

К. Д. Федотов, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, В. А. Дроздев

**ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С МИКРО- И НАНОВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
E-mail: keibal@mail.ru**

Работа посвящена исследованию огнетеплозащитных эластомерных материалов на основе сополимерно-го этилен-пропиленового синтетического каучука (СКЭПТ-40) с добавлением модифицированных углеродных волокон и углеродных нанотрубок. Исследованы физико-механические свойства, зависимость времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С, термоокислительное старение в воздухе, определено коксовое число. Разработанный состав позволит использовать материалы в уплотнительных деталях, механизмов оборудования нефтяной, химической промышленности и других отраслях.

Ключевые слова: огнетеплозащитные эластомерные материалы, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, СКЭПТ-40, этилен-пропилендиеновый каучук

Введение

Огнетеплозащитные материалы (ОТЗМ) востребованы в авиакосмической, нефтяной, промышленности и других отраслях. Используются как материалы для защиты от высокотемпературных газовых потоков, пламени и воздействия теплового излучения, для увеличения эксплуатационного ресурса оборудования, обеспечение безопасности в условиях экстремальных температур и снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций.

Исследованиям огнезащитных материалов посвящено множество работ [1–5].

Существенный вклад в развитие данного направления внесли отечественные и зарубежные ученые: Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Шуклин С. Г., Costa L., Mouritz A. P., Gibson A. G., Dang L., Nai X., Dong Y., Li W., Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph., Weil E. D. [1–5].

Новым в направлении огнезащиты является разработка составов с углеродными нанотрубками, которые в свою очередь позволяют разрабатывать материалы с улучшенными характеристиками, такими как высокая адгезия, гибкость, устойчивость к растрескиванию и долговечность.

УВ–материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 5 до 10 мкм, образованных преимущественно атомами углерода. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью.

УВ имеют исключительно высокую теплоустойчивость: при тепловом воздействии вплоть до 1600–2000 °С в отсутствие кислорода механические показатели волокна не изменяются. Это предопределяет возможность применения УВ в качестве теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике.

На основе УВ изготавливают углерод-углеродные композиты, которые отличаются высокой абляционной стойкостью. УВ устойчивы

к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300–350 °С [6–9].

Нанотрубки (НТ) – это протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [10]. Благодаря своему строению НТ имеют исключительные физико-механические показатели.

Цель работы – разработка огнетеплозащитных эластомерных составов содержащих микро- и нановолокнистые углеродные наполнители, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Экспериментальная часть

Для повышения огнезащитной способности эластомера в их состав были добавлены микро- и нановолокнистые наполнители, которые имели высокое сродство с матрицей каучука СКЭПТ-40 и создавали армирующий эффект. В работе применялось углеродное волокно (УВ) марки НУВ-Д-5 (От ЗАО «ИНУМиТ») по ТУ 1916-102-59846689-201 и UMT430-12K-EP – углеродные нити с линейной плотностью 700 текс.

В качестве углеродных нанотрубок (НТ) использовались одностенные углеродные нанотрубки фирмы OCSiAL марки Tuball Matrix 610.

Исследовались свойства огнетеплозащитных эластомеров на основе СКЭПТ-40 с углеродными наполнителями. Составы включали группу активаторов: оксид цинка, стеарин; серную вулканизующую группу с содержанием 3 масс.ч.; наполнители порошкообразного состава: белая сажа (БС-120) и технический углерод (П-234). Рецептуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура составов исследуемых эластомеров

№ п/п	Состав	1	2	3	4
1	ТУ-П234	50	50	50	50
2	БС-120	15	15	15	15
3	НУВ-Д-5	5	–	–	–
4	UMT430-12K-EP	–	5	–	–
5	Tuball Matrix 610	–	–	5	–

Испытания на огне-теплозащитную эффективность проводились с помощью плазмотрона Мультиплаз 3500. Пирометром С-300.3 регистрировали изменения температуры на необогреваемой поверхности опытного образца в течение заданного времени (1 минута), либо до достижения температуры 100 °С. Оценка длительности огнестойкости эффективности образцов при высокотемпературном нагреве проводилась на плоских образцах в виде шайб, высотой 6 мм и диаметром 5 см [11].

Механические испытания проводили на машине РМИ-5 (ГОСТ 28840-90). Согласно ГОСТ 270-75 испытания проводили при температуре 23 °С и скорости перемещения активного захвата 500 мм/мин.

Метод испытаний на термическое старение в воздухе проводился по ГОСТ 9.024-74 в интервалах от 125 °С до 175 °С.

Так как основа резиновых пластин является СКЭПТ-40 или этилен-пропиленовый каучук, то температура старения выбрана 125 °С.

Определение коксового числа проводилось по ОСТ 92-0903-78 – метод основан на прокаливании навески при температуре 850 °С в течение 7 мин.

Испытания на Н-метод проводились по ГОСТ 14863-69.

Обсуждение результатов

Упруго-прочностные свойства вулканизатов, содержащих углеродный волокнистый наполнитель, представлены в табл. 2.

Введение в состав резиновых смесей указанных углеродных волокон и нанотрубок ожидается приводит к незначительному снижению прочности вулканизатов, что, вероятно, связано с неравномерным распределением волокон в эластомерной матрице.

Таблица 2

Физико-механические показатели исследуемых вулканизатов

Характеристики	Шифр смеси/Наполнитель			
	НУВ-Д-5	Tuball Matrix 610	УВ УМТ430-12К-ЕР	Контрольный
	1	2	3	4
Прочность, МПа	18,1	16,2	17,4	17,3
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	6,7	5,2	5,4	5,1
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	18,0	–	–	–
Относительное удлинение, %	304	283	305	280
Остаточное удлинение, %	22	13	15,6	14
Твердость по Шору, у.е.	80	75	80	76
Плотность практическая, кг/м ³	1,145	1,124	1,130	1,134

Испытуемые образцы имеют незначительное отличие от контрольного (табл. 2). Наилучшими деформационно-прочностными характеристиками обладают резины с НУВ-Д-5. Углеродные волокна обладают химической инертностью и гладкой неразвитой поверхностью, что приводит к снижению усиливающей

способности связи между волокном и эластомерной матрицей.

Для проверки эластомерных материалов на огнестойкие свойства были проведены испытания на достижение времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С.

Таблица 3

Результаты исследования вулканизатов на свойства ОТЗ

Шифр смеси			
Контрольный	УВ УМТ430-12К-ЕР	НУВ-Д-5	Tuball Matrix 610
Время, с			
200	249	245	220

Анализируя результаты (табл. 3), можно предположить, что используемые углеродные

микро- и нановолокна препятствуют деструкции теплозащитного материала при воздействии вы-

сокой температуры за счет образования на поверхности более прочного защитного коксового слоя за счет «эффекта армирования», который дает присутствие углеродных микро- и нановолокон. При этом происходит образование плотной мелкопористой коксовой структуры, что

способствует увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образцов до 100 °С.

Результаты исследования термостарения эластомеров в воздухе проводилась при температуре 125 °С в течение одной недели с испытаниями на 0, 1, 3, 5 и 7 день (рис. 1).

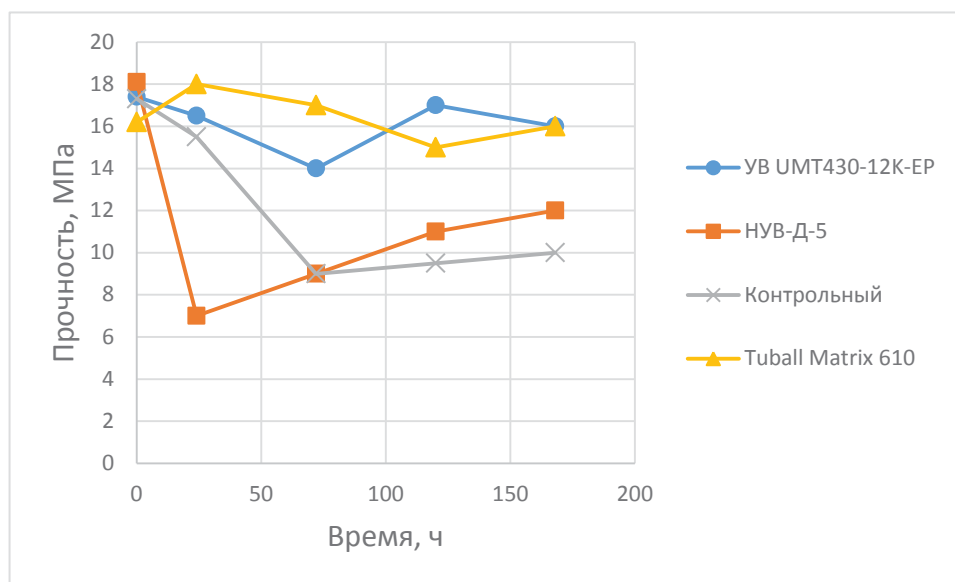


Рис. 1. Зависимость прочности от времени термического старения

Как видно из рис. 1, введение микроволокон повышает термоокислительную стойкость резин по сравнению с контрольной в несколько раз.

Вероятно, микро волокна выполняют роль армирующей сетки в состаренной резине. Наилучшие показатели имеют резины с микро волокнами НУВ-Д-5 и нанотрубками.

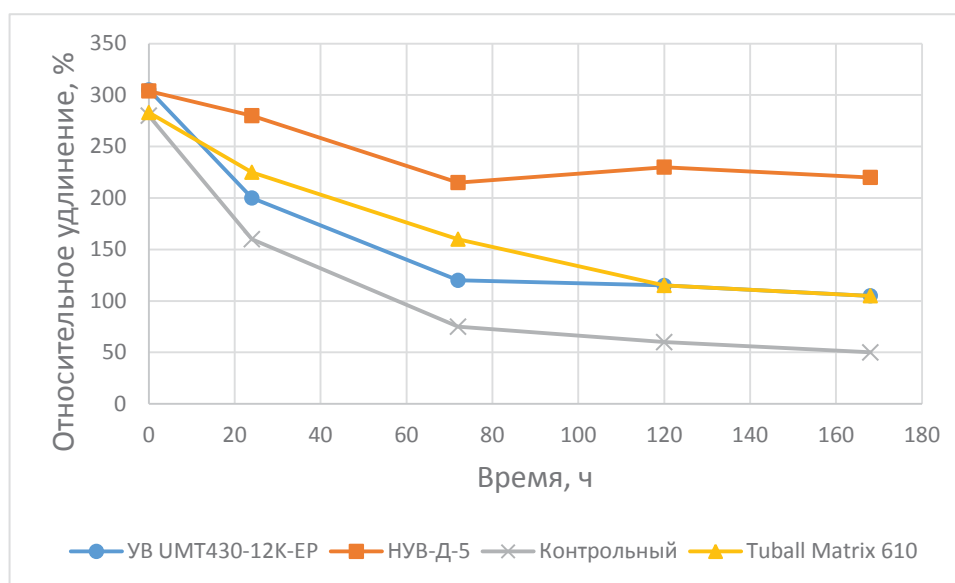


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от времени термического старения

Резины с микро волокнами показывают большую устойчивость к термоокислитель-

ному старению по сравнению с контрольным образцом.

Вероятно, и в этом случае сказывается роль армирующего действия коротких волокон. Резины с микро волокнами НУВ-Д-5 даже увеличивают прочность в процессе старения. Кон-

трольная резина характеризуется монотонным падением прочности в процессе старения.

Результаты определения коксового числа приведены в табл. 4.

Таблица 4

Коксовое число испытываемых эластомеров

Тип наполнителя в смеси	Коксовое число (теор.), %	Коксовое число (практ.), %	Погрешность, %
Контрольный	37,2	36,6	0,6
Tuball matrix 610	34,2	33,7	0,5
НУВ-Д-5	38,9	37,7	1,2
УВ UMT430-12K-EP	38,9	36,3	2,6

Согласно данным, представленным в табл. 4, введение углеродных волокон способствует незначительному росту коксового числа. Введение нанотрубок снижает указанный показатель, что, вероятно, связано с улетучиванием пластификаторов, содержащихся в концентрате Tuball matrix 610.

Таким образом, исследованы огнетеплозащитные резины на основе СКЭПТ-40 с углеродными микро- и нановолокнистыми наполнителями. Были определены физико-механические свойства полученных ОТЗМ. Показано, что введение углеродных микро волокон и нанотрубок повышает огнетеплозащитные свойства ОТЗМ при высоких температурах за счет микроармирования пиролизующейся эластомерной матрицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Применение дисперсных волокнистых наполнителей для повышения адгезионных и теплозащитных свойств эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. А. Блинов, А. О. Мотченко // Вестник Казанского технологического университета, 2015. – № 13. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-dispersnyh-voloknistyh-napolniteley-dlya-povysheniya-adgezionnyh-i-tepozashchitnyh-svoystv-elastomernyh-kompozitsiy> (дата обращения: 10.03.2025 г.).
2. Каблов, В. Ф. Применение плазменной обработки для модификации волокнистых наполнителей с целью повышения адгезионных свойств клеевых составов на основе полихлоропрена / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. О. Мотченко, Е. В. Харламов, В. А. Кумскова, А. Б. Гильман // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – С. 87–90.
3. Каблов, В. Ф. Технология и производство химических волокон [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Ф. Каблов [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : [б. и.], 2010. – 63 с. – (Учебные пособия; вып. 1).
4. Спиридонова, М. П. Армированные полимерные композиционные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М. П. Спиридонова [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : [б. и.], 2015. – (Учебные пособия; вып. 2).

5. Туренко, С. В. Армирующие материалы для шин и резинотехнических изделий. Технология обработки [Электронный ресурс] : учеб. пособие / С. В. Туренко [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : РПК «Политехник», 2008.

6. Сидоренко, Ю. Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы : учебное пособие / Ю. Н. Сидоренко. – Томск : Изд-во ТГУ, 2006. – 107 с.

7. Ким, С. От углеродных волокон – к нанотрубкам / С. Ким // The Chemical Journal. – 2009. – № 10. – С. 60–65.

8. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 376 с.

9. Коротева, Л. И. Технология и оборудование для получения волокон и нитей специального назначения : учеб. пособие / Л. И. Коротева. – М. : ИНФРА-М, 2019. – 288 с. – (Высшее образование). – Текст : электронный. – Режим доступа: URL: <https://znanium.com/catalog/product/1009733> (дата обращения: 09.01.2025 г.). – DOI: 10.12737/8747. – ISBN 978-5-16-010428-7.

10. Фуллерены, углеродные нанотрубки, графен [Электронный ресурс] // Pandia.ru : [сайт]. – Режим доступа: URL: <https://pandia.ru/text/78/016/8781.php> (дата обращения: 10.01.2025 г.).

11. Кейбал, Н. А. Исследование фосфоразотсодержащего модификатора полифункционального действия в полимерных системах / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, О. М. Новопольцева, К. С. Казарян, В. И. Стрюкова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 9. – С. 41–47. – DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-9-41-47.

12. Барботько, С. Л. Об определении теплот сгорания и тепловыделения при горении полимерных материалов / С. Л. Барботько, Р. М. Асеева, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков, Е. Ю. Круглов // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – № 5. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ob-opredelenii-teplot-sgoraniya-i-teplovyydeleniya-pri-gorenii-polimernyh-materialov> (дата обращения: 02.03.2025 г.).

REFERENCES

1. Kablov, V. F., Keybal N. A., Rudenko K. Yu., Blinov A. A., Motchenko A. O. The use of dispersed fibrous fillers to enhance the adhesive and heat-protective properties of elastomeric compositions // Bulletin of Kazan Technological University, 2015. – No. 13. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-dispersnyh-voloknistyh-napolniteley-dlya-povysheniya-adgezionnyh-i-tepozashchitnyh-svoystv-elastomernyh-kompozitsiy> (date of reference: 03/10/2025).

2. *Kablov, V. F., Keybal N. A., Rudenko K. Yu., Motchenko A. O., Kharlamov E. V., Kumsikova V. A., Gilman A. B.* Application of plasma treatment for modification of fibrous fillers in order to increase the adhesive properties of adhesives on based on polychloroprene // *IZVESTIYA VolgSTU*, 2015. – No. 4 (159). – Pp. 87–90.
3. *Tehnologija i proizvodstvo himicheskih volokon [Elektronnyj resurs] : ucheb. posobie / V. F. Kablov [i dr.] ; VPI (filial) VolgGTU. – Volgograd : [b. i.], 2010. – 63 s. – (Uchebnye posobija; vyp. 1).*
4. Reinforced polymer composite materials [Electronic resource] : textbook. manual / M. P. Spiridonova [et al.] ; VPI (branch) VolgSTU. – Volgograd : [B. I.], 2015. (Textbooks; issue 2).
5. Reinforcing materials for tires and rubber products. Processing technology [Electronic resource] : textbook. manual/ S. V. Turenko [et al.] ; VPI (branch) VolgSTU. Volgograd : PKK Polytechnic, 2008.
6. *Sidorenko, Yu. N.* Structural and functional fibrous composite materials: a textbook / Yu. N. Sidorenko. – Tomsk : TSU Publishing House, 2006. – 107 p.
7. *Kim, S.* From carbon fibers to nanotubes / S. Kim // *The Chemical Journal*. – 2009. – No. 10. – Pp. 60–65.
8. *Konkin, A. A.* Carbon and other heat-resistant fibrous materials / A. A. Konkin. – M. : Chemistry, 1974. – 376 p.
9. *Koroteeva, L. I.* Technology and equipment for the production of fibers and yarns for special purposes: textbook. manual / L. I. Koroteeva. Moscow: INFRA-M, 2019. – 288 p. (Higher education). – Text: electronic. – URL: <https://znani-um.com/catalog/product/1009733> (date of request: 09.01.2025). – DOI: 10.12737/8747. – ISBN 978-5-16-010428-7.
10. Fullerenes, carbon nanotubes, graphene [Electronic resource] // *Pandia.ru: [website]*. – URL: <https://pandia.ru/text/78/016/8781.php> (date of reference: 01/10/2025).
11. Study of a phosphorase-containing modifier of multifunctional action in polymer systems / N. A. Keybal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, O. M. Novopoltseva, K. S. Kazaryan, V. I. Stryukova // *Glues. Sealants. Technologies*. – 2023. – No. 9. – Pp. 41–47. – DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-9-41-47.
12. *Barbotko, S. L., Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B., Kruglov E. Yu.* On the determination of heat of combustion and heat release during the gorenje of polymeric materials // *Fire and explosion safety*. – 2012. – No. 5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ob-opredelenii-teplot-sgoraniya-i-teplovyydeleniya-pri-gorenii-polimernyh-materialov> (date of request: 03/02/2025).

K. D. Fedotov, V. F. Kablov, N. A. Keibal, V. A. Drozdev

**FIRE-RESISTANT ELASTOMERIC MATERIALS
WITH MICRO AND NANOFIBROUS CARBON FILLERS**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The work is devoted to the study of fire and heat protection elastomeric materials with the addition of modified carbon fibers and carbon nanotubes based on copolymer ethylene-propylene synthetic rubber (SKEPT-40). The results of experimental studies of the properties of the elastomers studied in the composition are presented, such as: physical and mechanical, dependence of the time of heating the unheated surface to 100 °C, thermal-oxidative aging in air, determination of the coke number, and the fire protection efficiency of the compositions is given. The effectiveness of the composition of the developed compounds will allow the use of materials in sealing parts, moving units of mechanisms of equipment in the oil and engineering industries.

Keywords: fire- and heat-protective elastomer materials, carbon fibers, carbon nanotubes, SKEP-40, ethylene-propylene rubber