохимического процесса. Поэтому представляется целесообразным оценка влияния фосфорсодержащего олигомера на кинетические параметры вулканизации. Известно, что топохимические процессы [23] протекают на границе раздела «эластомер-минеральная сфера» и зависят от размера поверхности контакта. Поэтому для оценки кинетических параметров были использованы микросферы, отличающиеся диаметром и совокупной площадью поверхности. Совокупная площадь поверхности в значительной степени определяется насыпной и истинной плотностью микросфер. Методика расчета и значения совокупной площади для выбранных микросфер приводится в открытых источниках [21]. В табл. 3 приведены кинетические параметры вулканизации эластомеров в зависимости от типа СМС и используемого модификатора. Как видно из таблицы, использование модификаторов не приводит к значительным изменениям параметров вулканизации эластомеров и позволяет провести процесс изготовления покрытия в допустимых технологических режимах.

Таблица 3

Кинетические параметры вулканизации исследуемых материалов при 150 °С

Марки материалов	Содержание СМС, м.ч	$M_{\max}$ дН.м	$M_{\min}$ дН.м	ΔM дН.м	τ_s мин	τ_{90} мин
Базовая смесь (БС)	0	26.8	2.8	24.00	1.19	44.18
БС, включающая СМС FS1500	10	21.15	2.93	18.22	0.45	58.38
БС, включающая СМС FS3000	10	19.88	3.15	16.73	0.37	55.81
БС, включающая СМС ПСМ 37	10	20.72	3.34	17.38	0.42	32.84
	20	25.04	2.58	22.46	0.89	30.78
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	18.22	0.80	17.42	1.41	89.85
	20	21.68	0.66	21.02	6.51	84.27
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	13.54	0.87	12.67	3.53	104.24
	20	16.65	0.54	16.61	8.16	88.20
БС, включающая СМС ПСМ 37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	12.86	0.82	12.04	1.25	96.34
	20	18.15	0.58	17.57	7.50	88.33
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	17.29	0.76	16.53	1.79	79.37
	20	12.51	0.49	12.02	19.95	96.38

Эксплуатационные показатели холодной конденсированной фазы огнетеплозащитного материала характеризуются коэффициентами

теплопроводности и температуропроводности. В табл. 4 приведены значения этих показателей для исследуемых композиций.

Таблица 4

Экспериментальные значения теплофизических коэффициентов исследуемых материалов

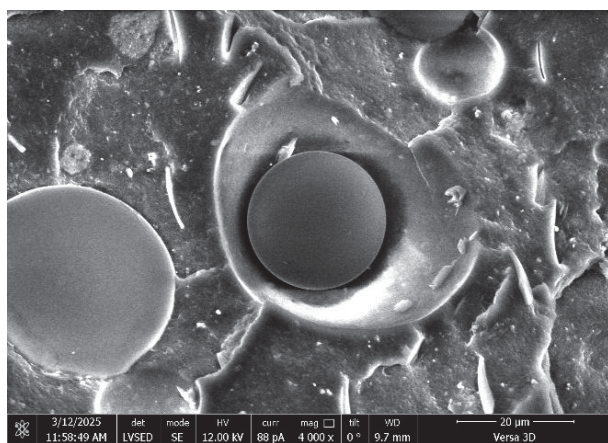
Марки материалов	Содержание СМС, м.ч.	Температуропроводность а, мм ² /с				Теплопроводность λ , Вт/м.К			
		25°С	50°С	75°С	100°С	25°С	50°С	75°С	100°С
Базовая смесь	0	0.134	0.126	0.124	0.118	0.230	0.201	0.241	0.204
БС, включающая СМС FS1500	10	0.126	0.11	0.092	0.109	0.172	0.149	0.091	0.168
БС, включающая СМС FS3000	10	0.138	0.106	0.129	0.125	0.224	0.115	0.227	0.220
БС, включающая СМС ПСМ-37	10	0.121	0.125	0.106	0.111	0.165	0.200	0.138	0.174
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.116	0.103	0.100	0.098	0.173	0.145	0.148	0.153
	20	0.128	0.122	0.116	0.104	0.183	0.188	0.183	0.152
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.114	0.168	0.182	0.143	0.177	0.168	0.182	0.143
	20	0.114	0.109	0.105	0.099	0.153	0.167	0.162	0.156
БС, включающая СМС ПСМ-37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.114	-	0.105	0.107	0.177	-	0.170	0.199
	20	0.120	-	0.110	0.100	0.178	-	0.181	0.166
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	0.113	0.104	0.107	0.098	0.166	0.151	0.183	0.160
	20	0.113	0.114	0.111	0.095	0.147	0.165	0.172	0.127

Как видно из таблицы, использование модификатора ФОЕМ-1 приводит к снижению теплофизических коэффициентов композиций, содержащих СМС, по сравнению с базовой композицией. Одновременно для композиций, содержащих модификатор, значения коэффициента теплопроводности ниже по сравнению с

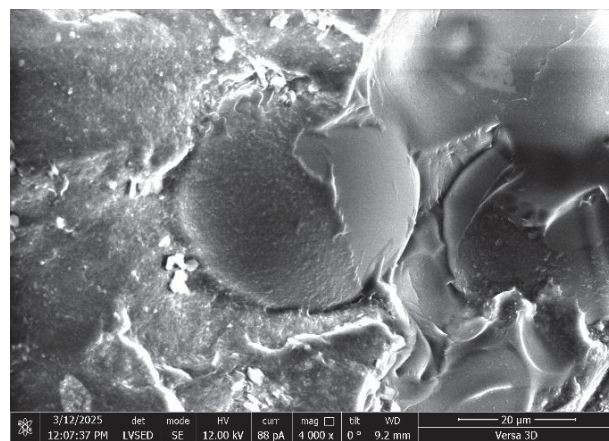
материалами, содержащими немодифицированные сферы. Так, для СМС FS3000, значение коэффициента теплопроводности составляет 0,224 Вт/(м*К), а для модифицированной композиции значение коэффициента снижается до 0,177 Вт/(м*К) при сохранении одинакового содержания микросфер. Такая тенденция ха-

рактерна для всех исследуемых материалов. Одновременно исключение пероксида дикумила из состава модифицирующей композиции также приводит к снижению теплопроводности, что подтверждается на примере вулканизатов, содержащих СМС FS1500 в своем составе. Этот результат нетривиален и требует дополнитель-

ного исследования. Влияние фосфорсодержащего олигомера на изменение теплофизических коэффициентов материалов вероятно связано с морфологией эластомерной матрицы. На рис. 3 приведены микрофотографии сколов композиций, содержащих СМС ПСМ-37.



а



б

Рис. 3. Морфология матрицы эластомера, содержащей СМС ПСМ-37 без модификатора (а) и с модификатором ФОЕМ-1 (б)

Как хорошо видно из рисунка, в случае отсутствия модификатора ФОЕМ-1 (а) микросфера не имеет плотного контакта с эластомерной матрицей. В результате при нагреве материала движение теплового потока может локализоваться по вулканизату. Как следствие, вклад микросфер снижается, они являются независимыми локальными зонами изменения граничных условий теплопереноса и не способствуют уменьшению теплофизических коэффициентов композиции. Использование модификатора (б) приводит к формированию полимерной пленки на поверхности микросферы. Пленка хорошо видна на микрофотографии, она фактически обволакивает микросферу, что способствует продвижению теплового потока по вектору «вулканизат-аппретированный слой-микросфера – аппретированный слой-вулканизат» и обеспечивает снижение теплофизических коэффициентов композиций.

Комплексным показателем оценки вклада модификаторов в эффективность огнетеплозащитных материалов является время достиже-

ния критической температуры на необогреваемой поверхности образца, подвергнутого воздействию высокотемпературного газопламенного потока с обратной стороны. Как правило, значение опасной температуры эксплуатации защищаемых конструкций равно 100 °С.

В табл. 5 приведены значения этого показателя для всех исследуемых материалов. Как видно из таблицы, композиции с микросферами FS1500 и FS1500 без модификатора обладают меньшей эффективностью по сравнению с базовым материалом. При этом применение модификатора ФОЕМ-1 позволяет повысить время прогрева. Так, для базовой композиции время прогрева равно 218 с, а использование 20 масс.ч. модификатора позволяет достигнуть 267 и 231 с в случае применения микросфер FS1500 и FS3000 соответственно.

Использование СМС ПСМ-37 более эффективно. Присутствие этого типа сфер позволяет увеличить время прогрева как без модификатора, так и при его использовании.

Таблица 5

Время достижения температуры 100 °С на необогреваемой поверхности образца

Марки материалов	Содержание СМС, м.ч.	Время нагрева образцов до 100 °С, с
Базовая смесь	0	218
БС, включающая СМС FS1500	10	160
БС, включающая СМС FS3000	10	197
БС, включающая СМС ПСМ 37	10	228
	20	226
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	247
	20	267
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	246
	20	231
БС, включающая СМС ПСМ 37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	246
	20	287
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	300
	20	333

Таким образом, в результате проведенных исследований показана эффективность применения фосфорсодержащего модификатора ФОЕМ-1 для повышения эффективности огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиеного каучука. При высокотемпературном газопламенном воздействии присутствие модификатора обеспечивает большее время прогрева покрытия, что связано с формированием полимерного слоя на поверхности микросфер. В результате происходит аппретирование поверхности и, как следствие, формирование более плотной структуры вулканизата. Последствием изменения морфологии является снижение теплофизических параметров холодной конденсированной фазы покрытия в условиях высокотемпературного воздействия. Повышение огнестойкости материала в условиях самопроизвольного горения обеспечивается антипирирующим вкладом модификатора. Как следствие, использование олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этилендиенового каучука позволяет предложить комплексное решение для создания защитных покрытий элементов плавучих буровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов.

Выводы

В результате проведенных исследований показана возможность использования олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука. Присутствие в матрице покрытия олигомера приво-

дит к снижению теплофизических показателей материалов, содержащих минеральные микросферы. Изменение технологических и технических характеристик вулканизатов определяется параметрами стеклянных микросфер и морфологией их матрицы, формирующейся с участием олигомера ФОЕМ-1. Показано влияние олигомера ФОЕМ-1 на свойства огнетеплозащитных материалов в условиях воздействия высокотемпературного газопламенного потока. Установлено, что совместное использование олигомера ФОЕМ-1 в совокупности с минеральными сферами позволяет в 1,5 раза повысить эффективность модифицированных эластомеров по сравнению с базовой смесью. Разработанные материалы могут быть использованы для создания огнетеплозащитных покрытий плавучих буровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полежаев, Ю. В. Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
2. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
3. Заикова, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г. Е. Заикова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
4. Берлин, А. А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А. А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
5. Плотникова, Р. Н. Оценка термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирина / Р. Н. Плотникова, Л. В. Попова, Л. Н. Студе-

- никина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 5. – С. 102–109. DOI 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
6. Ушмарин, Н. Ф. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением комбинаций антипиренов / Н. Ф. Ушмарин, Н. Н. Петрова, С. И. Сандалов [и др.] // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 28–31.
7. Патент № US3956236 США, МПК C08K5/0066. Synergistic compositions for increasing flame resistance of polymers : опубл. 11.05.1976 / B. Gilleo Francis, B. Gilleo Kenneth.
8. Осадчий, А. Катастрофа в Мексиканском заливе / А. Осадчий // Наука и жизнь. – 2010. – № 10. – С. 46–50. – Режим доступа: URL:<https://www.nkj.ru/archive/articles/18744>.
9. Гордиенко, Д. М. Обеспечение пожарной безопасности морских стационарных нефтегазодобывающих платформ / Д. М. Гордиенко, А. Ю. Лагозин, А. В. Мордвинова [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2019. – № 2(39). – С. 136–142.
10. Гордиенко, Д. М. Пожарная безопасность морских стационарных платформ для добычи нефти и газа на континентальном шельфе / Д. М. Гордиенко [и др.] // Инженерная защита. – 2015. – № 4. – С. 64–70.
11. <https://www.rubbernews.com/article/20170605/NEWS/170609982/trelleborg-offers-new-compounds-e-learning-tool>.
12. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, В. В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 2. – С. 236–240.
13. Закономерности изменения теплофизических показателей эластомеров на основе этиленпропиленового каучука, содержащих микросферы / М. Х. Ву, А. Н. Гайдадин, В. Ф. Каблов [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12(295) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 164–169. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-164-169.
14. Каблов, В. Ф. Исследование эластомерных огнезащитных материалов, содержащих микросферы, обработанные плазмой / В. Ф. Каблов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 10. – С. 17–21. DOI: 10.31044/1813-7008-2021-0-10-17-21.
15. Якимцова, Л. Б. Адгезия сополимеров метилметакрилата к силикатному стеклу / Л. Б. Якимцова, Е. Л. Егорова, В. С. Ященко [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 12. – С. 2043–2046.
16. Соловьев, А. А. Фосфорсодержащие кремнеземы как промоторы адгезии клеевых составов на основе эпоксидной смолы / А. А. Соловьев, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал [и др.] // Пластические массы. – 2010. – № 12. – С. 41–44.
17. Новаков, И. А. Светопрозрачные полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу и огнестойкостью / И. А. Новаков, С. В. Борисов, А. Б. Кочнов, М. А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 7. – С. 11–14.
18. Аль-Хамзави, А. Х. Д. Фосфорсодержащие олигоэфирметакрилатные связующие для армированных пластиков пониженной горючести: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аль-Хамзави Али Худхаир Джаббар. – Волгоград, 2023. – 137 с.
19. Барботько, С. Л. Армированные композитные материалы на основе фосфорсодержащих связующих с перспективными физико-механическими и пожаробезопасными свойствами / С. Л. Барботько, О. С. Вольный, М. М. Боченков [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2024. – Том 26, № 1. – С. 69–84. DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
20. <https://barud32.ru/index.php/wepredlog/2011-07-20-18-02-58.html>.
21. Ву, М. Х. Влияние характеристик стеклянных микросфер на процесс вулканизации эластомерных композиций, используемых в качестве огне- и теплозащитных материалов / М. Х. Ву [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 34–39. DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.
22. Каблов, В. Ф. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы / В. Ф. Каблов [и др.] // Вестник машиностроения. – 2017. – № 9. – С. 72–74.
23. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров. 2-ое изд., перераб. и доп. / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

REFERENCES

1. Polezhaev, Yu. V. Teplovaya zashchita / Yu. V. Polezhaev, F. B. Yurevich. – М.: Energiya, 1976. – 392 s.
2. Mashlyakovskij, L. N. Organicheskie pokrytiya ponizhennoj goryuchesti / L. N. Mashlyakovskij, A. D. Lykov, V. Yu. Repkin. – Л.: Himiya, 1989. – 184 s.
3. Zaikova, G. E. Gorenje, destrukciya i stabilizaciya polimerov / G. E. Zaikova. – S-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008. – 422 s.
4. Berlin, A. A. Gorenje polimerov i polimernye materialy ponizhennoj goryuchesti / A. A. Berlin // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1996. – № 9. – S. 57–63.
5. Plotnikova, R. N. Ocenka termookislitel'noj stabil'nosti galogensoderzhashchego plastifikatora-antipirena / R. N. Plotnikova, L. V. Popova, L. N. Studenikina // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. – 2023. – Т. 66, № 5. – С. 102–109. DOI 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
6. The development of fire-resistant vulcanisates based on butadiene-acrylonitrile rubbers with fireproofing agent combinations / N. F. Ushmarin, N. N. Petrova, S. I. Sandalov [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, No. 10. – P. T15–T18. – DOI 10.1177/0307174x1203901004.
7. Патент № US3956236 USA, IPC C08K5/0066. Synergistic compositions for increasing flame resistance of polymers : Date of publication: 11.05.1976 / B. Gilleo Francis, B. Gilleo Kenneth.
8. Osadchij, A. Katastrofa v Meksikanskom zalive / A. Osadchij // Nauka i zhizn'. – 2010. – № 10. – С. 46–50. – Rezhim dostupa: URL:<https://www.nkj.ru/archive/articles/18744>.
9. Obespechenie požarnoj bezopasnosti morskikh stacionarnykh neftegazodobyvayushchih platform / D. M. Gordienko, A. Yu. Lagozin, A. V. Mordvinova [i dr.] // Nauchno-tekhnicheskij sbornik Vesti gazovoj nauki. – 2019. – № 2(39). – С. 136–142.
10. Pozharnaya bezopasnost' morskikh stacionarnykh platform dlya dobychi nefti i gaza na kontinental'nom shel'fe / D. M. Gordienko [i dr.] // Inzhenernaya zashchita. – 2015. – № 4. – С. 64–70.
11. <https://www.rubbernews.com/article/20170605/NEWS/170609982/trelleborg-offers-new-compounds-e-learning-tool>.
12. Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylenediene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres / V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, V. V. Pudovkin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, No. 2. – P. 257–261. DOI 10.1134/S107042721702015X.

13. Zakonomernosti izmeneniya teplofizicheskikh pokazatelej elastomerov na osnove etilenpropilenovogo kauchuka, sodержashchih mikrosfery / M. H. Vu, A. N. Gaidadin, V. F. Kablov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 164–169. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-164-169.

14. Research on Elastomeric Fire- and Heat-Protection Materials Containing Plasma-Treated Microspheres. / V. F. Kablov, N. A. Keibal, V. G. Kochetkov, et al. // Polymer Science, Series D. – 2024. – Vol. 17, No. 2. – Pp. 286–290. – <https://doi.org/10.1134/S1995421224700473>.

15. Adhesion of methyl methacrylate copolymers to silicate glass / L.B. Yakimtsova, E.L. Egorova, V.S. Yashchenko et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 84. – P. 2127–2130 (2011). – <https://doi.org/10.1134/S1070427211120204>.

16. Fosforsoderzhashchie kremnezemy kak promotory adgezii kleevykh sostavov na osnove epoksidnoj smoly / A. A. Solov'ev, S. N. Bondarenko, N. A. Kejbal [i dr.] // Plasticheskie massy. – 2010. – № 12. – S. 41–44.

17. Transparent polymeric materials with elevated adhesion to silicate glass and fire resistance / I. A. Novakov, S. V. Borisov, A. B. Kochnov, M. A. Vaniev // Polymer Science, Series D. – 2017. – Vol. 10, No. 1. – P. 28–30. – DOI 10.1134/S1995421217010178.

18. Al-Hamzavi, A. H. D. Fosforsoderzhashchie oligoefirmetakrilatnye svyazuyushchie dlya armirovannykh plastikov ponizhennoj goryuchesti: dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk / Al-Hamzavi Ali Hudhair Dzhabbar. – Volgograd, 2023. – 137 s.

19. Armirovannye kompozitnye materialy na osnove fosforsoderzhashchih svyazuyushchih s perspektivnymi fiziko-mekhanicheskimi i pozharobezopasnymi svojstvami / S. L. Barbot'ko, O. S. Vol'nyj, M. M. Bochenkov [i dr.] // Himicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2024. – Tom 26, № 1. – S. 69–84. DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.

20. <https://barud32.ru/index.php/wepredlog/2011-07-20-18-02-58.html>.

21. Vliyanie harakteristik steklyannykh mikrosfer na process vulkanizacii elastomernykh kompozicij, ispol'zuemykh v kachestve ogne- i teplozashchitnykh materialov / M. H. Vu [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2024. – T. 83, № 1. – S. 34–39. DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.

22. Elastomernye teplozashchitnye materialy, sodержashchie alyumosilikatnye mikrosfery / V. F. Kablov [i dr.] // Vestnik mashinostroeniya. – 2017. – № 9. – C. 72–74.

23. Dogadkin B. A. Himiya elastomerov. 2-oe izd., pererab. i dop. / B. A. Dogadkin, A. A. Doncov, V. A. Shershnev. – M.: Himiya, 1981. – 376 s.

*Vu Manh Hung¹, A. N. Gaidadin¹, V. F. Kablov², V. A. Drozdev²
A. O. Kondrutsky², S. M. Solomakhin¹, I. P. Petryuk³*

MODIFICATION OF ETHYLENE PROPYLENE DIENE ELASTOMERS WITH PHOSPHORUS-CONTAINING METHYL(METH)ACRYLATE DERIVATIVES TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF FIRE-RETARDANT COATINGS

¹ Volgograd State Technical University

² Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University

³ Kostroma State Agricultural Academy

Abstract. The use of phosphorus-containing oligomer FOEM-1 for modification of vulcanizates based on ethylene propylene diene rubber is proposed. The possibility of reducing the thermal conductivity of the condensed phase of the elastomer and increasing its fire resistance under conditions of spontaneous combustion is shown. The influence of the modifier on technological and technical parameters of vulcanizates has been established. Changes in the morphology of vulcanizates as a result of application of FOEM-1 and its structurization products have been revealed. The possibility of using modified vulcanizates for protection of oil drilling platforms and hydrocarbon transportation pipelines from flame exposure has been established.

Keywords: EPDM, elastomers, fire-retardant elastomeric materials, glass microspheres, modification, phosphorus-containing methyl(meth)acrylate derivatives