

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



КОЧЕТКОВ ВЛАДИМИР ГРИГОРЬЕВИЧ

**Огнетеплозащитные эластомерные материалы на основе
этиленпропилендиенового каучука, содержащие модифицированные
полые микросферы и микроволокна**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант

доктор технических наук, профессор

Каблов Виктор Фёдорович

Волгоград – 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	5
Введение	8
Глава 1 Анализ современного состояния исследований в области разработки огнетеплозащитных материалов (литературный обзор)	18
1.1 Общие сведения о современных огнетеплозащитных материалах и покрытиях, и особенностях их работы	18
1.2 Экспериментальные и теоретические исследования огнетеплозащитных материалов	31
1.3 Сырье и технология изготовления материалов для огнетеплозащитных материалов	39
1.4 Основные представления об алюмосиликатных микросферах и их влияние на формирование структуры и свойств композиций	58
1.5 Разложение коксующихся огнетеплозащитных материалов. Его механизм	64
1.6 Плазмохимическая модификация	72
Глава 2. Объекты и методы исследования	80
2.1. Объекты исследования	80
2.2 Методы исследования	92
Глава 3 Исследование влияния микросфер различной природы и их модификации на свойства ОТЗМ	103
3.1 Исследование эффективности применения полых алюмосиликатных микросфер в качестве компонента огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука	103
3.2 Оценка вероятности протекания реакций в системе модификатор – микросферы с использованием квантово-химических расчетов	114
3.3 Исследование влияния модификации микросфер фосфорбозотсодержащим олигомером на свойства огнетеплозащитных материалов	126

3.4	Исследование влияния модификации микросфер полифениленоксидом на свойства огнетеплозащитных материалов	138
3.5	Исследование влияния модифицированных фосфорборсодержащим олигомером микросфер на свойства огнетеплозащитных материалов	146
3.6	Исследование влияния обработки микросфер фосфоразотсодержащим модификатором на свойства огнетеплозащитных материалов	148
3.7	Исследование влияния обработки микросфер продуктом конденсации фосфорборазотсодержащих соединений на свойства огнетеплозащитных материалов	152
3.8	Исследование влияния модификации микросфер низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных материалов	157
3.9	Исследование влияния корундовых микросфер на свойства эластомерных материалов	162
3.10	Исследование влияния вводимых модификаторов на структуру и свойства огнетеплозащитных материалов в экстремальных условиях	169
Глава 4 Исследование влияния микроволокон различной природы и их модификации на свойства огнетеплозащитных материалов		181
4.1	Исследование влияние природы микроволокон на свойства огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука	181
4.2	Оценка вероятности протекания реакций в системе «микроволокно – аппрет – каучук» с использованием квантово-химических расчетов	189
4.3	Исследование влияния аппретирования минеральных микроволокон на свойства огнетеплозащитных материалов	197
4.4	Исследование влияния модификации микроволокон низкотемпературной плазмой на свойства огнетеплозащитных материалов	219

Глава 5 Создание огнетеплозащитных материалов с функционально-активными микроструктурами на основе микросфер, микроволокон и модификаторов	223
Глава 6 Имитационное многофакторное математическое моделирование поведения огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропиленового каучука	242
Глава 7 Практическое применение разработанных огнетеплозащитных материалов	260
Заключение	263
Список использованной литературы	265
Приложения	288

Список сокращений и условных обозначений

- СКЭПТ – синтетический этиленпропилендиеновый каучук;
- МСФ – полые алюмосиликатные микросферы;
- ОТЗМ – огнетеплозащитный материал;
- ТЗМ – теплозащитный материал;
- $M_{\min}$ и $M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты;
- ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов;
- τ_s – индукционный период;
- τ_{90} , – оптимальное время вулканизации;
- R_v , – показатель скорости вулканизации;
- $\Delta G'$ – эффект Пейна;
- f_p – условная прочность при растяжении;
- $\epsilon_{\text{отн}}$, – относительное удлинение при разрыве;
- $\theta_{\text{ост}}$, – относительное остаточное удлинение после разрыва;
- ρ – плотность;
- w – степень набухания в толуоле;
- Δf_p , $\Delta \epsilon_{\text{отн}}$, – относительное изменение показателя после старения;
- $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С;
- Δm – потеря массы образца, при проводимом испытании;
- КО – коксовый остаток
- $V_{\text{л.г.}}$ – скорость линейного горения;
- C_m , λ – значения теплопроводности и теплоёмкости соответственно
- МВН – микроволокнистый наполнитель;
- ПКМ – полимерный композиционный материал;
- $L_{\text{крит}}$ – критическая длина волокна;
- ИМВ – измельчённые минеральные волокна;
- БВ – базальтовое волокно;

БНВ – базальтовое непрерывное волокно;
 МКРВ – муллитокремнезёмистое волокно;
 КаВ – каолиновое волокно;
 МУВ –углеродные микроволокна;
 ФБО – фосфорборсодержащий олигомер – борат метилфосфита;
 ФОМ-II – фосфорхлорсодержащий диметакрилат – ди-(1-
 метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфонат;
 ДДФ – диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамида;
 АФБ – продукт конденсации аминотриметиленфосфоновой кислоты,
 диэтиленгликоля и борной кислоты
 ФЭДА – фосфорборазотсодержащий олигомер;
 ГХПК – гексахлор-*n*-ксилол;
 МВ – микроволокно;
 КаП – мелкодисперсный порошкообразный каолин;
 БП – мелкодисперсный порошкообразный базальт;
 КеВ – керамическое микроволокно;
 КвВ – кварцевое микроволокно;
 КрВ – кремнезёмное микроволокно;
 УВ – углеродное микроволокно;
 АВ – асбестовое микроволокно;
 $T_{пл}$ – температура плавления;
 $T_{кип}$ – температура кипения;
 $T_{восп}$ – температура воспламенения;
 $T_{крист}$ – температура кристаллизации;
 $T_{размяг}$ – температура размягчения;
 ДТА – дифференциально-термический анализ;
 ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;
 КИ – кислородный индекс;
 δ_o – глубина деструкции;
 ξ_o – коэффициент скорости деструкции;

v_d – скорость деструкции;

L – параметр эффективности;

γ – поверхностное натяжение;

γ^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения;

γ^p – полярная составляющая поверхностного натяжения;

θ – контактный угол смачивания;

γ_{12} – межфазное натяжение полимер/наполнитель;

W – обратимая работа адгезии;

Введение

Актуальность. Огнетеплозащитные полимерные материалы (ОТЗМ) на основе эластомеров, в частности теплозащитные покрытия, применяются для защиты строительных конструкций, газо- и нефтедобывающего оборудования, техники, работающей при повышенных температурах. От эффективности ОТЗМ зависит надежность и время эксплуатации указанных ответственных изделий. Поэтому повышение показателей огнетеплозащиты эластомерных композиций является весьма актуальной задачей. К ОТЗМ предъявляется широкий спектр требований: высокая температура термического разложения; повышенная устойчивость к термической и термоокислительной деструкции и газовой эрозии; низкая тепло- и температуропроводность; надежная адгезия к металлической поверхности; низкая плотность; высокая теплоемкость. Эти требования зачастую бывают взаимопротиворечивы: улучшение одного из параметров может приводить к ухудшению других свойств. Наиболее эффективно тепловой и температурный перепад между горячей средой и конструкцией достигается за счет разрушающихся («жертвенных») материалов, в которых после поглощения тепла проходят многочисленные энергоемкие эндотермические физико-химические превращения, прежде всего, благодаря использованию многокомпонентных полимерных композиционных материалов – абляционных теплозащитных материалов (ТЗМ). Как показано в работах проф. В.Ф. Каблова, прохождение температурных фронтов должно сопровождаться встречными эндотермическими физико-химическими эффектами (ФХЭ), начиная с температуры 373 К (допустимой температуры необогреваемой поверхности). Структура ТЗМ в высокотемпературных слоях предопределяется ФХЭ в низкотемпературных.

Степень разработанности темы исследования. Большой вклад в теорию и практику огнетеплозащитных материалов внесли А.А. Берлин, Г.Е. Заиков, А.А. Страхов, В.И. Кодолов, О.И. Тужилов, С. Bhuvaneswari, A. F.

Ahmed, Q. Zhu, C. Zhang и многие другие исследователи. Разработкой и исследованием свойств ОТЗМ занимаются такие предприятия как АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково), ООО «НИИЭМИ» (г. Москва), ФГУП «ВИАМ» (г. Москва), АК «Московский институт теплотехники» и др. В экстремальных условиях эксплуатации – при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала – функционально-активные наполнители могут играть стабилизирующую роль при терморазрушении материала. Задача огнетеплозащитных добавок – увеличить время работоспособности ОТЗМ, в том числе, время прогрева материала до критических температур и начала деструкции полимерной матрицы. Наиболее эффективным способом для повышения огнетеплостойкости эластомерных материалов являются введение в их состав интумесцентных, слоистых и высокодисперсных наполнителей, алюмосиликатов, наполнителей с каталитической активностью, элементоорганических и металлосодержащих модификаторов.

Одним из перспективных направлений повышения огнетеплозащитных характеристик эластомерных композиций на основе этиленпропилендиенового каучука является использование полых микросфер (МСФ) и микроволокна (МВ), придающих полимерному материалу эрозионную устойчивость, пониженную теплопроводность и плотность. В тоже время указанные наполнители плохо смачиваются каучуком, что приводит к снижению физико-механических и технологических характеристик ОТЗМ. В этой связи является необходимым физическая, химическая и физико-химическая модификация поверхности МСФ и МВ с целью улучшения их взаимодействия с каучуком. Кроме того, целесообразно, чтобы применяемые модификаторы способствовали процессам коксообразования ОТЗМ, что важно для повышения огнетеплозащитных характеристик.

Высокая эффективность фосфорбор- (ФБ), фосфоразот- (ФА) и фосфорборазотсодержащих соединений (ФБА) показана в ряде работ и диссертаций выполненных на каф. ВТПЭ ВПИ (филиала) ВолгГТУ в рамках научного направления по созданию ОТЗМ под руководством д.т.н, проф. В.Ф.

Каблова. Большой вклад в развитие этого направления также внесли д.т.н., доц. Новопольцева О.М., д.т.н., доц. Н.А. Кейбал и к.х.н., доц. С.Н. Бондаренко. Важным является обеспечить взаимодействия ФБА, МСФ и МВ, что позволит достичь повышения эффективности огнетеплозащиты. Поскольку введение больших дозировок ФБА приводит к существенному снижению физико-механических характеристик эластомерных ОТЗМ, представляется целесообразным поверхностная модификация МСФ и аппретирование поверхности МВ. Для активации поверхности МСФ и МВ возможно ее протравливание кислотами (в т.ч. плавиковой кислотой) или воздействие низкотемпературной плазмы. Однако повышение огнетеплостойкости ОТЗМ, содержащих МСФ, малоизученно, а совместная модификация МСФ и МВ ранее не проводилась, что также подтверждает актуальность диссертационного исследования.

Цель работы заключается в разработке технологичных эластомерных ОТЗМ на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих комбинации микросфер, микроволокон и фосфорборсодержащих модификаторов, обеспечивающих повышение огнетеплозащитных характеристик (время прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С, теплопроводность, скорость линейного горения) при сохранении физикомеханических свойств на заданном уровне.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- получение новых фосфорборазотсодержащих соединений, обеспечивающих интенсификацию процессов коксообразования при работе ОТЗМ;
- разработка способов функционализации поверхности микродисперсных компонентов, в том числе обработкой низкотемпературной плазмой и полученными фосфорборазотсодержащими соединениями, обеспечивающими повышение их сродства к эластомерной матрице, увеличение коксового остатка и теплозащитных характеристик материала;

- изучение механизмов создания систем алюмосиликатных МСФ, МВ (алюмосиликатных и углеродных) и модификатора и влияния содержания отдельных компонентов на их эффективность;
- изучение взаимодействия полученных систем с эластомерной матрицей и определение их влияния на технологические и огнетеплозащитные характеристики ОТЗМ;
- создание опытно-промышленной партии эффективного эластомерного огнетеплозащитного материала и ее апробация при проведении испытаний опытных образцов типовой конструкции.

Научная новизна. Впервые предложен и обоснован подход к созданию эластомерных огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука, базирующийся на целенаправленном использовании функционально-активных структур, образованных полыми алюмосиликатными микросферами и микроволокнами (алюмосиликатные и углеродные), модифицированными фосфорборазотсодержащими соединениями, что обеспечивает повышение эксплуатационных свойств (уменьшение веса за счет снижения плотности, снижение скорости линейного горения и теплопроводности материала, увеличение его стойкости к эрозионному уносу) за счет формирования гетерогенной структуры во всем сечении материала при прохождении высокотемпературного теплового потока.

Получены фосфорборазотсодержащие модификаторы на основе аминотриметиленфосфоновой кислоты, диметилфосфита и дициандиамида, которые усиливают процессы карбонизации материала на поверхности микродисперсных компонентов и обеспечивают связь между микросферами и микроволокнами, а также повышение степени их взаимодействия с эластомерной матрицей, что способствует их лучшему распределению, формированию более прочной структуры коксового слоя и, при такой адресной доставке модификатора в межфазный слой, усиливаются процессы коксообразования непосредственно на границе раздела.

С использованием метода молекулярной динамики впервые подтверждена возможность взаимодействия фосфорборсодержащих модификаторов с поверхностью алюмосиликатных микросфер и минеральных микроволокон.

На основе изученных процессов, протекающих в эластомерном огнетеплозащитном материале при высокотемпературном воздействии, предложена схема огнетеплозащитного действия функционально-активных структур на основе микросфер, микроволокон и синтезированных ФБ модификаторов.

Личный вклад автора заключается в определении и постановке цели и задач научного исследования, проведении анализа литературных источников, планировании и выполнении экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и рукописи диссертации по результатам исследования. Диссертация основывается на исследованиях, выполненных в период с 2015 по 2025 гг. автором лично, а также экспериментальных данных, полученных при руководстве магистерскими диссертациями и участии в подготовке кандидатской диссертации Д.А. Крюковой.

Теоретическая и практическая значимость. Выполненная работа вносит существенный вклад в развитие представлений об эффективной огнетеплозащите сооружений и конструкций, в т.ч. специального назначения, а именно: в способы создания низкоплотных огнетеплозащитных эластомерных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука, характеризующихся низкой теплопроводностью и высокой эрозионной стойкостью, а также в установление связи между строением функционально-активных структур и эффективностью работы ОТЗМ.

Разработаны новые ОТЗМ низкой плотности на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащие модифицированные микросферы, микроволокна и фосфорборсодержащие соединения, обеспечивающие улучшение комплекса свойств по сравнению с известными огнетеплозащитными материалами, при сохранении физико-механических

показателей на заданном уровне. Применение разработанных ОТЗМ дает возможность увеличить время защитного действия, а также уменьшить эрозионный унос материала под воздействием высокоскоростных температурных потоков (до 2500 °С), за счет пониженной теплопроводности, повышенного коксообразования и эффекта армирования, обусловленного использованием микроволокон.

Создан огнетеплозащитный материал, содержащий микросферы, обработанные низкотемпературной плазмой и фосфорбoазотсoдержaщим модификатором, отличающийся пониженными плотностью и теплопроводностью, а также повышенным коксовым остатком.

Разработанные огнетеплозащитные материалы прошли промышленную апробацию на АО ЦНИИСМ, ООО «Комед», ООО «Ренфорс-НТ» и ВНТК (филиал) ВолгГТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1802.2020.3), Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 2017-2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ), государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России (FSUS-2021-0013), гранта РНФ и администрации Волгоградской области (проект 24-23-20082).

На базе Волжского научно-технического комплекса (филиал ВолгГТУ) по технологическим и рецептурным рекомендациям выпущена опытно-промышленная партия эластомерного огнетеплозащитного материала под марками ЭП-1515-2 и ЭП-1515-23, подтвердившая свою эффективность при проведении испытаний опытных образцов на АО «ЦНИИСМ». Результаты диссертационного исследования были использованы при решении ряда задач молодежной лаборатории ВолгГТУ и центра искусственного интеллекта ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Методология и методы исследования. Методология работы

заклучалась в установлении взаимосвязи между строением, составом функционально-активных систем микросферы-микроволокну-модификатор и комплексом эксплуатационных и технологических свойств эластомерных огнетеплозащитных материалов, оценке эффективности работы ОТЗМ в условиях высокотемпературного теплового потока, в т. ч. оказывающего эрозионное воздействие. Проведенные исследования базировались на современных методах научных исследований, включающих изучение литературы, экспертную оценку уровня техники по тематике работы, преобразование известных объектов путем проведения опытных работ и экспериментов и теоретического анализа и практической апробации результатов.

Для исследования изучаемых объектов в работе были применены методы ЯМР, ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также комплекс методов по определению реометрических показателей, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств материалов. Для оценки огне- и теплостойкости образцов определяли следующие параметры: температуру на необогреваемой поверхности образца (шайба диаметром 100 мм и толщиной 10 мм) фиксировали с помощью пирометра в зависимости от времени воздействия открытого пламени плазмотрона с другой стороны, на которой развивалась температура 2300-2500 °С согласно разработанным совместно со специалистами АО «ЦНИИСМ» и кафедры ВТПЭ (ВПИ) методикам МТИ-12 и МТИ-13; стойкость к термоокислительной деструкции (ОСТ 92-0903-78) и скорость линейного горения (ГОСТ 12.1.044-2018). Степень диспергирования микроволокну в эластомерной матрице оценивалась с помощью диспертестера Disper Tester 3000 Plus. Величину коксового остатка и тепловыделения определяли методами дифференциального термического и термогравиметрического анализов (дериватограф Q-1500 D). Полученные фосфорбразотсодержащие модификаторы анализировали методами ЯМР, ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций соединений,

участвующих в реакциях, производили квантово-химическим методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом Becke, Lee, Yang и Parr DFT B3LYP/6-311G**. Расчет теплофизических характеристик и моделирование работы огнетеплозащитных материалов осуществлялось с помощью ПО «Тепло 3» и PolyComp.

Положения, выносимые на защиту

- результаты влияния алюмосиликатных микросфер, в том числе модифицированных фосфорборазотсодержащими соединениями, на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов;
- результаты, демонстрирующие влияние модифицированных алюмосиликатных и углеродных микроволокон на свойства ОТЗМ, включая армирующий эффект, способствующий повышению стойкости к эрозионному уносу материала;
- теоретическое и экспериментальное обоснование эффективности совместного использования микросфер и микроволокон, модифицированных посредством обработки фосфорборазотсодержащими соединениями;
- результаты, иллюстрирующие эффективность обработки поверхности микросфер и микроволокон под воздействием низкотемпературной плазмы.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования обусловлена широкой апробацией результатов и тщательностью проведения экспериментов на современном сертифицированном оборудовании, взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных, которые были статистически проанализированы.

Апробация работы. Основные результаты исследований обсуждались на XIV Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2026: традиции и новации», Москва, (2026), научно-практическом семинаре «Современные тенденции развития отрасли РТИ и каучуков», Москва (2026), XXII и XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, ф.т. Сириус, Санкт-

Петербург (2024, 2019), XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», Волгоград (2023), Всероссийской конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии», Воронеж (2023), 22, 26 и 27 Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», Москва (2017, 2021 и 2022), VII Всероссийской научно-технической конференции «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», Москва (2021), III Международной научно-технической конференции, приуроченной к знаменательной дате – 90-летию со дня основания ФГУП «ВНИИ авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт», Москва (2022), IX международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», Минск (2019), Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области уплотнительных, герметизирующих и огнетеплозащитных материалов», Москва (2019), 25 и 27 симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов», Москва (2014, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 104 печатные работы, из них 54 научные статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 23 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы данных, в том числе 4 статьи Q1-Q2. По результатам исследования получено 18 патентов РФ. Опубликовано 50 тезисов научных докладов на конференциях российского и международного уровня.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения; литературного обзора; семи глав; выводов; библиографического списка, содержащего 205 наименований. Работа изложена на 294 страницах, содержит 145 рисунков и 64 таблицы.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному консультанту д.т.н., проф. В.Ф. Каблову, д.т.н., доц .

О.М. Новопольцевой и д.т.н., доц. Н.А. Кейбал за всестороннюю поддержку при выполнении работы, содержательные консультации и обсуждение полученных результатов, д.ф.-м., проф. М.Е. Соловьеву за помощь в проведении моделирования, а также всем соавторам публикаций.

Глава 1 Анализ современного состояния исследований в области разработки огнетеплозащитных материалов (литературный обзор)

1.1 Общие сведения о современных огнетеплозащитных материалах и покрытиях, и особенностях их работы

Огнетеплозащитные материалы (ОТЗМ) и теплозащитные покрытия применяются в ряде областей техники в экстремальных условиях эксплуатации при воздействии высокотемпературных газовых потоков, при огнетеплозащите в строительных конструкциях, нефтегазодобывающем оборудовании и трубопроводах, в летательных аппаратах, в химическом машиностроении и т.п.

Общие сведения о теплозащитных материалах и покрытиях, физико-химических процессах при работе в высокотемпературных газовых потоках, термическом разрушении, пиролизе и горении, моделировании процессов работы ОТЗМ и их испытаниях изложены в работах [1-18].

К ОТЗМ предъявляются следующие требования: возможно более высокая температура плавления или термического разложения; повышенная устойчивость к термической и термоокислительной деструкции и газовой эрозии; химическая стойкость относительно различных сред; низкая тепло- и температуропроводность; высокая теплоемкость; низкая плотность; надежная адгезия как к металлической поверхности, так и к заряду.

Основными компонентами материалов защиты камер сгорания являются: связующие (высокомолекулярные смолы, каучуки, композиции каучуков и смол) и наполнители (измельченные окислы, минералы, отвержденные и измельченные смолы). Для обеспечения технологичности в рецептуру покрытия вводятся специальные добавки.

ОТЗМ на основе каучуков обладают большой эластичностью, низкой температуропроводностью, сравнительно низкой плотностью, стабильными теплозащитными свойствами, технологичностью нанесения. Однако

существенным недостатком их является низкая эрозионная стойкость при больших скоростях газового потока.

Жесткие ОТЗМ характеризуются высокой эрозионной стойкостью, стабильными теплозащитными свойствами, высокими физико-механическими показателями. Однако они обладают малой эластичностью, что может приводить к разрушению ОТЗМ при работе двигателя. Вследствие больших деформаций несущих обечаек может происходить разрушение покрытия во времени, а также при транспортировке и вибрациях.

К покрытиям, которые по своим свойствам являются промежуточными между эластичными и жесткими и сочетают их положительные свойства, относятся прорезиненные и наполненные ткани. Свойства таких материалов зависят от компонентов резин и ткани. При этом, влияние ткани определяется не только природой волокна, но и типом плетения.

Для крепления ОТЗМ к поверхности корпусов применяются клеевые композиции, которые должны удовлетворять следующим требованиям: обеспечение надежности адгезии ОТЗМ к поверхности детали при длительном хранении изделия; высокая термостойкость; определенная эластичность; технологичность; обеспечение коррозионной защиты металлической поверхности изделия (совместно с приклеенным ОТЗМ).

В наибольшей степени указанным требованиям удовлетворяют многокомпонентные клеевые композиции на основе каучуков и высокомолекулярных смол.

Для защиты внутренних поверхностей камер сгорания используются материалы двух типов — на основе каучуков и теплостойкие пластмассы.

Для внутренней тепловой защиты переднего днища и корпуса твердотопливного ракетного двигателя (РДТТ), работающих в условиях высоких температур, но небольших скоростей движения газов ($w < 50$ м/с), как правило, применяются фенольно-каучуковые материалы и резины без минеральных наполнителей.

Для тепловой защиты элементов камеры сгорания в условиях высоких скоростей продуктов сгорания (до 150 м/с) применяются материалы такого же типа, но либо армированные асбестовой тканью, либо с минеральными наполнителями, которые обеспечивают высокую стойкость к эрозионному воздействию.

Для тепловой защиты заднего днища в зоне перехода к корпусу (для зон двигателя с w до 300 м/с) наибольшее распространение получили слоистые материалы на основе асботкани, стеклотканей и углеродных тканей [19, 20].

В перечисленных типах материалов в качестве связующего вещества используются фенольные и эпоксидные смолы, разложение которых происходит при температурах 250-400 °С. Недостатком указанных слоистых материалов является низкое удлинение при растяжении, обычно не превышающее 1-1,5 %, что приводит к определенным трудностям при применении их в качестве ОТЗМ для корпусов. Для повышения эластичности подобных материалов на основе фенольно-формальдегидных смол с любым наполнителем, в них вместо части фенольной смолы вводят каучук, чаще бутадиенакрилонитрильный. Физические свойства и стойкость к уносу меняются при этом незначительно, но уменьшается прочность. К числу резиноподобных материалов, применяемых в зонах с небольшими скоростями газов, относятся материалы на основе бутадиен-нитрильных, полиуретановых и бутиловых каучуков. В качестве наполнителей добавляются асбест, двуокись кремния, углерод, графит и другие материалы в виде порошка, волокон, гранул.

Особое значение имеет надежность ОТЗМ. В связи с этим, необходимым качеством ОТЗМ является их монолитность, отсутствие дефектов, а также границ раздела фаз и слоев в композитных ОТЗМ, направленных по нормали к поверхности защищаемой оболочки. Особенности технологии изготовления корпусов РДТТ требуют от ОТЗМ высокой технологичности – хорошей каландруемости, пластичности,

когезионной клейкости, а от пастообразных композиций удовлетворительных литьевых и тиксотропных свойств. Все это делает задачу разработки и выбора ТЗМ одной из наиболее трудных материаловедческих задач в ракетной технике. Оценка эффективности ТЗМ основана, прежде всего, на следующих показателях:

1. Скорость перемещения фронта деструкции, характеризуемого конкретной изотермой (чаще всего 573 К) – м/с;
2. Скорость перемещения поверхности уноса –м/с;
3. Параметр эффективности (отражает весовое совершенство материала).

Следует отметить, что плотность ОТЗМ не может быть принята в качестве оценочной характеристики в отрыве от эрозионной стойкости. Существуют принципиальные ограничения в снижении плотности ОТЗМ, во всяком случае, высокая исходная пористость не является желательной для высокотемпературных ОТЗМ.

Эффективность ОТЗМ на основе каучуков определяется комплексом эндотермических физико-химических превращений: плавлением, кипением и сублимацией компонентов и их термодеструкцией, пиролизом, нагревом газов пиролиза и их вдувом в коксовый слой и поверхностную зону, а также процессами изменения химической структуры материала – вспучиванием, порообразованием, коксованием. Совокупность физико-химических и структурных превращений в материале, а также низкая тепло- и температуропроводность ОТЗМ на основе многокомпонентных резин, обеспечивает эффективное выполнение функции теплозащиты. Большая доза тепла расходуется на распад химических связей с выделением низкомолекулярных продуктов и нагрев этих продуктов до высокой температуры. Доля энергии, приходящаяся на собственно пиролиз, составляет 28-35 % для разных резин, т.е. в среднем около одной трети в общей энтальпии нагрева с 293 до 1200 К [1-4].

В настоящее время сравнительно мало изучен вопрос об оптимальной структуре пенококса и вспучивающегося слоя ОТЗМ под коксовым слоем. Важным для разработки ОТЗМ является вывод о резком увеличении доли лучистого переноса при температуре выше 1000 °С в крупнопористых слоях ОТЗМ и о нецелесообразности создания исходной пористости, так как в нестационарных процессах, в отличие от стационарных, скорость прогрева определяется в основном температуропроводностью, которая возрастает при уменьшении плотности материала.

Повышение эффективности ОТЗМ возможно, как при использовании новых полимерных связующих, наполнителей, структурирующих агентов и других целевых компонентов, так и при создании композитных ОТЗМ на основе слоев различного функционального назначения, а также при создании микрокомпозиционных материалов, содержащих фазы с различными физико-химическими характеристиками. Гибким методом, позволяющим с наименьшими затратами регулировать свойства уже существующих ОТЗМ, является использование функционально-активных компонентов, модифицирующих добавок, которые позволяют активно влиять на процессы коксования, вспучивания, деструкции, структурирования и другие физико-химические превращения.

Наиболее эффективно тепловой и температурный перепад между горячей средой и конструкцией достигается за счет разрушающихся («жертвенных») материалов, в которых после поглощения тепла проходят многочисленные энергоемкие эндотермические физико-химические превращения (процесс абляции), прежде всего, благодаря использованию многокомпонентных полимерных композиционных материалов – абляционных теплозащитных материалов.

Взаимодействие набегающего потока с абляционными ОТЗМ сопровождается уносом массы («жертвенное» разрушение ОТЗМ), протекает с поглощением тепла с автоматическим регулированием температуры абляции (определяется составом ОТЗМ), что в значительной степени

ограничивает тепловой поток, поступающий к защищаемой конструкции [21-27].

Тепловой поток, воздействующий на конструкцию, поглощается, рассеивается и задерживается по различным механизмам (теплопроводность, конвекция, переизлучение). Вклад тепловых, механических и химических факторов в механизм абляции определяется как составом ОТЗМ, так и физико-химическими и газодинамическими параметрами потока (интенсивностью, температурой, давлением, скоростью, характером движения, составом компонентов). Абляционная система теплозащиты в весовом отношении является весьма эффективной, но одноразовой. Работоспособность абляционных ОТЗМ исчисляется минутами (даже секундами). Эффективность абляционных ОТЗМ снижается при длительном воздействии теплового потока и увеличивается с повышением температуры рабочей среды [21, 22]. Основными абляционными теплозащитными материалами являются композиции на основе полимеров.

Эксплуатационные свойства абляционных ОТЗМ представляют сложную функцию свойств самих ОТЗМ и характеристик набегающих потоков, которые определяются условиями эксплуатации конструкций ракетно-космической техники. Каждый тип ОТЗМ (используется более 600 типов абляционных ОТЗМ) проявляет оптимальные свойства только при определенных параметрах набегающего потока.

В зависимости от величины удельного теплового потока используют ОТЗМ различного состава. При удельных тепловых потоках, меньше $0,5 \text{ МВт/м}^2$ (некоторые типы космических планирующих аппаратов), эффективны композиции малой плотности на основе деполимеризующихся полимеров (сублимирующиеся при температурах не выше $1000-1200 \text{ }^\circ\text{C}$). В условиях воздействия средних и высоких удельных тепловых потоков ($0,5-30 \text{ МВт/м}^2$) эффективны ОТЗМ на основе термореактивных ПКМ.

Тепловой и температурный переход между «горячей» рабочей средой и

стенкой конструкции в определенных пределах обеспечивают теплоизоляционные материалы (ТИМ) с низкими значениями коэффициентов тепло- и температуропроводности.

Эффективность ТИМ определяется соотношением толщины слоя ТИМ (δ) и коэффициента теплопроводности (λ , Вт/м·К), величиной теплового сопротивления $R = \delta/\lambda$, м²·К/Вт, равной количеству тепла, проходящему через единичную поверхность в единицу времени при разности температур в один градус.

Материалы, сохраняющие эксплуатационные свойства при воздействии тепловых потоков величиной более 30-100 МВт/м², отсутствуют. Работоспособность соответствующих конструкций обеспечивается использованием различных систем и способов тепловой защиты.

Тепловую защиту обеспечивают простые и комбинированные средства, теплопоглощающие, теплорассеивающие, с газо- и гидродинамическим охлаждением, с расходом и без расхода массы, многоразовые (с сохранением геометрии, аэродинамического качества поверхности), одноразовые (абляционные). Основными системами теплозащиты являются [23, 24]:

1. Система теплового стока, основанная на использовании твердых теплопоглотителей, использующая термоустойчивые материалы с высокими теплопроводностью, энтальпией перехода в жидкое (газообразное) состояние (плавление, кипение, сублимация) и высокой тепловой активностью.

2. Системы массообменного конвективного газо- и гидродинамического охлаждения.

Эти системы обеспечивают постоянное аэродинамическое качество поверхности, многократность использования и предполагают использование охладителей (системы с замкнутым контуром, с регенерацией охладителя и системы с расходом охладителя). Количество тепла, отводимого от нагреваемых поверхностей жидкостью или газом, определяется массой и теплоемкостью охладителя и площадью теплоотдающей поверхности.

Массообменный принцип охлаждения, когда навстречу набегающему

потоку направляются (вдуваются) пары охладителя, газы, расширяющие сжатый слой, уменьшающие подвод тепла к защищаемой конструкции (эффект вдува, реализуется и при абляции всех типов жертвенных материалов) имеет место при пленочном, заградительном, пористом охлаждении, «самовыпотевании» [23, 26].

При пленочном охлаждении температура перфорированной стенки (шаг перфораций равен толщине пяти пограничных слоев, диаметр 1-2 мм) определяется температурой кипения жидкости, образующей пленку на защищаемой поверхности. Более эффективно защищаемые стенки изолируются от потока слоем холодного пара (газа) при заградительном охлаждении, когда охладитель вдувается по касательной, затрудняя перемешивание потоков и переход с ламинарного к турбулентному режиму обтекания.

При пористом охлаждении охладитель поступает из пор в защищаемых стенках (при использовании жидких охладителей реализуется теплота их испарения). Для предохранения от окисления навстречу потоку вдувается аммиак (образования N_2 по схеме $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$).

Наиболее эффективна при воздействии предельных тепловых потоков система самоохлаждения («самовыпотевание»), когда серебро в порах высокотермоустойчивых материалов (вольфрам) работает как теплопоглотитель (поглощение тепла на образование расплава), затем с образованием паров реализуется эффект вдува (ЖРД J-2 третьей степени PHSaturn 5).

3. Система радиационного охлаждения использует способность нагретой поверхности излучать тепло.

Эффективность системы радиационного охлаждения определяется термоустойчивостью используемых материалов. Когда $T_w = \sqrt[4]{\frac{q_0}{\varepsilon\delta}}$, радиационная составляющая набегающего потока переизлучается, материалы обеспечивают многократность использования. Систему целесообразно

использовать в условиях внешнего обтекания (из-за переоблучения T_w в камере сгорания возрастает на 20 %). Термоустойчивые переизлучающие углеродные и керамические композиционные материалы (УУКМ, ККМ SiO_2/SiO_2 , в Space Shuttle, Буране; SiC/SiC – в ВКС Hermes – основной тип многоразовой (по расчетам до 100 спусков с орбиты) теплозащиты ВКС.

4. Абляционная система теплозащиты – комбинированная система, обеспечивающая тепловой и температурный перепад между горячей рабочей средой и стенкой конструкции за счет поглощения тепла материалом, в котором происходят многочисленные эндотермические физико-химические фазовые, релаксационные и процессы механического разрушения (расслаивание, растрескивание, выкрашивание) материала.

Задержка тепла в термическом слое приводит к быстрому возрастанию температуры, началу физико-химических превращений компонентов ОТЗМ с выделением летучих продуктов. Эти продукты поступают в пограничный слой, снижают его энтальпию и подвергаются дальнейшим термохимическим превращениям. Когда же отщепление боковых групп полимерной цепи будет превалировать над разрывом цепей, определенное количество первоначальных полимерных структур преобразуется в новые более термически устойчивые структуры – кокс.

Карбонизированные структуры, образующиеся при абляции ОТЗМ на основе фенолоальдегидных связующих, имеют наиболее ценный комплекс свойств, обеспечивающих высокую эффективность тепловой защиты. Тенденции развития ОТЗМ связаны с использованием блок-лестничных и лестничных полимеров, представляющих собой структуры с ароматическими и гетероциклами, образующие при пиролизе графитоподобные структуры. Высокая стоимость, сложность переработки, несмотря на образование при пиролизе больших количеств кокса, не позволяет рассматривать их в качестве альтернативы фенолоальдегидным, фенолофурфурольным составам. Другое направление связано с использованием элементоорганических полимеров. Кремний образует с кислородом устойчивый к дальнейшему

окислению оксид, способный эндотермически реагировать с углеродом с образованием карбида кремния, обладающего повышенной отражательной способностью.

Высокая температуростойкость карбонизированного слоя снижает теплопередачу к исходному ОТЗМ и способствует рассеиванию значительной доли поступающего теплового потока вследствие поверхностного отражения и переизлучения.

Образующийся карбонизированный (пиролизированный) слой остается некоторое время связанным с исходным ТЗМ, а затем, в зависимости от состава и качества, покидает поверхность или в результате механического воздействия набегающего потока (растрескивание, выкрашивание, расплавление), или в результате физико-химических процессов (сублимация, вторичные реакции, твердофазное окисление, горение).

Зона деструкции распространяется глубже и следующие слои ОТЗМ подвергаются нагреву и физико-химическим превращениям.

Химическое разрушение твердых продуктов абляции (кокса) может происходить под действием окисления (твердофазного поверхностного горения) или сублимации, механическое – результат абразивного действия твердых частиц, газодинамического сдвига, внешнего давления газов, акустических нагрузок.

Растрескивание пиролизированных слоев вызывается внутренним давлением газообразных продуктов пиролиза компонентов ОТЗМ, термическими и динамическими структурными напряжениями. Механическая эрозия может привести к неравномерному уносу материала, изменению геометрии поверхности и переходу ламинарного процесса обтекания на турбулентный.

Количество и качество (прочность, пористость и др.) твердых остатков, кокса, образующегося при деструкции полимеров, оказывает существенное (и определяющее) влияние на течение процесса абляции. Кокс, способный упрочняться при нагреве, на второй стадии продолжает выполнять роль

связующего, обеспечивая прохождение физико-химических превращений наполнителей. Наполнители подвергаются абляции в соответствии с термохимическими процессами, определяемыми их составом и структурой (плавление, кипение, сублимация, пиролиз и т.д.), которые могут существенно отличаться от процессов, проходящих при абляции связующих. Это и предопределяет смешанный механизм абляции и возможность только качественной оценки коэффициента газификации, как отношения массы ОТЗМ, в которой прошли физико-химические процессы, к массе ТЗМ, удаленной с поверхности абляции при тепловом и механическом (ударном, сдвиговом) воздействии набегающего потока.

ОТЗМ на основе термопластов и реактопластов с низкой термостойкостью (эпоксидных, на основе ненасыщенных олигоэфиров) термически разлагаются без образования или с образованием незначительного твёрдого остатка (кокса). Их использование связано с образованием при абляции значительного объёма низкомолекулярных паров и газов, осуществляющих эффект вдува.

Абляция ТЗМ на основе фенолоальдегидных, фенолофурановых, карбо- и гетероциклических, кремнийорганических полимеров проходит по смешанному механизму, когда полимерная фаза теплозащитного композиционного материала образует твёрдый остаток, продолжающий в большей или меньшей степени выполнять роль связующего, а процесс абляции наполнителя определяется его составом, что предопределяет различия при абляции ТЗМ с плавящимися (пластики с минеральными наполнителями – кремнезём, кварц, асбест), сублимирующимися (углепластики), полимерными (органопластики) наполнителями.

Различия в механизме абляции теплозащитных композиционных материалов на основе отверждённого фенолоальдегидного связующего, связаны, в основном, с типом наполнителя, который выбирается в зависимости от параметров набегающего потока, обеспечивающих наиболее полную реализацию возможных физико-химических превращений

компонентов стекло-, асбо-, угле-, органопластиков теплозащитного назначения.

Одновременно с образованием кокса область первичного пиролиза полимера перемещается от поверхности материала к слоям, лежащим под коксом, защищая их некоторое время от воздействия набегающего потока. Образовавшиеся газообразные продукты, проходя через пористый кокс, подвергаются крекингу и образуют на стенках пор покрытие из пироуглерода. Когда температура в аблирующем слое достигает температуры плавления минерального наполнителя (кремнезёма, кварца), образовавшийся расплав растекается на поверхности в виде капель. Расплав прозрачен и не мешает переизлучению тепла между коксом и пиролизуемым материалом. Вязкость расплавов кремнезёма, кварца достаточно велика (имеет место загущение расплава частицами кокса) и сохраняющийся на поверхности абляции расплав эффективно защищает углеродосодержащие компоненты от окисления и горения, одновременно взаимодействуя с ними.

При достижении температуры кипения (выше 2600°C) расплав испаряется, реализуется $Q_{\text{кип}}\text{SiO}_2$, которая в 2-3 раза больше теплоты плавления $Q_{\text{пл}}\text{SiO}_2$.

Расчётные значения энтальпии из-за сложности абляции композиций из деструктирующегося отверждённого фенольного реактопласта, плавящегося в интервале температур $400\text{--}2500^{\circ}\text{C}$ с изменением состава компонентов (молекулярной массы, теплоёмкости и т.д.), с межфазными реакциями, физико-химическими структурными изменениями (β -кварц $\xrightarrow{570^{\circ}\text{C}}$ α -кварц $\xrightarrow{870^{\circ}\text{C}}$ α -тридолит $\xrightarrow{1470^{\circ}\text{C}}$ α -кристобалит $\xrightarrow{1700^{\circ}\text{C}}$ расплав), реакциями окисления, горения, достаточно приближительны.

Кремнезёмные и кварцевые порошки, волокна, ткани (основные наполнители ОТЗМ), в сочетании с различными связующими, позволили создать большой ассортимент абляционных материалов.

При разработке абляционных ОТЗМ их составы и структура должны

обеспечивать численные значения [21]:

1) высокие (эффективная тепловая абляция, упруго-прочностные свойства, трещиностойкость, теплоемкость, эндотермические фазовые и релаксационные переходы);

2) низкие (тепло- и температуропроводность, плотность, молекулярная масса продуктов вдува, поверхностное натяжение расплавов, способность к расслаиванию, выкрашиванию, эрозия поверхности, горючесть);

3) близкие к единице (излучательная способность, выход летучих веществ, доля ОТЗМ, в которой проходят эндотермические физико-химические превращения);

4) переменные (температура абляции, вязкость расплавов, согласованная с парциальным давлением паров при кипении).

Параметрами, определяющими эффективность абляционных полимерных ОТЗМ, являются:

1) элементарный состав, структура, молекулярная масса, температуры стеклования, плавления, деструкции, теплота деструкции, теплофизические, термодинамические свойства полимеров в составе ОТЗМ;

2) элементарный состав, форма частиц, ориентация по отношению к потоку, температуры и теплоты фазовых и релаксационных переходов, теплофизические, термодинамические свойства наполнителей в составе ОТЗМ;

3) соотношение и распределение компонентов в ОТЗМ, наличие дефектов, пористость;

4) количество, элементарный состав, упруго-прочностные, тепло- и электрофизические свойства, пористость и распределение пор, твердый остаток, образующийся в процессе абляции.

Основные требования к теплозащите корпусов из композиционных материалов (КМ) обобщены в работах [28, 29, 31]. К ОТЗМ предъявляются требования по теплозащитной эффективности, деформативности, пластификаторостойкости, технологичности, стабильности свойств в

процессе изготовления, эксплуатации и др. Технология создания теплозащиты корпусов из КМ – это комплексная задача, которая включает следующие составляющие (этапы): разработка рецептур, удовлетворяющих предъявляемым требованиям; разработка технологических процессов переработки ОТЗМ и их изготовление; определение свойств и проектных толщин ОТЗМ; подтверждение правильности выбора материалов, конструкции и толщин ОТЗМ, а также качества его изготовления при огневых стендовых испытаниях.

Таким образом, для выполнения внутренней теплозащиты корпусов из КМ эти материалы должны обладать: стойкостью к высокотемпературным и механическим воздействиям при эксплуатации изделий, низкой теплопроводностью и газопроницаемостью, высокой эластичностью и пластификаторостойкостью, малой плотностью, хорошими адгезионными характеристиками и технологичностью. Технология изготовления ТЗМ должна учитывать все особенности изготовления корпусов из КМ. Следует отметить, что при создании, отработке и совершенствовании ТЗМ приходится увязывать эти, подчас противоречивые, требования к теплозащите. В частности, противоречивыми часто являются требования по технологичности и теплозащитной эффективности.

1.2 Экспериментальные и теоретические исследования огнетеплозащитных материалов

Исследованиям эластомерных ОТЗМ предшествовали исследования теплозащиты спускаемых аппаратов в условиях их входа в атмосферу. Они заложили основу теории теплозащиты, которая в дальнейшем развивалась по мере совершенствования конструктивных схем и разработок новых марок ТЗМ.

Первой монографией, посвященной проблеме тепловой защиты, была работа Душина Ю.Н. [12], но она не отражает в полной мере специфики РДТТ. Важнейшее значение для теории теплозащиты изделий ракетно-космической техники имели книги Полежаева Ю.В. с коллегами [6, 7]. Испытания образцов ОТЗМ проводились в модельных твердотопливных двигателях. Были созданы первые упрощенные физические модели работы ОТЗМ, учитывающие исследованные на тот период процессы, происходящие при воздействии продуктов сгорания твердых ракетных топлив. Но в ходе этих исследований не изучались физико-химические процессы, происходящие в ОТЗМ при высокотемпературном воздействии (процессы деструкции, порообразования, вспучивания, формирования структуры обугленного слоя и др.). Практически не проводились исследования механического уноса кокса ОТЗМ (в том числе при инерционных перегрузках).

Так же следует отметить, что в те годы были достаточно распространены методы исследований теплозащитных материалов на различных установках с использованием в качестве источников нагрева кислород-ацетиленовых или пропан-бутановых горелок, струй продуктов сгорания ЖРД, плазмотронов и др. Поэтому количественный анализ в большинстве случаев проводился по результатам термопарных измерений прогрева ОТЗМ или по таким характеристикам, как глубина деструкции, толщина слоя, унесенного в результате химических реакций, толщина слоя кокса, унесенного в результате механических воздействий. Наиболее интенсивные исследования теплозащиты корпусов РДТТ из КМ проводились в период с середины 1970-х годов до середины 1980-х годов. Большое внимание уделялось изучению вспучивания, механического уноса кокса и других особенностей функционирования резиноподобных ОТЗМ. В результате этих исследований были, в частности, определены зависимости скорости деструкции и поверхностного уноса ОТЗМ от времени и параметров газового потока (скорости и давления), а также физические

интерпретации особенностей механизма деструкции и уноса для конкретных материалов, различающихся по своей рецептуре и свойствам. Значительная часть этих экспериментальных исследований проводилась в ЦНИИСМ группой специалистов, возглавляемой В.Л. Страховым. На основании обобщения полученных результатов В.Л. Страховым [30] сформулирована наиболее совершенная на тот период физическая модель работы резиноподобных ОТЗМ в условиях камеры РДТТ.

В работах Ю.В. Полежаева с сотрудниками были сформулированы краевые задачи математической физики в виде систем нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и, как правило, нелинейными граничными условиями на нагреваемой поверхности теплозащиты. В моделях [31] учитывались: конвективный и радиационный теплообмен с внешней средой; перенос тепла в ТЗМ за счет теплопроводности, конвекции газообразных продуктов разложения исследуемого материала и излучения; термическое разложение ТЗМ; окисление образующихся конденсированных продуктов пиролиза химически активными компонентами внешней среды; вдув газов пиролиза в пристенную область и снижение в результате этого интенсивности теплообмена с внешней средой; оплавление волокон наполнителя; образование пленки расплава на поверхности теплозащиты и ее движение под действием массовых сил или касательных напряжений трения внешнего газового потока; химические реакции расплава с углеродом кокса и компонентами внешней среды; фильтрация через расплав газов пиролиза; изменение с ростом температуры и степени разложения материала теплофизических характеристик ТЗМ и вязкости расплава.

Полежаеву Ю.В. удалось создать теорию теплоэрозионного разрушения теплозащитных и конструкционных материалов при взаимодействии с высокоскоростными высокотемпературными гетерогенными потоками. Первая математическая модель, описывающая температурное поле в теплозащите РДТТ с учетом термохимического

поверхностного уноса кокса, была сформулирована в НИИТП [7]. Эта модель, используя данные о составе и параметрах газообразных продуктов сгорания топлива, позволила рассчитывать скорость окисления углерода кокса химически активными компонентами газового потока для диффузионного и кинетического режимов взаимодействия. Для расчетов механического уноса ТЗМ Звягиным Ю.В. была предложена модель химико-механического выкрашивания, в основе которой лежит гипотеза об уносе частичек материала, имеющих определенный характерный размер, при условии продвижения фронта термического разложения связующего на глубину, равную этому размеру. В связи с использованием в твердотопливных РДТТ металлизированных топлив, определенный интерес у исследователей вызывал вопрос о возможности взаимодействия конденсированных продуктов сгорания твердых топлив (частиц металлов и окислов металлов) с теплозащитой. Была выдвинута гипотеза о возможном термохимическом взаимодействии таких частиц с углеродом кокса по механизму, адекватному механизму взаимодействия с коксом активных газообразных компонентов продуктов сгорания твердых ракетных топлив (H_2O и CO_2). По результатам проведенных экспериментов был сделан вывод об умеренных масштабах такого взаимодействия и о несущественном влиянии твердофазных реакций на глубину деструкции теплозащиты.

Математическая модель работы обугливающих ТЗМ с учетом комплекса реализуемых процессов была сформулирована в работе Никитина А.Т. и Юревича Ф.Б. [32]. В этой модели впервые представлена полная система уравнений сохранения массы, импульса и энергии как для газовой, так и для конденсированной фазы прогретого слоя ОТЗМ с соответствующими краевыми и начальными условиями. Данная модель в полном виде не реализована до настоящего времени, что обусловлено отсутствием полного набора физических характеристик ТЗМ в диапазоне изменения температур от начала термического разложения (от 500 К) до температур нагреваемой поверхности ТЗМ (3000 К). Весомый вклад в

создание и развитие теории тепловой защиты внесли работы Гришина А.М. [33].

Особое место в создании теории тепловой защиты РДТТ занимают работы Страхова В.Л. с сотрудниками, прежде всего, с Гаращенко А.Н. На основе моделей Полежаева Ю.В., Юревича Ф.Б., Никитина А.Т. и с учетом результатов экспериментальных и теоретических исследований, проведенных в ЦНИИСМ в конце 1970-х годов, впервые сформулирована замкнутая физическая и математическая модель функционирования теплозащиты корпусов из КМ и стеклопластиковых пусковых устройств. Отличительной особенностью этой модели является учет в явной форме влияния напряженно-деформированного состояния корпуса на унос массы и деструкцию ОТЗМ, а также выделение основополагающих закономерностей механического уноса, вспучивания и усадки теплозащиты. Проведено численное решение вариантов сформулированной задачи [34], не имевших в то время аналогов. Анализ результатов начального этапа исследований поведения ТЗМ при высокотемпературном воздействии, показал, что при создании методов и средств моделирования и проектирования теплозащиты современных РДТТ целесообразно основываться на теории первоначально разработанной Ю.В. Полежаевым для исследований тепломассообмена в аблирующей теплозащите корпусов летательных аппаратов. Позднее развитие данной теории В.Л. Страховым позволило применять её к теплозащите корпусов РДТТ.

Большой объем работ в области огнетеплозащитных материалов был выполнен в Волгоградском государственном техническом университете (ВолгГТУ) и Волжском политехническом институте (филиале) ВолгГТУ под руководством Каблова В.Ф. [35-67]:

1. была предложена концепция создания ОТЗМ, реализующая физико-химические превращения по всему сечению, приводящему к динамически изменяющейся структуре материала. Предложена схема формирования функциональных структур в ОТЗМ, использующих

превращения внешних тепловых воздействий в эндотермические физико-химические и структурные превращения, повышающие эффективность материала;

2. проведено математическое моделирование процессов прогрева ОТЗМ в условиях термического разрушения и вспучивания материала в различных зонах. Разработан диалоговый программный комплекс, позволяющий изучать влияние различных физико-химических и теплофизических факторов (более 16) на теплозащитные характеристики и профиль температур в материале. Разработаны также программы расчета теплофизических и технологических свойств многокомпонентных эластомерных материалов [68-69];

3. впервые показана существенная роль процессов в предпиролизном слое в формировании пористой структуры в ОТЗМ и их влияние на теплозащитные характеристики. На основании проведенного моделирования выявлены возможные пределы работоспособности ОТЗМ, определены направления совершенствования составов ОТЗМ;

4. проведено систематическое изучение рецептурных факторов на структуру и характеристики ОТЗМ при нагреве. Сформулированы требования по подбору базовых ингредиентов для организации физико-химических превращений, повышающих эффективность ОТЗМ;

5. предложено целесообразное регулирование теплозащитных свойств ОТЗМ функционально-активными компонентами конденсационноспособного типа, а также синергетических систем на основе поликонденсационноспособных мономеров, элементоорганических и/или неорганических соединений (бор, фосфор, азот, металлсодержащих). На основании проведенных исследований получены ОТЗМ нового типа с динамически изменяющейся структурой;

6. исследованы процессы коксообразования, вспучивания и порообразования в ОТЗМ с функционально-активными компонентами и выявлены наиболее эффективные типы пористых структур в коксовом и

предпиролизном слое. Определено рациональное размещение функционально-активных компонентов в композиционных ОТЗМ. На основании проведенных исследований спроектированы новые типы ОТЗМ с различными функциональными слоями, имеющие высокую эффективность при различных скоростях газовых потоков;

7. впервые предложено использовать для повышения теплозащитных характеристик наполнители вспучивающегося типа, с большим содержанием (до 93%) адсорбированной воды, каркасных органических соединений, а также противостарителей в неравновесных концентрациях, удерживаемых в ТЗМ в специальных «депо» – резиновой крошке, распределенной в объеме и отдающей функционально-активные компоненты в направлении температурного градиента;

8. были разработаны фосфорбразотсодержащие модификаторы, позволяющие повышать огнетеплозащитные свойства полимерных композиций и волокон за счет интенсификации процессов коксообразования и вспучивания, а также за счет образования оптимальной структуры пенококса.

Совместно с кафедрами «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» и «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета был выполнен цикл работ по выявлению закономерностей синтеза ультрадисперсных частиц металлов в эластомерных матрицах, модификации эластомерных матриц ультрадисперсными частицами металлов, изучению влияния наночастиц металлов на термическую устойчивость полимерной матрицы для получения термостойких резин на основе модифицированных металлосодержащих полимерных матриц и наполнителей [62-67]. Непосредственно в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях синтезированы наночастицы металлов переменной валентности, что обеспечивает улучшение диспергирования наночастиц и повышение термической устойчивости эластомера и композиций на его основе.

Анализ литературных источников [25-33] позволил также выявить физико-химические процессы и факторы, которые ранее не были достаточно раскрыты. При проведении дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, основываясь на ранее полученных результатах, целесообразно использовать комплексный подход к моделированию процесса работы теплозащиты, который хорошо зарекомендовал себя в ходе ранее проводимых работ. Этот подход заключается в проведении экспериментальных исследований малоизученных закономерностей работы и свойств ОТЗМ, составлении математического описания, основанного на обоснованном упрощении общей математической модели, выявлению параметров, консервативных к изменению условий воздействия, и последующему определению этих параметров, как параметров согласования математической модели с огневыми экспериментами. Как показал анализ литературных источников и опыт отработки теплозащиты корпусов из КМ, наряду с изучением физико-химических процессов, происходящих в ОТЗМ при высокотемпературном воздействии, целесообразно исследовать влияние значимых факторов на деструкцию и эффективность теплозащиты в условиях эксплуатации, а также определять свойства ОТЗМ.

К числу важнейших параметров, определяющих эффективность и позволяющих моделировать поведение ОТЗМ при наличии механического уноса, относятся прочностные характеристики кокса. Однако, такие данные для теплозащиты носили отрывочный и противоречивый характер, а для современных резиноподобных ОТЗМ они практически отсутствовали.

Результаты исследований процессов порообразования и необратимого деформирования (вспучивания) типичных резиноподобных ОТЗМ при температурах ниже температуры начала их интенсивной деструкции отсутствовали, а вспучивание ассоциировалось с зоной термической деструкции (выше 300°C). Этот процесс был подробно исследован в работах Каблова В.Ф. совместно с сотрудниками ЦНИИСМ. Необходимость исследования влияния различных рецептурных компонентов на механизм

работы и эффективность ТЗМ была обусловлена тем, что теплозащитную эффективность вновь разрабатываемых ТЗМ для корпусов современных РДТТ не удавалось повысить в течение длительного времени даже при наличии достаточного финансирования этого направления в тот период. Анализ причин такого положения показал, что разработка новых рецептур проводилась без должного понимания физико-химических процессов, происходящих в материалах при высокотемпературном нагреве. Возможности такого традиционного подхода, по существу, были исчерпаны и требовались новые пути повышения эффективности теплозащиты, использующие возможности математического моделирования поведения ТЗМ в условиях эксплуатации и результаты определения их свойств.

1.3 Сырье и технология изготовления материалов для огнетеплозащитных материалов

Главная задача ОТЗМ – обеспечение защиты силовой оболочки корпуса от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания. Теплозащитная эффективность определяет степень реализации этой главной задачи. Традиционным способом количественной оценки теплозащитной эффективности является определение параметра эффективности, оцениваемого для конкретных условий воздействия при модельных испытаниях по формуле 1.1:

$$L = \frac{1}{\rho_0 V_d}, \quad (1.1)$$

где ρ_0 – плотность ТЗМ; V_d – скорость продвижения изотермы 300°C (скорость деструкции), определенная для момента времени 25 с.

Этот параметр удобен для сравнительной оценки эффективности различных ОТЗМ. Используется он также для выбора оптимальных рецептур и технологических параметров изготовления теплозащиты. Данные по этому

параметру для штатных ОТЗМ приводятся в справочниках, ОСТ, РТМ, а по вновь разрабатываемым материалам – в отчетах по НИР и ОКР.

Наиболее полно комплексу требований к теплозащите корпусов из КМ удовлетворяют специальные резины на основе различных каучуков. В [28-31] представлены основные сведения о эластомерных ОТЗМ, а также указаны основные тенденции, проявившиеся при их разработке. Кроме того, в них отражено направление по разработке ТЗМ на основе каучуков с относительно низким молекулярным весом, создание которых было обусловлено, в основном, технологическими особенностями изготовления ТЗМ этого вида.

Основой теплозащиты являются каучуки. Они воспринимают основные тепловые и механические нагрузки и хорошо совмещаются с другими ингредиентами материала, в частности, с минеральными и органическими наполнителями. Наиболее часто применяются высокомолекулярные бутадиен-нитрильные (СКН) и этиленпропиленовые каучуки (СКЭП, СКЭПТ), сведения о которых представлены в таблице 1.1. В этой таблице упомянуты также другие каучуки, не нашедшие столь широкого применения для изготовления ТЗМ корпусов из КМ, но возможность использования которых рассматривалась. Например, теплостойкие каучуки (силоксановые и фторорганические) значительно уступают названным выше по скорости деструкции, а также имеют большую плотность. Хлорсодержащие каучуки (наирит, хлорсульфированный полиэтилен) по скорости деструкции близки к СКЭП и СКЭПТ, однако, их эффективность оказалась ниже из-за высокой плотности.

Большая часть номенклатуры ТЗМ изготавливается из высокомолекулярных каучуков. ТЗМ на основе высокомолекулярных каучуков являются в настоящее время наиболее применяемыми, так как они обеспечивают высокую эффективность и надежность, а технология их изготовления хорошо отработана.

Таблица 1.1 – Основные виды каучуков, применяющихся при производстве ОТЗМ

Тип каучука	Марка	Плотность, кг/м ³	Средняя молекулярная масса, тыс. а. е. м.
Бутадиеннитрильный	СКН-18	943	200-300
	СКН-26	962	
	СКН-40	986	
Этиленпропиленовый	СКЭПТ СКЭП	850-870	80-250
Хлорсульфированный полиэтилен	ХСПЭ	1120-1280	20-60
Силоксановый	СКТ	960-980	350-800
	СКТН	920-1230	20-80
Фторкаучук	СКФ-26	1850	100-250
	СКФ-32	1820	1000
Хлоропреновый	Наирит	1200-1250	100-200
Бутадиенакрилонитрильный	СКН-10КТР	970	3,5-4
	СКН-30КТР		
Олигомерный Изопрендивиниловый	ПДИ-3АК	950	3-3,5

Наиболее часто ОТЗМ изготавливают на основе бутадиен-нитрильных и этиленпропиленовых каучуков. Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН-18, СКН-26, СКН-40) нашли применение вследствие хорошей эрозионной стойкости ТЗМ на их основе. Эрозионная стойкость ОТЗМ на основе нитрильных каучуков обусловлена способностью этих каучуков к коксообразованию при высоких температурах, что, вероятно, связано с наличием циклизующихся бутадиеновых и акрилонитрильных звеньев, а также с термоструктурированием нитрильных каучуков. Процессы циклизации и термоструктурирования в полимерах облегчают коксование, т.к. густосетчатая структура является своего рода «основой» для сетчатой структуры дегидрированного углеродного материала (кокса) [8, 9].

К достоинствам нитрильных каучуков относится также их хорошая совместимость с фенолформальдегидными смолами (ФФС). Введение в состав ФФС позволяет резко увеличить выход кокса при пиролизе, т.к. ФФС являются одним из наилучших коксообразователей [8, 9]. К достоинствам нитрильных каучуков относится также их хорошая стойкость к пластифицирующим добавкам топлив.

Значительно лучшую эффективность имеет резина на основе комбинации каучуков СКН-40 и этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40. Кроме повышенного содержания смолы СФ-010А резина содержит: асбест и оксид кремния. Введение СКЭПТ повышает морозостойкость резины и, вероятно, повышает энтальпию высокотемпературного разложения и нагрева. Резина имеет хороший выход прочного кокса и может эксплуатироваться при более высоких скоростях газового потока.

Введение СКЭПТ позволяет в некоторой степени компенсировать повышение плотности из-за введения больших дозировок смолы и наполнителей – плотность резины 1180-1240 кг/см³. Указанные резины вулканизируются серными вулканизирующими группами. Серная вулканизация не обеспечивает наилучшей стойкости к термическому воздействию, т.к. связи типа C-S_x-C имеют меньшую энергию, чем C-C связи. Большая термостойкость обеспечивается при перекисной вулканизации или при вулканизации термореактивными фенолформальдегидными смолами. Так, описана резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-40, вулканизуемая алкилфенолформальдегидной смолой и имеющая высокую скорость вулканизации, хорошую стойкость к подвулканизации и хорошую тепломаслостойкость [69].

Каучук СКН-40 с высоким содержанием акрилонитрильных групп обеспечивает хорошую маслостойкость, но имеет неудовлетворительную морозостойкость и повышенную плотность. Каучуки с меньшим содержанием акрилонитрильных групп (СКН-26, СКН-18) более морозостойки, но имеют худшую маслостойкость. Чтобы компенсировать этот недостаток в составы вводят повышенное содержание фенольных смол и наполнителей. Так, резина, применяемая в качестве изолирующего пластификаторостойкого слоя, содержит фенольную смолу и минеральный наполнитель. Повышенное содержание смолы и наполнителя, улучшая маслостойкость, приводит к повышению плотности (свыше 1300 кг/м³), что является нежелательным даже для сравнительно тонких изолирующих слоев.

Кроме того, бутадиен-нитрильные каучуки имеют повышенное набухание в полярных пластификаторах (типа нитрила олеиновой кислоты).

Улучшение эксплуатационных качеств бутадиен-нитрильных резин может быть достигнуто за счет введения в рецептуру полиакрилонитрила (ПАН) [70], олигоэфиракрилатов (ОЭА) [71], а также за счет совместного введения ПАН, ОЭА и ФФС с необходимыми модифицирующими добавками [74, 75]. При этом обеспечивается возможность усиления резин без применения минеральных наполнителей, увеличивающих плотность резин.

Как указывалось выше, вулканизация серными вулканизирующими группами не обеспечивает хорошей термостойкости. Лучшие результаты дает применение эффективных систем (систем с донорами серы), или системами с минимальным содержанием серы. Наполнители также оказывают заметное влияние на термическое старение. В большинстве случаев лучшие результаты получаются при использовании минеральных наполнителей (оксидов кремния, магния и алюминия).

Что касается противостарителей, то для высоких температур их применение не всегда целесообразно. Имеются сведения, что при высоких температурах малоактивные радикалы противостарителей, образующиеся при передаче цепи в процессах деструкции полимеров, могут инициировать цепные реакции деструкции. Поэтому поиск высокотемпературных стабилизаторов представляет собой актуальную задачу. Перспективным в этом плане является использование поликонденсационноспособных соединений (ПКСС) и поликонденсационноспособных мономеров ПКСМ для повышения термостабильности ТЗМ [53-57].

Этиленпропиленовые каучуки (СКЭП) и, особенно, этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ) в последние годы нашли особенно широкое применение для изготовления ОТЗМ [79]. Применение СКЭПТ связано с их малой плотностью (менее 880 кг/м^3), хорошим комплексом теплофизических, физико-механических и технологических характеристик, достаточно высоким сопротивлением термоокислительному

старению. Особенностью СКЭП и СКЭПТ является их глубокий пиролиз до низкомолекулярных продуктов деструкции, что приводит к высоким значениям изменения энтальпии при высокотемпературной газификации, а, следовательно, придает ТЗМ на основе этих каучуков хорошие теплоизолирующие свойства. В тоже время этиленпропиленовые каучуки дают очень малый выход кокса. Введение обычных наполнителей не приводит к существенному выходу кокса, а сам кокс имеет низкую прочность. Это не позволяет применять составы на основе СКЭПТ в высокоскоростных газовых потоках.

На основе этиленпропиленовых каучуков изготавливают ОТЗМ для ракеты «Ариан» [82], ТЗМ фирмы «AtlanticResearch», Геркулес и ряд других зарубежных ТЗМ [5].

Типовой состав ОТЗМ на основе СКЭПТ: каучук, вулканизирующая группа (обычно сера с ускорителями), наполнитель (оксид кремния и/или волокнистый наполнитель), технологические добавки, улучшающие каландруемость, адгезионные свойства.

Основой теплозащиты могут являться также низкомолекулярные каучуки. Они используются в так называемых пастообразных ОТЗМ [19-22]. Для их изготовления чаще всего применяются жидкие каучуки (олигодиены): бутадиенакрилонитрильные каучуки СКН-10 КТР и СКН-30 КТР и изопреидивиниловый каучук ПДИ-3АК. Для улучшения вулканизуемости композиций и повышения их прочностных свойств в ТЗМ может добавляться эпоксидная смола ЭД-20.

В качестве наполнителей применяют обычно различные марки оксида кремния, а также волокнистые наполнители: асбест, целлюлозные и угольные волокна [72, 73], а также волокна на основе термостойких полимеров. Так, волокна, на основе ароматических полиамидов типа Кевлар, имеют температуру разложения 772 К и высокий выход кокса. ТЗМ на основе СКЭПТ с Кевларом образуют коксовый остаток, составляющий 38 % от начальной массы. Представляется, что нанодисперсные наполнители, в том

числе, углеродные нанотрубки могут улучшить комплекс физико-химических и теплозащитных характеристик.

Большой интерес в качестве низкоплотного наполнителя, снижающего теплопроводность, представляют собой полые стеклянные, керамические и полимерные микросферы [80, 81].

Минеральные и органические наполнители обычно используются для повышения количества и прочности коксового остатка. Из минеральных чаще всего применяются активные наполнители – белая и печная сажа, асбестовое волокно, нитрид бора, или неактивные – пемза, диатомит, перлит. Из органических наполнителей применяются кероген, бакелитовая мука, термостойкие органические волокна. Установлено, что наилучший комплекс свойств ТЗМ обеспечивает применение двух-трех типов наполнителей: тугоплавкого (белая сажа, нитрид бора), волокнистого (асбо- или стекловолокно) и органического. Для улучшения технологических свойств и эластичности покрытий в них вводятся пластификаторы: дибутилфталат, дибутилсебацат, олигоэфиракрилаты. В состав ОТЗМ также входят вулканизирующие агенты, которые обеспечивают связывание линейных макромолекул каучуков в пространственно-сшитую структуру, определяющую основные эксплуатационные свойства материалов. Вулканизация ОТЗМ в основном осуществляется элементарной серой и ее соединениями, главным образом, органическими ди- и полисульфидами.

Оптимальных массовых характеристик теплозащиты удается достигнуть в ряде случаев при использовании двух, а иногда и трех марок ОТЗМ. Предпочтение при этом отдается материалам на основе одного каучука, что облегчает изготовление ОТЗМ. Например, для теплозащиты в застойных зонах, подманжетных полостях и для зон со скоростью газового потока не более 10 м/с, и для зон со скоростью до 50 м/с применяются разные материалы. Паспортные характеристики ОТЗМ определяются гостированными методами. Они включают основные физико-механические и теплофизические свойства, а также данные по параметру эффективности.

Таким образом, основное внимание следует уделять материалам на основе высокомолекулярных каучуков. Для такой теплозащиты необходимы исследования физико-химических процессов, происходящих в покрытиях в период их эксплуатации при высокотемпературном воздействии.

Нановолокна (SiC-NW) и нанопорошок (SiC-NP) карбида кремния использовались для усиления композитов на основе этилен-пропилен-диенового мономера (EPDM) для улучшения их устойчивости к абляции и эрозионному уносу [35]. Исследованы механические и термические свойства композитов. Сопротивление абляции и теплоизоляционные характеристики композитов оценивались на основе экспериментов по оксиацетиленовой абляции. Кроме того, была охарактеризована стойкость к эрозии частиц обугленного слоя. Результаты испытаний и экспериментов показывают, что по сравнению с базовым составом стойкость к абляции составов, содержащих SiC-NW и SiC-NP, увеличилась на 85,54 % и 71,08 % соответственно. Сопротивление эрозии частиц обугленного слоя увеличилось на 80,61 % и 63,39 % соответственно. Между тем, нанонаполнитель SiC снижает теплоизоляционные характеристики композитов EPDM. По сравнению с базовым составом максимальная температура обратной стороны составов SiC-NW и SiC-NP увеличилась на 39,23 % и 13,08 % соответственно. Был сделан вывод, что в процессе абляции нанонаполнитель SiC может не только способствовать реакции осаждения пиролизного газа, но также реагировать с окисляющими компонентами и коксовым слоем при различных температурах, тем самым улучшая стойкость EPDM-композитов к абляции и прочность коксового слоя. Однако высокая теплопроводность нанонаполнителя SiC снижает теплоизоляционные характеристики композитов.

По сравнению с другими коксующимися материалами после воздействия в гипертермической среде фенолы (в форме резолов или новولاков) дают одно из самых высоких количеств кокса среди полимеров [36-38]. Смола SC-1008 представляет собой резол, растворенный в

изопропиловом спирте. Когда матрица подвергается воздействию неокисляющей гипертермической среды и не подвергается механической эрозии, она разлагается с образованием обугленного слоя или остатка из углерода, присутствующего в молекулах органического предшественника [39, 40]; остаток на основе углерода все еще может частично действовать как связующее для наполнителей, используемых в рецептуре абляционного материала. Кроме того, сам углерод является высокоэффективным абляционным материалом. В дополнение к их превосходной термической стабильности и выходу угля, фенольные смолы обладают замечательной размерной стабильностью благодаря наличию высокоароматических структур. Матрица, преобразованная в уголь, обеспечивает теплоизоляцию основного исходного материала. Эти свойства могут быть связаны с высокой плотностью сшивки и химической структурой исходной матрицы [41-44]. Помимо высокого содержания углерода, которое обеспечивает высокий выход углерода, фенольные смолы также имеют низкое содержание кислорода, что приводит к ограниченному количеству летучих веществ, таких как окись углерода и двуокись углерода [45-47]. Более того, фенолы обладают значительным количеством углерод-водородных связей, которые поставляют выделяющиеся газы (такие как H_2 и CH_4) для транспирационного охлаждения [36-38, 44-47]; фактически пиролизные газы, образующиеся при обжиге матрицы, просачиваются через кокс, таким образом поглощая тепло и обеспечивая охлаждение. В то же время, достигнув поверхности, газовая пленка также действует как барьер реакции [39-40, 43]; однако, когда этот газообразный слой удаляется из-за взаимодействия газов гипертермической среды, химическая эрозия имеет тенденцию к увеличению.

Обугленная область также снижает диффузию кислорода из пограничного слоя в первозданную массу, тем самым оказывая тормозящее действие на экзотермические реакции разложения чистой полимерной матрицы [46-47]. Тем не менее, в присутствии окислительной

гипертермической среды с температурой выше примерно 500°C доминируют явления окисления обугленного остатка [48-51].

Полимерные аблятивные материалы, армированные волокном

Даже принимая во внимание матрицы с высоким выходом углерода, такие как фенольные смолы, кокс в полимерной матрице является относительно слабой средой; углеродистый остаток может быть механически разрушен и удален за счет трения, создаваемого продуктами сгорания ракетного топлива под высоким давлением и температурой, или за счет взаимодействия с атмосферными газами во время входа в атмосферу. По этой причине, поскольку полимерная матрица сама по себе не может эффективно работать в качестве абляционного материала, некоторые армирующие материалы должны быть добавлены на начальной стадии.

В результате, когда матрица превращается в углеродистый остаток, способствует сохранению обугленного материала, и процесс абляции может быть проведен эффективным образом, поскольку материал может продолжать эндотермически поглощать тепло. С этой целью волокнистое армирование из углерода, тугоплавких оксидов (таких как глинозем и диоксид кремния), минерального асбеста и стекла было успешно объединено с полимерной матрицей, что привело к получению полимерного аблятора, армированного волокном (FRPA) [36], [40], [42]. Некоторые другие экзотические волокна на основе карбидов или нитридов также были испытаны в аблятивах [52]; однако стоимость, как правило, ограничивала их использование.

Введение волокон также помогает закрепить обугленную область на первичном материале, подвергающемся пиролизу; соответственно снижается возможность получения расслоения между этими двумя фазами FRPA, характеризующимися разными критическими температурами разрушения. Захваченные пиролизные газы в обугленной матрице могут вызывать

повышение порового давления, а также вызывать явления, варьирующиеся от подъема слоя, разделения подслоя, образования карманов и потери абляционного материала [39]. Эти процессы, если они достаточно серьезные, могут существенно повлиять на производительность TPS. Наличие волокнистого армирования сводит к минимуму этот ряд явлений [40]. В результате превращения полимера в обугленной среде значительное количество тепла поглощается процессами деструкции и обугливания, которое работает как поглотитель тепла [37-42]; кроме того, арматура, встроенная в FRPA, также подвергается многим эндотермическим процессам, таким как плавление и испарение, таким образом, работая как дополнительный теплоотвод. Чем выше удержание абляционного материала, тем выше эффективность материала в качестве теплоотвода и экрана. В некоторых случаях волокна также эндотермически реагируют с матрицей. Например, стеклянные волокна могут реагировать с обугленной матрицей сильно эндотермически [53]. Для стекла или диоксида кремния/фенольных аблятивов и, в более общем случае, для богатых диоксидом кремния FRPA, подвергающихся воздействию неокисляющей гипертермической среды, при температуре выше $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ уголь и диоксид кремния вступают в химическую реакцию с образованием карбида кремния (SiC) [54]. На самом деле известно, что SiC образуется при карботермическом восстановлении (высокотемпературное воздействие в неокисляющей атмосфере) твердого углерода и газообразного кремнезема [55].

Обычно применяют армирование в виде лент, случайных непрерывных и рубленых волокон, матов из рубленых волокон, двух- и трехмерных тканей. FRPA обычно изготавливают, укладывая волокна или ткань в соответствии с определенной компоновкой, пропитывая их со смолой, затем формование и отверждение [39, 43]. Аналогичный процесс используется при использовании рубленого армирования. Также используется предварительно пропитанная арматура. С точки зрения производительности, благодаря своим хорошим механическим свойствам, FRPA используются в этих гипертермических

средах, в которых эрозионное действие высокотемпературных газов очень сильное. По этой причине FRPA используются для изготовления TPS космических аппаратов, но они также используются для производства тяговых камер ракетных двигателей [56]. В этом случае, как и для тепловых экранов космического корабля или корабля, ракетные двигатели пассивно охлаждаются за счет эндотермических процессов ПА. Для ракетного двигателя наиболее ответственной частью является горловина, так как в этой области максимальны тепловой поток и давление продуктов сгорания.

Эрозия аблятива также выше в присутствии конденсированных твердых частиц; например, при сгорании современных твердых ракетных топлив, таких как композитное топливо на основе перхлората аммония (АПХП) образуется глинозем [56-58]. Воздействие частиц глинозема на абляционный материал может значительно увеличить эрозию FRPA; на самом деле действие аблированного газа, который действует как реакционный барьер, совершенно бесполезно против механической эрозии падающих твердых частиц [59]. Это явление особенно критично в горловинах SRM. На самом деле ухудшение характеристик SRM, вызванное эрозией горловины сопла, становится более серьезным при увеличении рабочего давления, что способствует более высокой скорости тепло- и массопереноса от основного потока к поверхности сопла. Понимание процессов эрозии горловины сопла ракеты и разработка методов уменьшения скорости эрозии могут допускать более высокое рабочее давление двигателя и, следовательно, его лучшую производительность [60-61].

По сравнению с двигателями с рекуперативным охлаждением, в которых топливо течет по каналам или в рубашке вокруг камеры сгорания или сопла для охлаждения двигателя, ракетный двигатель с пассивным охлаждением может быть очень экономичным. Фактически использование абляционных материалов позволяет значительно упростить конструкцию и эксплуатационные расходы двигателя, так как также может быть устранено требование прокачки жидкости в рубашке регенеративного охлаждения [59,

62]. Более того, использование пленочного охлаждения позволяет значительно продлить срок службы абляционных стенок ракетного двигателя [63]; в этом случае тонкий слой топлива распыляется над внутренней стенкой двигателя, улучшая газовый барьер, создаваемый пиролизом аблятора, снижая температуру, испытываемую стенкой камеры, и обеспечивая дополнительную защиту от окислителей. Кроме того, что касается газов, образующихся при пиролизе аблятора, в присутствии богатой углеродом газовой фазы, полученной в результате крекинга топлива, передача тепла излучением также снижается.

До сих пор роль волокнистого армирования в процессе абляции FRPA подробно не анализировалась. Пока матрица не подвергается абляции и покрывает волокна, они защищены от высоких температур; по мере того, как матрица разрушается, а затем разрушается, арматура подвергается непосредственному воздействию горячего потока и, таким образом, ее температура повышается. В результате волокна эндотермически реагируют с потоком горячего газа, действуя как теплоотвод [64].

При повышении температуры волокна может произойти фазовый переход. Для некоторых материалов происходит плавление; также может иметь место сублимация или химическая диссоциация. Этот ряд явлений очень похож на обугливание или растрескивание органической полимерной матрицы.

Для тех волокон, которые подвергаются плавлению, чтобы свести к минимуму удаление расплава, предпочтительно иметь жидкость с очень высокой вязкостью [64]. Фактически, при условии, что остаточный расплав остается на обугленной поверхности, расплавленная фаза подвергается испарению и, таким образом, продолжает поглощать дополнительное тепло и дополнительно защищать нижележащий материал. По этой причине, хотя волокна кремнезема имеют более низкую температуру плавления/размягчения, чем волокна оксида алюминия, волокна на основе SiO_2 , как правило, предпочтительнее аналогов Al_2O_3 , поскольку

расплавленный SiO_2 имеет более высокую вязкость, чем Al_2O_3 [64]. Расплавленная фаза на обугленных материалах (рис. 1) продолжает работать как поглотитель тепла и защищает абляционный материал от окисления [59].

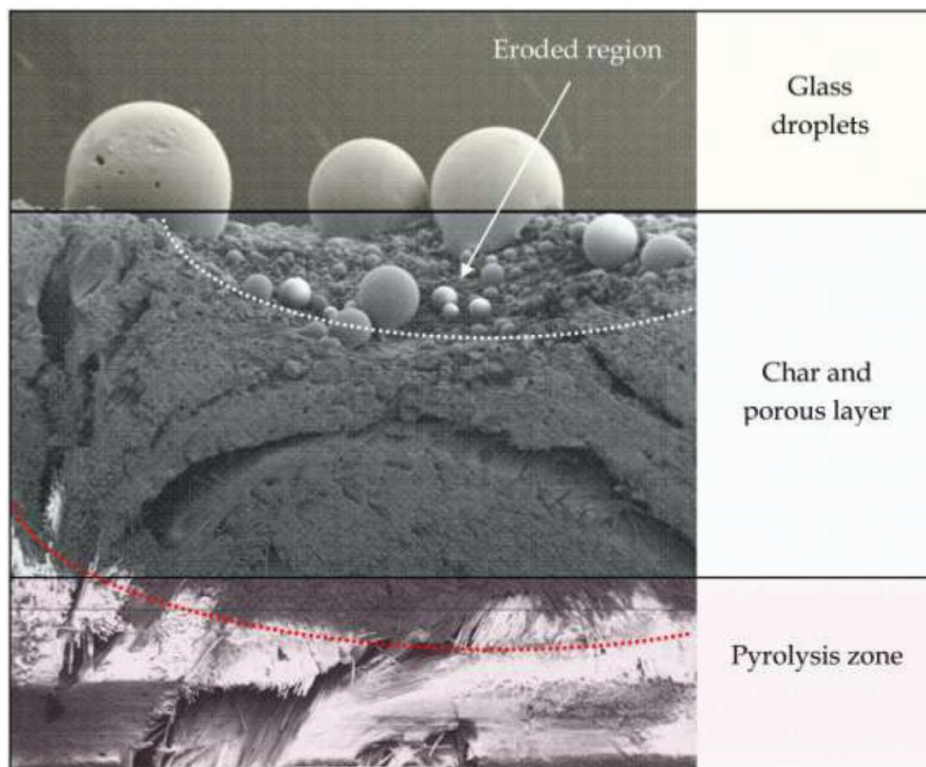


Рисунок 1.1 – Поперечное сечение кремнезем/фенольного ТЗМ, подвергнутого воздействию неокисляющей гипертермической окружающей среды при тепловом потоке 800 Вт/см^2

Волокно с высокой теплопроводностью имеет тенденцию к увеличению глубины проникновения явления обугливания и, следовательно, если пиролизные газы не могут выйти, волокна могут подвергнуться сильному отслоению или выдергиванию из матрицы. Соответственно, по сравнению с порошкообразными наполнителями волокнистые армирующие материалы с их высоким соотношением размеров также обеспечивают превосходное удержание обугленных материалов (рис. 1.1); кроме того, поскольку КТР волокон и обугленной среды могут сильно различаться [65] и, кроме того, обугленный материал имеет тенденцию к усадке в результате

деградации полимерной матрицы, порошкообразные наполнители имеют тенденцию отслаиваться или вытягиваться из матрицы. Однако, если нити лежат параллельно поверхности, на которую падает горячий поток, они могут отслаиваться [66]. Чтобы лучше объяснить этот момент, исследователи провели оценку образцов диоксида кремния/фенольных FRPA в качестве горловины ракетных двигателей на жидком топливе [122]. Также было показано, что углы ориентации ткани, близкие к нулю (относительно газового потока), вызывают наименьшее количество обугливания. В то же время для участков двигателя, подверженных высоким касательным напряжениям, также отмечена тенденция к расслаиванию. С другой стороны, ориентация под углом 60° обеспечивала наилучшую эрозионную стойкость, но также способствовала увеличению глубины обугливания (рис. 1.2).

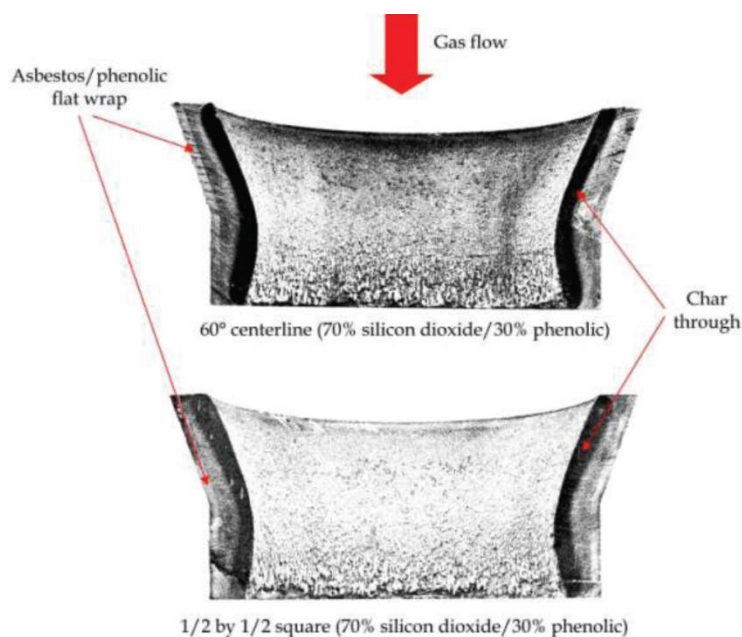


Рисунок 1.2 – Внешний вид после сжигания кремнеземно-фенольных горловин ракетных двигателей на жидком топливе, изготовленных с использованием непрерывного волокна и рубленого армирования.

Можно увидеть, что с точки зрения эрозионной стойкости и глубины обугливания оба типа армирования дали одинаковые результаты. С

практической точки зрения эти результаты подтвердили, что в рассмотренных в работе [122] условиях испытаний оба материала можно считать равноценными и, в то же время, материал на основе рубленой ткани дешевле, чем длиноволокнистый.

Что касается армирования, особенно для малых ракетных двигателей с абляционным охлаждением (с тягой менее 100 кН), исследования также показали, что произвольно ориентированные короткие армирования в виде рубленой ткани показали хорошие характеристики, как с точки зрения эрозионной стойкости, так и механических свойств. В этом случае рубленая арматура, вырезанная из невулканизированной предварительно пропитанной ткани (например, в форме небольших квадратов размером полдюйма на полдюйма), уплотняется с помощью методов компрессионного формования, а затем отверждается [67]; тот же подход используется, когда аблатив основан на рубленых волокнах.

Конденсированные частицы в поле внутреннего потока твердотопливного двигателя могут вызвать серьезную эрозию теплоизоляции в условиях полета с перегрузкой [93]. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) могут улучшить эрозионную стойкость изоляции, но за счет снижения теплоизоляционных характеристик. В этом исследовании МУНТ были предварительно покрыты пироуглеродом путем химического осаждения из паровой фазы, чтобы уменьшить их теплопроводность. Кроме того, были приготовлены изоляционные материалы из мономера этилен-пропилен-диена, армированные различным содержанием МУНТ, и МУНТ с предварительно нанесенным покрытием. Кроме того, были протестированы и сравнены их характеристики абляции в моделируемых условиях абляции с перегрузкой. Экспериментальные результаты показывают, что МУНТ с предварительно нанесенным покрытием могут не только улучшить теплоизоляционные характеристики, но и значительно повысить стойкость к эрозии частиц изоляционных материалов из мономера этилен-пропилен-диена. Скорость уноса обугливания состава с предварительно нанесенным

покрытием из 10 частей МУНТ на 44,3% ниже, чем у основной формулы, и на 41,6% ниже, чем у формулы с 3 частями МУНТ, которая имеет такое же содержание чистых МУНТ. Слои обугленного слоя армированных МУНТ формул более полны, чем основная формула, что указывает на то, что МУНТ могут улучшать структуру слоя обугленного слоя в условиях эрозии частиц. МУНТ с предварительным покрытием также могут способствовать реакции CVD пиролизного газа в слоях угля во время абляции, уменьшая пористость слоев угля, что может повысить стойкость изоляции к эрозии частицами.

Непосредственное введение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителей абляционных изоляционных материалов из-за их высокой теплопроводности неизбежно отрицательно сказывается на характеристиках полученных композитов. Однако в статье [97] было обнаружено, что УНТ могут снижать теплопроводность композитов на основе этилен-пропилен-диенового мономера (EPDM) при высокой температуре. В исследовании [97] характеристики абляции композитов EPDM с УНТ были протестированы с использованием двигателя для абляции. Результаты показывают, что УНТ могут снижать скорость абляции и теплопроводность скелета угольного слоя композитов при высокой температуре. УНТ способствуют осаждению из паров пиролизных газов, а на поверхности УНТ образуется слой пиролитического углерода. В результате структура угольного слоя становится более плотной, а теплопроводность скелета угольного слоя снижается.

Введение МУНТ вместе с силановым связующим в полимерные композиции на основе СКЭПТ [99] значительно снизило повышение температуры задней поверхности до 40°C во время абляционных испытаний аблятивов. Линейное и массовое абляционное сопротивление снижено до 125 % и 74 % соответственно, а показатели изоляции при температуре тыльной стороны 110°C образцов композита повышены до 51 % с увеличением внедрения МУНТ в матрицу СКЭПТ. Термическая стабильность и теплопоглощающая способность полимерных композитов улучшались с

увеличением отношения наполнителя к матрице. Прочность на растяжение композитного образца была увеличена до 42% при увеличении соотношения нанотрубок и полимера.

Немодифицированный графен и углеродные нанотрубки, а также базальтовые волокна или чешуйки могут выступать в качестве эффективных антипиренов в полимерных композитах [95]. В работе исследуется влияние смесей этих углеродных и минеральных наполнителей на термические, механические и реологические свойства каучуковых композитов EPDM. Термические свойства вулканизатов СКЭПТ анализировали термогравиметрическим методом. Воспламеняемость определяли проточной пиролизной калориметрией горения (PCFC) и конусной калориметрией.

Порошковые наполнители для FRPA

Однако среди армирующих средств для FRPA порошкообразные наполнители также играют очень важную роль [59]; на самом деле, они могут сильно улучшить работу аблятива. Это особенно верно для двуоксида кремния в порошке; как и в случае волокон на основе SiO_2 , при нагреве выше температуры плавления частицы кремнезема микронного размера, внедренные в материал, образуют на обугленной поверхности вязкий слой расплава. Эта пленка не только продолжает поглощать тепло, но и защищает уголь от окисления, снижая скорость абляции углеродистой подложки; это решение используется для эффективного снижения окисления многих FRPA [59]. Более того, в случае аблятивов из стекла или диоксида кремния/фенола присутствие микронных частиц диоксида кремния увеличивает удержание волокон расплава. Более того, в отсутствие порошкообразного кремнезема, диспергированного в матрице, поскольку композит представляет собой дискретную среду, после обугливания смоляных карманов капли расплавленных волокон могут легко сцепляться друг с другом, но они ограниченная совместимость с углеродистым субстратом. На рис. 12 показан внешний вид после сжигания стекло/фенольного аблятива, подвергнутого воздействию кислородно-ацетиленовой горелки [42, 59, 68]: в отсутствие

кремнеземного порошка краевой угол расплавленных капель на обугленной поверхности проявляют ограниченную совместимость с подложкой [76]. Использование наполнителей микронного размера, диспергированных в матрице, способствует уменьшению этого внутреннего ограничения композита; на самом деле, капли частиц кремнезема могут служить точками слипания волокон расплавленного кремнезема. Например, эти преимущества, связанные с использованием микронных частиц кремнезема, были подчеркнуты исследованиями кремний-фенольных композитов, используемых для производства ракетных двигателей на жидком топливе. Петерсон и др. [81] показали, что при замене около 10% кремнеземных волокон таким же количеством порошка кремнезема стойкость аблятора к абляции существенно не снижается, в то время как стоимость материала может быть заметно снижена.

Другим примером полимерного ТЗМ, содержащего оксид кремния в виде кремнеземного микроволокна и фенольных микросфер, является теплозащитный материал Apollo Avcoat-5026 [82]. При спуске в земную атмосферу при нагреве до 1350°C на поверхности впервые появились агломераты волокон расплавленного кремнезема; эти капли кремнезема затем частично покрывали поверхность [42]. Выше $\approx 1850^\circ\text{C}$ расплав кремнезема на обугленной поверхности уже не обнаруживался, а материал подвергался механической эрозии при давлениях выше ≈ 1 атм.

Порошкообразный наполнитель также широко используется на углеродно-фенольных ПА. В этом случае в качестве наполнителя композита используется технический углерод (ТУ). Например, среди коммерческих углеродных/фенольных смол Cytac MX-4926 ($\sim$ плотность 1,45 г/см³), базовый материал для сборки ракетных двигателей [85, 91, 56, 60, 92], состоит из 50 мас.% углеродного армирования, 35 мас.% фенольной смолы и 15 мас.% сажи. СВ помогает уменьшить усадку смоляного кармана из-за карбонизации матрицы в FRPA на основе углеродных волокон; кроме того, использование ЦБ также позволяет снизить стоимость материала.

В исследовании [96] в качестве термостойкого наполнителя этилен-пропилен-диенового мономера (ЭПДМ) была выбрана борсодержащая фенольная смола (БФС). Путем регулирования количества BPR была приготовлена серия BPR/EPDM и изучены их термические, механические и абляционные свойства. Результаты показали, что добавление BPR значительно улучшило выход угля из EPDM. Выход полукокса из BPR/EPDM составил 21,6%, что выше на 17,9% (800 °C) по сравнению с EPDM. При изучении структурной эволюции BPR/EPDM во время пиролиза образовался оксид бора (B_2O_3), что позволило избежать образования летучих оксидов углерода и снизить потери углерода. Расплавленный B_2O_3 проникает в поры продуктов карбонизации, что может защитить нестабильные края графитового углерода и улучшить характеристики абляции BPR/EPDM. Скорость линейной абляции BPR/EPDM составила 0,045 мм/с (самая низкая скорость, указанная в современных источниках). Кроме того, добавление BPR улучшило степень графитизации продукта карбонизации. Ожидается, что это исследование позволит получить смоляную матрицу с превосходными комплексными характеристиками и широкомасштабное производство для камеры сгорания твердотопливного двигателя.

1.4 Основные представления об алюмосиликатных микросферах и их влияние на формирование структуры и свойств композиций

В мире ежегодно при сжигании каменного угля на тепловых электростанциях образуется огромное количество летучей золы и шлаков [83, 84].

В золоотвалах ТЭС на территории России накопилось более 0,8 млрд т, занимающих территорию более 20 000 га. При этом значительное количество золоотвалов располагается в черте городов. Используются же эти громадные

отходы в очень небольшом количестве (примерно 7,7 % от ежегодного количества отходов тепловых электростанций).

Перспективным направлением утилизации золошлаковых отходов является получение и использование полых микросфер, представляющих собой стекловидные полые сферические частицы, которые образуются присжигании в котлах ТЭС каменных углей определенных месторождений. Ценность микросфер заключается в их малой насыпной массе, низкой теплопроводности и сферической форме частиц. Количество микросфер в летучей золе зависит от типа сжигаемых углей, вида котельного оборудования и режима его работы. В среднем содержание микросфер в золе-унос изменяется от десятых долей процента до 3-5 % [85-92].

Алюмосиликатные микросферы (ценосферы, легкая фракция золыуноса, ЛФЗУ, зольные микросферы, микросферы энергетических зол, АСПМ, alumosilicatemicrosphere, cenospheres, flyashcenospheres, FAC) – это полые стеклокристаллические микросферы размером от 20-50 мкм до 400-500 мкм с преобладанием частиц диаметром 100-200 мкм, с толщиной стенок от 2 до 30 мкм, насыпная плотность в неуплотненном состоянии 350-400 кг/м³, истинная плотность вещества стенок в среднем 2500 кг/м³.

Содержание АСПМ в золошлаковых отходах (ЗШО) каменных углей составляет от десятых долей до 2-3 %. Помимо АСПМ продуктами переработки ЗШО являются следующие золошлаковые материалы (ЗШМ, coal combustion products, ССР): оксиды алюминия, кремнезем (белая сажа), галлий, редкоземельные элементы, используемые в шинной промышленности, цветной металлургии, нефтехимической промышленности и прочих сферах человеческой деятельности.

Микросферы имеет низкую теплопроводность порядка 0,1 Вт/м·°С. В связи с этим, они широко используются в качестве теплоизоляционного материала для огнеупорной керамики, нефтепроводов, геотермических цемента, отделочного и штукатурного гипса для изоляции внешних стен

зданий и во многих других случаях, когда требуется хорошая термоизоляция [93].

К микросферам относятся следующие группы материалов:

- алюмосиликатные микросферы (ценосферы) — газонаполненные продукты горения угля;
- стеклянные микросферы (полые стеклянные микросферы (ПСМ), экосферы) – газонаполненные стеклянные сферы (обычно из силикатного стекла), получаемые искусственным образом.
- композитные микросферы — алюмосиликатные и стеклянные микросферы с покрытием: полиуретан (термокраски Thermo Coat), палладий, золото, никель, оксид алюминия и др.

Стеклянные микросферы имеют лучшие характеристики по сравнению с ценосферами; их основное преимущество заключается в стабильности параметров и возможности получения фракций меньших размеров. По этой причине стеклянные микросферы могут использоваться наравне с ценосферами [94].

Проблемой использования ЗШО в США на государственном уровне занимается отделение Office of Solid Waste американского агентства по охране окружающей среды U.S. Environmental Protection Agency (EPAOSW).

Продвижением продуктов переработки ЗШМ на рынке занимается ассоциация American Coal Ash Association (АСАА) [95, 96]. По данным АСАА, в 2005 году американские генерирующие компании, которых насчитывается порядка 400, произвели примерно 120 млн. тонн ЗШО, из которых 70 млн. тонн были захоронены, а 50 млн. тонн подверглись дальнейшей переработке.

Представители АСАА отмечают, что рынок ценосфер, в отличие от других ЗШМ, является несформированным. Алюмосиликатные микросферы как коммерческий продукт обладают высоким потенциалом, но они слабо распространены на рынке, а их реальные свойства и характеристики знают лишь некоторые потребители.

К проблеме переработки и утилизации ЗШО российский сырьевой сектор обратился относительно недавно. Хотя по данным РАО "ЕЭС России" за последние 40 лет было разработано более 300 технологий использования ЗШМ по более чем 20 направлениям, Россия по использованию золошлаковых отходов остается на одном из последних мест в мире.

Необходимость внедрения технологий переработки ЗШО обусловлена постоянно растущим потреблением угля электроэнергетикой России. Более того, в перспективе уголь наравне с газом может стать приоритетным видом топлива для генерации электроэнергии.

Наряду с алюмосиликатными микросферами также существуют керамические, стеклянные, микросферы из оксида циркония и прочие.

Прочность материалов на основе микросфер из оксида циркония может достигать до 190 МПа [97].

На данный момент в строительной индустрии наибольшее применение нашли стеклянные микросферы, применяемые при бурении скважин в качестве тампонажного раствора. Орешкиным Д.В. было установлено, что цементный камень притягивает микросферы и притягивается ими, тем самым уплотняется межзерновое пространство[98]. Происходит поризация за счет пористости самой стеклянной сферы.

В результате многолетних научных исследований определились возможные области использования зольных микросфер в качестве: наполнителей композиционных материалов; материалов для разрыва пластов и увеличения нефте- и газоотдачи; порошков пожаротушения; катализаторов процессов окислительной димеризации метана и крекинга тяжелых нефтепродуктов; сенсibilизаторов эмульсионных взрывчатых веществ; диффузионных мембран для выделения гелия и водорода из газовых смесей; высокотемпературных аэрозольных фильтров; высокотемпературных катализаторов; сорбентов и пористых матриц для кондиционирования и долговременного захоронения жидких радиоактивных отходов; магнитных носителей.

Популярность микросфер объясняется их уникальными свойствами, в частности, оптимальным соотношением площади поверхности к занимаемому объему. Шарообразная форма наполнителя означает, что для увлажнения его поверхности потребуется меньшее количество жидких компонентов производимой продукции (смола, отвердителя, модификатора, растворителя и т.д.), чем для формового наполнителя иной, отличной от сферы формы. Применение полых сфер позволяет существенно облегчать производимые композиционные материалы, улучшать их теплоизолирующие и звукопоглощающие свойства. В ряде случаев химический состав микросфер придает им уникальные свойства огнезащитных, стойких и прочных материалов.

Адсорбционные свойства алюмосиликатов во многом определяются кислотно-основным балансом поверхности.

Известно [99, 100], что на поверхности минеральных материалов возможно существование двух видов кислотных и основных центров – центров Льюиса и центров Бренстеда. Наличие кислотных и основных центров, а также воды на поверхности определяет химическую активность материала. Следует отметить, что кислотный центр Льюиса (L^+) – это такой центр на поверхности, который имеет свободную орбиталь и является акцептором электронной пары. На поверхности могут возникать также основные центры Льюиса (L^-). Эти центры имеют электронные пары на орбиталях с высокой энергией, т.е. являются донорами электронной пары. Кислотные центры Бренстеда (B^+) имеют тенденцию отдавать протон (H^+), а основные центры Бренстеда (B^-) выступают в качестве его акцепторов. В присутствии воды кислотные центры Льюиса могут переходить в кислотные центры Бренстеда и наоборот.

Сила кислотных центров поверхности твердого тела, согласно Уоллингу [101], определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. На поверхности оксида можно ожидать доступные для

адсорбируемых молекул катионы и анионы. Любой катион имеет незаполненные электронные орбитали и, согласно определению Льюиса, является кислотой. На поверхности также присутствуют гидроксильные группы. Они образуются в процессе приготовления оксидов или при их взаимодействии с реакционной средой.

Автором [102] выделяется три типа ОН-групп:

1 Структурные ОН-группы. Их протон служит для обеспечения электронейтральности синтезируемого соединения. При разрушении структурных ОН-групп меняется как фазовый, так и химический состав оксида.

2 Замыкающие (терминальные) ОН-группы. Образуются при приготовлении оксидов в гидроксилсодержащих растворителях. Эти ОН-группы замыкают «свободные» валентности низкокоординированных ионов металлов. При нагревании, когда терминальные ОН-группы разрушаются, возможна перестройка поверхности, но фазовый состав не меняется.

3 ОН-группы адсорбированной воды. Образуются при адсорбции молекул воды на поверхности оксида металла. При нагревании обычно исчезают в результате десорбции или диссоциации. В некоторых работах ОН-группы координированной воды рассматриваются как сильные бренстедовские центры.

Согласно [103], в общем случае на поверхности твердого оксида SiO_2 можно выделить следующие типы центров, с участием которых протекают процессы адсорбции: 1) электроноакцепторные орбитали катионов металла; 2) электронодонорные ионы кислорода; 3) гидроксильно-гидратный покров, образующийся при различных формах адсорбции молекул воды и других ионов [104].

Согласно авторам [105], поверхность кварца SiO_2 представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома Si, способный акцептировать электронную пару. Основные центры

Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и способны вступать в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы.

В работе [102] авторами рассматривались кислотные свойства оксида кремния на примере силикагеля. Поверхность силикагеля рассматривается как пример малокислотной протонодонорной поверхности (с силой бренстедовских центров ОН-групп несколько выше, чем фенола), в которой отсутствуют на поверхности льюисовские центры, образование которых предполагается по реакции удаления воды с далеко расположенных ОН-групп. Отсутствие данных центров авторы связывают с перестройкой микроструктуры глобул при жестких условиях дегидроксилирования.

Алюмосиликаты содержат атомы алюминия на поверхности, достаточно кислого, чтобы протонизировать аммиак. Эта «внутренняя кислотность», которую не следует смешивать с показателем pH водной вытяжки, как установлено, влияет на перекисную вулканизацию. Высказано предположение, что эти центры играют определенную роль при взаимодействии алюмосиликатов с каучуком [106].

1.5 Разложение коксующихся огнетеплозащитных материалов. Его механизм

Горение эластомерных теплозащитных материалов представляет собой очень сложный физико-химический процесс (рис. 1.3), включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи [107, 108]. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов:

- 1) газообразным веществам (горючим и негорючим);

2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр.

При воздействии на материал высокотемпературного потока происходят различные физико-химические превращения по всему температурному фронту.

Структурная схема процессов, происходящих в материале, представлена на рисунке 1.4.

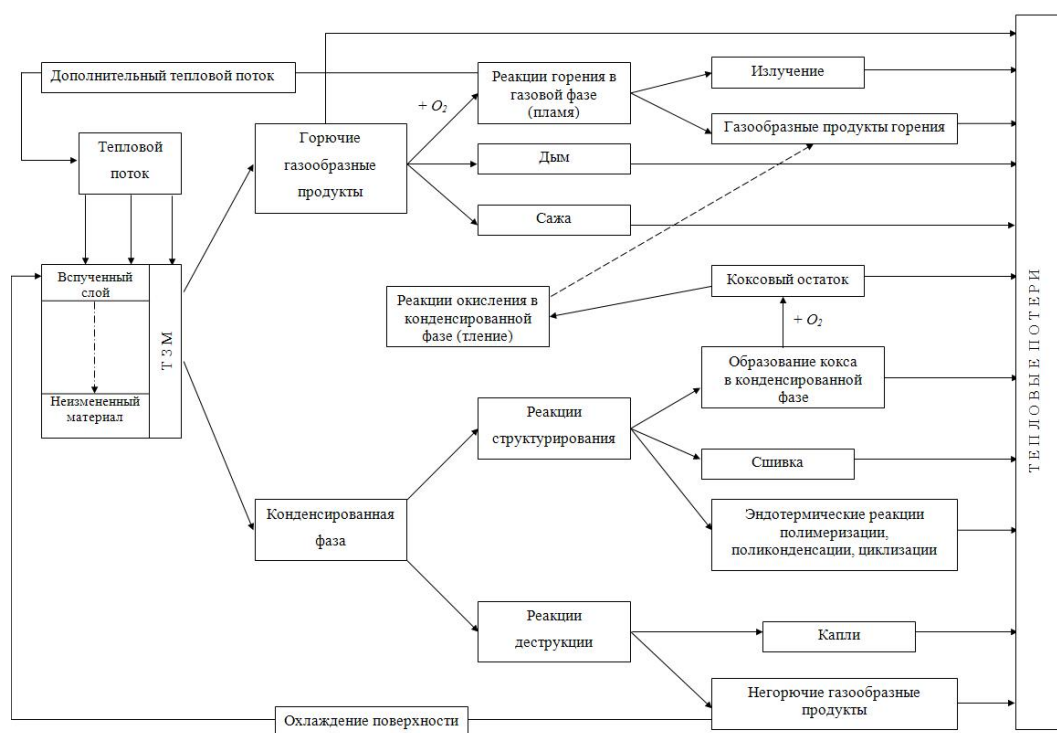


Рисунок 1.3 – Схема горения полимерных материалов [109]

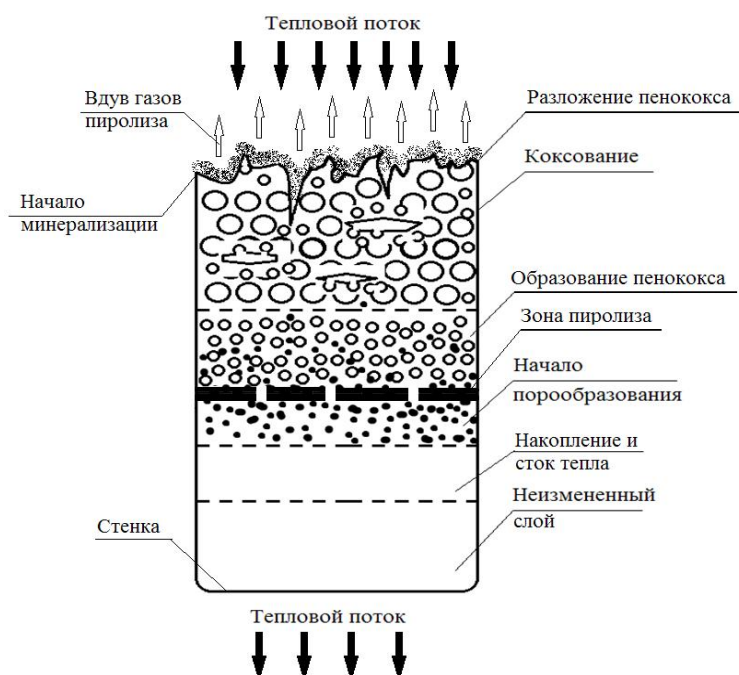


Рисунок 1.4– Изменения, протекающие в теплозащитном материале в гипертепловом потоке [110]

При воздействии высокотемпературного потока в сечении материала можно выделить следующие зоны:

1. зона интенсивного теплового разрушения коксового слоя при непосредственном контакте с газовым потоком (температура от 2500 до 4000 °С, его минерализация. Происходят процессы возгонки неорганических соединений и самого углерода (выше 3700 °С), вдув в пограничную зону газов пиролиза, эрозионное разрушение поверхности газовым потоком.

2. зона коксования и образования пенококка. Происходит коксование пиролизующегося полимера и формирование пористой структуры кокса. Рост размеров пор в пластичной зоне – она начинается в зоне пиролиза полимерного связующего, начиная от 300 °С, а для этиленпропиленовых каучуков – от 400 °С. При температурах потери пластичности кокса – выше 500-600 °С. происходит некоторое растрескивание и микрорасслоение пенококка (стратификация в микрizonaх). Через образующиеся поры идет истечение газов пиролиза в высокотемпературную зону.

3. зона пиролиза полимерного связующего – 300-400 °С. В этой зоне толщиной около 1 мм происходит пиролиз и разрыв химических связей в высокомолекулярных макромолекулах каучука и других введенных в ТЗМ полимеров и смол. При этом образуются низкомолекулярные продукты (газы пиролиза) и происходит резкая потеря массы материала. Поскольку в этой зоне резко падает вязкость материала, то в этой зоне начинается порообразование материала и начинает формироваться его пористая структура. Здесь образуются сравнительно мелкие поры, которые увеличиваются с ростом температуры, пока материал сохраняет определенные пластические свойства (размер пор превышает 0,3 мм). В процессе порообразования происходит резкое увеличение толщины образца. Происходящее в образцах деформационные процессы интенсифицируют порообразование, изменяют форму пор, формируют сквозные каналы.

Образование кокса идет в уже вспученной резине и его пористая структура во многом предопределяется процессом порообразования в резине. Кроме того, на процесс коксообразования оказывают влияние наполнители, пластификаторы и модификаторы, которые могут катализировать процесс науглероживания (служить центрами кристаллизации, приводить к реакциям дегидрирования, изменять соотношение летучих фракций пиролиза).

4. предпиролизный слой. При температурах выше 523 К начинаются процессы термодеструкции слабых химических связей, а при температурах около 673 К – процессы порообразования, в частично деструктированном материале. Одновременно в материалах на основе бутадиен-нитрильных каучуков и других диеновых полимеров происходят процессы структурирования и циклизации, приводящие к усадке материала (523-573 К), в материалах на основе СКЭПТ в этом температурном интервале происходит переход в термопластичное состояние.

В этом же температурном интервале начинается рост пор, образующихся из зародышевых пузырьков на частицах наполнителей и из микрокапель пластификатора. Зародышевые поры имеют размеры меньше

1мкм. Рост пузырьков происходит за счет диффузии в них газообразных продуктов деструкции каучука и компонентов резины, растворенной и адсорбированной воды.

Особенностью горения полимерных композиций является протекание множества параллельных и последовательных процессов взаимодействия продуктов распада составляющих композиции, как в твердой, так и в газовой фазе [111].

Механизм разложения коксующихся теплозащитных материалов

В начальный момент по всей толщине ТЗМ имеет начальную температуру $T_{\text{нач}}$. Под воздействием теплового потока поверхностный слой начинает прогреваться. Из-за низкой теплопроводности материала глубина прогрева невелика, а реализуемый профиль температуры достаточно крутой (рис. 1.5). Во времени растет температура поверхности покрытия $T_{\text{пов}}$ и увеличивается толщина прогретого слоя $\delta_{\text{прог}}$. В процессе прогрева в материале не происходит никаких физических или химических процессов, он остается в исходном состоянии. Этот период – период инертного нагрева материала – заканчивается при достижении на поверхности некоторой температуры T_p (температуры разложения).

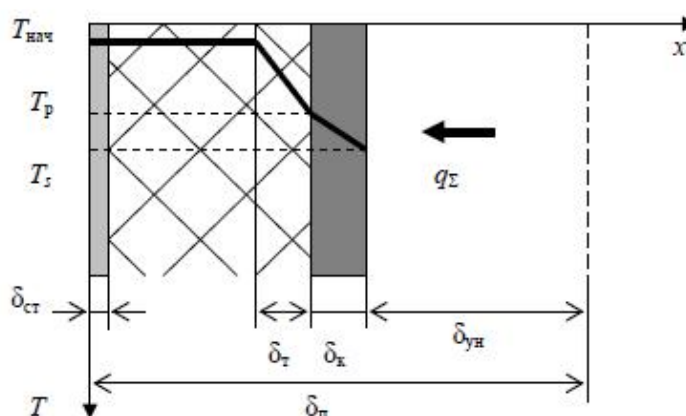


Рисунок 1.5 – Зона разложения ТЗП [143, 144]

Характеристика первого периода разложения:

- продолжительность периода $0 \leq t < t_{\text{т}}$,
- изменение температуры поверхности $T_{\text{нач}} \leq T_{\text{пов}} < T_{\text{р}}$,
- толщина прогретого слоя $0 \leq \delta_{\text{прог}} \leq \delta_{\text{т}}$.

При достижении на поверхности покрытия температуры $T_{\text{р}}$ начинается разложение исходного материала. Этот процесс чрезвычайно сложен и зависит от структуры (состава) ТЗМ. В общем случае его можно представить следующим образом.

Вначале рвутся длинные цепочки мономолекул органических соединений связующего и наполнителя. Образующиеся радикалы в свою очередь разлагаются. В конечном итоге образуются газообразные продукты и твердый остаток в виде жесткого углеродистого соединения. Твердый остаток совместно с матрицей наполнителя в условиях высокого давления в камере двигателя уплотняется. Образуется пористый коксовый слой, по порам которого протекают газообразные продукты разложения. Процессы разложения происходят в некоторой зоне – зоне разложения (деструкции). С учетом сильной зависимости скорости химических реакций от температуры и крутого профиля температуры в ней величина этой зоны очень мала. В обобщенной модели принимается, что все процессы разложения протекают при температуре $T_{\text{р}}$ на фронте разложения (или фронте деструкции).

Во времени по мере разложения материала толщина коксового слоя ($\delta_{\text{к}}$) нарастает. Температура его поверхности увеличивается. Поверхность покрытия (поверхность кокса) неподвижна. Идет только перемещение фронта деструкции вглубь материала со скоростью разложения $u_{\text{р}}$, т.е. происходит внутренний унос ТЗМ. Такой нестационарный процесс продолжается до момента, когда температура поверхности покрытия достигнет некоторой температуры $T_{\text{с}}$ – температуры разрушения коксового слоя.

Следовательно, для рассматриваемого типа ТЗМ второй период его разложения – период нестационарного разложения – можно охарактеризовать следующими параметрами:

- продолжительностью t_u ,
- изменением температуры поверхности $T_p \leq T \leq T_s$,
- скоростью разложения $0 < u_p < \bar{u}_p$,
- толщиной коксового слоя $0 < \delta_k < \bar{\delta}_k$
- толщиной унесенного слоя $\delta_{yn} = 0$.

В начале третьего периода на поверхности начинают протекать следующие процессы, приводящие к разрушению и уносу кокса.

1. Процесс разрушения углеродной основы коксового слоя вследствие химического взаимодействия углерода с продуктами сгорания. При температурах выше 1800-1900 К начинают интенсивно протекать реакции углерода кокса с кислородосодержащими газами: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$; $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$. Твердый углерод превращается в газообразный оксид углерода и происходит его унос. Такой процесс носит название «химический унос».

2. Механическое разрушение поверхностного слоя кокса под действием следующих факторов:

- внешних: напряжений трения газового потока на поверхности кокса и динамического давления потока на выступающие за пограничный слой его элементы;
- внутренних: термических напряжений из-за градиента температуры по толщине поверхностного слоя и напряжений, обусловленных перепадом давлений газов при их фильтрации по узким порам коксового слоя.

Эти факторы определяют механический унос.

3. Плавление и испарение (а иногда и сублимация) элементов отдельных наполнителей (например, стеклонитей).

Все эти процессы могут происходить в определенном диапазоне температур. В модели разрушения принимается, что они протекают непосредственно на поверхности покрытия при температуре T_s . Величина температуры поверхности, при которой начинает интенсивно разлагаться и

уноситься коксовый слой, зависит от состава ТЗМ. В среднем она равна 1900 К. Также от состава зависит и соотношение химического и механического уноса кокса. Но в любом случае механический унос не превышает 15 %.

Разрушение и унос коксового слоя обуславливает перемещение поверхности всего покрытия. В установившемся режиме скорости перемещения фронта деструкции и поверхности кокса одинаковы и равны квазистационарной скорости разложения $\bar{u}_p$. Если по какой-то причине толщина кокса начнет увеличиваться, что равнозначно уменьшению скорости перемещения его поверхности, то увеличится доля тепла, поступающего извне, на нагрев бóльшей массы кокса. Следовательно, произойдет уменьшение количества тепла на нагрев и разложение новой порции исходного теплозащитного материала, что приведет к снижению скорости перемещения фронта деструкции, т.е. к выравниванию обеих скоростей. Для данного периода квазистационарного разложения, имеет место внутренний и поверхностный унос материала.

Характеристики квазистационарного периода разрушения:

- продолжительность $(t_r + t_u) \leq t \leq t_p$;
- температура поверхности $T_{\text{пов}} = T_s = \text{const}$;
- скорость разложения $u_p = \bar{u}_p = \text{const}$;
- толщина коксового слоя $\delta_k = \bar{\delta}_k = \text{const}$;
- толщина унесенного слоя $\delta_{\text{ун}}(t)$.

В любой момент основного периода зона разложения покрытия имеет вид, представленный на рис. 1.3.

Характер изменения параметров зоны разложения во времени можно представить графически (рис. 1.6), что позволяет определить требуемую толщину покрытия:

$$\delta_{\text{п}} = \delta_{\text{укоп}} + \delta_{\text{к}}, \quad (1)$$

где

$$\delta_{\text{укоп}} = u_p \cdot t_{\text{ун}}. \quad (2)$$

$$\text{Время уноса покрытия } t_{\text{ун}} = t_p - t_T - t_{\text{и}}. \quad (3)$$

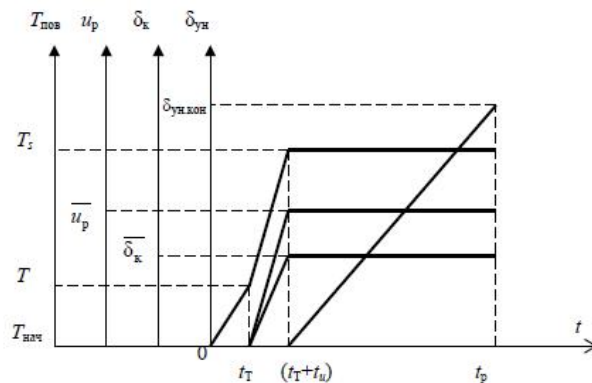


Рисунок 1.6 –Изменение параметров разложения ТЗП во времени [143]

Таким образом, для определения толщины покрытия необходимо знать следующие параметры: квазистационарную скорость разложения, квазистационарную толщину коксового слоя, времена инертного прогрева и нестационарного разложения. Времена первых двух периодов, инертного прогрева и нестационарного разложения, составляют доли секунды, т.е. существенно меньше, чем время работы двигателя. Поэтому их значениями можно пренебречь при приближенных расчетах.

1.6 Плазмохимическая модификация

Плазма является 4 агрегатным состоянием вещества, и образуется, когда атомные связи вещества разрываются, и положительно заряженные ионы вместе с электронами образуют смесь ионизированного газа.

Впервые плазма была открыта Уильямом Круксом в 1979 году, однако учение о физике плазмы, заложено американским химиком, лауреатом нобелевской премии по химии - Ирвингом Ленгмюром, с публикации в 1928 году первых работ по этой теме.

В 1979 году У. Круксом были открыты катодные лучи, образующиеся в вакуумной трубке при высоковольтном разряде, такой вид газового разряда считается первоначальной формой плазмы.

В 1940-х годах, во время исследования ядерных реакций в экстремальных условиях, изучение плазмы стало выделяться как отдельная дисциплина.

На данный момент плазму разделяют на равновесную и неравновесную.

Равновесная подразумевает под собой то, что энергия всех частиц в ней примерно одинакова. Такая плазма возникает за счёт сверхвысоких температур.

Неравновесная (низкотемпературная) плазма образуется за счёт сильного электромагнитного поля, частицы в такой плазме имеют различную энергию, за счёт отсутствия необходимости нагревать среду температура такой плазмы составляет несколько десятков градусов Цельсия.

В данный момент низкотемпературная плазма активно используется для очистки поверхностей от загрязнений, такие загрязнения делят на 2 типа: физические и химические.

Физические загрязнения удерживаются на поверхности материалов за счёт электростатики – сил Ван-Дер-Ваальса и достаточно просто выбиваются потоком ионов при плазменной очистке (рисунок 1.7).

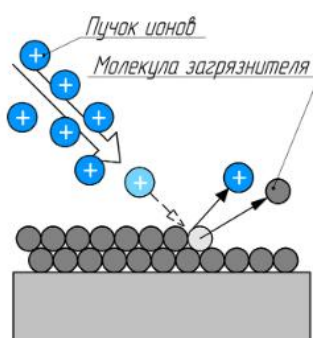


Рисунок 1.7 – Принцип очистки физических загрязнений низкотемпературной плазмой

Как видно на изображении плазменная очистка заключается в столкновении электрически активных ионов рабочего газа с поверхностью материала, за счёт чего происходит выбивание молекул загрязнителя с поверхности очищаемого материала.

Химические загрязнения удерживаются на поверхности материала за счёт химических связей, и такая очистка заключается в подаче на материал определённых химически активных заряженных частиц.

Характеристики очистки материала можно регулировать при помощи трёх различных факторов:

- Рабочий газ
- Тип реактора
- Частота

Обработка поверхности материалов плазмой позволяет использовать различные среды (таблица 1.2), каждая из которых даёт возможность получить определённые характеристики материала или очистки. Так при использовании различных рабочих газов обработка может быть плазменной или плазмохимической.

Плазмохимическая обработка отличается от обычной тем, что в рабочую среду вводятся химически активные радикалы, позволяющие удалять химические загрязнения с поверхности материала, за счёт чего атомы его поверхностного слоя обладают свободными связями. Данная обработка «активирует» поверхность увеличивая адгезию материала.

Таблица 1.2 – Различные рабочие среды плазменной очистки

Рабочая среда	Тип очистки	Эффективно для
Аргон	Плазменная	Интенсивная физ. очистка
Азот	Плазменная	Мягкая физ. очистка
Аргон/Азот + Кислород	Плазмохимическая	Хим. удаление органических загрязнителей
Аргон/Азот + Водород	Плазмохимическая	Хим. удаление тонких пленок оксидов металлов

Не менее важным параметром низкотемпературной плазмы является частота. При различной частоте плазма обладает различной физикой потерь, хоть при этой может иметь сравнимую скорость обработки. К примеру, в высокочастотной плазме потери происходят в основном за счёт высокого тепловыделения, в низкочастотной же за счёт различных явлений, ведущих к резкому падению эффективности при резонансе. Правильная настройка параметров низкочастотной плазмы позволяет избежать резонанса, в свою очередь тепловыделение при обработке материала высокочастотной плазмой невозможно избежать.

Известно, что модификация материалов низкотемпературной плазмой позволяет отчистить, зарядить, а также протравить поверхность.

Так в статье [167] предлагается альтернативный метод обработки хлопковых волокон низкотемпературной плазмой, взамен традиционной жидкостной обработке в жёстких условиях.

В работе доказана способность низкотемпературной плазмы очищать материал от нецеллюлозных примесей. В качестве ещё одного доказательства очищающих способностей низкотемпературной плазмы авторы статьи приводят изменение средней шероховатости материала (62%), а также снижение степень удаления жира-воскового слоя материала (22,2 - 70,3% в зависимости от растворителя).

В работе [168] авторы исследовали влияние введения модифицированного низкотемпературной плазмой измельченного базальтового волокна на характеристики полиуретановых композиций. Выбор режима обработки определяли по изменению смачиваемости материала. Изменение смачиваемости материала авторы объясняют увеличением кислородсодержащих функциональных групп привитых плазменной модификацией к поверхности волокна, и руководствуются этим параметром так как считают его необходимым при рассмотрении увеличении адгезии на границе раздела фаз волокно-матрица. Результаты показали, что введение 1 массового процента модифицированного базальтового волокна

позволяет увеличить прочность при растяжении (на 19% по сравнению с аналогичным наполнителем без обработки и на 58,7% по сравнению с ненаполненным аналогом). Так же выявлено что введение в полимерную матрицу наполнителя увеличивает количество эндоэффектов при нагреве, а обработка наполнителя плазмой увеличивает их площадь.

Авторами выявлено, что потеря 50% массы материала с плазмобработанным наполнителем наступает на 20 °С выше, чем необработанного.

Авторы [169] провели исследование, в котором определяли степень очистки волокна до и после обработки низкотемпературной плазмой. В результате обработки на фотографиях с микроскопа видно сглаживание поверхности волокна, что свидетельствует о его поверхностном травлении в процессе обработки, так же в процессе обработки материал теряет порядка 5% по массе, что авторы связывают с очисткой материала от поверхностных загрязнений.

Основываясь на изученных работах можно сделать вывод о перспективности изучения модификации низкотемпературной плазмой микродисперсных компонентов, предположительно в ходе обработки наполнитель претерпит функционализацию, поверхностное травление и очистку, что благоприятно повлияет на адгезионные свойства материала.

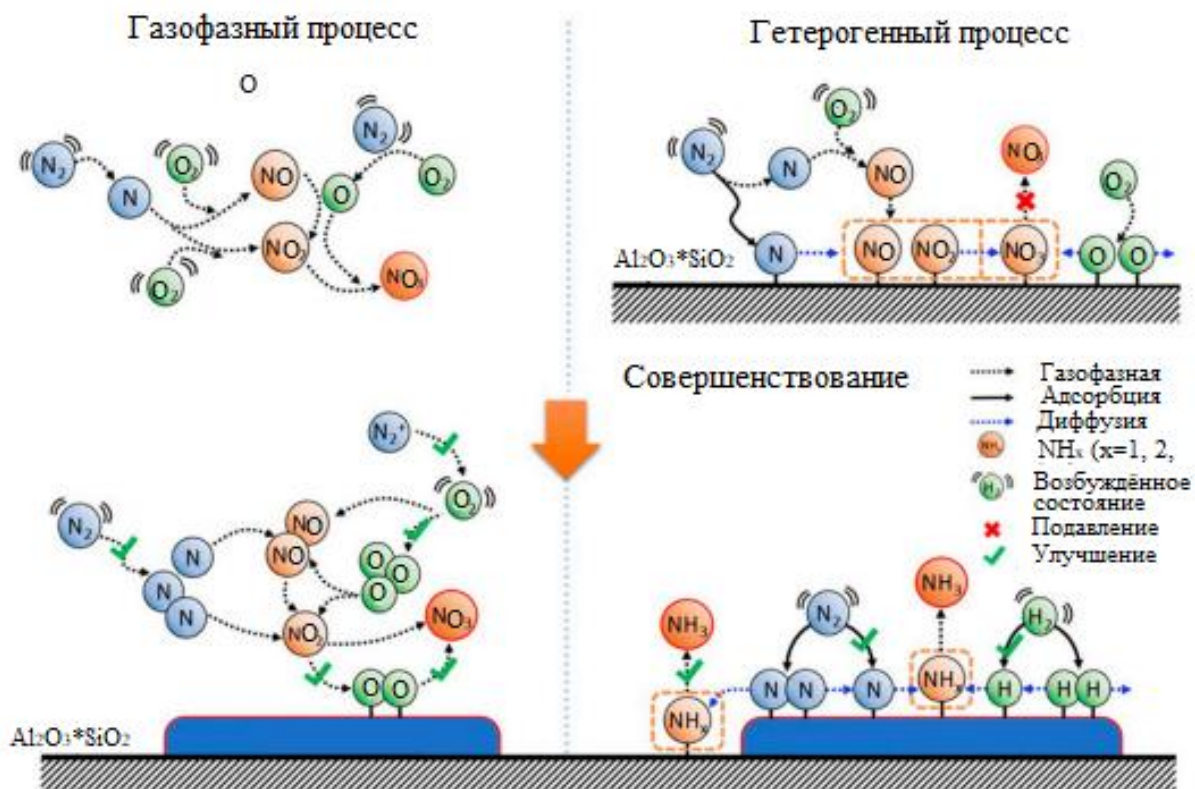
Структура, состав и свойства появляющихся полярных групп напрямую зависят и от особенностей плазмы и плазмобразующего газа, и от природы обрабатываемого материала. Различная плазмохимическая модификация может сделать наполнитель склонным как к гидрофобности, так и к гидрофильности.

Процессы имплантации атомов азота в различные подложки под действием низкотемпературной плазмы описаны в работах [169-173].

В зависимости от условий проводимой модификации возможно ожидать функционализацию поверхности подложки с образованием

различных азот и кислородсодержащих групп (нитро-, аминные, азидные и т.п.) так и фиксацию азота в виде различных нитридов.

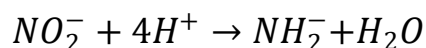
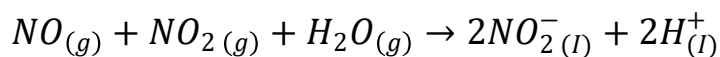
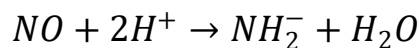
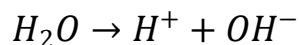
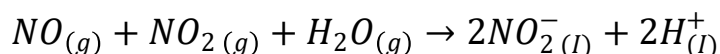
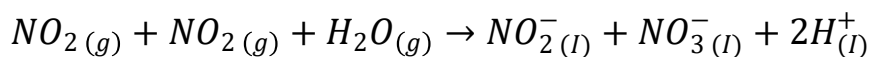
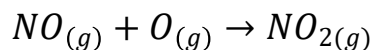
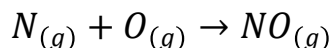
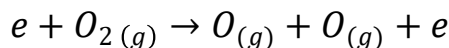
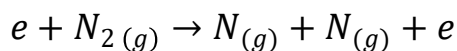
Анализ литературных данных позволил предположить механизм модификации поверхности алюмосиликатных микросфер под действием низкотемпературной плазмы:



Под действием низкотемпературной плазмы происходит раскрытие тройной связи в молекуле азота по механизму Зельдовича [174]. Газоразрядная плазма, генерируемая в молекулярном газе, таком как воздух, состоит из электронов, положительных и отрицательных ионов, возбужденных и нейтральных атомов и других реактивных молекулярных видов и радикалов, называемых реактивными формами кислорода и азота [175].

Плазмифицированный азот образуется в результате реакции между поверхностной плазмой, атмосферным воздухом (в основном смесью около 78% N₂ и 21% O₂) и гидроксильными группами на поверхности

алюмосиликатных микросфер, в результате образуются оксиды азота (NO_x) и другие химически активные частицы, такие как OH^- , NH_2^- и другие:



Протекающий процесс модификации поверхности также подтверждается результатами ИК-спектроскопии — появляются полосы поглощения, соответствующие амино- ($1600\text{-}1460\text{ см}^{-1}$) и нитрогруппам ($1660\text{-}1260\text{ см}^{-1}$).

Выводы по обзору современного состояния исследований в области разработки эластомерных огнетеплозащитных материалов

Анализ литературных данных показал, что разработка эффективного ОТЗМ является многофакторной и комплексной задачей. Большое количество публикаций, как в отечественной, так и в зарубежной литературе свидетельствует об актуальности данной проблемы. Наряду с изучением физико-химических процессов, происходящих в материале при высокотемпературном воздействии, целесообразно исследовать влияние значимых факторов на деструкцию и эффективность теплозащиты в условиях эксплуатации, а также определять свойства ТЗМ. На наш взгляд необходимым является более детальное исследование способов повышения эффективности ОТЗМ за счет создания более равномерной, мелкопористой коксовой структуры, при сохранении пониженных значений плотности и теплопроводности самого материала.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

Микросферы входят в состав высокопрочных легких бетонов, огнезащитных покрытий, теплоизоляционной керамики. Благодаря их уникальным свойствам возможно создание материалов с меньшей плотностью и теплопроводностью по сравнению с обычными наполнителями. Таким образом, представляет особый интерес введение микросфер в состав эластомерных теплозащитных материалов для повышения их огнетеплозащитных характеристик.

Из широкого спектра микросфер наиболее перспективными для решения этой задачи являются алюмосиликатные и корундовые микросферы.

Алюмосиликатные полые микросферы получают из отходов тепловых станций. Так, на Кузбасских теплостанциях за сезон (май-октябрь) собирают до 22 тыс. т легкой фракции золы уноса – сырья для получения полых микросфер, что позволяет производить до 10 тыс. т алюмосиликатных микросфер различного размера – от 500 до 63 микрон.

Химический состав алюмосиликатных микросфер приведен в таблице 2.1 [112], а их основные физические свойства – в таблице 2.2 [113].

Таблица 2.1 – Химический состав алюмосиликатных полых микросфер

Ингредиент	% (масс.)
Оксид кремния	52,2-64,3
Оксид алюминия	18,0-39,0
Оксид железа (III)	1,2-10,0
Оксид кальция	0,1-5,8
Оксид магния	1,0-2,0
Оксид натрия	0,3-2,3
Оксид калия	0,3-1,0

Таблица 2.2 – Основные физические свойства алюмосиликатных полых микросфер

Показатель	Характеристики
Форма частиц	Сферическая
Размер, мкм	25–500
pH	6,0–7,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,30–0,45
Истинная плотность, г/см ³	0,6–0,85
Удельная масса	0,45–0,75
Температура плавления, °C	1300–1350
Твердость по Моссу	5–6
Цвет	Кремовый, светло-серый, белый
Поверхностная влажность, %макс	0,5
Предел прочности на сжатие, кг/см ³	290
Плотность стенок частиц, г/см ³	2,5
Толщина оболочки частицы, % от диаметра	15–20
Теплопроводность (в сухом виде), Вт/(м.К)	0,09–0,20

Преимуществом микросфер является химическая инертность, позволяющая им сохранять свои уникальные свойства – легкость при большом объеме, низкую теплопроводность, жаропрочность (порог ее плавления – 1300 °C), износостойкость, прочность, высокую текучесть – и в составе композиций различного назначения.

На рисунке 2.1 представлены микрофотографии исследуемых алюмосиликатных полых микросфер.

При этом, из-за особенностей получения МСФ, они наполнены инертными газами (CO₂ и N₂), что может играть положительную роль при действии температур выше температуры плавления микросфер: при таком воздействии создается керамоподобная структура из расплавленных микросфер и высвобождающиеся при этом газы вытесняют кислород из зоны реакции.

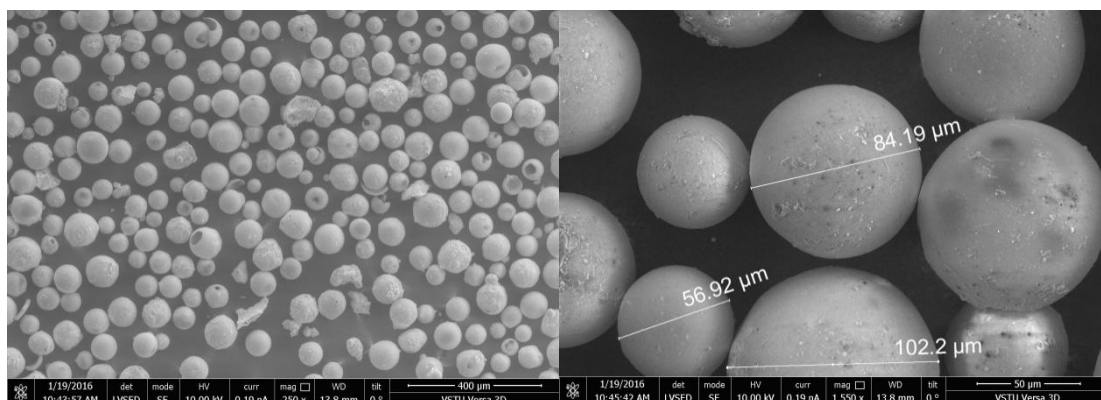


Рисунок 2.1 – Микрофотографии алюмосиликатных полых микросфер

Для повышения тепло- и эрозионностойкости применялись минеральные микроволокнистые наполнители (каолиновые, керамические, базальтовые, кварцевые, кремнезёмные), состав и характеристики которых представлены в таблицах 2.3 и 2.4 соответственно). Исследуемые микроволокна (МВ) предварительно проходили механическую активацию в ножевой мельнице D3V-10 и просеивались через сито с размером ячеек 0,25 мм.

Таблица 2.3 – Характеристики исследуемых микроволокон

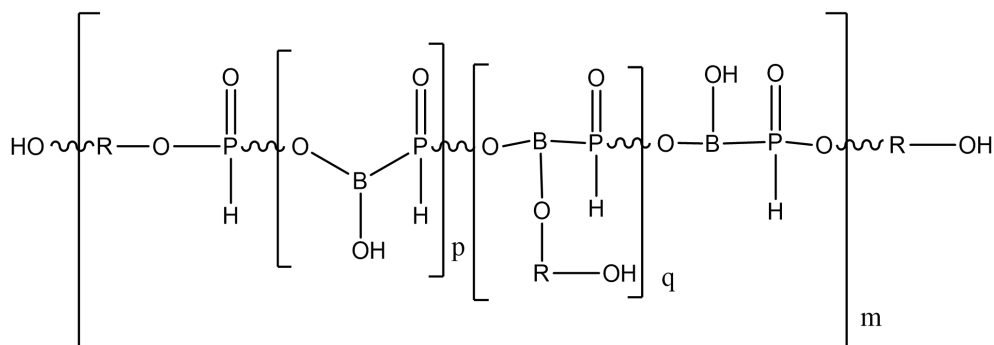
Показатель	Значение							
	Каолиновое	Керамическое	Кварцевое	Кремнезёмное	Углеродное	Асбестовое	Базальтовое	Борные
Прочность, ГПа	1,8-1,9	2,0	3,0-6,0	1,0	3,8-4,0	0,7	2,0-2,3	2,0-4,0
Модуль упругости, ГПа	40-50	200	100	100	230	16-21	75-90	370-430
Диаметр, мкм	10,0	2,1	0,7-2,1	1,5-2,0	7,0	7,0-10,0	9,0-13,0	5,0-200,0
Плотность, г/см ³	1,4-1,6	2,2	2,7	2,5	1,8	2,6	2,8	2,6
Средняя длина, мкм	~ 200	~ 200	~ 200	-	~ 200	~ 150	~ 110	-
Аспектное соотношение	~ 30	~ 50	~ 90	-	~ 30	~ 20	~ 10	-
Температура длительного применения, °С	1150-1260	1000	1200	1000	-	500	1000	> 600
Точка плавления, °С	1650	1760	1700	1750	1500	1500	1300	2500

Таблица 2.4 – Химический состав исследуемых микроволокон

Вещество	Содержание, % (масс.)						
	Каолиновое	Керамическое	Кварцевое	Кремнезёмное	Углеродное	Асбестовое	Базальтовое
Оксид кремния SiO ₂	43-54	50-58	99,9	94-96	-	42,6	50,0
Углерод С	-	-	-	-	99,5	-	-
Оксид кальция СаО	0,1-1	-	-	-	-	0,03	9,0
Оксид натрия калия Na ₂ O, K ₂ O	0,2-2	-	-	-	-	Следы	4,0
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	43-54	42-50	-	3,5-4	-	0,65	15,0
Оксид бора В ₂ O ₃	0,08-1,2	-	-	-	-	-	-
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,6-1,8	-	-	-	-	1,04	-
Оксид железа (II) FeO	-	-	-	-	-	0,45	11,0
Оксид титана TiO ₂	0,1-3,5	<0,2	-	-	-	-	3,0
Оксид магния MgO	-	-	-	-	-	40,77	5,0
Щелочи	-	<0,25	-	-	-	-	-
Конституционная вода H ₂ O	-	-	-	-	-	13,46	-

В работе в качестве модифицирующих фосфорсодержащих соединений использовались фосфорборсодержащий олигомер (ФБО), фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА) и фосфоразотсодержащий продукт (ДДФ)

При взаимодействии борной кислоты и диметилфосфита образуется продукт – фосфорборсодержащий олигомер – борат метилфосфита:



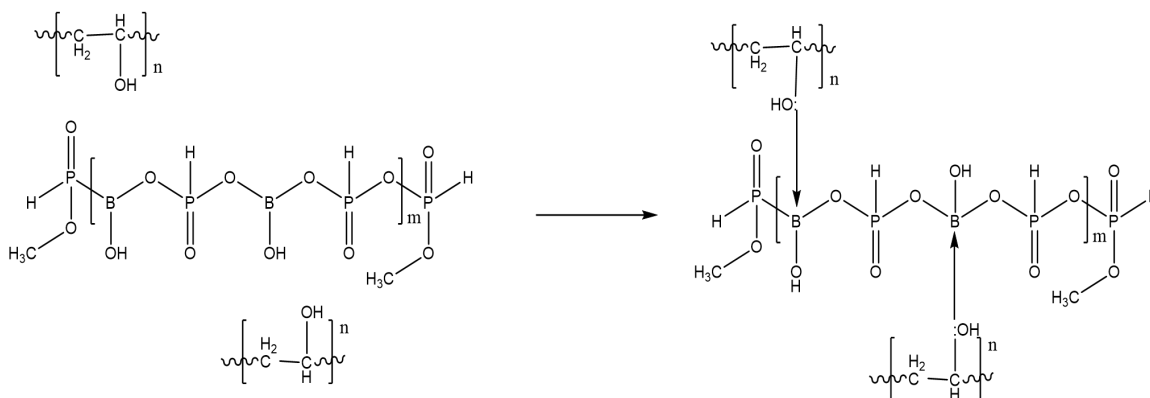
ФБО (ТУ40-461-806-66-07) относится к третьему классу опасности (малоопасное вещество).

Эффективность разработанного продукта подтверждена исследованиями, проведенными сотрудниками ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН г. Москва.

Продукт реакции представляет собой вязкую бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде, диметилформамиде, ацетоне, спиртах; $n_D^{20} = 1,4599$; $d_4^{20} = 1,685$ г/см³. Найдено в %: С – 2,97; Н – 4,23; Р – 27,1. Вычислено в %: С – 3,3; Н – 3,4; Р – 28,4.

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ | \\ \text{O}-\text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{B}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right)_n + 2 \text{CH}_3\text{OH}$$

Структура полученных продуктов представлена на рисунке 2.3:



О протекании реакции свидетельствуют данные ПМР- и ЯМР-спектральных исследований [117].

Физико-химические свойства полученных модифицирующих добавок представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Физико-химические свойства фосфорборсодержащих олигомеров [117]

Соотношение реагентов $\text{B(OH)}_3 : (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P(O)H}$ моль/моль	Молекулярная масса	$n_{\text{D}20}$	d_{20} , г/см ³	Вязкость, Ст	Содержание фосфора, %
1:1	1900	1,4509	1,7304	33,5	27,6
1:2	788	1,4599	1,6849	27,7	27,1
1:3	177	1,4538	1,6520	3,0	26,9

Структура, состав, наличие гидроксильных групп обуславливает возможность использования разработанного продукта в качестве огнезащитной композиции для древесины и материалов ее переработки, синтетических волокон, пленочных полимерных материалов и металлоконструкций.

ФБО проявляет огнезащитный эффект по двум механизмам: инициирует процесс образования тонкой пленки, препятствующей поступлению кислорода, и способствует образованию «коксовой шапки», которая имеет пористую структуру и низкую теплопроводность [117].

ФЭДА образуется в результате взаимодействия фосфорборсодержащего олигомера (ФБО), эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилина в массовом отношении 2,5:1:2,5.

Реакция ведется в две стадии, при постоянном перемешивании и охлаждении. После окончания синтеза реакцию массу выдерживают в течение 20 минут при постоянном перемешивании.

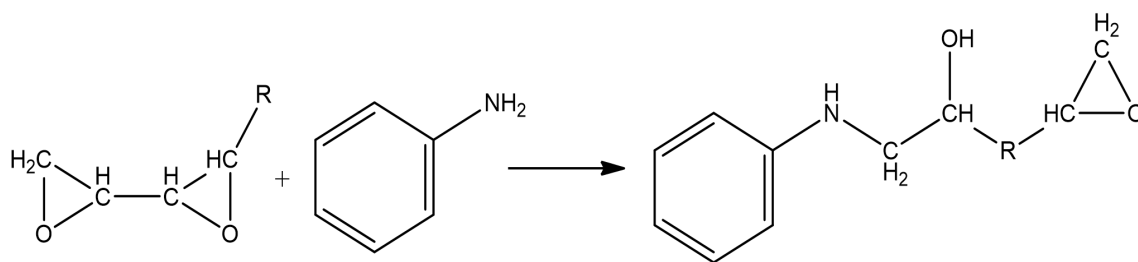
Условия синтеза:

- время приготовления – 2,5 часа;
- температура – 25°C;
- постоянное перемешивание;

– соотношение борат метилфосфита:эпоксидной диановой смолы ЭД-20:анилина =2,5:1:2,5.

Взаимодействие ФБО, эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилина может протекать по следующей схеме (рис. 2.4):

1 Стадия



2 Стадия

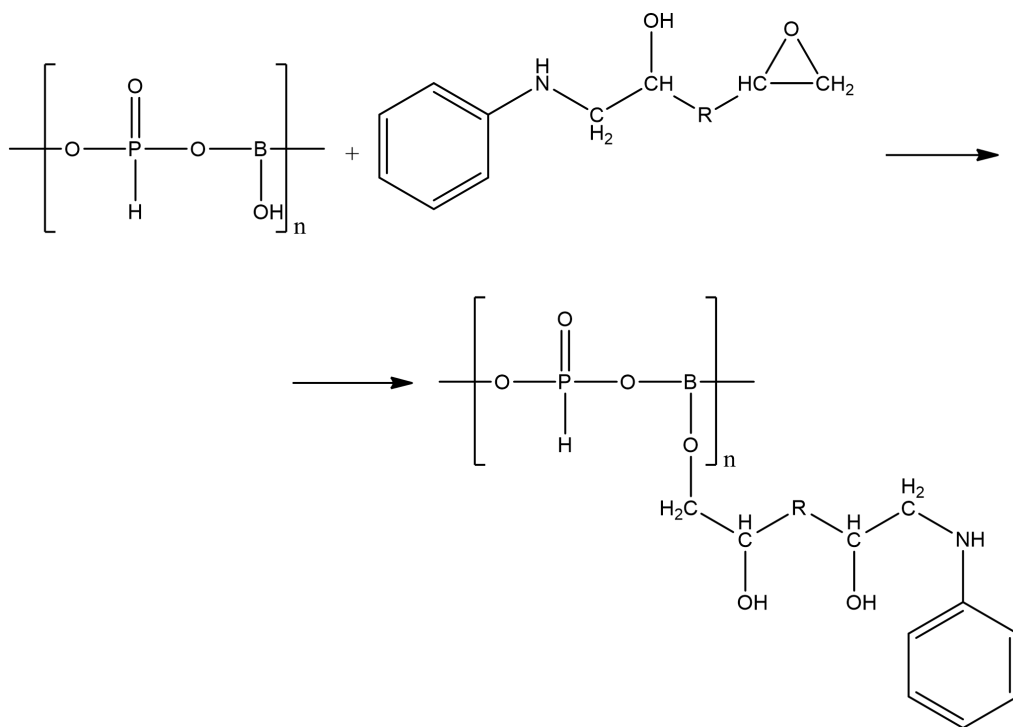


Рисунок 2.4 – Схема взаимодействия ФБО, эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилина

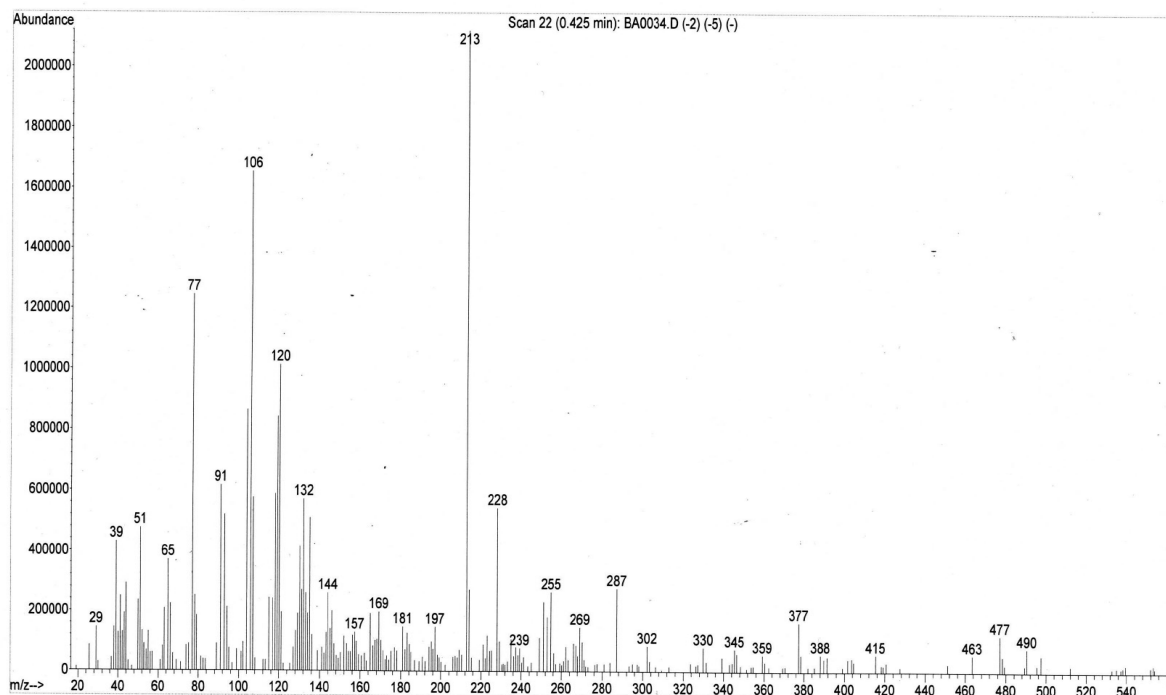


Рисунок 2.5 – Масс-спектр продукта взаимодействия ФБО, эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и анилина

Как видно из масс-спектра (рис. 2.5) в результате взаимодействия ФБО, анилина и смолы ЭД-20 образуется смесь продуктов, среди которых преобладающим является ФЭДА (молекулярная масса 213), а также продукт взаимодействия ЭД-20 и ФБО (молекулярная масса 106). Полученное количество продукта ФЭДА составляет 75 %.

Наличие в продуктах первичных и вторичных аминогрупп, являющихся адгезионно-активными, позволяет прогнозировать усиление адгезионного взаимодействия ОТЗМ с защищаемой поверхностью, а высокое содержание групп $-P=O$, $-B-OH$ способствует усилению огнетеплозащитной эффективности покрытия.

Некоторые свойства модифицирующей добавки ФЭДА представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-химические свойства фосфор-боразотсодержащего олигомера

Физико-химические свойства	Значение
Относительная плотность, г/см ³	1,49-1,58
Показатель преломления	1,46-1,53
Температура плавления, °C	83

Синтез модификатора (диамино(уреидо)метил)фосфоновой кислоты (ДДФ) проводился по представленной предполагаемой схеме (рис. 2.6). На первой стадии дициандиамид взаимодействует с 50 % фосфорной кислотой (молярное соотношение 1:1) в течение 35 минут при 75 °C с образованием гуанилмочевинфосфата в концентрации твердых веществ 50-70 % [118]. Затем на второй стадии добавляли по каплям диметилфосфит и поднимали температуру до 120 °C и выдерживали в течение 3,5 часов. Молярное соотношение реагентов 1:1,5.

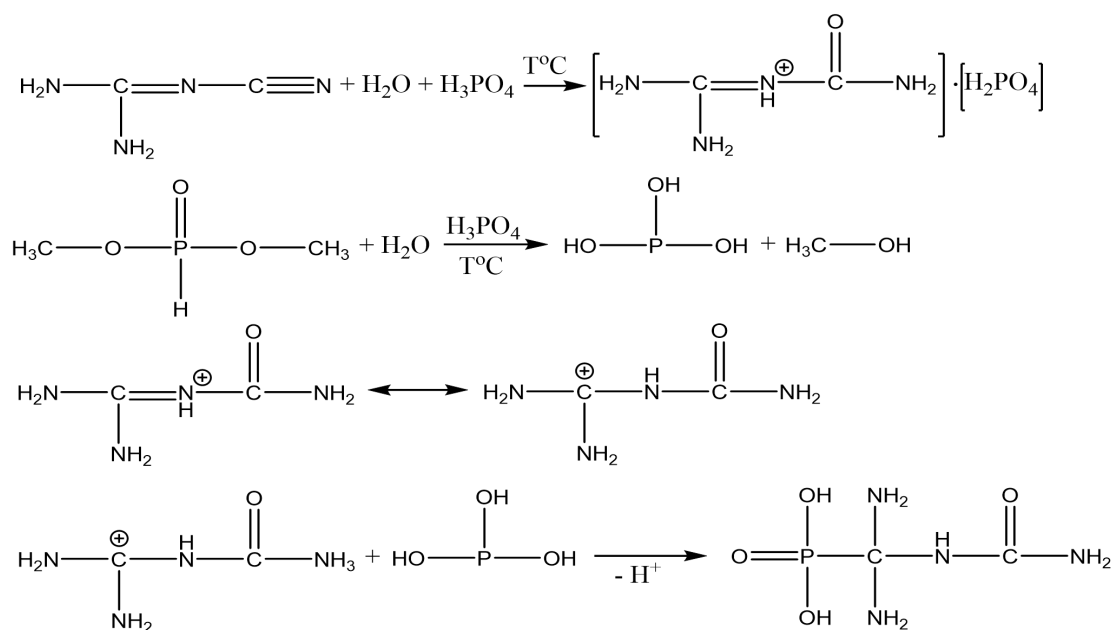


Рисунок 2.6 – Схема синтеза модификатора ДДФ

Об окончании реакции судили по осветлению реакционной массы.

По завершению процесса реакционную массу промывали ацетоном. Растворитель упаривали. Выход продукта после очистки составил 65 %. Полученное соединение является белым порошкообразным веществом.

Структура полученного продукта подтверждена результатами ИК-спектрального и ЯМР-анализов ^1H , ^{13}C и ^{31}P (^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 11.5-12.5 (br. s, 1H, P-OH), 7.0-9.0 (br. m, NH/NH₂), 6.1 (s, NH₂), 5.5 (s, NH₂). ^1H NMR (500 MHz, D₂O): δ 7.47 (s), 6.18 (s) (ratio 2:1, exchangeable NH/OH protons fully absent). ^{13}C NMR (125.8 MHz, D₂O): δ 155.4 (*C_{quat}*, N-C-N), 14.0 (C=O). ^{31}P NMR (202.5 MHz, DMSO- d_6): δ 2.25 (s, 85%, monomeric C-P(O)₃H₂), -6.42 to -8.23 (m, 15%, pyrophosphate-like P-O-P oligomers). ^{14}N NMR (36.1 MHz, DMSO- d_6): δ -357.5 (br. s, NH₃guanidinium).

Карбамоиламиногруппа (фрагмент мочевины) верифицирована в ИК-спектре по наличию характеристических интенсивных полос «Амид I» ($\nu_{\text{C=O}}$ при 1736 и 1686 cm^{-1}) и «Амид II» ($\delta_{\text{N-H}}$ при 1631 и 1594 cm^{-1}). В спектре ЯМР ^{13}C данной группе соответствует четкий сигнал карбонильного углерода при 154.98 м.д.

Гуанидиновый фрагмент подтвержден наличием сигнала четвертичного углерода N—C—N при 155.42 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C и узким высокоинтенсивным синглетом при -357.49 м.д. в спектре ЯМР ^{14}N . Столь малая полуширина пика для квадрупольного ядра ^{14}N обусловлена высокой симметрией локального электрического поля протонированного гуанидиниевого катиона. Наличие пика именно при 10.01 мкм (999 cm^{-1}) наряду со специфическим профилем в районе 11.07 мкм (903 cm^{-1}) является спектроскопическим критерием мостиковых связей $\nu(\text{P—O—P})$. Это фундаментально подтверждает сделанный по ЯМР ^{31}P вывод: образец представляет собой целевой мономер, содержащий -15% поликонденсированных ангидридных форм.

Некоторые свойства модифицирующей добавки ДДФ представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Физико-химические свойства синтезированного диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид

Физико-химические свойства	Значение
Внешний вид	Порошок белого цвета
Молекулярная масса, г/моль	165-180
Растворимость в воде	Растворим
Растворимость в ацетоне	Не растворим
Содержание активного элемента (теор./практич.) (в %)	P – 17-19 / 15 N – 31-34 / 26
Коксовое число, %: по Кодолу по Ван Кревлену практическое	6 3 11
Температура плавления, °С	132-135
Плотность, г/см ³	1,44
Коэффициент преломления	1,527

Модификация поверхности микросфер проводилась 5 % водным раствором ДДФ. Далее композиция при постоянном перемешивании высушивалась до постоянной массы.

Также был синтезирован модификатор АФБ путем взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и борной кислоты (рис. 2.7):

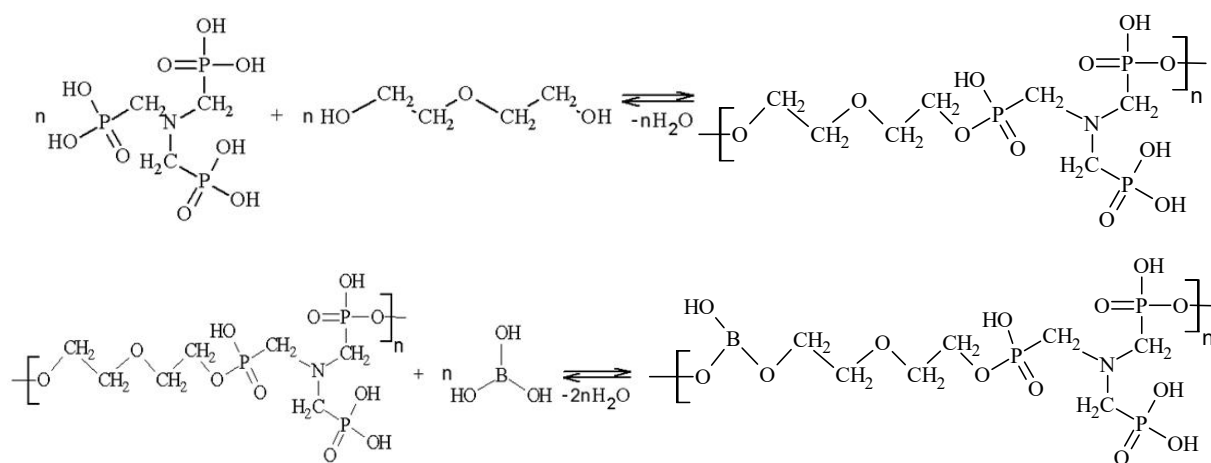


Рисунок 2.7 – Схема синтеза модификатора АФБ

Синтез проводился аналогично методике, приведенной в работе [122]. На первой стадии аминотриметиленфосфоновая кислота взаимодействует с диэтиленгликолем в мольном соотношении 1:6, в течение 3 часов при 135 °С.

На второй стадии в реакционную массу при 135 °С вводится расчётное количество борной кислоты в мольном соотношении 1:3; время взаимодействия 2,5 часа. Получаемый жидкий прозрачный и хорошо растворимый продукт в силу многофункциональности реагентов является, вероятно, смесью молекул близкой химической структуры, имеющих функционально-активные группы, способствующие модификации МСФ и минеральных МВ.

Для получения вулканизатов резиновой смеси, содержащей исследуемые модификаторы, использовались ингредиенты, соответствующие ГОСТ и ТУ (табл. 2.10).

Таблица 2.10 – Ингредиенты резиновых смесей и НТД

Ингредиенты	НТД
Каучук СКЭПТ-40	ТУ 38.103252-92
Белая сажа БС-120	ГОСТ 18307-78
Белила цинковые	ГОСТ 202-84
Каптакс	ТУ 113-00-05761631-23-91
Кислота стеариновая техническая	ГОСТ 6484-96
Сера молотая	ГОСТ 127.4-93
ФБО	ТУ 40-461-806-66-07
ФЭДА	Опытный образец – разработка ВПИ ВолгГТУ
Алюмосиликатные микросферы	ТУ 5717-001-11843486-2004

Объектом исследования являлись резиновые смеси (табл. 2.11) на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40 (плотность 850-870 кг/м³, вязкость 30-40 ед. Муни, степень неопределённости 1,0-1,5 %).

Таблица 2.11 – Рецепт контрольной резиновой смеси

Ингредиент	Содержание, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука
	Контрольный образец
СКЭПТ 40	100,00
Вулканизирующая группа	6,25
ZnO	5,00
Стеарин	1,00
БС-120	30,00

2.2 Методы исследования

Для оценки влияния исследуемых продуктов на свойства резиновых смесей использовали комплекс методов, представленный в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Перечень определяемых показателей и НТД

Наименование испытания	НТД
Реометрические характеристики	ASTMD 2084-79
Физико-механические свойства	ГОСТ 270-75
Плотность	ГОСТ 267-73
Изменение показателей после термоокислительного старения	ГОСТ 23785.7-77
Степень набухания в толуоле	ГОСТ 9.030-74
Скорость линейного горения	ГОСТ 28157-89

Кинетические показатели вулканизации определялись на реометре MDR 3000 Professional.

Физико-механические показатели вулканизатов определялись на разрывной машине РМИ-50.

Микрофотографии сделаны с помощью оптических микроскопов Альтами Полар 312 и МБИ-9, электронного сканирующего микроскопа Versa 3D.

Строение модифицированных алюмосиликатных наполнителей подтверждено данными ИК-Фурье-спектральных исследований (ИК-Фурье спектрометр Nicolet-6700).

Экспериментальные исследования температуропроводности и теплопроводности выполнены методом лазерной вспышки на приборе LFA 467 HyperFlash фирмы Netzsch (Германия). Образец устанавливался в держатель. Использовались держатели под диски диаметром 12.7 мм. Нижняя поверхность образца нагревалась импульсом ксеноновой лампы длительностью 0.6 с и энергией до 10 Дж. Изменение температуры верхней поверхности образца регистрировалось ИК детектором (МСТ). Измерения проводились после термостатирования образцов в течение 60 мин при

постоянной температуре. Интервал времени между «выстрелами» составлял 7 мин.

Теплоемкость определялась относительным методом на установке LFA 467 с использованием в качестве эталонов РОСО Graphite, на поверхность которых напылялся слой графита для обеспечения равной черноты поверхностей эталона и исследуемых образцов (скорость нагрева–охлаждения – 10 К/мин). Плотность образцов определялась путем прямых измерений геометрических размеров и массы. Теплопроводность рассчитывалась по формуле:

$$\lambda(T)=\alpha(T)*\rho(T)*C_p(T), \text{ (Вт/(м*К))} \quad (2.1)$$

с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus.

Для инженерной практики немаловажное значение имеет прогнозирование теплофизических свойств различных эластомерных композиций в зависимости от их состава. Для этой цели необходимо знать свойства основных компонентов и экспериментально подтвержденные количественные закономерности их влияния на свойства композиции в целом.

Основными теплофизическими характеристиками эластомеров являются коэффициенты температуропроводности α и теплопроводности λ . В практике часто используют третий параметр – удельную теплоемкость c , которая зависит от двух предыдущих параметров и плотности ρ :

$$c = \frac{\lambda}{\alpha \rho} \quad (2.2)$$

Кроме указанных свойств материалов на их тепловое состояние оказывают действие внутренние распределенные источники (или стоки) теплоты, возникающие в результате протекания кинетических процессов, к которым относятся фазовые переходы и химические реакции. Такие свойства материалов требуют специального рассмотрения.

Коэффициенты температуро- и теплопроводности зависят от свойств отдельных компонентов смеси, их состава и в меньшей мере от состояния смесей ввремя их переработки в изделия и полуфабрикаты, исключая

процессы химического вспенивания при получения пористых и губчатых материалов. Ввиду разнообразия состава эластомерных композиций вполне законченной систематизации данных по их теплофизическим характеристикам к настоящему времени не создано, и сведения об указанных параметрах получают как с помощью эмпирических или полуэмпирических формул, так и путем эксперимента. Для их расчета можно использовать также программу polyAG.

На практике полимеры, как правило, используются в качестве основы (матрицы, дисперсионной среды) в полимерных композициях, в состав которых, в зависимости от назначения композиции, может входить достаточно большое количество различных ингредиентов: наполнителей и химических добавок.

Принцип аддитивности может быть использован для расчета некоторых свойств композиций, таких как плотность и теплофизические свойства. В отличие от индивидуальных химических соединений, где в качестве параметра аддитивности используется мольное содержание компонента или количество атомных групп n_i , в композициях в качестве такого параметра обычно используется объемная доля компонента θ_i .

Поэтому для расчета некоторого свойства F применяется формула

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \theta_i \quad (2.3)$$

где F_i представляют собой вклады каждого из компонентов в рассматриваемое свойство F .

Для смесей полимеров формула (2.3) известна также как «правило смесей», с помощью которого рассчитывают объемный модуль упругости смеси.

Вместе с тем, при существенном различии свойств компонентов композиции зависимость $F(\theta_i)$ становится нелинейной. Для бинарных композиций, таких как полимер с наполнителем, разными авторами предложено достаточно большое количество аналитических теорий,

основанных на модельных представлениях о характере распределения наполнителя в композиции и форме его частиц [123]. В пособии [124] и в методических указаниях [125] приведены некоторые часто используемые аналитические выражения для расчета теплопроводности двухкомпонентных смесей.

Методы статистической обработки результатов. В ходе данной работы обеспечивали воспроизводимость результатов испытаний. Была проведена статистическая обработка полученных результатов. Для этого рассчитывали доверительный интервал по методу Стьюдента-Госсета при заданной достоверности результатов:

$$\Delta k = \frac{t_{cm} S}{\sqrt{n}} \text{ при } p = 0,95; \quad (2.4)$$

где t_{cm} – критерий Стьюдента, зависит от количества испытаний n и достоверности p ; S – среднеквадратичное отклонение, равное

$$S = \sqrt{(\Pi_{cp} - \Pi_1)^2 + (\Pi_{cp} - \Pi_2)^2 + \dots}, \text{ где } \Pi - \text{значение параметра.}$$

Для оценки огнетеплозащитных характеристик полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца толщиной 10 мм и диаметром 100 мм при действии на него открытого пламени плазматрона. На поверхности создавалась температура 2500 °С. Схема установки для проведения испытаний представлена на рисунке 2.8.

Оценка стойкости кокса к центробежному уносу проводилась на установке, схема которой представлена на рис. 2.9. Полый цилиндрический образец закреплялся на валу устройства ЭР 0118 с электродвигателем. Нагрев образца проводился с помощью плазматрона Мультиплаза 3500. Устройство ЭР 0118 позволяет получить число оборотов до 3000 об./мин. Для улавливания отлетающего кокса устанавливается специальная защита. Образец должен находиться на расстоянии 5 см от горелки.

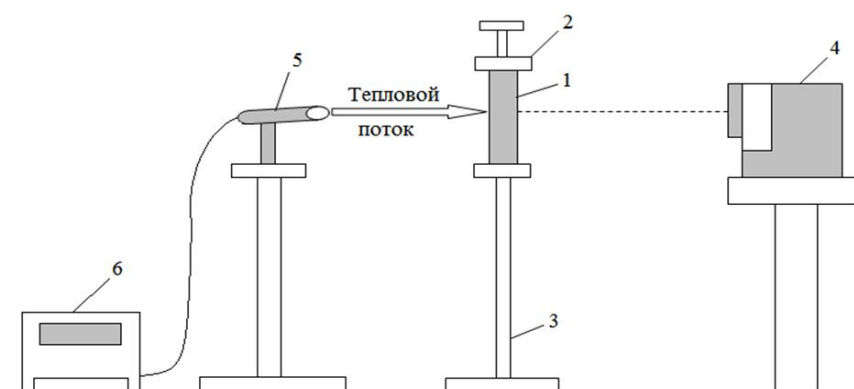


Рисунок 2.8 – Схема установки для оценки огнетеплозащитных характеристик: 1 – образец; 2 – зажим; 3 – штатив; 4 – пирометр; 5 – горелка плазмотрона; 6 – источник питания плазмотрона

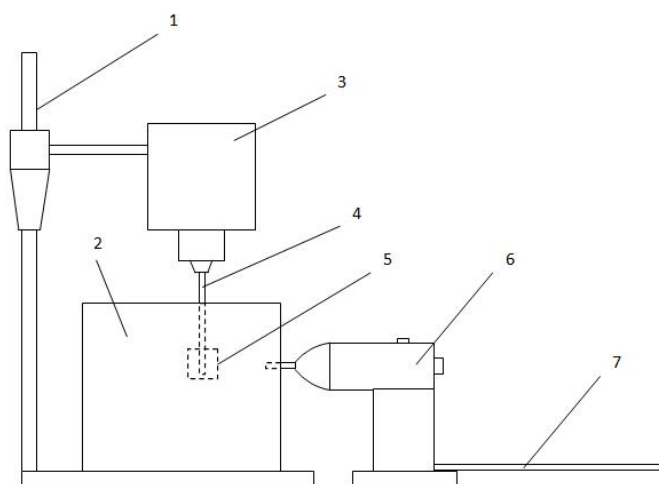


Рисунок 2.9 – Схема установки для оценки стойкости кокса к центробежному уносу: 1 – штатив, 2 – защитный кожух, 3 – перемешивающее устройство, 4 – вал, 5 – испытуемый образец, 6 – плазматрон, 7 – провод электропитания

Исследуемые характеристики материала описываются следующими показателями:

- толщина деструктируемого слоя материала в течение определенного времени теплового воздействия;
- величина кокса, унесенного во время центробежного уноса $m_{ку}$;
- скорость вращения образца, при котором происходит унос кокса.

Рассчитываются следующие показатели:

- глубина деструкции δ_d ;
- коэффициент скорости деструкции $\xi_o \frac{\delta_o}{\sqrt{\tau}-1}$ или $\xi \cong \frac{\delta_o}{\sqrt{\tau}}$ (обычно принимают $\tau = 25\text{с}$);
- скорость деструкции $v = \xi_o / \sqrt{\tau}$;
- масса образца после отделения кокса $m_c = m_0 - m_{\text{ку}}$;
- определяемая величина коксового уноса $KO_{\text{цв}} = \frac{m_0 - m_{\text{ку}}}{m_0}$.

Испытания проводят в соответствии с методикой МТИ-13 при скорости вращения образца 4-50 об./с. Определяют начальный радиус и радиус до границы пиролизного слоя по которому происходит разрыв, время начала отрыва прококсированного слоя от массива образца.

На образец направляется пламя горелки. Под действием центробежной силы, имитирующей эрозионное действие высокоскоростного газового потока, частицы кокса отрываются и задерживаются защитным кожухом. Эрозионная стойкость оценивается по потере массы образца. Регулируя скорость вращения образца можно в широких пределах изменять механическое воздействие на образец. Чем больше величина коксового остатка при центробежном уносе при одной и той же скорости вращения, тем выше у него должен быть и параметр эффективности. Как показали результаты испытаний величина $KO_{\text{цв}}$ хорошо коррелирует с величиной параметра эффективности:

$$L = \beta KO_{\text{цв}},$$

где коэффициент β зависит от скорости вращения и типа материала.

Коэффициенты для скоростей вращения 4, 10, 25, 50, 100, 200 об/с составляют 4,4; 3,9; 3,1; 2,9; 2,8 м²/с соответственно.

При взаимодействии высокотемпературных двухфазных потоков с разрушающимися (аблирующими) теплозащитными покрытиями инерционно

осаждающиеся жидкие частицы конденсированной фазы (К-фазы) оксидов металлов оказывают дополнительное тепловое, химическое и механическое воздействие, приводящее к повышенному уносу массы. Здесь важную роль играют механизмы капельного, очагового и пленочного взаимодействия частиц К-фазы с разрушающимися ТЗМ [126, 127]. В соответствии с физической моделью [127], очаговое взаимодействие связано с образованием крупных агломератов («слитков») К-фазы на поверхности коксующихся ТЗМ в условиях полидисперсных частиц К-фазы. В местах расположения агломератов появляются локальные углубления (очаги), характерные для застойных зон высокотемпературной двухфазной среды, где определяющим является контактно-радиационный теплоперенос. Возникновение очагов связывается с протеканием эндотермической химической реакции восстановления твердым углеродом обугленного слоя оксидов в статических условиях непрерывного контакта фаз [128].

Для определения эрозионной устойчивости разработанных материалов в условиях двухфазного высокотемпературного потока была модифицирована установка, используемая в методике МТИ-13 (рис. 2.10).

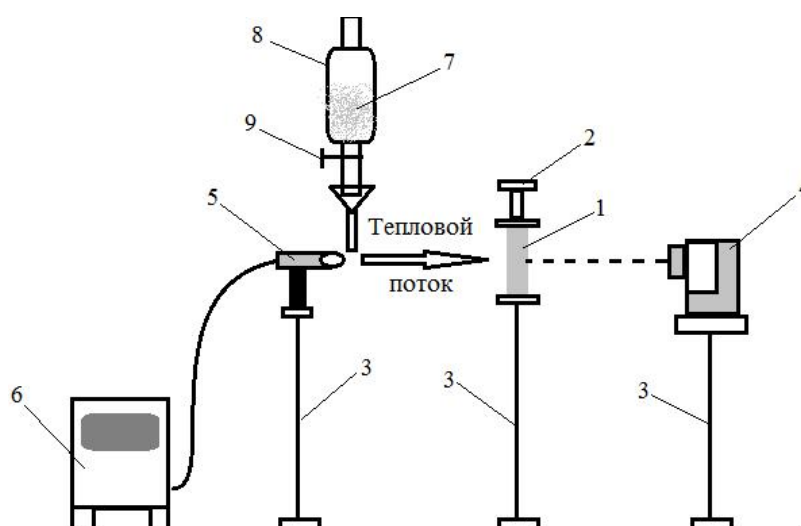


Рисунок 2.10 – Схема усовершенствованной установки для оценки стойкости кокса к центробежному уносу: 1- образец, 2 – зажим, 3 – штатив,

4 – пирометр, 5 – горелка плазмотрона, 6 – источник питания плазмотрона, 7 – порошок, образующий К-фазу, 8 – делительная воронка, 9 – кран

Распределение температурного фронта по поверхности образцов определялось с помощью тепловизора Testo 48i.

Объектом исследования являлись резиновые смеси на основе этилен-пропилендиенового каучука СКЭПТ-40, которые изготавливались в соответствии с ГОСТ 30263-96 на смесительных лабораторных вальцах ЛБ 350/150-150 и в микрорезиносмесителе лабораторном 211.822 ПС.

Для моделирования процессов, протекающих при высокотемпературном воздействии на ОТЗМ, была использована разработанная авторским коллективом под руководством проф. Каблова В.Ф. программа «Тепло 3», которая позволяет определить необходимую толщину материала, характер изменения толщин деструкции и прогрева от 18 параметров. Программа позволяет найти экстремум функции и функциональные зависимости общей толщины материала от деформации вспучивания, теплопроводности кокса, теплового эффекта пиролиза. Скриншот интерфейса диалогового окна программы приведен на рис. 2.11.

Расчет теплофизических характеристик исследуемых материалов проводился с помощью разработанной авторским коллективом под руководством проф. Каблова В.Ф. программы PolyComp. Скриншот интерфейса программы приведен на рис. 2.12.

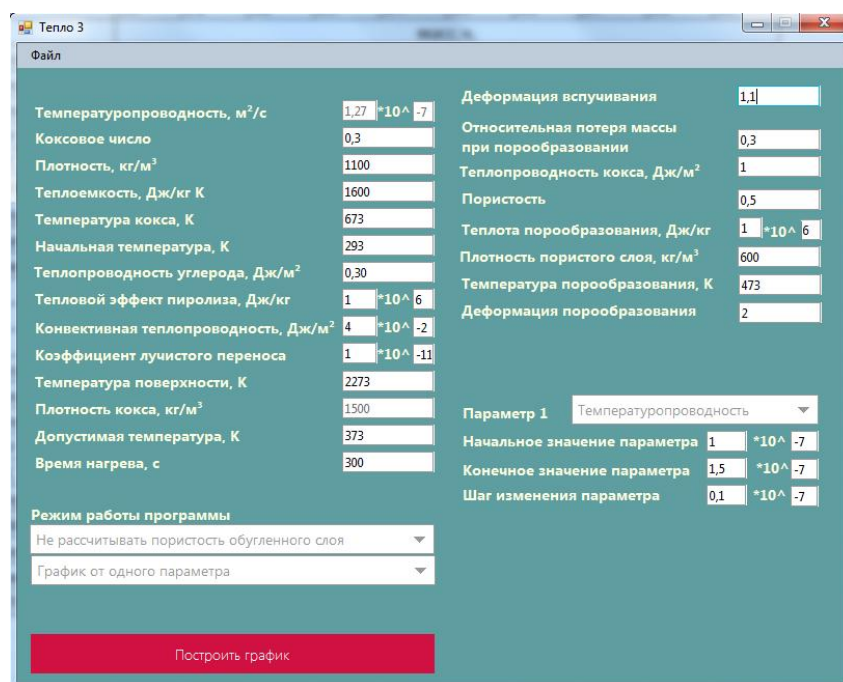


Рисунок 2.11 – Диалоговое окно программы имитационного моделирования поведения ОТЗМ в условиях высокотемпературного воздействия

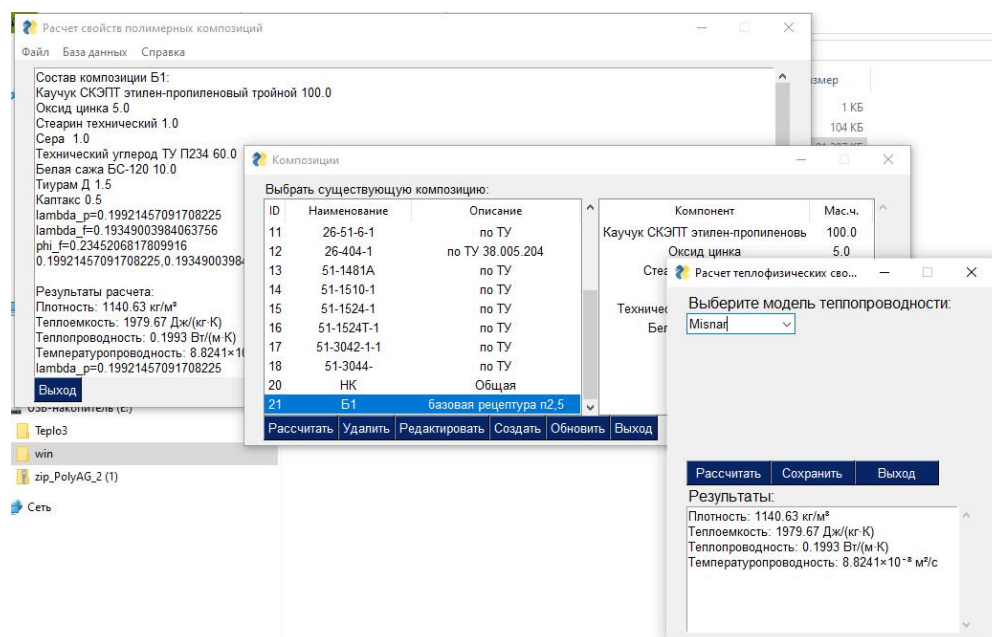


Рисунок 2.12 – Диалоговое окно программы имитационного моделирования поведения ОТЗМ в условиях высокотемпературного воздействия

Методы компьютерной химии.

В рамках обоснования выбора метода далее приводится краткое описание используемых в работе методов квантово-химического

моделирования. Для анализа межмолекулярного взаимодействия использовался полуэмпирический квантово-химический метод PM7 (2012 г), входящий в состав программного комплекса MOPAC [152], позволяющий проводить расчеты молекул, содержащих несколько тысяч атомов (например, белки), благодаря встроенному модулю MOZYME. Причина, по которой использовать полуэмпирические методы для больших систем представляется нецелесообразной, заключается в способах решения уравнений самосогласованного поля. Для полуэмпирических методов применяется приближение LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), в котором молекулярные орбитали представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей, где суммирование ведется по числу используемых атомных орбиталей.

Модуль MOZYME [152], появившийся в программном комплексе сравнительно недавно (в версии MOPAC 2009), заменяет обычное приближение LCAO на метод локализованных молекулярных орбиталей LMO. Это дает ряд преимуществ: например, все взаимодействия, включающие в себя локализованные молекулярные орбитали, разделенные большим расстоянием, автоматически обнуляются, при этом, чем больше система, тем большую роль играет этот фактор.

Таким образом, благодаря использованию преимущества локализованных молекулярных орбиталей уравнения самосогласованного поля могут быть решены за времена, пропорциональные размеру системы.

Отмечается [152], что в методе PM7, одном из методов семейства NDDO, значительно улучшено описание дисперсионных взаимодействий, а также образование водородных и галогенных связей за счет введения еще на стадии параметризации соответствующих поправок, опирающихся на аналогичные поправки, успешно применяемые в последние годы для улучшения описания межмолекулярных взаимодействий в методе функционала плотности DFT.

Квантово-химические расчеты термодинамической вероятности протекания реакций проводились с использованием программы Northwest Computational Chemistry Package (NWChem) 6.3, гибридным методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31G (d, p).

Учет корреляционной энергии молекулы в вычислительном отношении является весьма трудной задачей. Относительно простой подход представляет собой т.н. теория функционала плотности (ТФП), которая позволяет значительно улучшить точность расчета энергии сложных систем, требуя при этом значительно меньше времени и ресурсов, чем *ab initio* методы MPn, CCSD, QCISD, CI и т.д. [153].

B3LYP – функционал, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера, а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско-Вилка-Нусара (VWN)). Особенностью этого подхода является то, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами, подобранными на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход приобретает черты полуэмпирического метода, за что часто подвергается критике. Несмотря на это оказывается, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в случае методологически «чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям. Включение же Хартри-Фоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Платой за лучшую точность является увеличение времени расчета (который требует расчета обменных интегралов), в результате чего по времени расчета функционал B3LYP уступает большинству других функционалов [153].

В целом, ТФП имеет превосходное соотношение точности и вычислительных затрат, что делает этот метод исключительно полезным средством квантово-химического исследования.

Глава 3 Исследование влияния микросфер различной природы и их модификации на свойства ОТЗМ

3.1 Исследование эффективности применения полых алюмосиликатных микросфер в качестве компонента огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука

В работе исследовались МСФ с фракционным составом 20-100 мкм и толщиной стенки 5-10 % от диаметра. Диаметр частиц в диапазоне 20-100 мкм соразмерен с длиной волны теплового инфракрасного излучения, что обуславливает его максимальное поглощение микросферами. Толщина стенок МСФ в диапазоне 1-10 мкм обеспечивает необходимую прочность материала, минимизирующую повреждения микросфер при изготовлении резиновой смеси и вулканизации.

Исследование влияния полых алюмосиликатных микросфер на комплекс технологических, физико-механических, теплозащитных и теплофизических свойств эластомерного огнетеплозащитного материала проводилось на основе стандартного рецепта (табл. 2.8). Результаты испытаний приведены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Исследование реометрических характеристик показало, что введение МСФ не ухудшает показатели. Изменение вулканизационных характеристик не носит критического характера (табл. 3.1).

Кинетические кривые вулканизации образцов, содержащих малые дозировки МСФ (1-3 масс.ч.) имеют изгибы, характерные для двухстадийной вулканизации, что подтверждается появлением второго пика на кривой скорости вулканизации (рис. 3.1-3.2).

Таблица 3.1 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов в зависимости от содержания МСФ

Ингредиент, показатель	Содержание МСФ, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука				
	Контрольный	1МСФ	3 МСФ	5 МСФ	10 МСФ
МСФ	-	1	3	5	10
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165 °С					
$M_{\min}$, Н·м	0,11	0,13	0,14	0,14	0,14
$M_{\max}$, Н·м	1,92	2,13	2,19	2,01	1,97
ΔM , Н·м	1,81	2,00	2,05	1,87	1,85
τ_S , мин	3,81	2,88	2,83	2,55	2,49
τ_{90} , мин	30,61	40,70	35,04	42,42	42,86
R_v , мин ⁻¹	4,29	4,33	3,71	3,92	4,01
$\Delta G'$	142,34	59,44	64,22	65,29	69,74
σ_K , Н/см	8,36	8,12	7,84	7,71	7,63
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 60 мин)					
f_p , МПа	10,3	12,9	12,1	10,9	9,4
$\varepsilon_{отн}$, %	643	650	530	500	480
$\theta_{ост}$, %	20	20	20	16	16
ρ , кг/м ³	1060	1025	1014	1006	998
w , %	264	243	219	184	175
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)					
Δf_p , %	-35,1	-32,7	-33,5	-36,2	-36,9
$\Delta \varepsilon_{отн}$, %	-40,5	-39,7	-40,2	-41,2	-42,0
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	270	280	320	330
Δm , %	28,78	17,87	17,15	15,38	16,25
$V_{л.г.}$, мм/с	24,1	23,1	21,4	20,8	20,1
C_m , Дж/(кг*К)	1635	1641	1631	1621	1619
λ , Вт/(м*К)	0,2292	0,1932	0,1938	0,1984	0,2102
Стойкость вулканизатов к эрозионному воздействию					
f_{omp} , Па	37,3	36,5	37,1	37,6	37,5
K	2,29	1,94	1,97	2,01	2,03
$\Delta m_{эв}$, %	85,3	77,8	76,2	75,6	75,6
$\tau_{НВ}$, с	6	7	15	17	18
$\tau_{НО}$, с	30	34	40	42	41
<i>Примечание:</i> $M_{\min}, M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты, ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, τ_S – индукционный период, τ_{90} – оптимальное время вулканизации, R_v – показатель скорости вулканизации, $\Delta G'$ – эффект Пейна, σ_K – когезионная прочность, f_p – условная прочность при растяжении, $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва, ρ – плотность, w – степень набухания в толуоле, Δf_p, $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения, $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с, Δm – потеря массы образца, при проводимом испытании, $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения, f_{omp} – прочность прококсированного слоя на отрыв, K – кратность вспучивания образца, Δm – потеря массы при эрозионном уносе, $\tau_{НВ}$, $\tau_{НО}$ – время начала возгорания и отслаивания кокса (скорость вращения – 25 об/с, время обогрева 120 с), C_m, λ – значения теплопроводности и теплоёмкости соответственно					

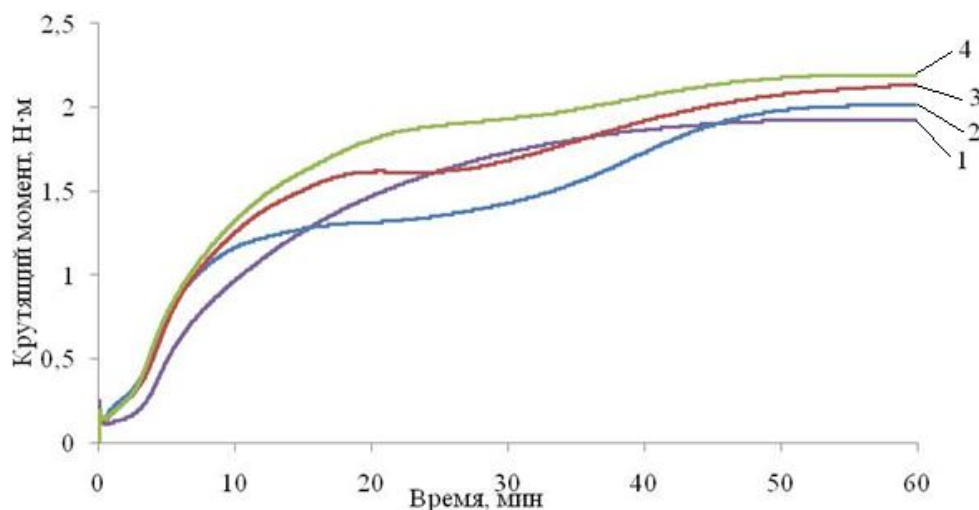


Рисунок 3.1 – Влияние МСФ на особенности серной вулканизации резин на основе СКЭПТ-40: 1 – Контрольный, 2 – МСФ-1, 3 – МСФ-3, 4 – МСФ-5

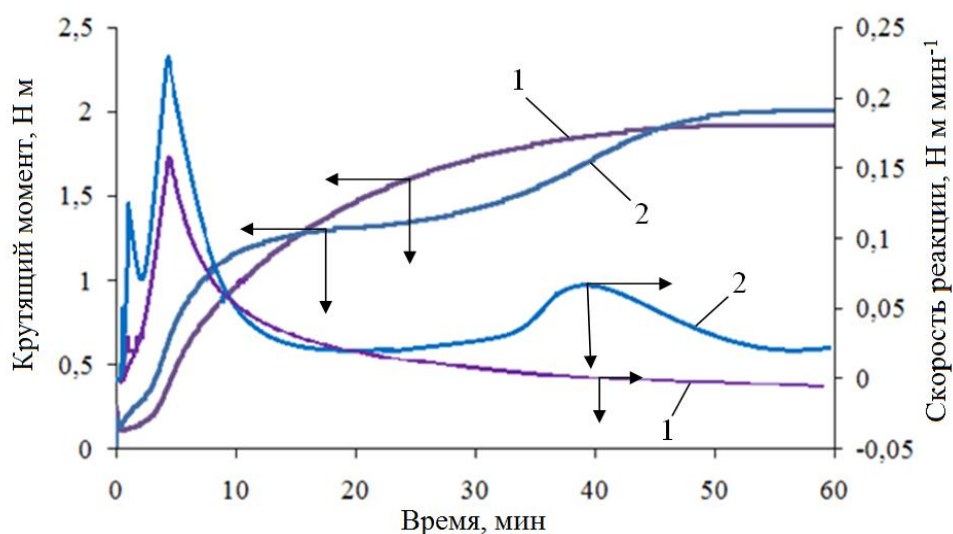


Рисунок 3.2 – Сравнительные кинетические кривые вулканизации и скорости реакции вулканизации контрольной смеси (1) и смеси, содержащей 1 масс.ч. МСФ (2)

Данная особенность кинетики вулканизации может быть объяснена как частичной сорбцией поверхностью микросфер ускорителей вулканизации и серы с последующей их десорбцией при температуре вулканизации, так и протеканием дополнительных структурирующих процессов (рис. 3.3).

О протекании таких процессов также свидетельствует увеличение эффекта Пейна, характеризующего степень взаимодействия полимер-полимер, наполнитель-наполнитель и полимер-наполнитель, а также уменьшение степени набухания в толуоле.

Огнетеплозащитные эластомерные изделия работают при экстремальных температурах не только в статических, но и в динамических условиях. Для эластомерных композиций, работающих в данных условиях, особую важность приобретают процессы взаимодействия эластомер-наполнитель и наполнитель-наполнитель. Обычно взаимодействие наполнитель-наполнитель или образование пространственной сетки оценивают по величине эффекта Пейна, т.е. по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и повышению динамического модуля упругости при высокой деформации. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью диспергирования агломератов активного наполнителя, а величина максимальной за цикл деформации – с вязкостью материала в начале нагружения и, тем самым, с пиковой нагрузкой (например, в момент загрузки вальцов).

На рисунке 3.3 представлена зависимость эластической составляющей модуля сдвига ($\Delta G'$) от амплитуды деформации для исследуемых композиций.

Перед обсуждением зависимостей, примем во внимание, частицы наполнителя могут агрегироваться в среде каучука с образованием структур наполнителя. Жесткость эластомера растет с увеличением концентрации в нем наполнителя. Это обстоятельство связывают с так называемым гидродинамическим эффектом, приводящим к увеличению деформации каучуковой матрицы в наполненном эластомере в сравнении с ненаполненным [140].

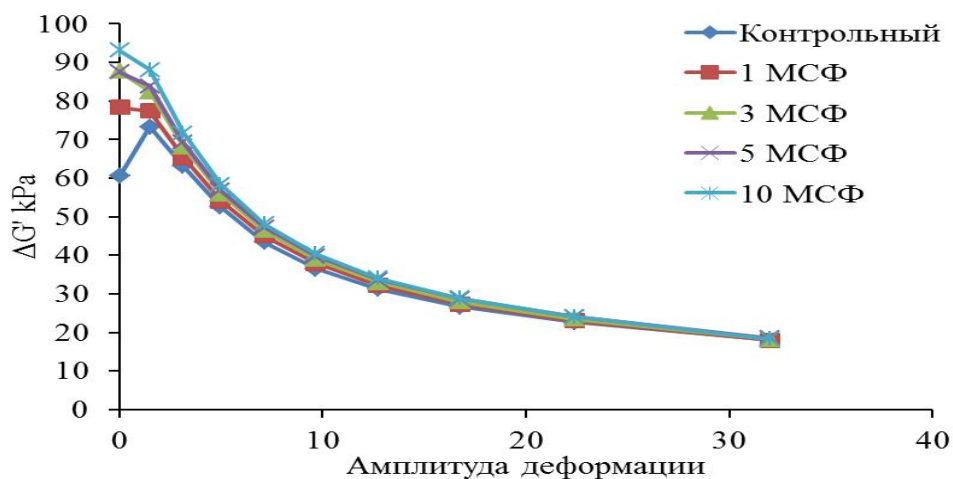
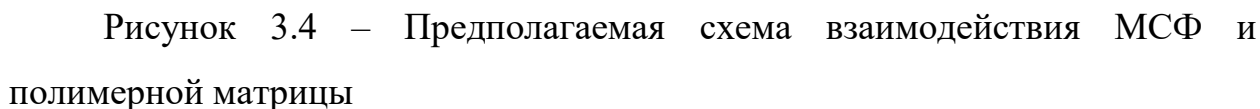


Рисунок 3.3 – Зависимость эластической составляющей модуля сдвига от амплитуды деформации

Как следует из приведенных данных, увеличение содержания МСФ приводит к увеличению эффекта Пейна на 20-30 %, что свидетельствует о возрастании взаимодействия наполнитель-наполнитель в матрице каучука. Постоянное значение эластической составляющей модуля сдвига при больших значениях деформации, демонстрирует постоянство вклада в модуль гидродинамического эффекта, взаимодействия полимер-наполнитель и «структуры внутри каучука».

Данные таблицы 3.1 показывают, что при введении в состав материала МСФ происходит некоторое увеличение условной прочности при растяжении (на 20-40 %) в малонаполненных эластомерных композициях. Это может быть объяснено протеканием поверхностно-адсорбционных процессов.

Поверхность микросфер покрыта сеткой ионов гидроксила, которые ответственны за проявление адсорбционных свойств алюмосиликатов при протекании поверхностно-химического взаимодействия [155]. Ряд авторов [155-159], учитывая возможную координационную связь у атома алюминия в алюмосиликатах, активным центром считают атом алюминия с координационным числом 3.



Небольшие добавки структурно-активных дисперсных наполнителей способствуют изменению строения полимерной матрицы и плотности упаковки структурных элементов. По-видимому, эти факторы могут повышать прочностные показатели полимера при малом содержании дисперсного наполнителя в нём. Повышение условной прочности при растяжении при введении 1 масс. ч. микросфер так же может быть связано с образованием дополнительных адсорбционных связей. О протекании таких процессов свидетельствует уменьшение степени набухания образцов [160]. Однако при дальнейшем увеличении содержания микросфер происходит уменьшение прочности, что, по-видимому, связано с относительно большим размером МСФ (до 100 мкм) и увеличением неоднородности резины.

После термоокислительного старения (125 °С, 72 ч) у исследуемых образцов показатели по сравнению с контрольным практически не изменяются. Как показали испытания в озонной камере, микросферы не

вливают на стойкость эластомеров к действию озона – механические показатели практически не меняются [163].

Температура необогреваемой поверхности образцов, содержащих микросферы достигает 100 °С за период времени, который на 35-65 % превышает контрольный. Кроме того уменьшаются значения потери массы и скорости линейного горения, что может быть связано с протекающими дополнительными структурирующими процессами в коксующемся слое.

При исследовании теплопроводности установлено, что введение микросфер способствует ее снижению на 10-20 %, так как теплопроводность самих микросфер ниже, чем у каучука. При увеличении содержания МСФ возможно образование «теплопроводных мостиков» за счет увеличения степени взаимодействия наполнитель-наполнитель (что коррелирует с увеличением эффекта Пейна на 20-30 %), что приводит к относительному возрастанию теплопроводности. Однако даже при увеличении содержания до 10 масс. ч. теплопроводность резин с добавкой МСФ все равно остается ниже, чем у контрольной.

Нами установлено, что введение микросфер замедляет скорость прогрева образца при высокотемпературных испытаниях (рис. 3.5 и 3.6), что может быть связано с изменениями в коксовом слое материала. Как показали исследования с использованием электронной микроскопии, образующаяся при введении МСФ коксовая структура является более равномерной, с меньшим диаметром пор, по сравнению с контрольным образцом. Средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 350-420 мкм до 110-120 мкм (рис. 3.7 и 3.8) при увеличении содержания МСФ.

Введение микросфер практически не влияет на прочность коксового слоя на отрыв, однако заметно время начала возгорания и время начала отслаивания коксового слоя (табл. 3.1).

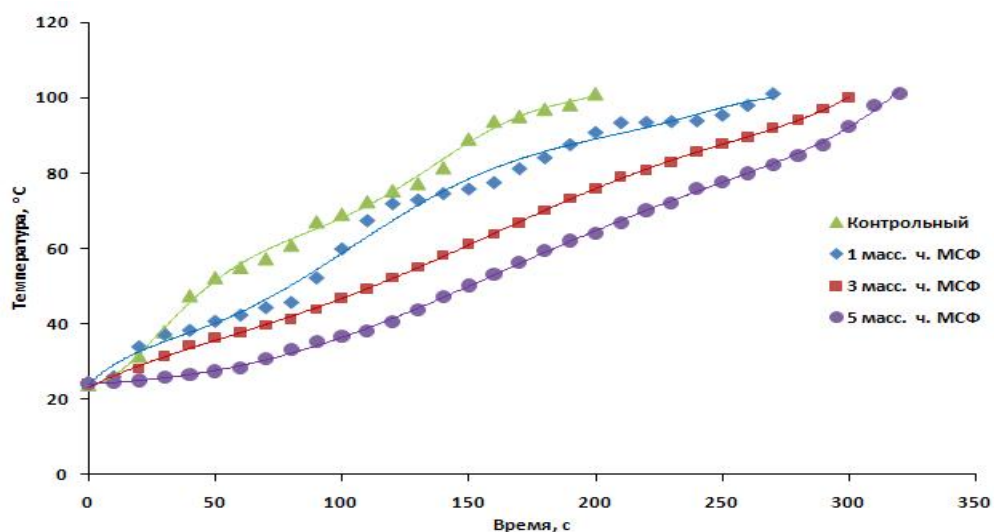


Рисунок 3.5 – Влияние содержания МСФ на изменение температуры на необогреваемой поверхности образца и на время достижения ею 100 °С

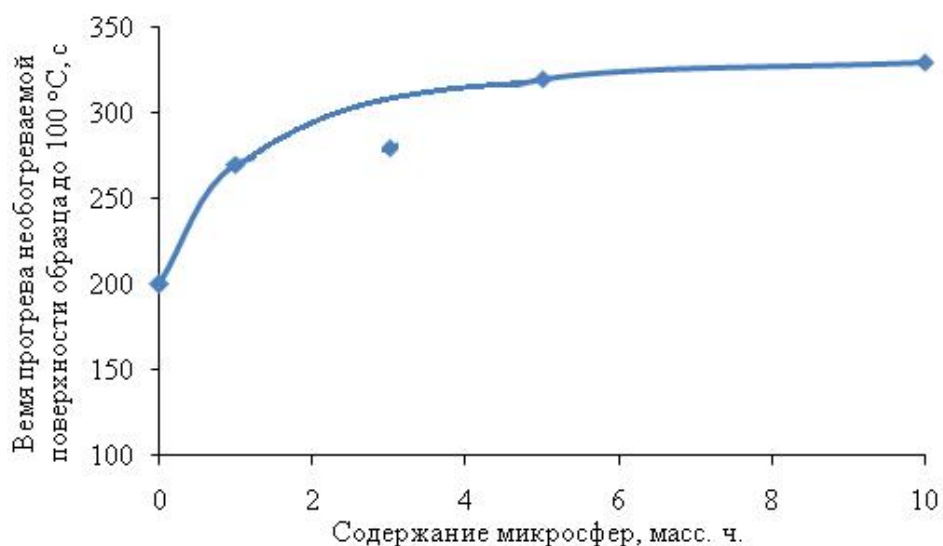
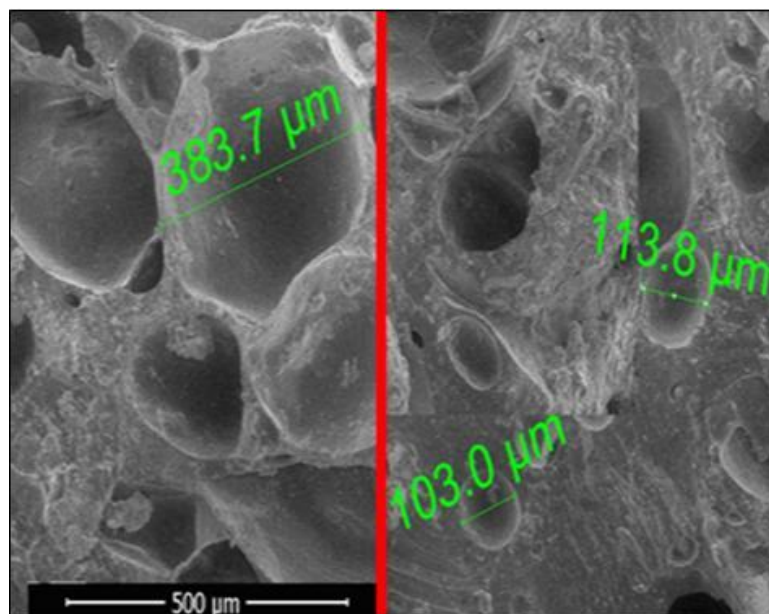


Рисунок 3.6 – Зависимость времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С от содержания микрокремнефуда



а)

б)

Рисунок 3.7 — Структура предпирилизного слоя образцов после испытания: а) - контрольный образец; б) - содержащий 5 масс.ч. МСФ

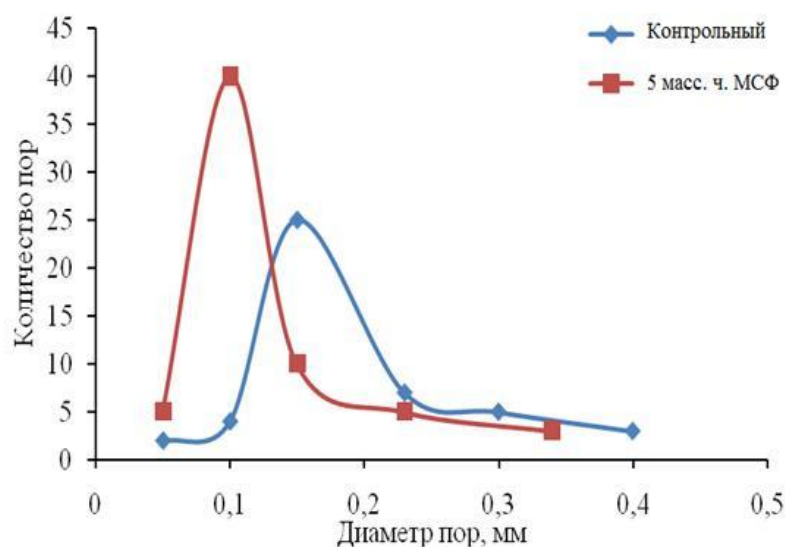


Рисунок 3.8 — Распределение пор по диаметрам

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов: при введении МСФ происходит увеличение коксового остатка на 16 %, увеличение площади эндотермического пика на 30 %, незначительно увеличивается температура начала потери массы.

Для снижения теплопроводности ТЗМ необходимо уменьшать размер пор, использовать материалы с пониженной теплопроводностью, стремиться как к равномерности распределения пор, так и к равномерному, по отношению к потоку тепла, распределению пор, имеющих не сферическую форму. В этой связи, следует отметить, что указанные выше эффекты возможно достичь с использованием микросфер в составе резины при сравнительно малых дозировках (рис 3.9).

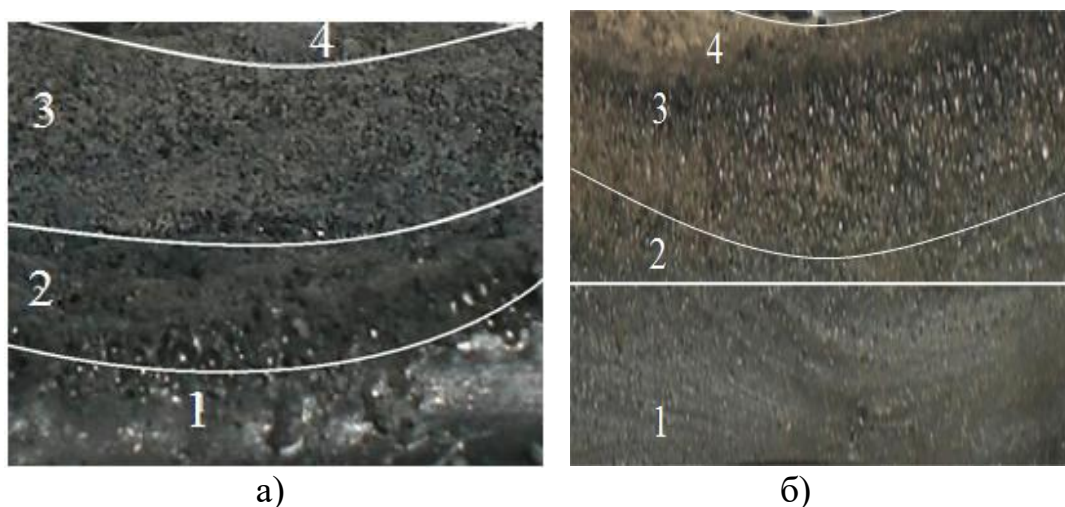


Рисунок 3.9 – Изменения в структуре образцов контрольного (а) и содержащего 5 масс. ч. МСФ (б) после испытания: 1 – недеформируемый слой; 2 – предпиролизный слой; 3 – зона пиролиза; 4 – зона минерализации

При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (область 1 на рис. 3.9) практически отсутствует. Наличие микросфер в малых дозировках способствует образованию пор правильной формы (рис. 3.9, б), тогда как контрольный образец характеризуется образованием вытянутых пор неправильной формы (рис. 3.9, а).

Регулирование теплопроводности кокса возможно при изменениях его состава и структуры, прежде всего за счет уменьшения диаметра пор. В случае применения МСФ происходит уменьшение теплопроводности кокса в

наименее прогретых его слоев – от зоны пиролиза до 1300 °С. В этой зоне доля лучистого переноса сравнительно невелика и наличие замкнутых МСФ уменьшает теплопроводность коксового слоя.

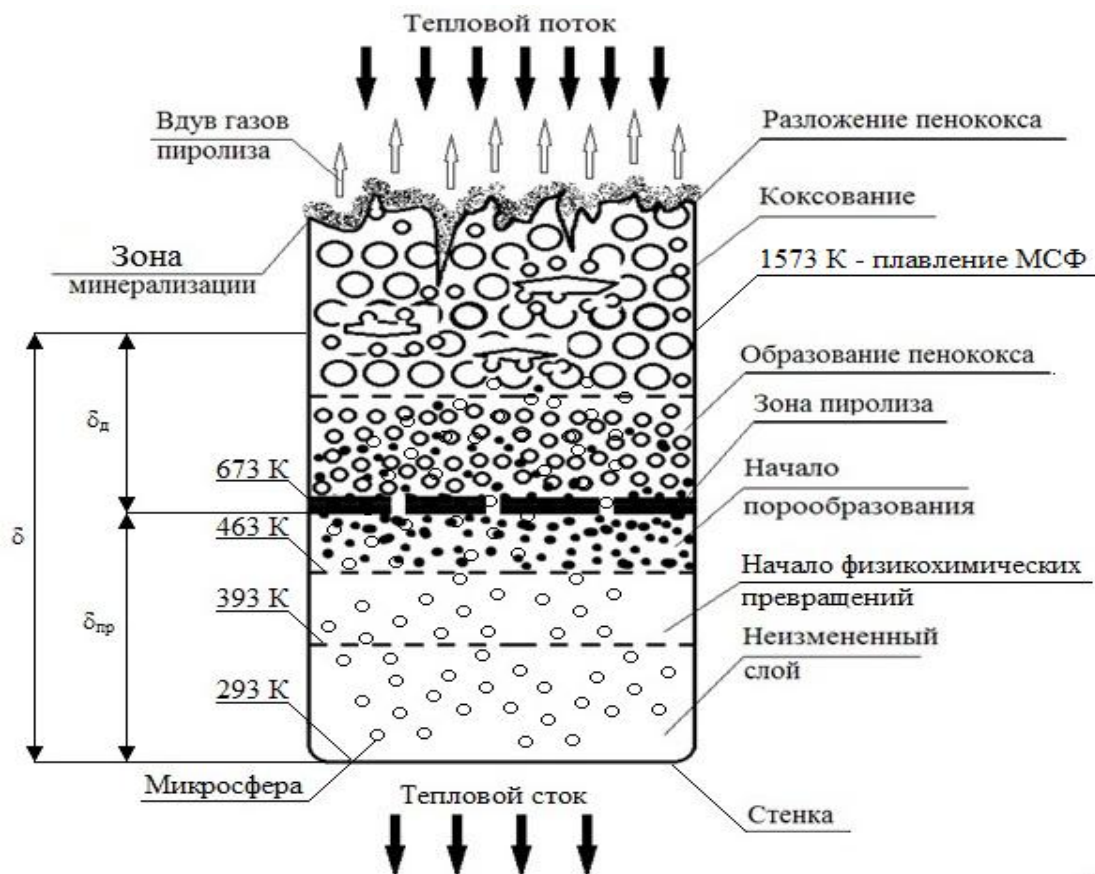


Рисунок 3.10 – Структурная модель поведения ОТЗМ, содержащего МСФ, в высокотемпературном потоке

Выше 1350 °С происходит плавление МСФ с образованием испаряющихся капель алюмосиликата. При этом МСФ раскрываются и находящийся в них газ (смесь CO_2 и H_2) вместе с другими газами пиролиза «вдувается» в высокотемпературную зону (рис. 3.10), приводя к некоторому ее охлаждению.

Таким образом, установлено, что введение микросфер в состав ОТЗМ приводит к улучшению теплофизических и огнетеплозащитных свойств материала, но из-за увеличения степени взаимодействия наполнитель-

наполнитель и ухудшения распределения микросфер в эластомерной матрице возникает необходимость модификации МСФ.

3.2 Оценка вероятности протекания реакций в системе модификатор – микросферы с использованием квантово-химических расчетов

Развитие методов квантовой химии, молекулярной механики и молекулярного моделирования в сочетании с вычислительными мощностями современных компьютеров привело к появлению компьютерной (вычислительной) техники, позволяющей рассчитывать сложные молекулы, в том числе и ВМС [152]. Метод компьютерного моделирования внутримолекулярной динамики является одним из перспективных методов прогнозирования поведения относительно сложных систем и взаимодействия их отдельных компонентов [152, 153].

В рамках развития направления исследований, проводимых под руководством проф. Каблова В.Ф. представляло интерес изучение межмолекулярных взаимодействий в композициях содержащих модифицированные ФЭДА и немодифицированные алюмосиликатные микросферы.

Для анализа межмолекулярных взаимодействий в настоящей работе был использован полуэмпирический квантово-химический метод PM7 – один из методов для выполнения полуэмпирических расчетов, входящий в состав расчетного модуля, свободно распространяемой программы МОРАС.

Выбор в качестве методов исследования именно полуэмпирических квантово-химических обусловлен сравнительной быстротой последних – с одной стороны, и достаточно высокой точностью вычислений – с другой.

Расчет проводили в следующем порядке. В качестве нулевого приближения были созданы модели фрагментов поверхности микросферы, модификатора ФЭДА и структурного звена этиленпропилендиенового каучука.

Однозначно смоделировать сложную поверхность микросфер весьма затруднительно, поэтому было рассмотрено два основных варианта, условно названных МСФ₁ и МСФ₂ (рисунок 3.11).

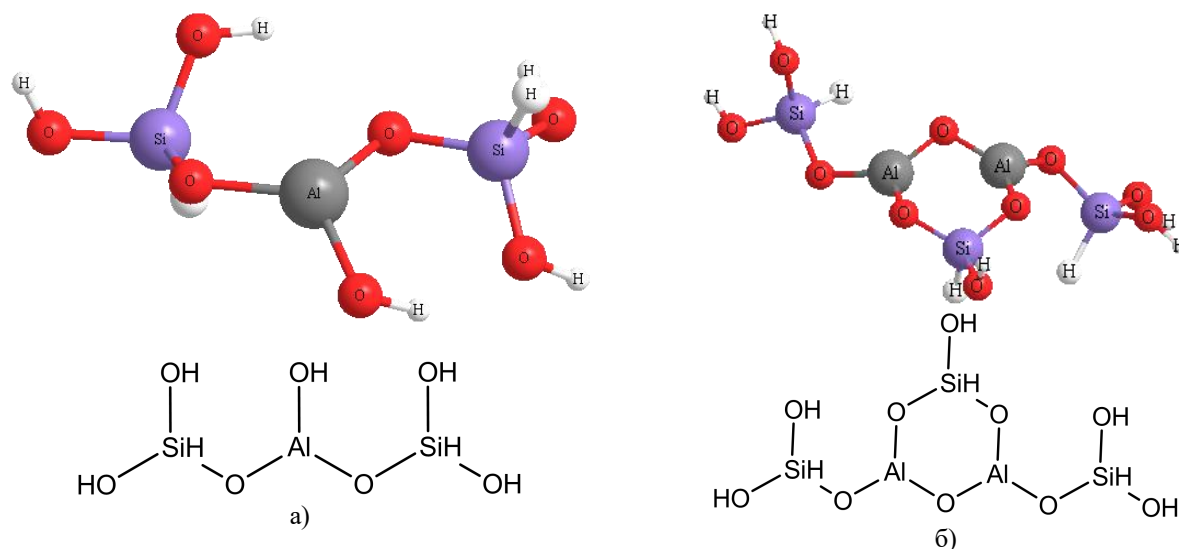


Рисунок 3.11 – Геометрические структуры молекул, имитирующих фрагмент поверхности микросферы: а) – МСФ₁; б) – МСФ₂

Структура молекул и комплексов в стартовой конфигурации была оптимизирована путем минимизации энергии, рассчитываемой методом молекулярной механики с потенциальными функциями силового поля tripos 5.2. Далее полученные структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций (первое приближение) для минимизации энергии.

Такая же процедура была выполнена и с комплексами фрагмент каучука – микросфера и фрагмент каучука – ФЭДА – микросфера.

В таблице 3.2 приведены оптимизированные значения полученных теплот образования комплексов ΔE , рассчитанные по формуле

$$\Delta E = E_k - \sum_{i=1}^n E_i,$$

где E_k – теплота образования комплекса; E_i – теплота образования i -той молекулы, входящей в состав комплекса.

Таблица 3.2 – Теплоты образования комплексов ΔE (Дж/моль), содержащих ФЭДА и молекулы, имитирующие структурное звено СКЭПТ и поверхность микросфер

Моделируемый фрагмент структуры	Без модификатора ФЭДА	С модификатором ФЭДА
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент МСФ ₁	-5,17	-72,71
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент МСФ ₂	-5,24	-74,21

Система, содержащая каучук, микросферы и ФЭДА характеризуется наибольшими отрицательными значениями, что свидетельствует о вероятности протекания взаимодействия между компонентами. Максимальной устойчивостью в обоих случаях имеют комплексы, содержащие фрагмент МСФ₂.

С помощью программы для квантово-химических расчетов были определены заряды на атомах алюминия во фрагментах МСФ₁ и МСФ₂ до и после предполагаемого взаимодействия с ФЭДА. Установлено, что алюминий во фрагментах МСФ₁ и МСФ₂ заряжен практически одинаково (1,35737 и 1,35546 соответственно). Однако после взаимодействия с ФЭДА его заряд снижается до 1,21548 в первом случае и до 1,24483 – во втором.

Для каждого соединения были рассчитаны термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакций при стандартных условиях и температуре вулканизации. По результатам вычислений получены значения следующих термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующих реакций. Параметры рассчитывались как разница между суммами значений термодинамических параметров, соответствующих продуктам реакции и исходным веществам.

Примеры смоделированных молекул продуктов реакции показаны на

рисунке 3.13. Результаты расчетов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Термодинамические параметры рассматриваемых реакций

Термодинамические параметры	МСФ ₁ + ФЭДА		МСФ ₂ + ФЭДА	
Температура, К	298	438	298	438
Изменение энтальпии реакции, ΔH , кДж/моль	-240,9	-374,7	-258,2	-424,9
Изменение энтропии реакции, ΔS , Дж/мольК	794	875	861	987
Изменение энергии Гиббса, ΔG , кДж/моль	-1,579	8,541	-4,248	7,381

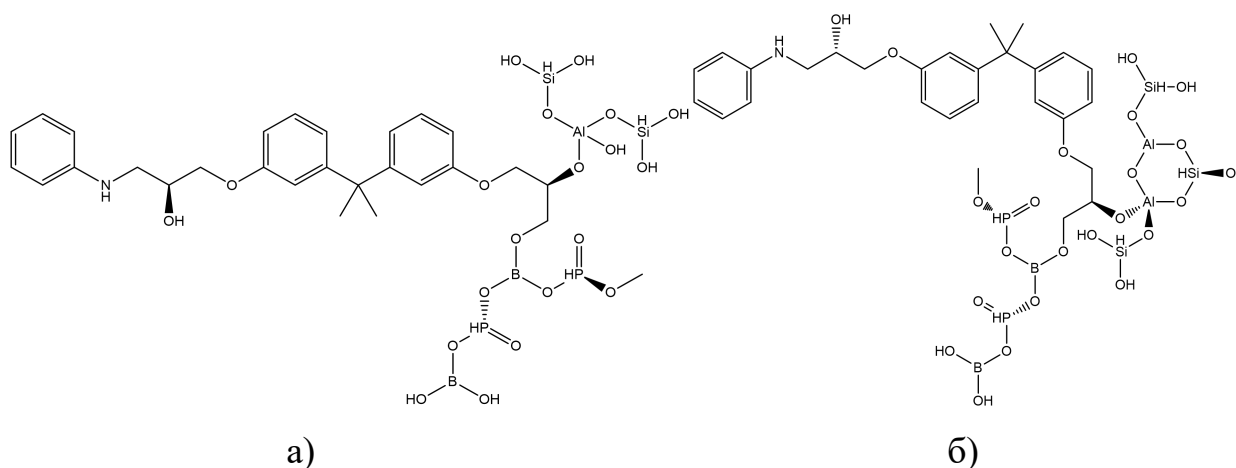


Рисунок 3.12 – Примеры оптимизированных продуктов взаимодействия ФЭДА с фрагментом МСФ₁ (а) и фрагментом МСФ₂ (б)

Установлено, что химическое взаимодействие между молекулой, имитирующей фрагмент поверхности МСФ, со звеньями макромолекулы каучука практически не происходит – изменение энергии Гиббса близко к нулю. В то же время, по результатам расчетов, модификатор ФЭДА реагирует с поверхностью микросферы, и вероятность этого взаимодействия для фрагмента МСФ₂ более высока, чем для фрагмента МСФ₁ (энергия Гиббса имеет наибольшее отрицательное значение). При повышении температуры до температуры вулканизации вероятность химического взаимодействия уменьшается (энергия Гиббса увеличивается), что подтверждается тем фактом, что при отдельном введении компонентов в

состав эластомерной композиции ее свойства несколько хуже по сравнению с резиной, содержащей модифицированные микросферы.

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов установлено, что существует возможность протекания взаимодействия ФЭДА с поверхностью микросфер и наиболее вероятно, что модификатор будет реагировать со смоделированной структурой MSF_2 .

Борат метилфосфита является перспективным компонентом огнегасящих составов для бумаги и тканей. Вместе с тем, огнетеплозащитные свойства полимерных материалов с фосфорборсодержащим олигомером (ФБО) [161] существенно улучшаются при использовании алюмосиликатных полых микросфер (МСФ) [162]. Адгезия ФБО к МСФ играет важную роль при модификации их поверхности олигомером. Механизм формирования адгезионных связей в данной системе в настоящее время исследован недостаточно, поэтому представляло интерес провести квантово-химическое моделирование взаимодействия фрагментов поверхности алюмосиликатного наполнителя и модификатора ФБО.

Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности [166, 167] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке (Becke) [168], Ли, Янга и Парра (Lee, Yang and Parr) [169] DFT B3LYP/6-311G** [170] с использованием программы NWChem [171]. Ранее проведенные расчеты с использованием метода DFT B3LYP/6-31G** показали адекватные результаты при расчете энергий образования комплексов в аналогичных системах [172].

Было проведено два вида расчетов: оптимизация геометрии и молекулярно-динамическое моделирование в квантово-классическом приближении. При оптимизации геометрии исследуемых соединений (исходных веществ и продуктов реакций) для каждого из них была найдена конформация, отвечающая минимуму потенциальной энергии. Для данной конформации рассчитывали полную электронную энергию соединения. В

процессе молекулярно-динамического моделирования энергия и градиент на каждом шаге интегрирования классического уравнения движения вычислялась тем же квантово-химическим методом DFT B3LYP/6-311G**. Интегрирование уравнений движения осуществлялось в соответствии с алгоритмом Verlet, шаг интегрирования по времени составлял $0,2419 \cdot 10^{-15}$ с. Начальное распределение скоростей отвечало Максвелл-Больцмановскому распределению, для поддержания температуры использовался термостат [173], параметр релаксации составлял 100 шагов интегрирования по времени. Температура моделирования составляла 333 К. Время моделирования составляло 1514 ч.

На рис. 3.14-3.16 приведены конформации в минимуме энергии элементоорганического олигомера ФБО с числом звеньев 3–5, соответственно. Как видно, олигомер ФБО-3, состоящий из трех звеньев, (рис. 3.14) имеет свернутую конформацию, тогда, как в олигомерах с большим числом звеньев ФБО-4 (рис. 3.15) и ФБО-5 (рис. 3.16) три звена образуют свернутую конформацию, аналогичную ФБО-3, а последующие звенья выходят из этой области.

Для того чтобы оценить устойчивость конформации с минимальной энергией было проведено молекулярно-динамическое моделирование данных олигомеров, в ходе которого измерялось расстояние R между крайними атомами фосфора и бора: P1...B2 для ФБО-3 (рис. 3.14), P1...B4 для ФБО-4 (рис. 3.15) и P1...B5 для ФБО-5 (рис. 3.16). Рассчитанные зависимости указанных расстояний от времени показаны на рис. 3.17.

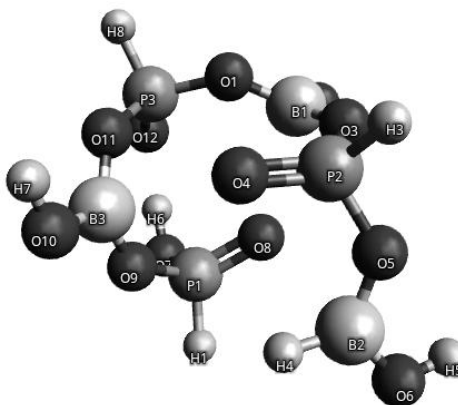


Рисунок 3.14 – Конформация модификатора ФБО-3 в минимуме энергии, используемая в качестве стартовой при молекулярно-динамическом моделировании

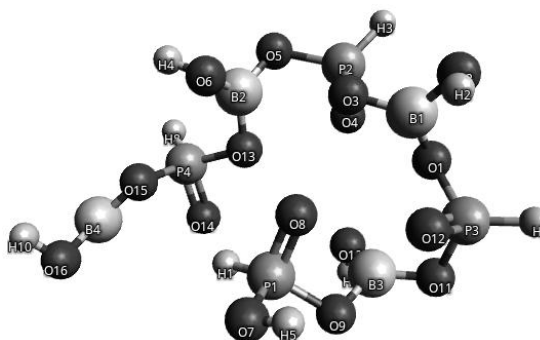


Рисунок 3.15 – Конформация модификатора ФБО-4 в минимуме энергии, используемая в качестве стартовой при молекулярно-динамическом моделировании

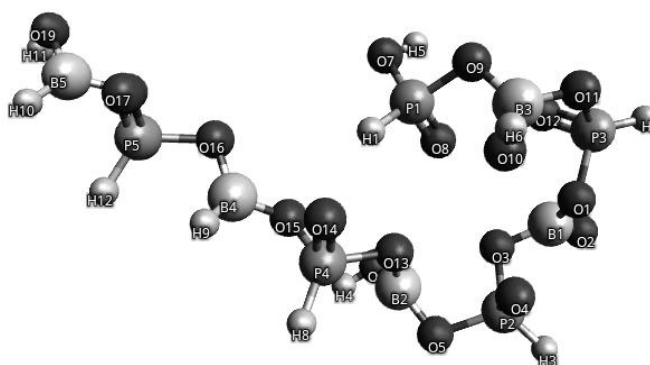


Рисунок 3.16 – Конформация модификатора ФБО-5 в минимуме энергии, используемая в качестве стартовой при молекулярно-динамическом моделировании

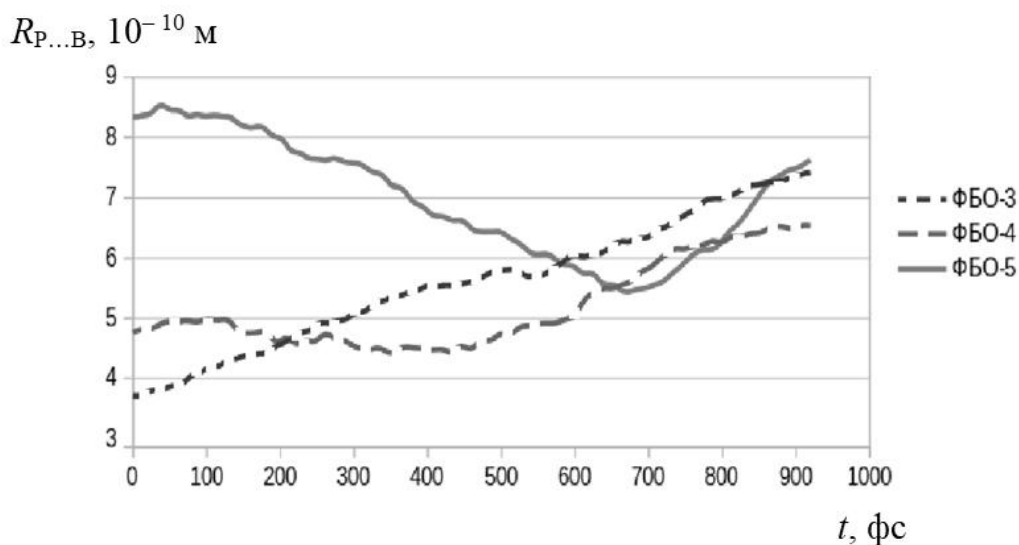


Рисунок 3.17 – Зависимость расстояния R между крайними атомами фосфора и бора при молекулярно-динамическом моделировании олигомеров ФБО-3, ФБО-4, ФБО-5.

Как видно из представленных данных, в ходе моделирования олигомера ФБО-3 его свернутая, близкая к циклической, конформация постепенно раскрывается, тогда, как для олигомера ФБО-4 это выражено уже в меньшей степени, а олигомер ФБО-5, напротив, приобретает более плотную конформацию, так что в конце интервала интегрирования для всех трех олигомеров расстояния между концевыми атомами оказываются близки.

В ходе конформационного анализа после отжига методом молекулярной динамики найдены конформации с меньшей энергией по отношению к первоначальному локальному минимуму. Кроме того, для олигомеров ФБО-4 и ФБО-5 обнаружены химические реакции внутримолекулярной циклизации с образованием химических связей. Анализ показывает, что циклы возникают в результате того, что один из атомов бора переходит в sp^3 -гибридное состояние и образует химическую связь с кислородом у атома фосфора. Для олигомера ФБО-3 цикл не образуется, для ФБО-4 образуется один цикл (рис. 3.18), а для ФБО-5 два цикла (рис. 3.19).

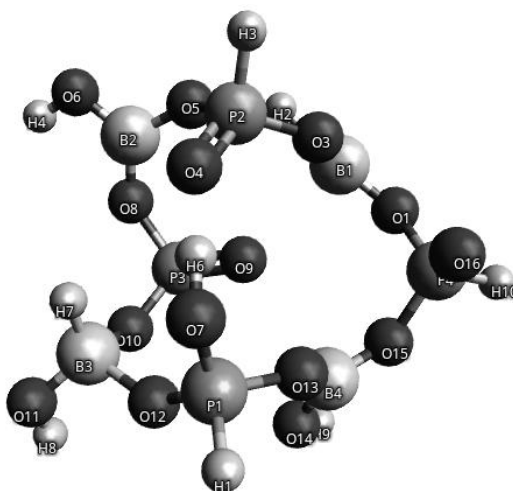


Рисунок 3.18 – Конформация олигомера ФБО-4 с образованием внутреннего цикла

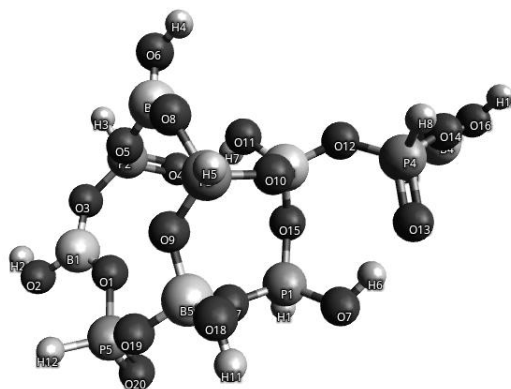


Рисунок 3.19 – Конформация олигомера ФБО-5 с образованием двух внутренних циклов

В табл. 3.4 приведены значения полных электронных энергий олигомеров в стартовой конфигурации E_0 и после отжига и минимизации E .

Таблица 3.4 – Полная электронная энергия олигомеров в разных конфигурациях, кДж/моль

Конфигурация	E_0	E	$\Delta E = E_0 - E$
ФБО-3	-5269614,12	-5269655,71	-41,59
ФБО-4	-7023825,27	-7025197,71	-1372,44
ФБО-5	-8581362,60	-8780800,51	-199437,91

Видно, что для олигомера ФБО-3 после минимизации энергия меняется незначительно, что отвечает только межмолекулярным взаимодействиям, тогда как для олигомеров ФБО-4 и ФБО-5 происходит образование новых химических связей. Возможно, что образование подобных химических связей происходит на практике, приводя к образованию сшитых структур в модифицированных ФБО полимерных композициях.

При исследовании межмолекулярных взаимодействий алюмосиликатного наполнителя и ФБО в качестве соединения, моделирующего фрагмент поверхности МСФ, было выбрано соединение МСФ-2 [14], а в качестве модификатора ФБО-3.

На рис. 3.20 приведена стартовая конфигурация моделируемого комплекса в минимуме потенциальной энергии. Расстояние между атомом кислорода O13 МСФ-2 и атомом водорода H5 ФБО-3 составляет $1,9 \cdot 10^{-10}$ м и, следовательно, в данной конфигурации имеет место образование водородной связи.

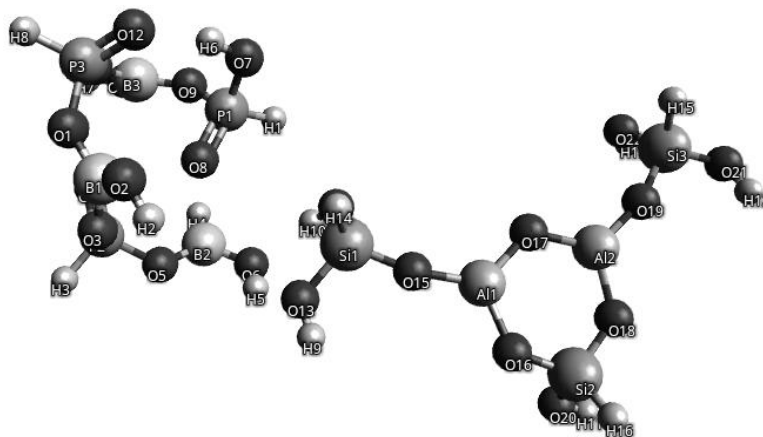


Рисунок 3.20 – Стартовая конфигурация моделируемого комплекса ФБО-3..МСФ-2 в минимуме потенциальной энергии

На рис. 3.21 показана конфигурация данного комплекса после молекулярно-динамического моделирования в течение 1 пс. Видно, что в

процессе молекулярных движений появляется взаимодействие второй гидроксильной группы того же конечного атома кремния МСФ-2 с атомом кислорода второго конца олигомера ФБО-3.

На рис. 3.22 приведена зависимость от времени молекулярно-динамического моделирования расстояний R между парами атомов конечных групп: водород олигомера ФБО-3 и кислород МСФ-2, и кислород олигомера ФБО-3 и водород МСФ-2.

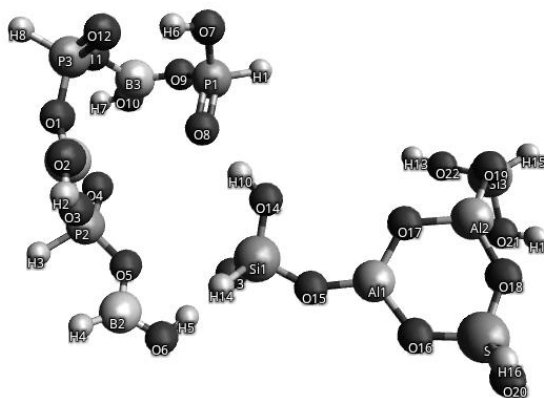


Рисунок 3.21 – Конфигурация комплекса ФБО-3..МСФ-2 после молекулярно-динамического моделирования в течение 1 пс

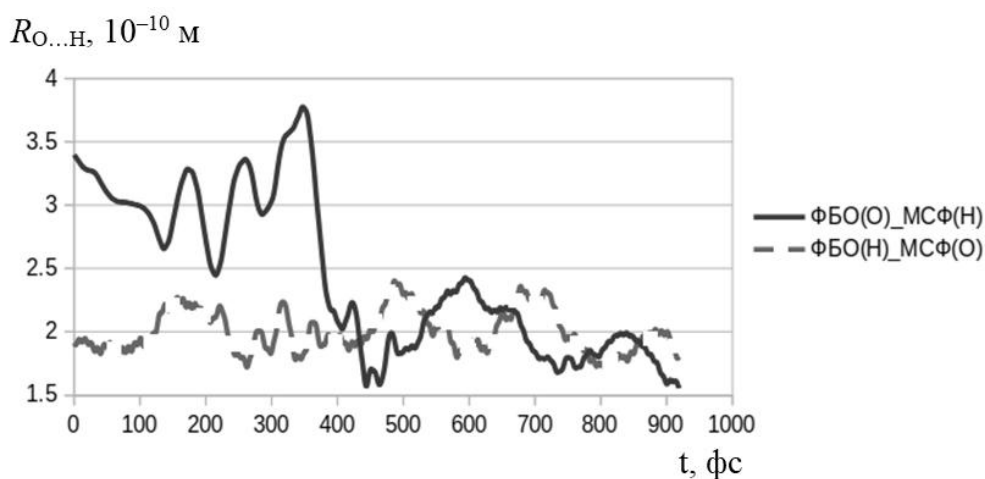


Рисунок 3.22 – Зависимость от времени молекулярно-динамического моделирования расстояний между парами атомов конечных групп: водород олигомера ФБО-3 и кислород МСФ-2 и кислород олигомера ФБО-3 и водород МСФ-2

Как видно, водородная связь, возникшая в процессе стартовой минимизации энергии между атомом кислорода концевой гидроксильной группы у атома кремния МСФ-2 и атомом водорода ФБО-3 сохраняется в течение всего времени моделирования. Соответствующее расстояние между этими атомами флуктуирует вблизи значений, характерных для водородной связи. При этом вторая водородная связь между гидроксильной группой того же концевого атома кремния МСФ-2 с атомом кислорода второго конца олигомера ФБО-3 возникает после 0,5 пс моделирования и сохраняется до конца, флуктуируя приблизительно у тех же значений, что и первая.

Полученные результаты квантово-химического моделирования позволяют сделать предположение, что между поверхностью МСФ и ФБО возникают водородные связи, которые сохраняются при введении данной системы в эластомерные композиции.

Таким образом, квантово-химическим моделированием ФБО с числом звеньев 3–5 установлена возможность образования внутренних циклов в олигомерах с числом звеньев цепи более трех за счет химических связей атомов бора с кислородом у атома фосфора. Данные реакции, возможно, приводят к образованию сшитых структур в модифицированных ФБО полимерных композициях.

Взаимодействие поверхности алюмосиликатного наполнителя и модификатора ФБО реализуется образованием водородных связей между гидроксильными группами атомов кремния алюмосиликатного наполнителя и атомами кислорода и водорода олигомера. При этом в качестве акцепторов при образовании водородных связей могут выступать как атомы кислорода на поверхности наполнителя, так и атомы кислорода, входящие в состав олигомера.

Общее время вычислений на 16-ядерном узле вычислительного кластера составило 2613 ч.

Данные моделирования подтверждаются натурными экспериментами. О сохранении слоя ФБО на поверхности алюмосиликатных микросфер можно судить по улучшению огнетеплозащитных свойств материала. Создание более плотной и мелкопористой коксовой шапки позволяет увеличить время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С и уменьшить потерю массы при проведении испытаний.

3.3 Исследование влияния модификации микросфер фосфорборазотсодержащим олигомером на свойства огнетеплозащитных материалов

Ранее проведенные работы на кафедре ВТПЭ показали, что фосфорборсодержащие соединения – ФЭДА и ФБО являются эффективным модификаторами, позволяющими регулировать структуру кокса и повышать огнетеплозащитную эффективность композиций [131-133].

Материалы, содержащие МСФ, обработанные фосфорборсодержащим олигомером (ФБО), имеют ряд недостатков (см. раздел 3.5), поэтому более перспективным является использование продуктом взаимодействия бората метилфосфита, смолы ЭД-20 и анилина (ФЭДА)

Обработка поверхности микросфер фосфорборазотсодержащим олигомером (ФЭДА) с одной стороны позволяет повысить сродство МСФ к каучуку, а с другой стороны предполагает улучшение огнетеплозащитных свойств композиции за счет концентрирования атомов фосфора, бора и азота в межфазной границе.

При изготовлении резиновых смесей и вулканизатов происходит частичное разрушение микросфер (рисунок 3.23), что является нежелательным процессом. Исследование на сканирующем микроскопе Versa 3D показало, что доля разрушенных микросфер не превышает 20 %.

Нами установлено, что в частично разрушенных МСФ возможно

формирование свободных полостей, не заполненных резиновой смесью. Схематично это можно представить следующим образом (рисунок 3.24).

Целая микросфера

Частично разрушенная микросфера

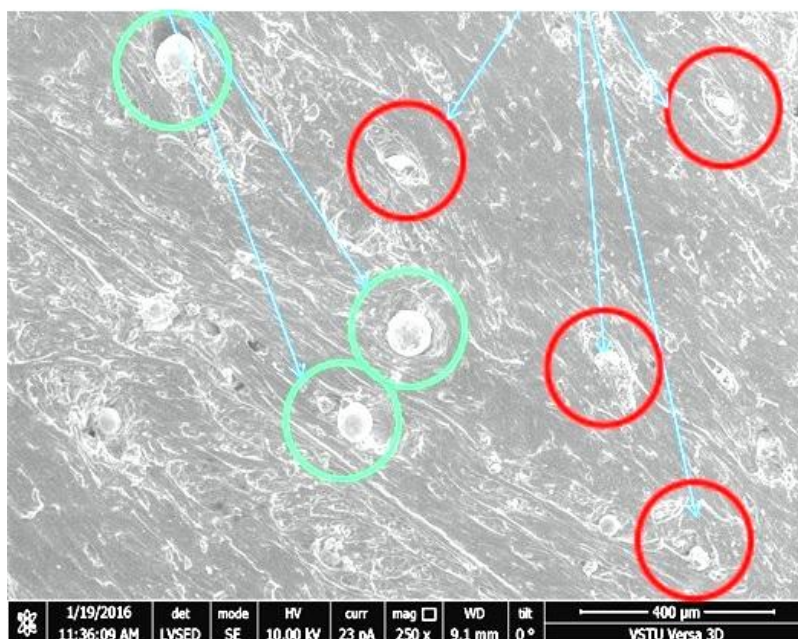


Рисунок 3.23 – Микрофотография вулканизата, содержащего микросферы

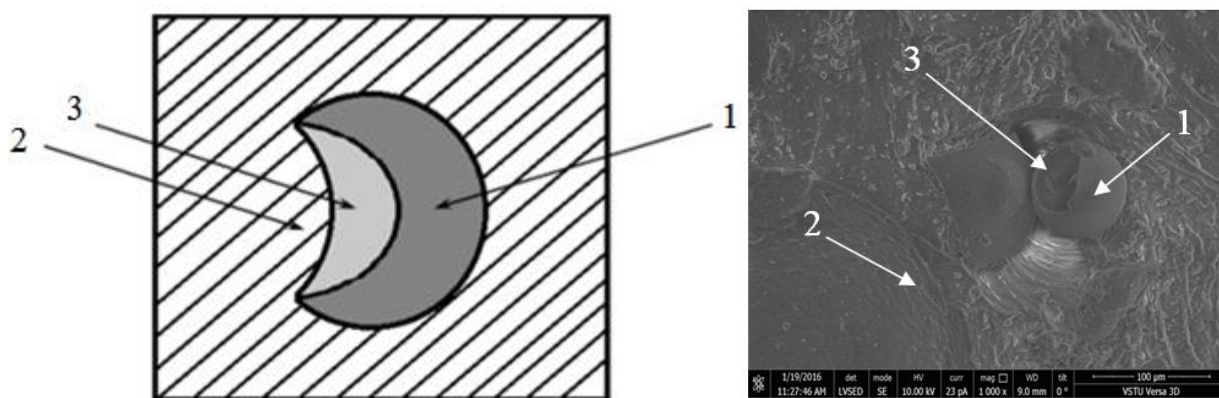


Рисунок 3.24 – Формирование полости вокруг частично разрушенной микросферы: 1 – фрагмент частично разрушенной микросферы; 2 – резиновая смесь; 3 – полость в разрушенной микросфере, не заполненная резиновой смесью

Поверхность МСФ неоднородна, на ней имеются сколы и другие поверхностные дефекты, что может способствовать механическому закреплению ФЭДА. Обработка МСФ проводилась 15 % раствором ФЭДА в ацетоне при постоянном перемешивании в течение 3 часов, с последующим удалением растворителя. За счет смачивания ФЭДА поверхности МСФ, увеличивает «каучукофильность» и эластомерная матрица прилегает более плотно к МСФ (рис. 3.25). Проводимая модификация также улучшает взаимодействие поверхности микросфер и полимерной матрицы (что подтверждается снижением эффекта Пейна (табл. 3.5)), и способствует лучшему их распределению.

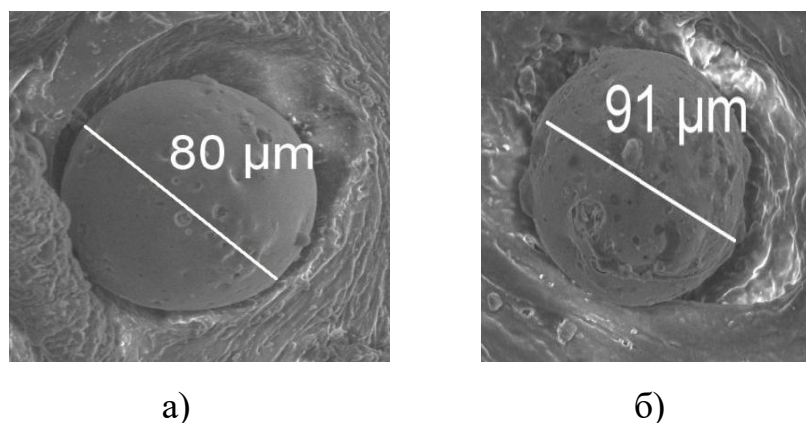


Рисунок 3.25 – Фотография алюмосиликатной микросферы до (а) и после обработки ФЭДА (б)

Как видно из представленных фотографий, обработанные ФЭДА микросферы характеризуются большим диаметром, по-видимому, за счет формирования слоя модификатора. Для того чтобы установить характер взаимодействия поверхности микросфер и модификатора, обработанные МСФ промывались растворителем, после чего проводилось исследование элементного состава поверхности.

О протекающих процессах химической модификации поверхности свидетельствует появление пиков азота и фосфора на EDX-спектрах (рисунок 3.26).

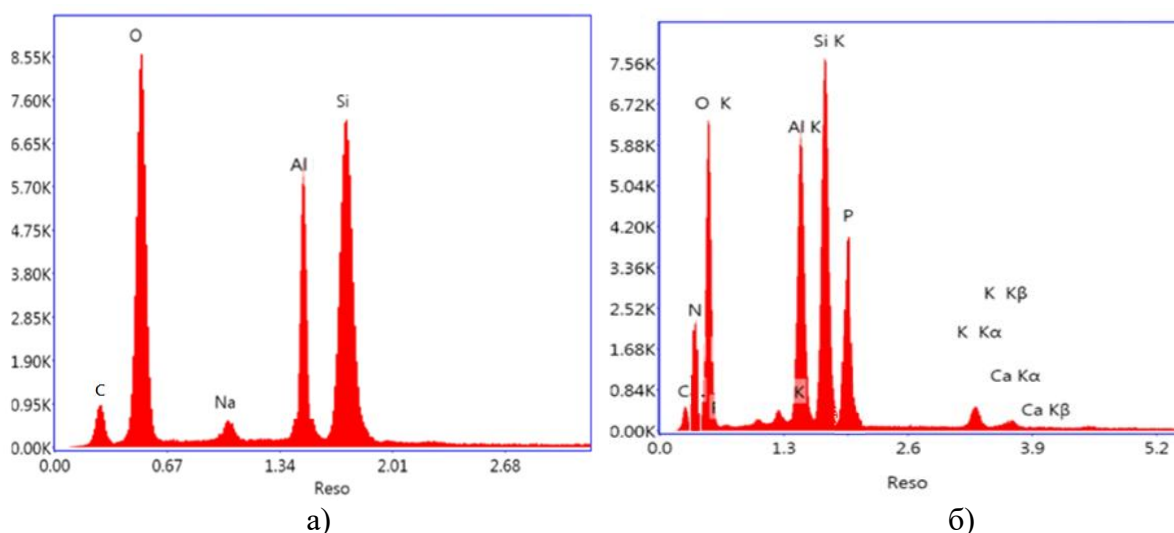


Рисунок 3.26 – Элементный состав поверхности микросфер: а) до обработки ФЭДА; б) после обработки ФЭДА

Отсутствие пиков бора объясняется невозможностью их фиксации с помощью электронного микроскопа «Versa 3D». Наличие пиков алюминия и кремния может быть связано с тем, что ФЭДА образует на поверхности МСФ не сплошную пленку.

Поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и МСФ может быть описано следующей схемой (рис. 3.27):

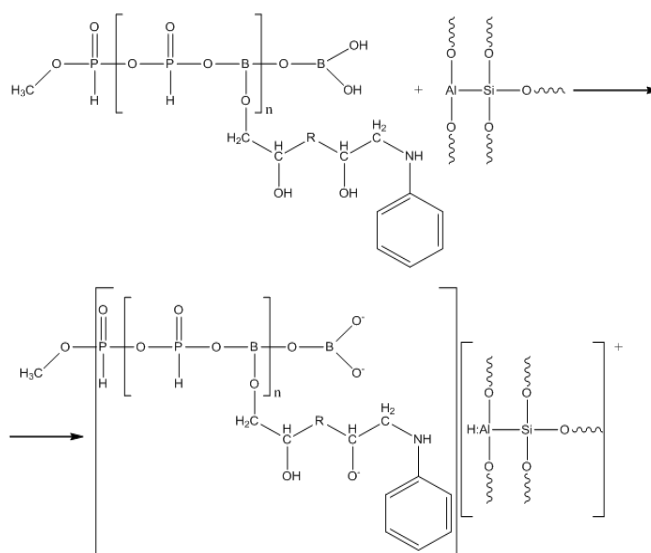


Рисунок 3.27 – Предполагаемая схема поверхностно-химического взаимодействия МСФ и ФЭДА

Поверхностно-химическое взаимодействие ФЭДА и микросфер подтверждается ИК-Фурье спектральным анализом. При температурном воздействии (температура ~ 165 °С), возможно возникновение координационной связи гидроксогруппа–алюминий, о чем свидетельствует некоторое смещение пиков в низкочастотную область (рис. 3.28).

Протекание поверхностно-химического взаимодействия ФЭДА и микросфер также подтверждается наличием пиков в области 900-1050 и 1100-1200 см^{-1} , характерных для связей Р-О-Р и Р=О соответственно, что, возможно, свидетельствует о наличии молекул ФЭДА на поверхности МСФ после экстрагирования (рис. 3.28). Колебания в области 1000-1110 см^{-1} могут свидетельствовать о возникновении связей Si-O-R.

Обработка МСФ ФЭДА проводилась в соотношении (масс.): МСФ : ФЭДА = 1 : 1 (шифр 1/1); МСФ : ФЭДА = 1 : 1,5 (шифр 1/1,5); МСФ : ФЭДА = 1 : 2 (шифр 1/2); МСФ : ФЭДА = 1 : 2,5 (шифр 1/2,5); МСФ : ФЭДА = 1 : 3 (шифр 1/3). Влияние модифицированных микросфер на вулканизацию резин и их свойства представлено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Влияние количества модификатора ФЭДА на вулканизационные, физико-механические, теплофизические и огнетеплозащитные свойства

Показатель	Соотношение МСФ/ФЭДА						
	Контрольный	1/0	1/1	1/1,5	1/2	1/2,5	1/3
Характеристики резиновых смесей							
ΔM , Н·м	18,1	20,0	18,0	17,7	14,9	15,0	15,8
τ_{90} , мин	30,61	40,70	37,45	30,41	31,16	31,43	36,65
R_v , мин ⁻¹	4,29	4,33	4,51	4,27	4,27	4,01	4,25
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 60 мин)							
f_p , МПа	10,3	12,9	10,2	10,6	11,3	10,5	10,3
$\epsilon_{отн}$, %	643		580	570	550	610	640
$\theta_{ост}$, %	20		17	23	23	27	35
w , %	264	243	213	207	201	215	228
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов							
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	220	270	270	280	290	300	320
Δm , %	28,78	17,87	20,73	23,52	18,72	20,98	18,98
C_m , Дж/(кг·К)	1635	1771	1845	1845	1790	1845	1845
λ , Вт/(м·К)	0,2292	0,1632	0,181	0,183	0,184	0,186	0,187

Стойкость вулканизатов к эрозионному воздействию							
f_{omp} , Па	37,3	36,5	36,9	37,5	38,9	38,1	37,2
K	2,29	1,94	2,35	2,44	2,57	2,74	3,01
τ_{HB} , с	6	7	9	12	16	15	16
τ_{HO} , с	30	34	34	35	36	36	36

Примечание: ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, τ_{90} – оптимальное время вулканизации, R_v – показатель скорости вулканизации, f_p – условная прочность при растяжении, $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва, w – степень набухания в толуоле, $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, Δm – потеря массы образца, при проводимом испытании, f_{omp} – прочность прококсированного слоя на отрыв, K – кратность вспучивания образца, τ_{HB} , τ_{HO} – время начала возгорания и отслаивания кокса, λ – теплопроводность, C_m – теплоёмкость

Введение микросфер, обработанных ФЭДА, несколько замедляет кинетику вулканизации и снижает физико-механические свойства материала, однако данные изменения не носят критического характера и являются допустимыми для ОТЗМ. Более важным является тот факт, что за счет совместного действия МСФ и ФЭДА происходит улучшение огнетеплозащитных характеристик материала.

При введении МСФ, обработанных ФЭДА, наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Влияние способа модификации поверхности алюмосиликатных микросфер на характеристики резин и вулканизатов

Показатель	K	1МСФ	1МСФ + 3ФЭДА	1МСФ обр ФЭДА	1МСФ+3ФЭДА обр. СВЧ
$\Delta G'$	55,37	59,44	55,47	53,94	56,81
σ_k , Н/см	8,36	8,12	8,59	8,81	8,78
f_p , МПа	9,13	13,97	10,28	10,57	11,00
w , %	264	243	228	215	234

Примечание: $\Delta G'$ – эффект Пейна, σ_k – когезионная прочность, f_p – условная прочность при растяжении, w – степень набухания в толуоле

Повышение степени взаимодействия каучук-наполнитель зависит от способа введения ФЭДА. Наибольшим эффектом обладает не аддитивное введение, а предварительная обработка поверхности МСФ раствором ФЭДА или СВЧ-обработка смеси МСФ и ФЭДА (рисунок 3.29).

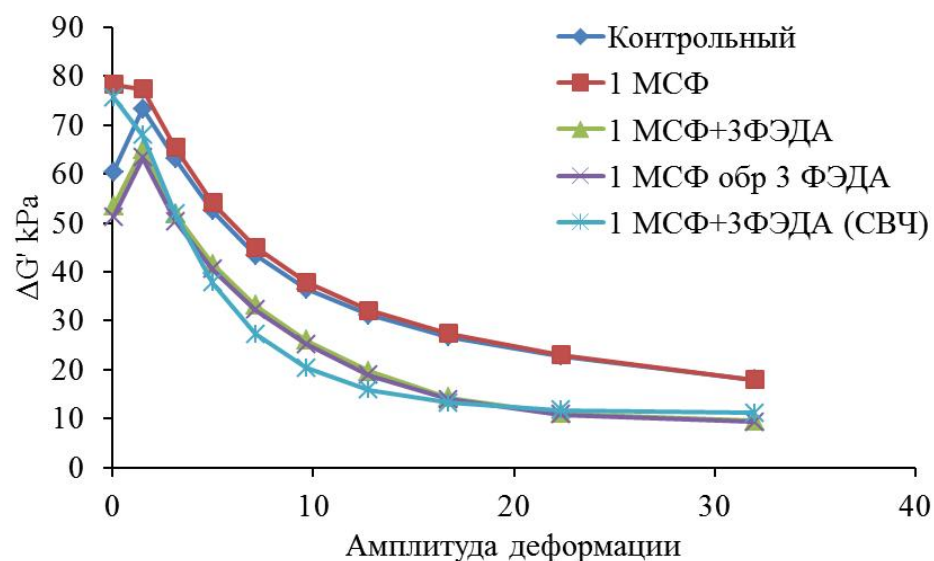


Рисунок 3.29 – Зависимость эластической составляющей модуля сдвига от амплитуды деформации

Также при СВЧ-обработке наблюдается повышение эластической составляющей модуля сдвига при высоких амплитудах деформации, что может быть объяснено увеличением вклада в модуль гидродинамического эффекта, взаимодействия полимер-наполнитель и «структуры внутри каучука» при добавлении модификатора.

При дополнительном введении элементоорганического модификатора наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель. Следовательно, при оптимальном подборе соотношения каучук-микросферы-ФЭДА возможно образование дополнительных сшитых структур внутри эластомерной матрицы, способствующих проявлению армирующего эффекта в прококсованном слое в условиях эрозионного уноса и отрыва материала высокоскоростным газовым потоком.

При этом наличие ФЭДА обеспечивает повышение когезионной прочности композиции и позволяет прогнозировать повышение адгезии материала к подложке, за счет функциональных групп модификатора, что подтверждалось ранее при исследовании различных адгезионных

композиций, содержащих ФЭДА [161-164].

Увеличение доли ФЭДА по отношению к МСФ при модификации частиц способствует увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С (до 45 %) и уменьшению потери массы (табл. 3.5, рис. 3.30).

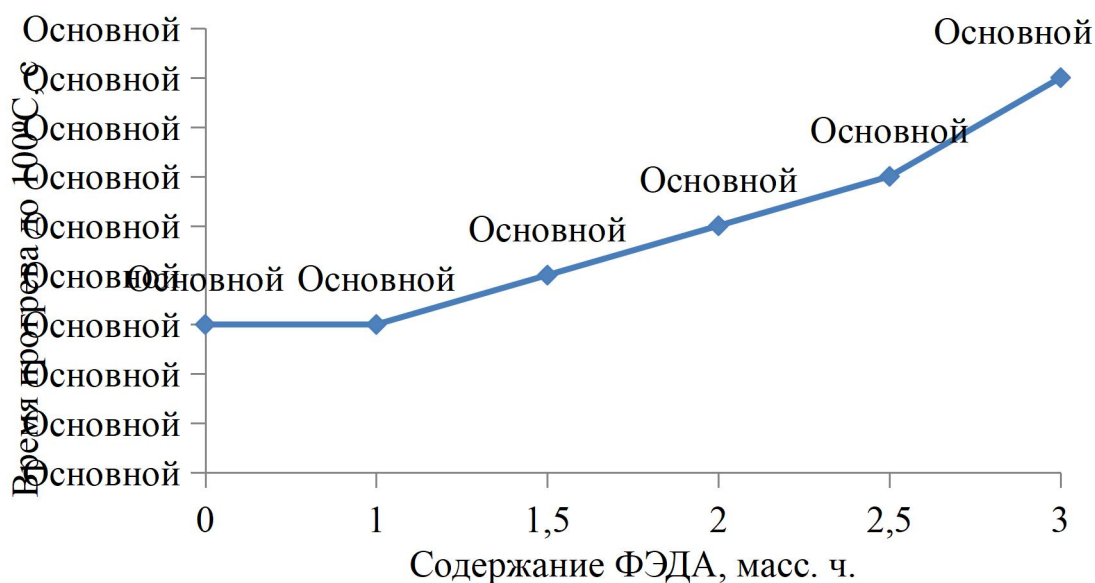


Рисунок 3.30 – Зависимость времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С от содержания ФЭДА (содержание МСФ – 1 масс. ч.)

Проводимая модификация микросфер способствует повышению времени начала возгорания и времени начала отслаивания коксового слоя в условиях эрозионного воздействия (табл. 3.5). Также при этом возрастает прочность коксового слоя на отрыв, что может объясняться когезионной активностью ФЭДА.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов. При введении модифицированных МСФ имеет место увеличение площади эндотермического пика на 35 %. При этом температура начала потери массы изменяется незначительно.

Исследования с использованием электронной микроскопии показали,

что введение МСФ, обработанных ФЭДА, приводит к образованию равномерной пористой структуры, причем средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 350-420 мкм до 140-160 мкм (рис. 3.32 и 3.33).

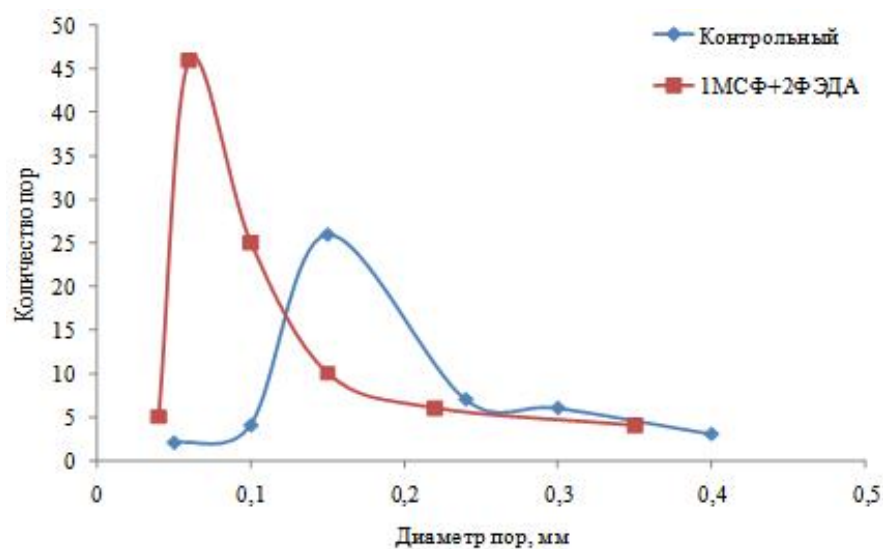
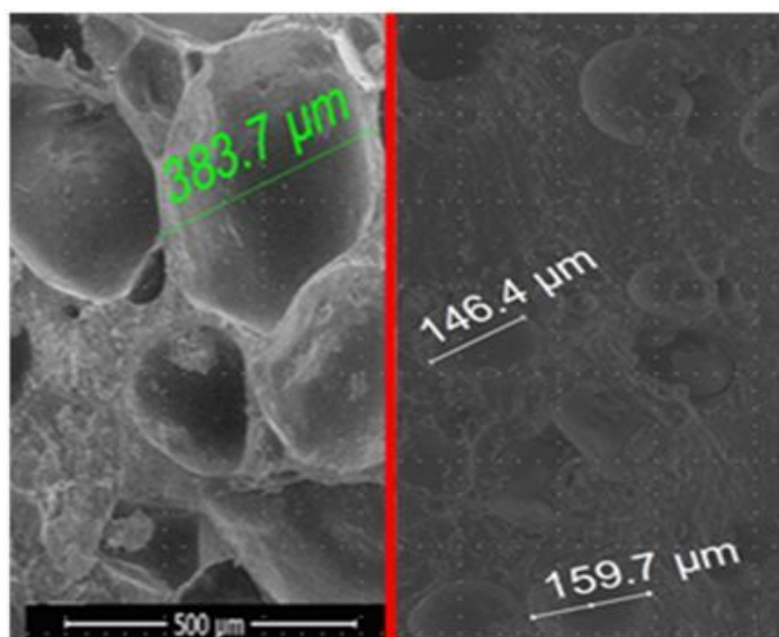


Рисунок 3.32 — Распределение пор по диаметрам



а)

б)

Рисунок 3.33 — Структура предпиролизного слоя образцов после испытания: а) — контрольный образец; б) — содержащий 1 масс. ч. МСФ, обработанных ФЭДА в соотношении 1:2

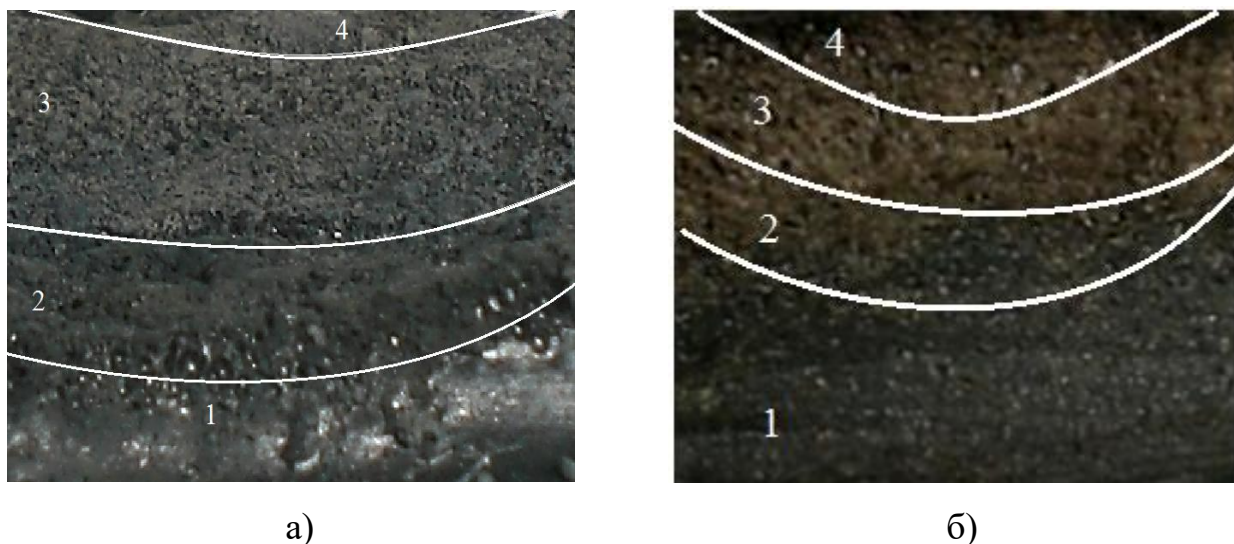
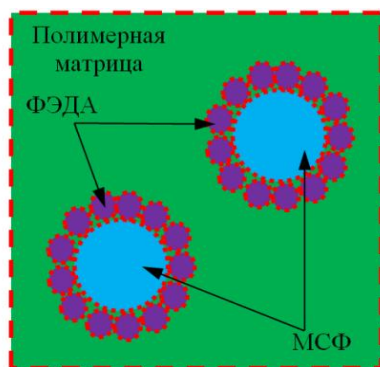


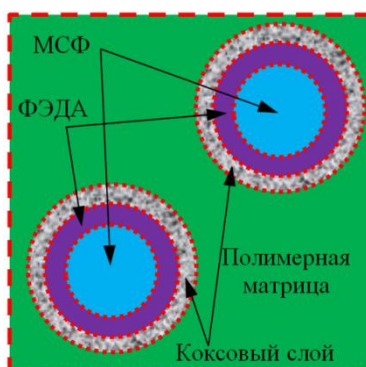
Рисунок 3.34 – Изменения в структуре образцов после высокотемпературного воздействия: а) контрольный; б) соотношение МСФ : ФЭДА = 1 : 2

Введение микросфер, обработанных ФЭДА, обеспечивает образование равномерной пористой структуры с меньшим диаметром пор по сравнению с контрольным (рис. 3.34). Образец, содержащий модифицированные микросферы в соотношении МСФ : ФЭДА = 1 : 2 (рис 3.34, б) характеризуется большим сохранением массы при испытании (см. Δm в табл. 3.5), что может быть связано с образованием более прочной коксовой структуры.

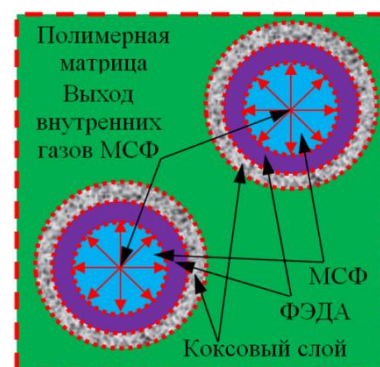
При высокотемпературном воздействии происходит термическое разложение материала, при этом атомы фосфора, бора и азота, входящие в состав модификатора, стимулируют процессы коксообразования на поверхности микросфер и при достижении критических температур происходит разрушение микросфер. Содержащиеся в них газы вырываются наружу, которые совместно с газами пиролиза вытесняют кислород из зоны реакции. В совокупности это обеспечивает эффект в виде замедления процесса деструкции, что иллюстрируется предположительным механизмом, приведенном на рис. 3.35.



Комплекс МСФ-ФЭДА в ОТЗМ



Инициирование процесса коксообразования на поверхности МСФ



Разрушение МСФ, выход газов из МСФ

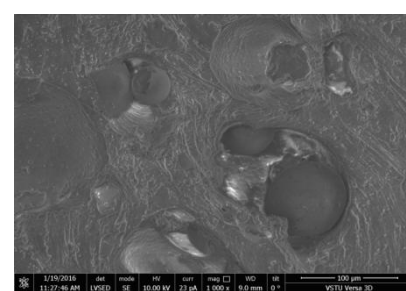
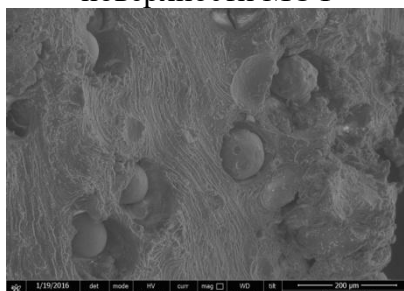
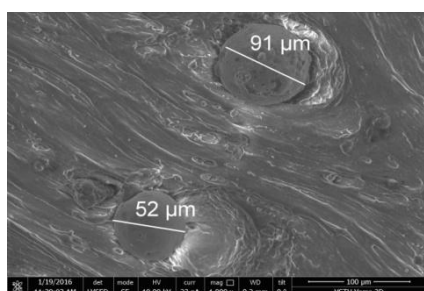


Рисунок 3.35 – Предполагаемый механизм совместного огнетеплозащитного действия микросфер, обработанных ФЭДА, и фотографий соответствующих стадий процесса

В условиях нестационарного прогрева, близкого к реальным условиям эксплуатации материала, наличие микросфер, обработанных ФЭДА, дает положительный эффект (рис. 3.36).

Из-за относительно высокой теплопроводности контрольного образца зона деструкции материала толще и неизменный слой образца практически отсутствует (рис. 3.36, а).

В соответствии с разработанной структурной моделью поведения ОТЗМ в высокотемпературном потоке [36] толщина материала складывается из толщины продеструктировавшего слоя δ_d и толщина прогретого слоя δ_{np} :

$$\delta = \delta_{np} + \delta_d$$

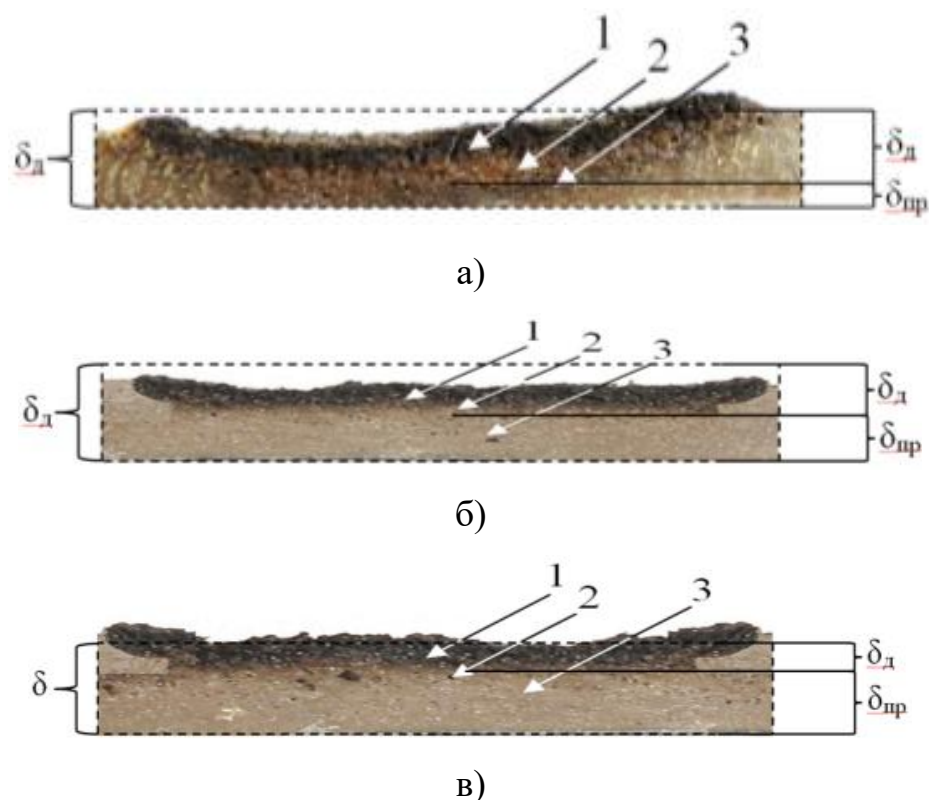


Рисунок 3.36 – Внешний вид среза образцов после прогрева в нестационарных условиях: а) контрольный; б) 10 масс. ч. МСФ; в) 1 масс. ч. МСФ 3 масс. ч. ФЭДА; 1 – зона пиролиза; 2 – предпиролизный слой; 3 – неизменный слой (δ_d – толщина продеструктировавшего слоя, $\delta_{пр}$ – толщина прогретого слоя, δ – общая толщина, пунктирная линия – первоначальная форма образца)

Введение МСФ снижает теплопроводность материала и соответственно уменьшается скорость деструкции и неизменный слой шире (рис. 3.36, б).

Установлено, что проводимая модификация поверхности МСФ фосфорборазотсодержащим олигомером несколько замедляет кинетику вулканизации и снижает физико-механические свойства материала, однако данные изменения не носят критического характера и являются допустимыми для ОТЗМ. Более значимым является то, что проводимая модификация МСФ ФЭДА позволяет улучшить огнетеплозащитные и теплофизические характеристики материала. Немодифицированные микросферы в эластомерной матрице образуют полости практически

правильной формы, а при обработке МСФ ФЭДА эластомерная матрица прилегает к поверхности микросфер плотнее. При дополнительном введении элементоорганического модификатора наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель.

Обработка поверхности микросфер фосфорборазотсодержащим олигомером (ФЭДА) улучшает огнетеплозащитные свойства ОТЗМ за счет «адресного» введения атомов фосфора, бора и азота в зону высокотемпературного воздействия.

При этом наличие ФЭДА обеспечивает повышение когезионной прочности композиции и позволяет прогнозировать повышение адгезии материала к подложке, за счет функциональных групп модификатора, что подтверждалось ранее при исследовании различных адгезионных композиций, содержащих ФЭДА [161-164].

3.4 Исследование влияния модификации микросфер полифениленоксидом на свойства огнетеплозащитных материалов

Известно [184], что введение микросфер в состав эластомерных огнетеплозащитных материалов способствует повышению характеристик последних, снижению их плотности. Однако для улучшения распределения микросфер в эластомерной матрице необходимо повышение их сродства к полимеру путем создания на их поверхности буферного слоя. Решение этой задачи и обеспечение равномерной доставки модификатора в зону контакта материала с тепловым потоком, возможно за счет создания на поверхности микросфер слоя из полифениленоксида (ПФО). ПФО обладает высокой термостойкостью и низкой плотностью, что делает перспективным его применение для защиты конструкций в авиаракетостроении. Его введение в состав полимерной композиции напрямую не возможно ввиду высокой температуры плавления (выше температуры переработки каучука) и

твёрдости.

Модификацию поверхности микросфер проводили 5%-ным раствором полифениленоксида в стироле при постоянном перемешивании и последующем высушивании до постоянной массы. Модифицированные таким образом микросферы вводились в резиновую смесь в количестве 1 (1МСФО), 3 (3МСФО) и 5 (5МСФО) мас. ч.

Протекание процесса модификации подтверждается появлением пиков углерода на поверхности микросфер (рис. 3.37). Проведение элементного анализа осуществляли с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D.

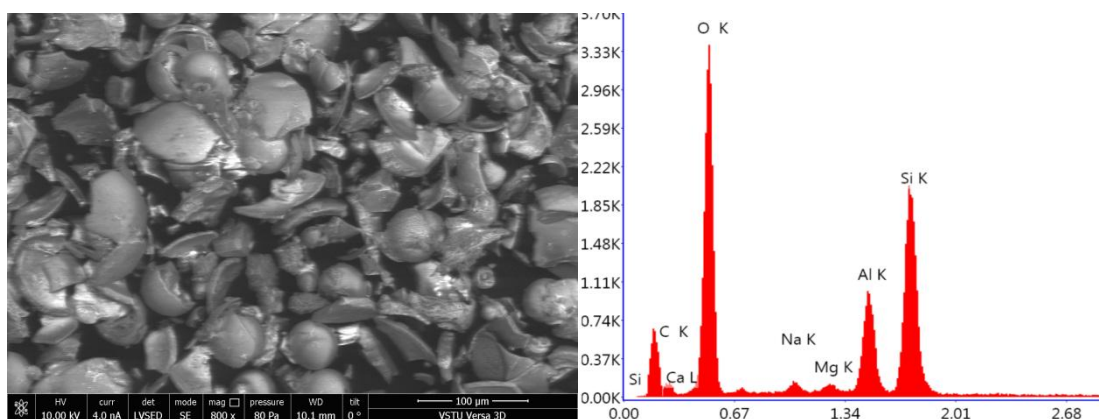


Рисунок 3.37 – EDX-спектры и внешний вид поверхности модифицированных микросфер

Известно [59] применение в составе теплозащитных материалов наноразмерных добавок, в том числе фуллеренов, придающих стабильность свойствам композиции, повышающих стойкость материала к термоокислительному старению. В состав модифицирующей добавки дополнительно вводили 0,1 мас. ч. фуллеренов C_{60} . При проведении модификации фуллеренами ожидается получение структур в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3.38. Обработанные таким образом микросферы вводились в эластомерную композицию в количестве 1 и 3 мас. ч. (1МСФО+Ф и 3МСФО+Ф соответственно).

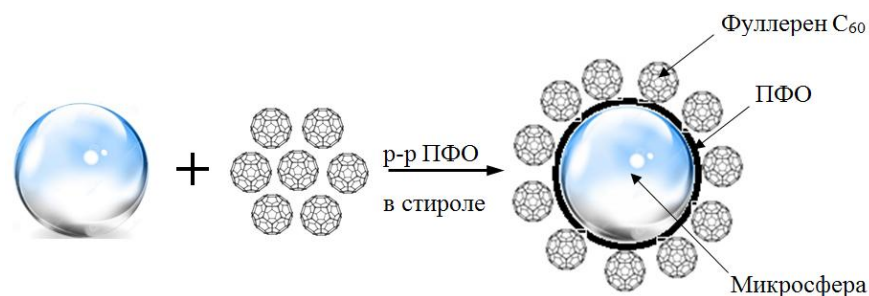


Рисунок 3.38 – Предполагаемая схема протекания модификации поверхности микросфер

В качестве образцов-сравнений были изготовлены эластомерная композиция без микросфер (контрольный образец) и композиция, содержащая 3 мас. ч. МСФ (ЗМСФ).

Введение модифицированных МСФ практически не влияет на показатель скорости вулканизации, максимальный и минимальный крутящие моменты и не ухудшает вулканизационные характеристики при 165 °С: время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации остаются на уровне контрольных.

Более значимым является влияние модификации на взаимодействия полимер–полимер, наполнитель–наполнитель и полимер–наполнитель. Обычно взаимодействие наполнитель–наполнитель или образование пространственной сетки оценивают по величине эффекта Пейна $\Delta G'$ [2], т.е. по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и повышению динамического модуля упругости при высокой деформации. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью диспергирования агломератов активного наполнителя, а величина максимальной за цикл деформации – с вязкостью материала в начале нагружения и, тем самым, с пиковой нагрузкой (например, в момент загрузки вальцов).

В отличие от изделий, эксплуатирующихся в динамических условиях, при создании огнетеплозащитных материалов увеличение взаимодействия наполнитель-наполнитель не является однозначно негативным. При

допустимом снижении физико-механических показателей повышение взаимодействия наполнитель–наполнитель способствует образованию дополнительной пространственной сшивки, оказывающей армирующий эффект в прококсованном слое в условиях эрозионного уноса и отрыва материала высокоскоростным газовым потоком.

Как показали исследования, наличие на поверхности микросфер слоя ПФО способствует более равномерному их распределению по объему эластомерной матрицы и снижению $\Delta G'$ на 40–47% по сравнению с контрольным образцом (табл. 3.7 и рис. 3.39).

Как известно [59], фуллерены вследствие высокой поверхностной энергии склонны к агрегированию с образованием кристаллических структур, которые препятствуют равномерному распределению в полимерной матрице. Наличие фуллеренов практически не влияет на эффект Пейна ($\Delta G'$) (см. табл. 3.7 и рис. 3.39), что может свидетельствовать о равномерности их распределения.

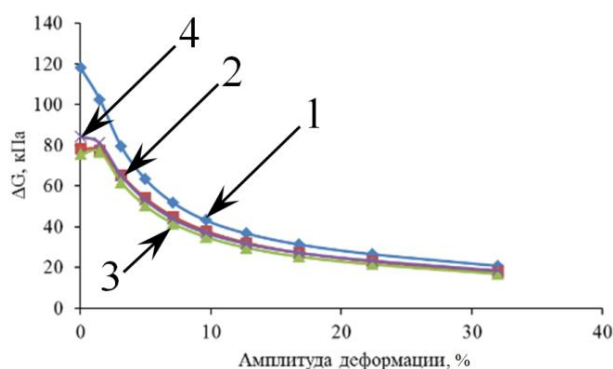


Рисунок 3.39 – Влияние проводимой модификации поверхности микросфер на эластическую составляющую модуля сдвига в зависимости от амплитуды деформации: 1 – контрольный образец; 2 – 3МСФ; 3 – 3МСФО; 4 – 3МСФО + Ф

Однако при введении 5 масс. ч. модифицированные микросферы распределялись неравномерно, что привело к неудовлетворительным физико-механическим показателям, и дальнейшие испытания с композицией 5МСФО

не проводились.

Введение фуллеренов приводит к некоторому снижению физико-механических показателей композиций, однако они все равно остаются выше нормативных значений (условная прочность при растяжении не менее 6,0 МПа, относительное удлинение при разрыве более 100 %, относительное остаточное удлинение менее 20 %), характерных для промышленно применяемых эластомерных теплозащитных материалов.

Введение микросфер, обработанных раствором ПФО в стироле совместно с фуллеренами, практически не влияет на термоокислительную стойкость образцов.

Таблица 3.7 – Вулканизационные, физико-механические, теплозащитные и теплофизические свойства резиновых смесей и их вулканизатов в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) и модифицирующей системы

Показатель	Содержание МСФ, мас.ч., на 100 мас. ч. каучука						
	Контрольн ый образец	3МСФ	1МСФ О	3МСФ О	5МСФ О	1МСФО + Ф	3МСФО + Ф
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165 °С							
M_{min} , Н·м	0,11	0,14	0,13	0,12	0,09	0,12	0,13
M_{max} , Н·м	1,92	2,19	1,83	1,71	1,59	1,88	2,00
ΔM , Н·м	1,81	2,05	1,70	1,59	1,49	1,76	1,88
τ_S , мин	3,81	2,83	1,70	1,80	2,70	1,80	2,00
τ_{90} , мин	30,61	35,04	28,21	21,65	27,60	29,43	27,41
R_v , мин ⁻¹	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
$\Delta G'$	142,34	64,22	47,93	66,71	55,65	66,69	55,27
σ_K , кН/м	0,836	0,784	0,874	0,863	0,731	0,881	0,869
Свойства вулканизатов (вулканизация при 165 °С, 60 мин)							
f_p , МПа	10,3	12,1	9,95	9,89	5,20	10,74	7,60
$\epsilon_{отн}$, %	643	530	550	570	377	580	523
$\theta_{ост}$, %	20	20	19	37	14	16	29
ρ , кг/м ³	1060	1014	1034	1023	-	1032	1026
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)							
Δf_p , %	-35,1	-33,5	-35,56	-34,07	-	-21,61	-23,73
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	-40,5	-40,2	-35,15	-38,01	-	-40,80	-41,40
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов							
$\tau_{T \rightarrow 100} \text{ } ^\circ\text{C}$, с	200	280	310	350	-	370	330
Δm , %	28,78	17,15	22,86	22,38	-	22,73	23,13
$V_{лг}$, мм/с	24,12	21,42	22,12	21,05	-	22,02	21,11

C_m , Вт/(м·К)	1635	1631	1638	1633	-	1637	1633
λ , Дж/(кг·К)	0,2292	0,1938	0,1936	0,1935	-	0,1931	0,1933
Примечание. M_{min} и M_{max} – минимальный и максимальный крутящие моменты; ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; R_v – показатель скорости вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; σ_k – когезионная прочность композиции (ISO 9026:2007); f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100}^{\circ C}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; Δm – потеря массы образца при проводимом испытании; $V_{лг}$ – скорость линейного горения; C_m , λ – расчетные значения теплопроводности и теплоемкости соответственно							

Наличие в составе композиции микросфер (как модифицированных, так и немодифицированных) положительно влияет на адгезионные свойства материала (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Адгезионная прочность исследуемых композиций в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) и модифицирующей системы

Наименование показателя	Контрольный образец	3МСФ	3МСФО + Ф
Адгезионная прочность, МПа	3,50	4,80	4,65
Характер разрыва	Адгезионный	Смешанный	

Склеивание образцов проводили по стандартной методике клеем 88СА (ТУ 38 1051760–89). В присутствии микросфер повышается прочность клеевого соединения, что может быть объяснено увеличением шероховатости поверхности склеивания за счет рельефной поверхности МСФ. Таким образом, облегчается протекание диффузионных процессов пленкообразующего полимера вглубь эластомерной подложки.

Обработка поверхности микросфер раствором полифениленоксида позволяет улучшить огнетеплозащитные характеристики композиций (рис. 3.40).

При воздействии пламени плазматрона на контрольный образец

практически не образуется коксовая шапка (рис. 3.41, а), а у образцов, содержащих модифицированные алюмосиликатные микросферы, образуется плотный негорючий коксовый слой, защищающий образец от дальнейшей деструкции (рис. 3.41 б, в, г).

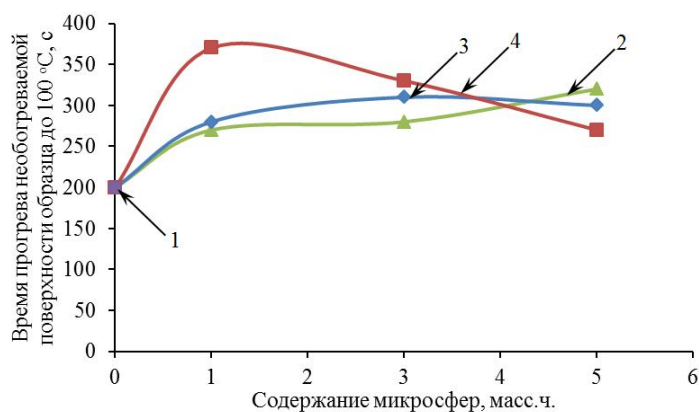


Рисунок 3.40 – Зависимость времени прогрева до 100 °С необогреваемой поверхности образца от содержания микросфер и проводимой модификации: 1 – контрольный образец; 2 – немодифицированные микросферы; 3 – микросферы, модифицированные раствором полифениленоксида; 4 – микросферы, модифицированные раствором полифениленоксида и фуллеренами

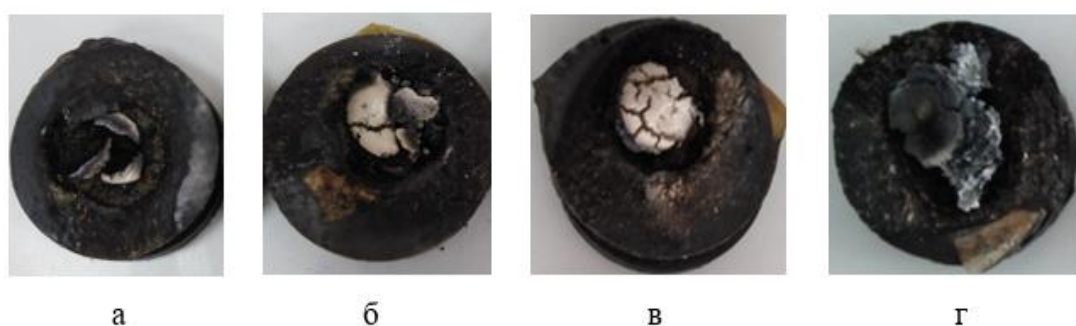


Рисунок 3.41 – Изменения в структуре образца после воздействия пламени плазматрона: а) контрольный образец; б) 1МСФО; в) 3МСФО; г) 5МСФО

Введение в композицию даже малых количеств фуллеренов оказывает существенное влияние на процессы коксообразования: с увеличением

концентрации МСФ+Ф происходит увеличение плотного негорючего слоя (рис. 3.42).

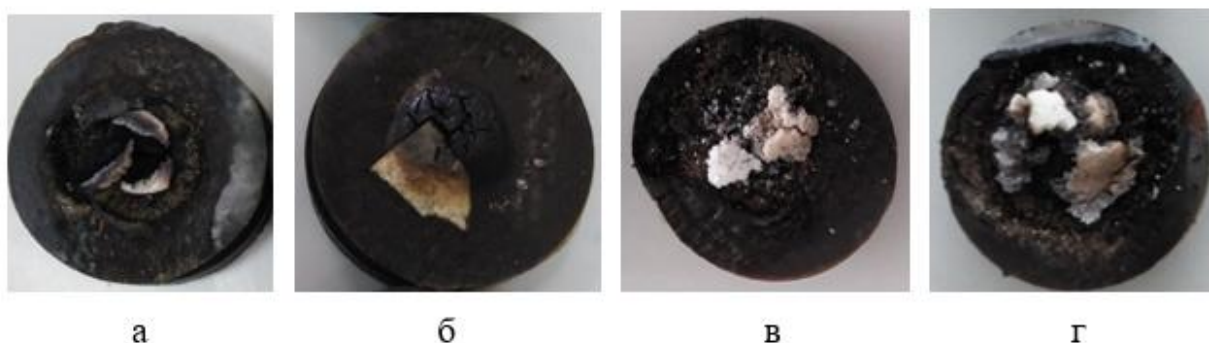


Рисунок 3.42 – Изменения в структуре образца после воздействия пламени плазматрона: а) контрольный образец, б) 3МСФ; в) 3МСФО; г) 3МСФО + Ф

Создание слоя полифениленоксида на поверхности микросфер незначительно влияет на диаметр пор в коксовом слое, однако увеличивается их общее количество. Дополнительное введение в состав модифицирующей добавки фуллеренов способствует увеличению доли пор с меньшим диаметром (рис. 3.43).

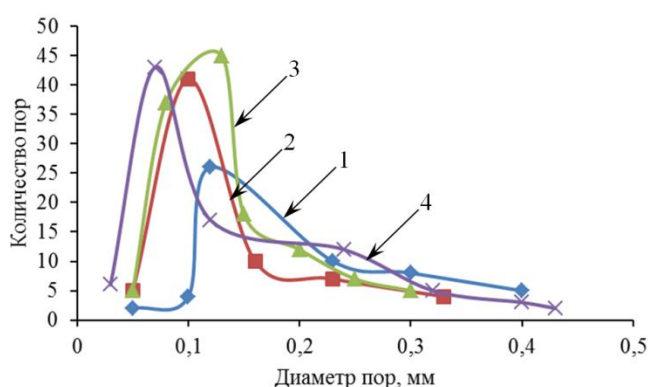


Рисунок 3.43 – Распределение пор по диаметрам на 1 см² в зависимости от модифицирующей добавки: 1 – контрольный образец; 2 – 3МСФ; 3 – 3МСФО; 4 – 3МСФО + Ф

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГА. Происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора. В отсутствии скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества.

3.5 Исследование влияния модифицированных фосфорборсодержащим олигомером микросфер на свойства огнетеплозащитных материалов

Известно [45], что фосфорборсодержащий олигомер (ФБО) является эффективным огнетеплозащитным модификатором. Однако значение pH ФБО меньше семи, что делает невозможным непосредственное его введение в состав эластомерных материалов, т.к. происходит снижение скорости вулканизации и увеличивается время процесса, ухудшаются прочностные характеристики вулканизатов. в этой связи необходимо увеличение pH. С этой целью проводилась обработка микросфер 5 % водным раствором ФБО в присутствии гидроксида магния.

Исследование реометрических характеристик показало, что при введении модифицированных микросфер уменьшается показатель скорости вулканизации (табл. 3.9). Условная прочность при растяжении образцов, содержащих МСФ, обработанные ФБО ниже контрольного образца (на 45 %) и гораздо ниже образца, содержащего необработанные микросферы (более 50 %).

Несмотря на некоторое ухудшение реометрических и физико-механических показателей материала, достигается основной эффект от введения МСФ, модифицированных ФБО – улучшаются огнетеплозащитные

свойства. За счет создания более плотной и мелкопористой коксовой шапки увеличивается время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С и уменьшается потеря массы при проведении испытаний.

Таблица 3.9 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов в зависимости от содержания модифицированных микросфер

Показатель	Содержание перлита, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука				
	Контрольный образец	1МСФ	1МСФБ	3МСФБ	5МСФБ
МСФ+ ФБО	-	1	1	3	5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165 °С					
$R_v, \text{мин}^{-1}$	4,29	4,33	2,32	2,67	2,53
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 60 мин)					
$f_p, \text{МПа}$	10,3	12,9	7,1	6,8	6,0
$\varepsilon_{\text{отн}}, \%$	643	650	550	550	620
$\rho, \text{кг/м}^3$	1060	1025	1027	1023	1021
$w, \%$	264	243	201	177	189
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)					
$\Delta f_p, \%$	-35,1	-32,7	-40,1	-37,9	-39,2
$\Delta \varepsilon_{\text{отн}}, \%$	-40,5	-39,7	-45,2	-43,8	-44,1
Теплозащитные свойства вулканизатов					
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}, \text{с}$	220	270	270	280	290
$\Delta m, \%$	28,78	17,87	17,82	17,47	17,58
Примечание: R_v – показатель скорости вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{\text{отн}}$ – относительное удлинение при разрыве; ρ – плотность; $\Delta f_p, \Delta \varepsilon_{\text{отн}}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; Δm – потеря массы образца при проводимом испытании					

Входящие в состав ФБО атомы фосфора и бора позволяют стимулировать процессы коксообразования при высокотемпературном воздействии. Проводимая модификация микросфер ФБО обеспечивает повышение рН последнего, что делает возможным введение ФБО в состав эластомерного теплозащитного материала. При этом полученный ОТЗМ обладает улучшенными огнетеплозащитными характеристиками, при некотором снижении уровня физико-механических свойств.

3.6 Исследование влияния обработки микросфер фосфоразотсодержащим модификатором на свойства огнетеплозащитных материалов

Протекание процесса модификации поверхности МСФ диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом (ДДФ) подтверждается данными элементного анализа, проводимого с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D (рис. 3.45). Наличие пиков алюминия и кремния (рис. 3.45, б) может быть связано с тем, что ДДФ образует на поверхности МСФ несплошную пленку.

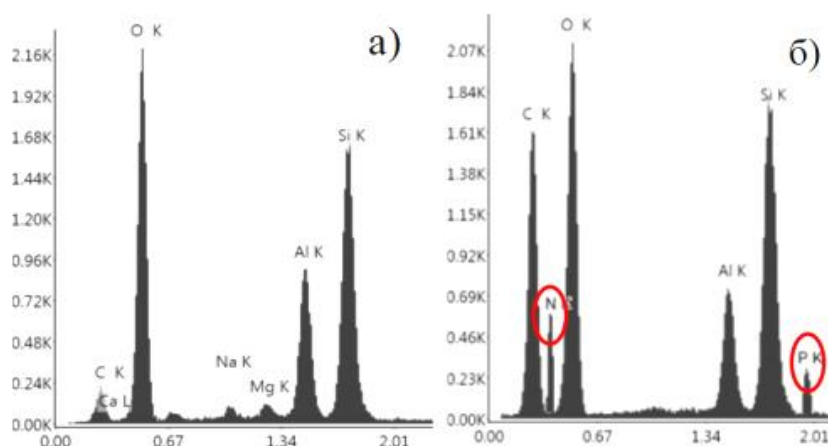


Рисунок 3.45 – EDX-спектры поверхности микросфер: а) до обработки ДДФ; б) после обработки ДДФ

Протекающее поверхностно-химическое взаимодействие ДДФ и МСФ может быть описано следующей схемой (рис. 3.46):

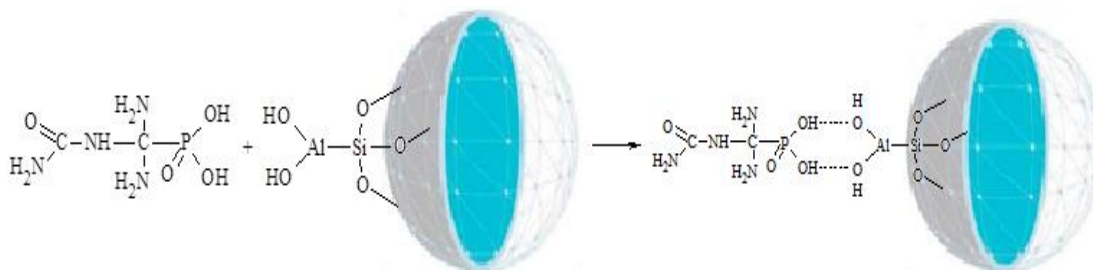


Рисунок 3.46 – Предполагаемая схема поверхностно-химического взаимодействия МСФ и ДДФ

Проводимая модификация поверхности микросфер практически не влияет на кинетику вулканизации (показатель скорости вулканизации не изменяется), однако приводит к некоторому снижению индукционного периода – на 6-18 % по сравнению с контрольным образцом и на 20-27 % по сравнению с немодифицированными микросферами и оптимального времени вулканизации – на 8-29 % и 19-38 % соответственно (табл. 3.9). Наличие на поверхности микросфер модификатора также положительно влияет на распределение микросфер в объеме полимерной матрице – $\Delta G'$ снижается на 53-66 % по сравнению с контрольным образцом и на 13-25 % по сравнению с немодифицированными микросферами. Также увеличивается когезионная прочность резина – на 3-5 % и 10-11 % соответственно.

Содержание модификатора в пределах 1-3 масс. ч. приводит к незначительному снижению прочностных характеристик, однако увеличение до 5 масс. ч. приводит к появлению многочисленных дефектов на поверхности вулканизатов и, как следствие, – к снижению физико-механических показателей, поэтому дальнейшие испытания с композицией ДДФ-5 не проводились.

Аналогичные результаты были получены при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 масс. ч.

Вводимый в состав модификатор положительно влияет на огнетеплозащитные характеристики вулканизатов и также повышает их устойчивость к термоокислительному старению: происходит увеличение времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С на 55-75 % по сравнению с контрольным образцом и на 11-25 % по сравнению с немодифицированными микросферами. Также на 8-13 % уменьшается скорость линейного горения.

Таблица 3.9 – Влияние содержания модификатора ДДФ на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ДДФ-1	ДДФ-3	ДДФ-5
МСФ	–	3	3	3	3
ДДФ	–	–	1	3	5
Характеристики резиновых смесей при 165 °С					
ΔM , Н·м	1,81	2,05	1,70	1,59	1,49
τ_s , мин	3,81	2,83	1,70	1,80	2,70
τ_{90} , мин	30,61	35,04	28,21	21,65	27,60
R_v , мин ⁻¹	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
$\Delta G'$, кПа	142,34	64,22	47,93	66,71	55,65
σ_k , кН/м	0,836	0,784	0,874	0,863	0,731
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)					
f_p , МПа	10,3	12,1	9,95	9,89	5,20
$\epsilon_{отн}$, %	643	530	550	570	377
$\theta_{ост}$, %	20	20	19	37	14
ρ , кг/м ³	1060	1014	1034	1023	–
Изменение показателей после теплового старения (125 °С x 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					
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	280	310	350	–
Δm , %	28,78	17,15	22,86	22,38	–
$V_{л.г.}$, мм/мин	24,12	21,42	22,12	21,05	–
C_m , Вт/(м*К)	1635	1631	1638	1633	–
λ , Дж/(кг*К)	0,2292	0,1938	0,1936	0,1935	–
Примечание: ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; R_v – показатель скорости вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; σ_k – когезионная прочность композиции; f_p – условная прочность при растяжении; $\epsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \epsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; Δm – потеря массы образца при проводимом испытании; $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения; C_m , λ – расчетные значения теплопроводности и теплоемкости соответственно					

Технология изготовления ОТЗМ предусматривает многослойность готового изделия, для которого важно обеспечение прочной связи между слоями за счет использования соответствующего промотора адгезии. Наличие в составе синтезированного соединения аминных групп позволяет ожидать адгезионной активности продукта.

Влияние содержания ДДФ на адгезионные свойства композиции проводилось по ГОСТ Р 57834-2017 «Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения», при склеивании образцов стандартным клеевым составом на основе полихлоропрена марки 88НТ (рисунок 3.47).

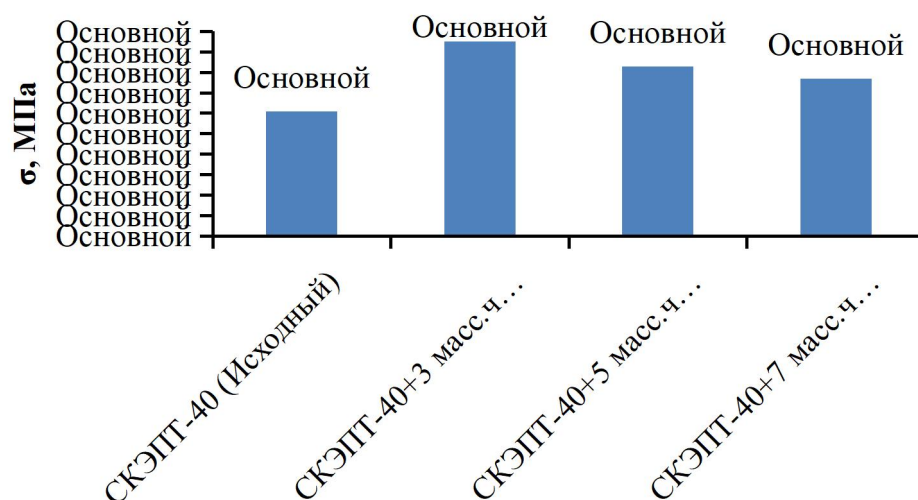


Рисунок 3.47 –Сравнительный анализ показателей прочности при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, содержащих МСФ, модифицированные ДДФ, в количестве 3, 5 и 7 масс. ч. клеем 88 НТ

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки оказывает существенное влияние на адгезионную прочность, по сравнению с исходным образцом. Наибольшие показатели адгезионной прочности наблюдаются при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру фосфоразотсодержащего модификатора в количестве 3 масс. ч. клеем 88 НТ. Дальнейшее увеличение содержания не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

ДДФ в эластомерном материале может играть роль соагента адгезии, способствующего усилению прочности связи в системе клей-эластомер. Присутствие указанной добавки улучшает диффузионные процессы при

склеивании. Кроме того, сам соагент адгезии может вступать во взаимодействие с участками макромолекул пленкообразующего полимера.

Создание слоя ДДФ на поверхности микросфер позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне и дополнительно происходит увеличение общего количества пор (рис. 3.48).

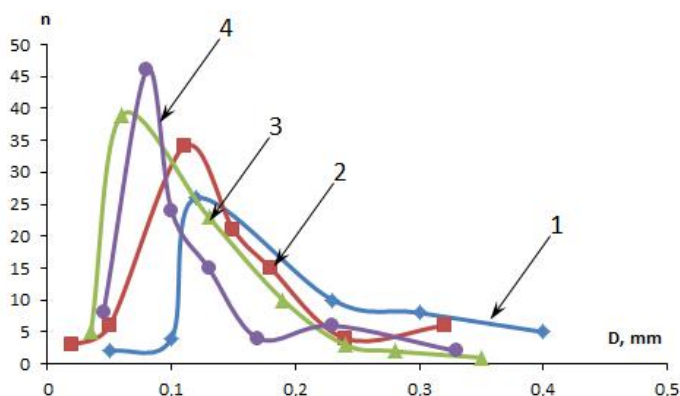


Рисунок 3.48 – Распределение пор по диаметрам в зависимости от модифицирующей добавки: 1 – контрольный образец, 2 – образец МСФЗ, 3 – образец ДДФ-3, 4 – образец ДДФ-5

Происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора. В отсутствии скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая ТГА образца ДДФ-3 лежит выше кривой образца, содержащего необработанные микросферы).

3.7 Исследование влияния обработки микросфер продуктом конденсации фосфорборазотсодержащих соединений на свойства огнетеплозащитных материалов

Выбор модификатора, среди прочего, диктуется также наличием в его составе атомов (фосфора, бора, азота, галогенов, и т.д.) и/или функциональных групп, обеспечивающих взаимный синергизм по отношению к огнетеплозащитным свойствам. Одним из перспективных в этом плане веществ является аминотриметиленфосфоная кислота, применяемая для получения слоистых структур с интеркалированными соединениями [185], в процессах термохимической очистки нефти и для ингибирования процессов коррозии и защиты оборудования [186]. Термолиз растворов аминотриметиленфосфоной кислоты при температуре более 200 °С приводит к появлению соединений фосфора и азота, стимулирующих процессы коксообразования полимерных материалов.

Регулируя количество борной кислоты при конденсации ее с аминотриметиленовой кислотой и диэтиленгликолем можно добиться соотношения атомов фосфора, азота и бора в соотношении близком к оптимальному [119-121].

Протекание процесса модификации поверхности МСФ продуктом поликонденсации аминотриметиленфосфоной кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты (АФБ) подтверждается данными элементного анализа, проводимого с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D (рис. 3.50). Уменьшение интенсивности пиков атомов алюминия и кремния (рис. 3.50, б) может быть связано с тем, что АФБ образует на поверхности МСФ относительно сплошную пленку.

На рентгеновском фотоэлектронном спектре (PNI VersaProbe II 5500, ООО «СМА», г. Москва) образца МСФ, покрытых модификатором АФБ, основной пик Р 133,5 эВ соответствует связям Р-О-С. Для Al (2р_{3/2}) энергия связи 75,2 эВ, больше, чем по литературным данным приводят для алюмосиликатов (≈74,0-74,5 эВ), что свидетельствует об образовании ковалентной связи Al–O–P

Проводимая модификация поверхности микросфер практически не влияет на кинетику вулканизации (показатель скорости вулканизации не изменяется), однако приводит к некоторому снижению индукционного периода – на 6-18 % по сравнению с контрольным образцом и на 20-27 % по сравнению с немодифицированными микросферами и оптимального времени вулканизации – на 8-29 % и 19-38 % соответственно (табл. 3.10). Наличие на поверхности микросфер модификатора также положительно влияет на распределение микросфер в объеме полимерной матрице – $\Delta G'$ снижается на 53-66 % по сравнению с контрольным образцом и на 13-25 % по сравнению с немодифицированными микросферами. Также увеличивается когезионная прочность резина – на 3-5 % и 10-11 % соответственно.

Таблица 3.10 – Влияние содержания модификатора АФБ на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Ингредиент, показатель	Содержание ингредиентов, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
	Контрольный образец	МСФ-3	МФБ-1	МФБ-3	МФБ-5
МСФ	–	3	3	3	3
АФБ	–	–	1	3	5
Характеристики резиновых смесей					
τ_s , мин	2,03	1,95	1,95	1,87	1,74
$\Delta G'$	55,37	59,44	45,57	49,81	52,34
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 60 мин)					
f_p , МПа	10,3	12,9	12,2	11,5	10,7
$\epsilon_{отн}$, %	643	650	480	450	390
ρ , кг/м ³	1060	1025	1031	1039	1042
σ_k , Н/см	8,4	8,1	7,9	8,5	8,1
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)					
Δf_p , %	-35,1	-32,7	-10,14	-9,25	-10,23
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	-40,5	-39,7	-32,67	-35,74	-37,12
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
$\tau_{T \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}}$, с	200	270	320	350	360
Δm , %	28,78	17,87	18,25	20,15	22,34
$V_{л.з.}$, мм/мин	24,12	23,01	20,34	19,01	17,85
C_m , Дж/(кг*К)	1635	1641	1632	1642	1645
λ , Вт/(м*К)	0,2292	0,1932	0,1924	0,1929	0,1932

$f_{omp}, Па$	37,3	36,5	37,5	37,8	38,5
$\tau_{HB}, с$	6	7	10	15	18
$\tau_{HO}, с$	30	34	37	36	39
Примечание: τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100}^{\circ C}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; Δm – потеря массы образца при проводимом испытании; $V_{лг}$ – скорость линейного горения; C_m , λ – расчетные значения теплопроводности и теплоемкости соответственно; $f_{отр}$ – прочность коксового слоя на отрыв; τ_{HB} – время начала возгорания образца; τ_{HO} – время начала отрыва коксового слоя					

Аналогичные результаты были получены при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 масс. ч.

Вводимый в состав модификатор положительно влияет на огнетеплозащитные характеристики вулканизатов и также повышает их устойчивость к термоокислительному старению: происходит увеличение времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С на 55-75 % по сравнению с контрольным образцом и на 11-25 % по сравнению с немодифицированными микросферами. Также на 8-13 % уменьшается скорость линейного горения.

Технология изготовления ОТЗМ предусматривает многослойность готового изделия, для которого важно обеспечение прочной связи между слоями за счет использования соответствующего промотора адгезии. Наличие в составе синтезированного соединения аминных групп позволяет ожидать адгезионной активности продукта.

Влияние содержания АФБ на адгезионные свойства композиции проводилось по ГОСТ Р 57834-2017 «Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения», при склеивании образцов стандартным клеевым составом на основе полихлоропрена марки 88НТ (рисунок 3.51).

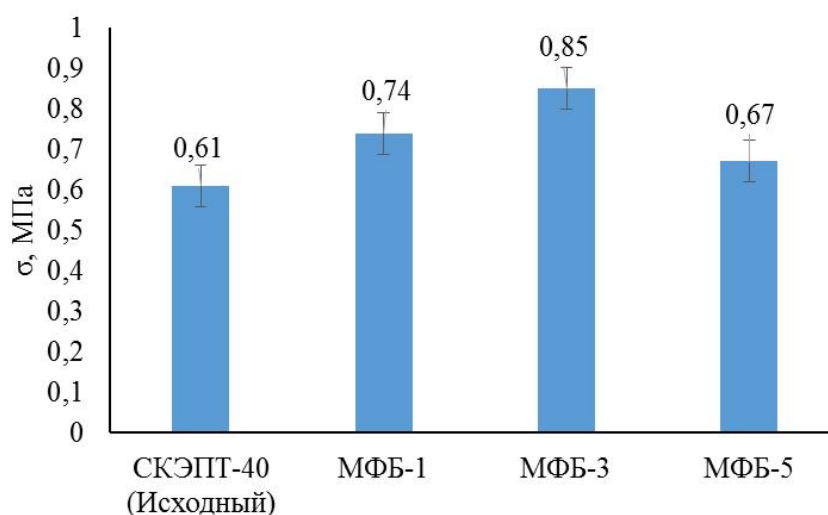


Рисунок 3.51 –Сравнительный анализ показателей прочности при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, содержащих МСФ, модифицированные АФБ, в количестве 1, 5 и 5 масс. ч. клеем 88 НТ

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки оказывает существенное влияние на адгезионную прочность, по сравнению с исходным образцом. Наибольшие показатели адгезионной прочности наблюдаются при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру фосфоразотсодержащего модификатора в количестве 3 масс. ч. клеем 88 НТ. Дальнейшее увеличение содержания не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

АФБ в эластомерном материале может играть роль соагента адгезии, способствующего усилению прочности связи в системе клей-эластомер. Присутствие указанной добавки улучшает диффузионные процессы при склеивании. Кроме того, сам соагент адгезии может вступать во взаимодействие с участками макромолекул пленкообразующего полимера.

Создание слоя АФБ на поверхности микросфер позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне и дополнительно происходит увеличение общего количества пор (рис. 3.52).

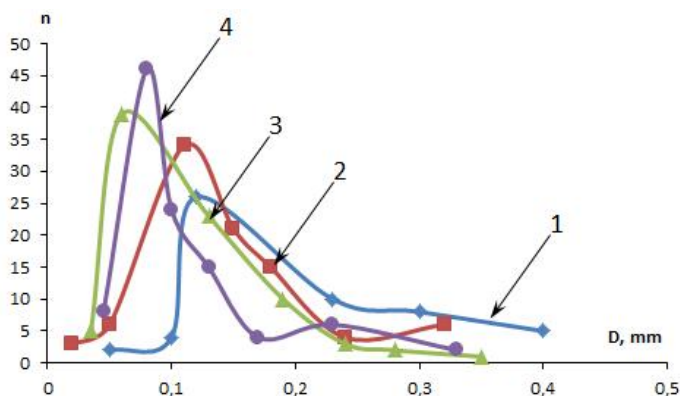


Рисунок 3.52 – Распределение пор по диаметрам в зависимости от модифицирующей добавки: 1 – контрольный образец, 2 – образец МСФ3, 3 – образец МФБ-3, 4 – образец МФБ-5

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов. Происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора. В отсутствии скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая ТГА образца МФБ-3 лежит выше кривой образца, содержащего необработанные микросферы).

3.8 Исследование влияния модификации микросфер низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных материалов

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров и микродисперсных веществ является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно

расширить области их использования.

Как правило, улучшение адгезионных свойств под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.).

Плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения и т.п.

Модификация поверхности микродисперсных компонентов проводилась низкотемпературной плазмой на вакуумной плазмохимической установке MD-20ST при мощности разряда 200-400 Вт в течение 3-10 минут, рабочий газ – фильтрованный воздух. Модифицированные микросферы вводили в состав эластомерного материала в количестве 3 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Образование функциональных групп на поверхности МСФ и МКВ подтверждалось методами ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр ФТ-801). В ходе анализа установлено появление групп -NH_2 ($3500\text{-}3300\text{ см}^{-1}$) и -N=O ($1630\text{-}1620\text{ см}^{-1}$). Появляющиеся функциональные группы проявляют адгезионную активность и могут способствовать усилению связи частица – полимер.

Как следует из представленных данных (табл. 3.11), изменение времени (3-10 мин) и мощности (200-400 Вт) обработки микросфер низкотемпературной плазмой практически не влияет на вулканизационные

характеристики резиновых смесей. Однако при больших временах воздействия происходит увеличение эффекта Пейна, что является нежелательным, т.к. свидетельствует об усилении процессов взаимодействия наполнитель-наполнитель.

Таблица 11 – Влияние условий обработки поверхности микросфер низкотемпературной плазмой на свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатели	Контрольный образец	МСФ-3	ПЗм	П7м	П10м	П200Вт	П400Вт
Содержание микросфер, масс. ч	0	3	3	3	3	3	3
Время обработки, мин	0	0	3	7	10	3	3
Мощность обработки, Вт	0	0	300	300	300	200	400
Характеристики резиновых смесей							
τ_s , мин	1,90	2,83	1,74	1,97	1,91	1,07	1,91
τ_{90} , мин	28,52	35,04	15,91	23,22	24,69	26,13	30,19
R_v , мин ⁻¹	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
$\Delta G'$, кПа	85,87	64,22	73,01	92,36	97,19	85,09	83,43
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)							
f_p , МПа	10,3	14,1	12,6	14,9	15,7	14,2	13,4
$\varepsilon_{отн}$, %	643	530	850	660	670	670	510
$\theta_{ост}$, %	20	20	26	17	17	12,7	7,9
ρ , 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
$\Delta \varepsilon$, %	-55,80	-40,2	-38,77	-53,35	-51,33	-53,37	-49,01
Огнетеплозащитные свойства вулканизатов							
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	280	350	330	290	280	140
$V_{л.г.}$, мм/с	0,688	0,357	0,38	0,335	0,392	0,766	0,598
КО, %	19,68	22,07	22,68	22,84	23,38	18,96	22,89
Примечание: τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; R_v – показатель скорости вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения; КО – коксовый остаток							

По упруго-прочностным свойствам наиболее оптимальным является введение в состав материала микросфер, обработанных в течение 10 минут при 300 Вт.

Введение в состав эластомерного материала микросфер, обработанных низкотемпературной плазмой, практически не влияет на стойкость к термоокислительному старению.

Более значимым является влияние модификации поверхности микросфер на огнетеплозащитные свойства материала. При воздействии в течение 3-7 минут при 300 Вт достигается наибольшее время прогрева необогреваемой поверхности образца при высокотемпературном воздействии и наименьшая скорость линейного горения. Это может быть связано с тем, что меньшие мощности воздействия не обеспечивают необходимую степень модификации и функционализации поверхности МСФ, а обработка при 400 Вт наоборот вызывает деструкцию.

Образующиеся на поверхности микросфер азотсодержащие функциональные группы способствуют увлечению адгезионной прочности, что положительно влияет на процессы коксования материала. Если предположить, что коксовый остаток образуется только за счет минеральной части рецепта, то при введении 3 масс. ч. микросфер ожидается увеличение КО на 12 %. Однако, как показали исследования, прирост КО составляет 15-18 %, причем максимальная величина КО достигается при обработке микросфер в течение 10 минут при 300 Вт.

Модификация микросфер положительно влияет на процессы коксообразования в ОТЗМ при высокотемпературном воздействии – при сохранении общего количества пор, их диаметр уменьшается относительно немодифицированных МСФ (рис. 3.54).

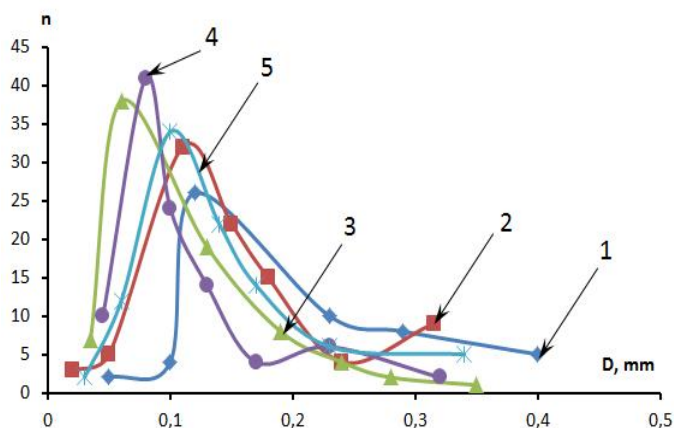


Рисунок 3.54 – Распределение пор в предпиролизном слое по диаметрам: 1 – контрольный образец; 2 – МСФ-3; 3 – образец П7м; 4 – образец П10м; 5 – образец П400Вт

Для оценки сохранения работоспособности ОТЗМ, содержащих модифицированные плазмой МСФ, при повышенных температурах (75-150 °С), осуществлялось определение упруго-прочностных свойств с помощью разрывной машины ShimadzuAG-XPlus дополнительно оснащенной термокамерой. Как показали исследования (табл. 3.12), введение в состав материала микросфер, обработанных в течение 10 минут при мощности 300 Вт, обеспечивает наибольшее сохранение свойств материала.

Таблица 3.12 – Исследование прочностных характеристик ОТЗМ при повышенных температурах

Шифр образца	Условная прочность при растяжении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	75 °С	125 °С	150 °С	75 °С	125 °С	150 °С
Контрольный образец	3,44	2,51	2,06	278	188	123
ПЗм	3,69	3,01	2,84	389	290	244
П7м	3,24	2,90	3,47	234	135	144
П10м	4,64	3,29	2,90	287	164	115
П200Вт	2,92	2,61	2,29	257	155	177
П400Вт	3,30	2,52	2,58	162	154	102

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и

ТГ анализов. Происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количество энергии, пошедшее на встречные физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы.

В отсутствии скоростного теплового потока за счет увеличения прочности связи МСФ и полимерной матрицы происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая ТГА образца П7М лежит выше кривой контрольного образца и МСФ-3).

3.9 Исследование влияния корундовых микросфер на свойства эластомерных материалов

Корундовые микросферы на 99,7 % состоят из тугоплавкого оксида алюминия, что в совокупности с полым строением самой микросферы позволяет использовать их для снижения плотности и теплопроводности конечного продукта [3].

Известно применение корундовых микросфер в композициях на основе комбинации хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков, применяемых для изготовления резинотехнических изделий [4].

Наличие шероховатостей и бороздок разной направленности позволяет ожидать осаждения на их поверхности различных компонентов и реакционноспособных вязких (рис. 3.56).

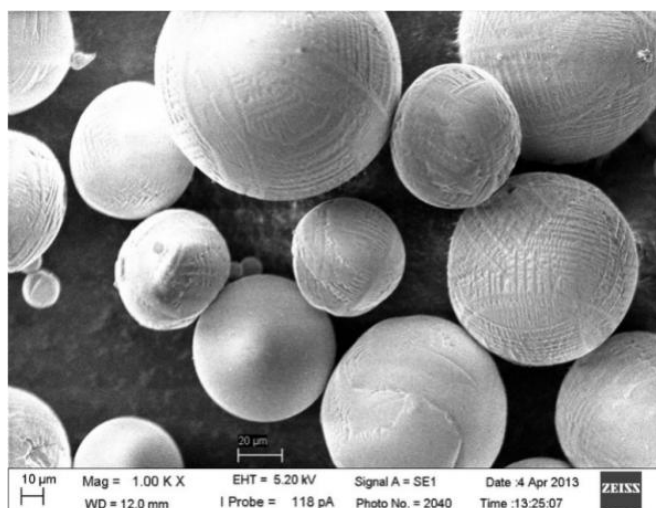


Рисунок 3.56 – Микрофотографии корундовых полых микросфер [5]

Исследовано влияние размера и содержания полых корундовых микросфер (НСМ –Hollow Corundum Microsphere), изготовленных по ТУ 3988-002-30693519-2015 «Микросфера полая корундовая (ООО «Кит-Строй СПб», г. Санкт-Петербург) марок НСМ-S с фракционным составом 0-40 мкм и НСМ-L – 40-100 мкм на реометрические, физико-механические и огнетеплозащитные свойства резин на основе каучуков общего (СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15) и специального (БНКС-28 АМН, СКЭПТ-40) назначения (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Рецепты исследуемых резиновых смесей

Ингредиент	Содержание, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука								
	Контрол	S1	S2	S3	S 5	L 1	L 2	L 3	L 5
Каучук*	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Вулканизирующая группа	10.60	10.60	10.60	10.60	10.60	10.60	10.60	10.60	10.60
IPPD	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ТУ П 234	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Корундовые микросферы НСМ-S**	—	1	2	3	5	—	—	—	—
Корундовые микросферы НСМ-L ***	—	—	—	—	—	1	2	3	5
*Каучук – СКИ-3 или СКМС-30 АРКМ-15 или БНКС-28 или СКЭПТ-40									
** Марка НСМ-S с фракционным составом 0-40 мкм									
*** Марка НСМ-L с фракционным составом 40-100 мкм									

Введение микросфер в состав композиции на основе каучука СКИ-3 практически не влияет на кинетику вулканизации (табл. 3.14). Увеличение содержания микросфер приводит к незначительному снижению условной прочности при растяжении (менее 10 %), уменьшению относительного удлинения при разрыве на 6-22 % и снижению плотности композиций на 38 % (при содержании микросфер 5 масс. ч.). Введение малых дозировок микросфер (1-2 масс. ч.) практически не влияет на условную прочность при растяжении, уменьшает относительное удлинение после разрыва (16-23 %). Наличие микросфер практически не влияет на изменение свойств вулканизатов после термоокислительного старения.

Таблица 3.14 – Реометрические и физико-механические характеристики исследуемых резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Показатель	Содержание микросфер, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука								
	Контрольный	S 1	S 2	S 3	S 5	L 1	L 2	L 3	L 5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155 °С									
$M_{\min}$, Н·м	1.4	1.42	1.42	1.49	1.55	1.45	1.45	1.52	1.58
$M_{\max}$, Н·м	13.26	13.10	13.14	13.22	13.25	13.37	13.41	13.49	13.52
τ_s , мин	3.4	3.26	3.21	3.18	3.14	3.33	3.28	3.24	3.20
τ_{90} , мин	28.08	27.06	26.51	26.33	25.81	27.61	27.05	26.87	26.34
R_v , мин ⁻¹	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13
Свойства вулканизатов (вулканизация 155 °С, 15 мин)									
f_p , МПа	21.0	21.2	20.5	19.7	19.3	20.2	19.5	18.8	18.4
$\epsilon_{отн}$, %	640	588	559	539	490	600	570	550	500
$\theta_{ост}$, %	30,0	25	23	20	17	25	23	20	17,0
ρ , кг/м ³	1060	1007	993	988	981	995	989	984	975
α , м ³ /ТДж	119	117	116	114	110	119	118	116	114
S, %	45	46	47	46	45	43	42	43	42
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)									
Δf_p , %	-45.1	-43.8	-44.1	-44.4	-45.2	-45.6	-45.9	-46.3	-47.1
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	-34.5	-33.7	-34.4	-34.8	-36.1	-35.1	-35.8	-36.3	-37.6
Примечание: $M_{\min}$ и $M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты, τ_s – индукционный период, τ_{90} , – оптимальное время вулканизации, R_v , – показатель скорости вулканизации, f_p – условная прочность при растяжении, $\epsilon_{отн}$, – относительное удлинение при разрыве, $\theta_{ост}$, – относительное остаточное удлинение после разрыва, ρ – плотность, α – истираемость, S – эластичность по отскоку, Δf_p , $\Delta \epsilon_{отн}$, – относительное изменение показателя после старения									

Таким образом, введение в состав резин на основе СКИ-3 корундовых микросфер даже в малых дозировках позволяет снизить плотность композиций и относительное остаточное удлинение после разрыва.

Во многих отраслях промышленности (металлургия, горнодобывающая, угольная) перемещение материалов осуществляется с помощью конвейерных лент, к которым предъявляются требования по устойчивости к абразивному износу и термоокислительному старению. Наибольшее применение в таких изделиях получил бутадиенстирольный каучук.

В отличие от кристаллизующегося изопренового каучука, введение в состав эластомерной композиции на основе аморфного бутадиенстирольного каучука даже малых количеств корундовых микросфер НСМ-S позволяет уменьшить истираемость на 6-19 %, при сохранении исходного уровня прочностных свойств и стойкости к термоокислительному старению (табл. 3.15).

Таблица 3.15 – Реометрические и физико-механические характеристики исследуемых резиновых смесей на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15

Показатель	Содержание микросфер, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука								
	Контрольный	S 1	S 2	S 3	S 5	L 1	L 2	L 3	L 5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155 °С									
$M_{\min}$, Н·м	1,83	1,53	1,69	1,87	1,99	1,56	1,72	1,91	2,03
$M_{\max}$, Н·м	9,01	13,93	14,94	16,28	16,89	14,21	15,24	16,61	17,23
τ_s , мин	5,88	3,54	3,67	3,78	3,93	3,61	3,74	3,86	4,01
τ_{90} , мин	34,26	16,68	16,58	16,55	15,92	17,02	16,92	16,89	16,24
R_v , мин ⁻¹	0,14	0,14	0,15	0,16	0,16	0,14	0,15	0,16	0,16
Свойства вулканизатов (вулканизация 155 °С, 15 мин)									
f_p , МПа	23,8	27,2	25,5	25,0	24,0	25,9	24,3	23,8	22,9
$\epsilon_{отн}$, %	550	559	588	568	549	570	600	580	560
$\theta_{отн}$, %	23	24	23	22	22	24	23	22	22
ρ , кг/м ³	1147	1079	1058	1038	1001	1124	1102	1081	1043
α , м ³ /ТДж	81	76	72	69	66	79	75	73	71
S, %	40	42	39	38	40	36	35	36	36
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)									
Δf_p , %	-7.64	-4.9	-6.4	-7.2	-7.7	-5.14	-6.64	-7.51	-8.02
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	-32.1	-28.9	-30.0	-31.6	-32.1	-30.1	-31.2	-32.9	-33.4
<i>Примечание:</i> $M_{\min}$ и $M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты, τ_s – индукционный период, τ_{90} , – оптимальное время вулканизации, R_v , – показатель скорости вулканизации, f_p – условная прочность при растяжении, $\epsilon_{отн}$, – относительное удлинение									

при разрыве, $\theta_{\text{ост}}$, – относительное остаточное удлинение после разрыва, ρ – плотность, α – истираемость, S – эластичность по отскоку, Δf_p , $\Delta \varepsilon_{\text{отн}}$, – относительное изменение показателя после старения

По-видимому, такой эффект связан с возникновением дополнительных адсорбционных физических связей между частицами наполнителя и каучук-углеродного геля [6], что способствует уменьшению абразивного уноса материала. При введении микросфер НСМ-L также наблюдается снижение истираемости на 5-12 %. Уменьшение эффективности более крупной фракции микросфер может быть связано с тем, что более крупные частицы проще вырвать из эластомерной матрицы, что в свою очередь повышает истираемость материала.

Введение малых дозировок микросфер (1-2 масс. ч.) в состав композиций на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 (табл. 3.15) снижает минимальный крутящий момент на 6-15 %. При дальнейшем увеличении содержания микросфер этот показатель увеличивается. При увеличении содержания микросфер увеличивается максимальный крутящий момент на 10-90 % и уменьшается оптимальное время вулканизации на 50-53 % при практически неизменной скорости вулканизации. Композиции, содержащие микросферы, имеют большую условную прочность при растяжении на 5-14 % и относительное удлинение при разрыве на 2-7 % по сравнению с контрольными образцами. При введении микросфер снижается плотность композиций на 5-12 %. Наличие микросфер практически не влияет на изменение свойств вулканизатов после термоокислительного старения.

При введении корундовых микросфер в композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука наблюдается аналогичный эффект, как и в случае бутадиен-стирольного каучука: при сохранении уровня прочностных характеристик происходит снижение истираемости на 9-35 % в случае НСМ-S и на 4-17 % в случае НСМ-L, с увеличением содержания микросфер происходит снижение плотности композиций на 5-13 %. (табл. 3.16). Кроме того, происходит уменьшение степени набухания в толуоле.

Композиции, содержащие микросферы характеризуются большими условной прочностью при растяжении (6-11 %) и относительным удлинением при растяжении (11 %) по сравнению с контрольным образцом. При увеличении содержания микросфер эти показатели уменьшаются, однако остаются выше, чем у контрольного образца. С увеличением содержания микросфер происходит снижение плотности композиций на 5-13 %.

Таблица 3.16 – Реометрические и физико-механические характеристики исследуемых резиновых смесей на основе каучука БНКС-28 АМН

Показатель	Содержание микросфер, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука								
	Контрольный	S 1	S 2	S 3	S 5	L 1	L 2	L 3	L 5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155 °С									
$M_{\min}$, Н·м	2,04	2,13	2,21	2,25	2,27	2,17	2,25	2,3	2,32
$M_{\max}$, Н·м	12,31	11,56	12,42	12,83	13,37	11,8	12,67	13,09	13,64
τ_s , мин	2,28	2,11	2,10	2,10	2,14	2,15	2,14	2,14	2,18
τ_{90} , мин	19,19	15,14	16,24	16,92	18,56	15,45	16,57	17,27	18,94
R_v , мин ⁻¹	0,1	0,09	0,10	0,11	0,13	0,09	0,1	0,11	0,13
Свойства вулканизатов (вулканизация 155 °С, 15 мин)									
f_p , МПа	15,2	16,9	16,6	16,4	16,1	16,1	15,8	15,6	15,3
$\varepsilon_{\text{отн}}$, %	350	392	372	353	350	400	380	360	350
$\theta_{\text{ост}}$, %	10	12	12	12	13	12	12	12	13
ρ , кг/м ³	1151	1083	1061	1041	1003	1128	1105	1084	1045
w , %	230	200	193	190	190	220	215	213	210
α , м ³ /ГДж	46	42	40	37	30	45	44	42	38
S , %	30	28	27	28	29	26	27	28	28
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)									
Δf_p , %	5.1	6.0	5.2	4.5	3.0	6.3	5.4	4.7	3.1
$\Delta \varepsilon_{\text{отн}}$, %	-10.2	-8.4	-8.8	-10.4	-10.8	-8.7	-9.2	-10.8	-11.3
Примечание: $M_{\min}$ и $M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты, τ_s – индукционный период, τ_{90} , – оптимальное время вулканизации, R_v , – показатель скорости вулканизации, f_p – условная прочность при растяжении, $\varepsilon_{\text{отн}}$, – относительное удлинение при разрыве, $\theta_{\text{ост}}$, – относительное остаточное удлинение после разрыва, ρ – плотность, w – степень набухания, α - истираемость, S – эластичность по отскоку, Δf_p , $\Delta \varepsilon_{\text{отн}}$, – относительное изменение показателя после старения									

Наличие микросфер практически не влияет на изменение свойств вулканизатов после термоокислительного старения.

В случае работы в тяжелых условиях эксплуатации при повышенных температурах в качестве полимерной основы используют более озоно-, тепло- и агрессивностойкий каучук СКЭПТ.

Как показали исследования, введение микросфер способствует снижению истираемости на 2-12 % (НСМ-S) и 2-9 % (НСМ-L) и при этом повышается теплостойкость материала – время прогрева необогреваемой стороны образца до 100 °С увеличивается на 50-60 % (табл. 3.17). Использование микросфер меньшего фракционного диаметра способствует увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С и уменьшению потери массы образцов на 5-30 % при испытании, что может быть связано с образованием в этом случае более плотной и равномерной коксовой структуры. Микросферы относительно большого диаметра (70-100 мкм) уменьшают толщину полимерной матрицы между порами (микросферами), что приводит к ускорению деструкции материала, его скорейшему прогреву и увеличению скорости линейного горения.

Таблица 3.17 – Реометрические и физико-механические характеристики исследуемых резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ-40

Показатель	Содержание микросфер, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука								
	Контрольный	S 1	S 2	S 3	S 5	L 1	L 2	L 3	L 5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155 °С									
$M_{\min}$, Н·м	0,11	0,14	0,15	0,16	0,16	1,64	1,68	1,70	1,69
$M_{\max}$, Н·м	1,92	1,76	1,86	2,02	1,98	17,38	17,89	18,06	19,44
τ_s , мин	3,81	1,7	1,75	1,80	1,87	1,57	1,63	1,67	1,77
τ_{90} , мин	30,61	36,96	40,12	43,02	44,35	47,78	49,51	51,59	52,56
R_v , мин ⁻¹	4,29	2,26	2,25	2,26	2,23	2,18	2,24	2,31	2,27
Свойства вулканизатов (вулканизация 155 °С, 15 мин)									
f_p , МПа	13,5	13,8	12,5	11,8	11,9	12,8	11,9	11,3	9,2
$\epsilon_{отн}$, %	643	640	590	540	530	640	630	620	600
$\theta_{отн}$, %	20	33	30	27	26	34	32	30	29
ρ , кг/м ³	1060	1038	1029	1024	1017	1025	1019	1013	1010
α , м ³ /ТДж	124	121	120	115	109	123	121	118	113
S , %	48	46	46	45	42	42	43	42	41
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе (125 °С, 72 ч)									
Δf_p , %	-35,1	-33,2	-34,1	-34,8	-35,6	-35,7	-36,2	-36,8	-37,1
$\Delta \epsilon_{отн}$, %	-40,5	-38,4	-40,2	-40,9	-41,7	-40,9	-41,3	-42,1	-42,8
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов									
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	220	330	-	350	380	200	-	170	160
Δm , %	28.78	15.1	-	19.3	22.1	27.4	-	39.9	46.7
$V_{л.с.}$, мм/с	24.1	22.9	-	22.1	16.6	29.5	-	33.2	38.7
<i>Примечание:</i> $M_{\min}$ и $M_{\max}$ – минимальный и максимальный крутящие моменты, τ_s – индукционный период, τ_{90} , – оптимальное время вулканизации, R_v , – показатель скорости									

вулканизации, f_p – условная прочность при растяжении, $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва, ρ – плотность, α – истираемость, S – эластичность по отскоку, Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения, $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, s , Δm – потеря массы образца, при проводимом испытании, $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения

Увеличение содержания микросфер приводит к снижению плотности композиций на 2-4 %.

Малые дозировки микросфер (1-2 масс. ч.) практически не влияют на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Увеличение содержания микросфер до 5 масс. ч. приводит к незначительному снижению условной прочности при растяжении до 12 %, что объясняется тем, что микросферы нарушают полимерную матрицу и создают области, в которых концентрируются напряжения. Относительное удлинение при разрыве снижается до 18 %.

Наличие микросфер практически не влияет на изменение свойств вулканизатов после термоокислительного старения.

Таким образом, корундовые микросферы являются перспективным компонентом для создания эластомерных материалов на основе каучуков общего и специального назначения. При относительно малом содержания НСМ происходит увеличение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве и уменьшение плотности по сравнению с контрольным образцом. Для резин на основе СКЭПТ при введении микросфер уменьшается истираемость материала и увеличивается его теплостойкость, что является важным для изделий, работающих в тяжелых условиях эксплуатации (в горнодобывающей и угольной промышленности).

3.10 Исследование влияния вводимых модификаторов на структуру и свойства огнетеплозащитных материалов в экстремальных условиях

Эластомерные огнетеплозащитные материалы могут эксплуатироваться в жестких условиях – при воздействии высокотемпературных двухфазных потоков и в условиях не только повышенной температуры, но и давления.

При взаимодействии высокотемпературных двухфазных потоков с разрушающимися (аблирующими) теплозащитными покрытиями инерционно осаждающиеся жидкие частицы конденсированной фазы (К-фазы) оксидов металлов оказывают дополнительное тепловое, химическое и механическое воздействие, приводящее к повышенному уносу массы. Возникновение очагов связывается с протеканием эндотермической химической реакции восстановления твердым углеродом обугленного слоя оксидов в статических условиях непрерывного контакта фаз.

Для определения эрозионной устойчивости разработанных материалов в условиях двухфазного высокотемпературного потока проводились испытания на усовершенствованной установке, используемой в методике МТИ-13 (см. раздел 2.2).

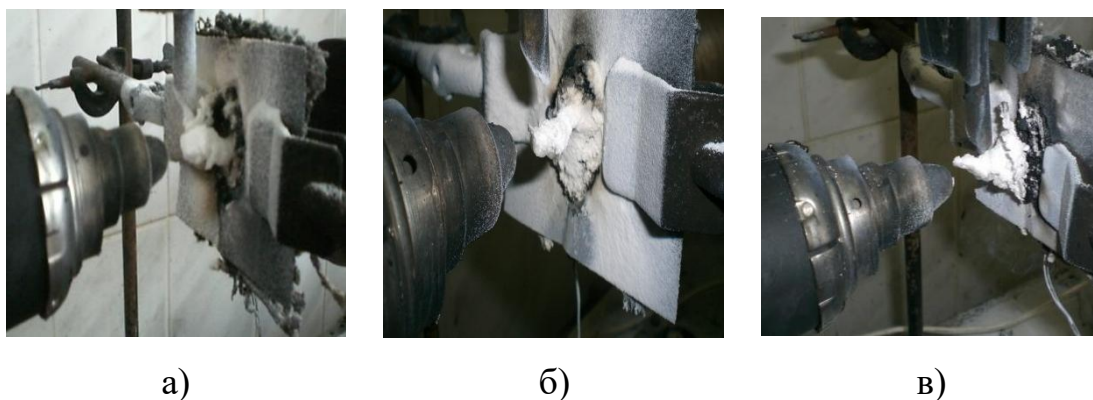


Рисунок 3.57 – Внешний вид образцов после проведения испытаний:

а) контрольный, б) образец МСФ-1, в) образец МСФ/ФЭДА = 1/2



Рисунок 3.58 – Внешний вид образцов после проведения испытаний:
а) контрольный, б) образец МСФ-1, в) образец МСФ/ФЭДА = 1/2

Таблица 3.18 – Изменение массы образцов после проведения испытаний

Показатель	Контрольный	МСФ-1	МСФ/ФЭДА = 1/2
Изменение массы, %	38,95	29,35	27,87

Как видно из таблицы 3.18 опытные образцы характеризуются меньшей потерей массы в условиях двухфазного высокотемпературного потока.

При высоких скоростях несущего газового потока наличие частиц даже при малой концентрации может приводить к разрушению материала. Это связано с тем, что достигающие поверхность частицы вносят существенный вклад в трение и теплообмен, взаимодействуя с материалом. Разрушение материала под воздействием гетерогенного потока зависит от плотности и размера частиц.

В таблице 3.19 представлено изменение массы образца после проведения испытаний с К-фазой, создаваемой диоксидом кремния и оксидом алюминия. Как следует из представленных данных частицы оксида алюминия увеличивают потерю массы образцов.

Таблица 3.19 – Изменение массы образцов после проведения испытаний

Показатель	Контрольный	МСФ-1	МСФ/ФЭДА = 1/2
К-фаза – диоксид кремния (белая сажа БС-100)			

Изменение массы, %	66,00	61,39	58,42
К-фаза – оксид алюминия			
Изменение массы, %	76,12	72,15	69,95

При создании К-фазы с помощью диоксида кремния на поверхности образца при одностороннем прогреве происходит образование дополнительного барьера в виде спекшейся корки (рис. 3.59). При этом размер создаваемого поверхностного слоя тем больше, чем больше коксование.

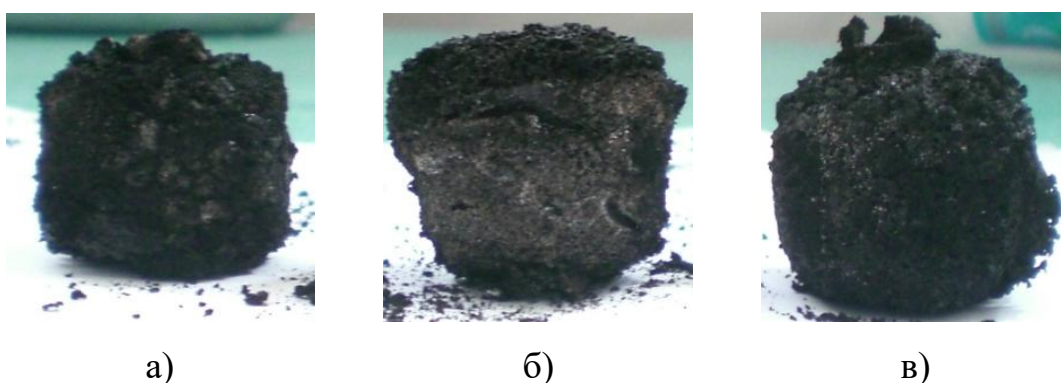


Рисунок 3.59 – Внешний вид образцов после проведения испытаний:
а) контрольный, б) образец МСФ-1, в) образец МСФ/ФЭДА = 1/2

В условиях эрозионного уноса такой дополнительный слой не успевает закрепиться на поверхности образца, при этом возрастает потеря массы образца, так как дополнительная часть материала уносится с частицами к-фазы (рис. 3.59).

Из представленных данных (рис. 3.59, табл. 3.19) следует, что опытные образцы обладают большей эрозионной стойкостью по сравнению с прототипом. При этом наличие модификатора ФЭДА в составе эластомерной композиции позволяет получить более прочный кокс, стойкий к эрозионному воздействию потока К-фазы.

Важной теплофизической характеристикой теплозащитного материала является его теплопроводность. На величину теплопроводности могут оказывать влияние рецептурный фактор, структура материала и условия его

эксплуатации. Возникающие при высокотемпературном воздействии внутри материала поры могут существенно снижать теплопроводность, что положительно влияет на эффективность материала. Однако при возникновении избыточного давления на ТЗМ процессы порообразования могут тормозиться и при достижении некоего критического давления практически останавливаться.

В рамках работ отраслевой программы СЧ НИР по теме «Теплозащита» проводилось определение влияния одновременного воздействия давления и температуры на процессы порообразования в эластомерных теплозащитных материалах, содержащих алюмосиликатные микросферы (ЭП-1515-3) и микросферы, модифицированные элементоорганическим модификатором ФЭДА (ЭП-1515-4). В качестве контрольного образца был выбран серийный эластомерный теплозащитный материал 51-1615.

При проведении испытаний при давлении 30-33 атм. появляются трещины (выделены красным овалом) в боковой поверхности цилиндрического образца (рис. 3.60, а). Повышение давления испытаний до 150 атм. существенно уменьшает долю больших трещин (рис. 3.60, б). Возможно, что повышающееся давление в образце резины способствует растворению газообразных продуктов деструкции полимера и других ингредиентов.

Увеличение давления, при котором происходит работа теплозащитного материала, приводит к снижению потери массы, что связано с замедлением процессов пиролиза и газовой выделения и сдвигу процессов пиролиза в сторону больших температур. Величина сдвига этих процессов так же зависит от рецептурных факторов.

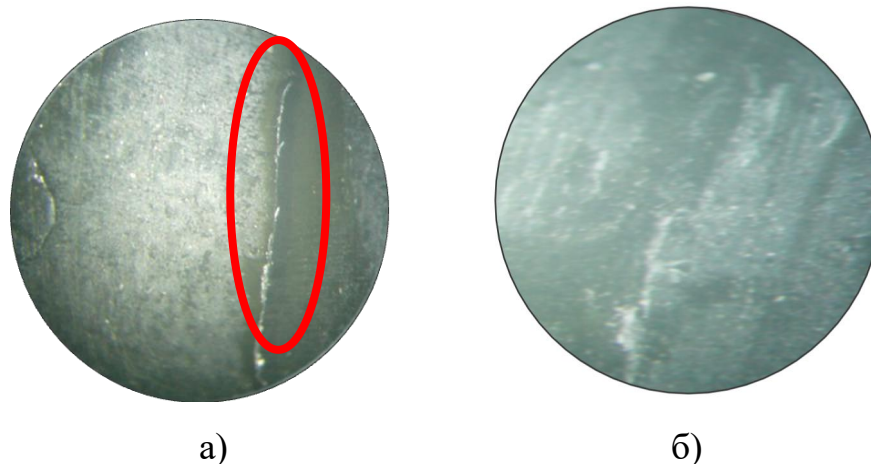


Рисунок 3.60 – Боковая поверхность образцов: а) образец, испытанный при $P = 30-33$ атм; б) образец, испытанный при $P = 150$ атм

При одновременном воздействии температуры и давления на образец, содержащиеся в нем микросферы становятся центрами порообразовательных процессов. При этом прикладываемое давление не дает образующимся газам выходить из массива образца, вследствие чего поры приобретают вытянутую форму.

При увеличении температуры испытания происходит увеличение количества пор из-за более активной деструкции материала. При повышении давления поры уменьшаются в размерах, но продолжают концентрироваться вокруг микросфер.

Вводимые функционально-активные добавки (микросферы и элементарно-органический модификатор) способствуют большему сохранению массы образца.

На рис. 3.61-3.64 представлено влияние давления на потерю массы при температурах 300-375 °С для контрольного и опытных образцов.

Как следует из представленных данных, повышение давления замедляет процесс пиролиза, вследствие чего уменьшается потеря массы образцов.

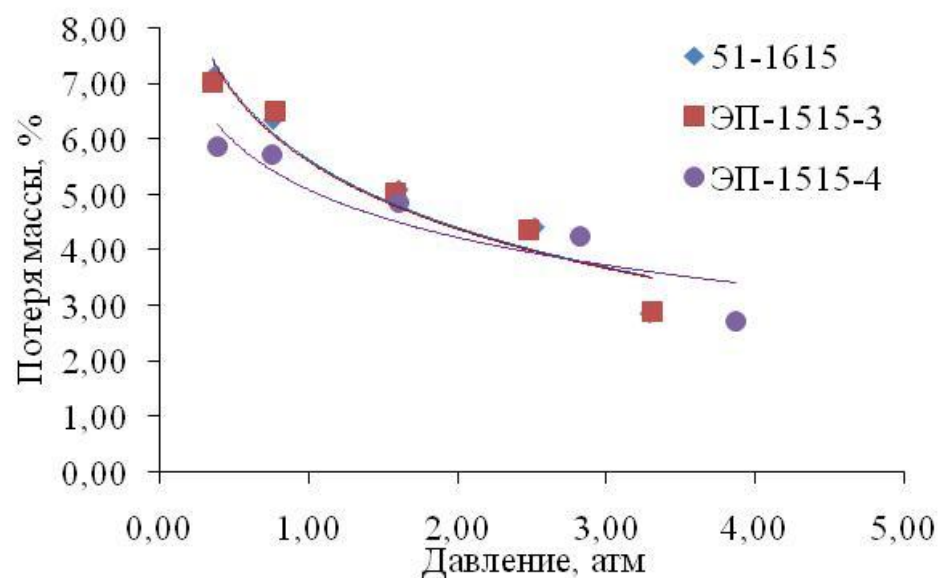


Рисунок 3.61 – Влияние давления на потерю массы при температуре 300 °С для контрольного и опытных образцов

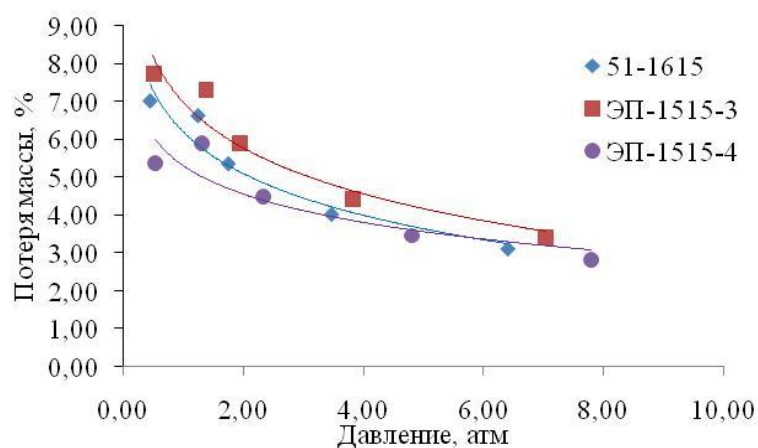


Рисунок 3.62 – Влияние давления на потерю массы при температуре 325 °С для контрольного и опытных образцов

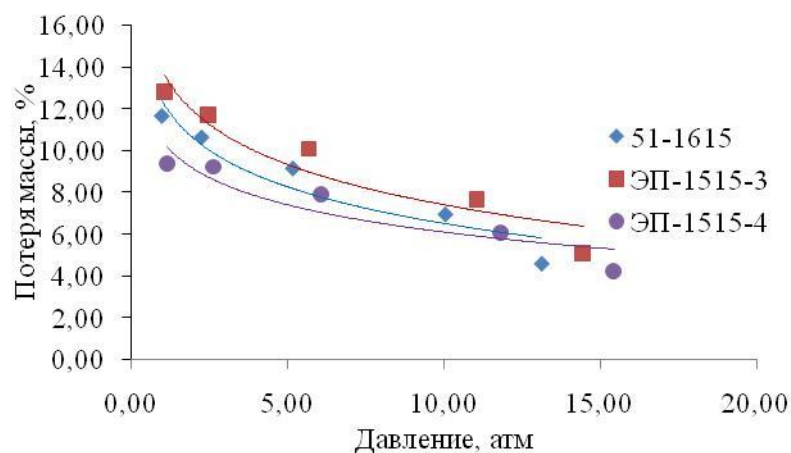


Рисунок 3.63 – Влияние давления на потерю массы при температуре 350 °C для контрольного и опытных образцов

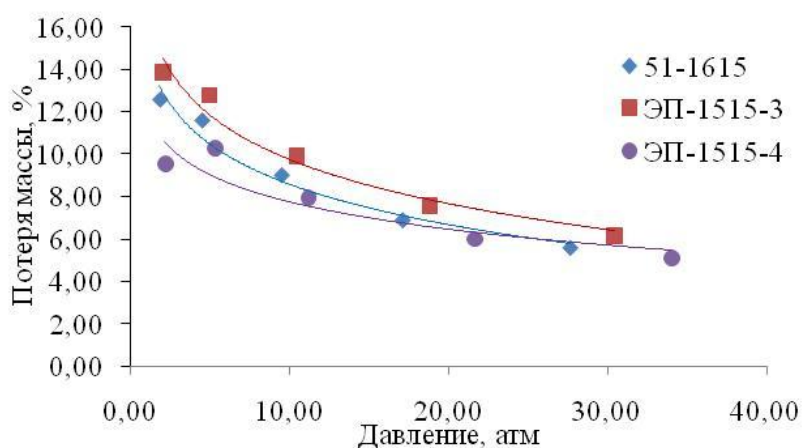


Рисунок 3.64 – Влияние давления на потерю массы при температуре 375 °C для контрольного и опытных образцов

Из представленных данных можно сделать вывод, что при давлении порядка 20 атм. у контрольного материала на поверхности и внутри самого образца образуются крупные дефекты, поры, разломы. Проведенные испытания показали, что при введении в состав эластомерной композиции модификатора ФЭДА происходит усиление образование мелкопористой структуры (рецепт 1515-4), тогда как композиции без ФЭДА (рецепт 1515-3) характеризуются большими порами, приводящими к быстрому разрушению образца (табл. 3.20).

При проведении испытаний при заданной температуре протекают

процессы деструкции, о которых свидетельствует выделение газообразных продуктов при разгрузке пресса.

Таблица 3.20 – Результаты проведенных испытаний контрольного и опытных образцов

Образец	51-1615	ЭП-1515-3	ЭП-1515-4
Условия испытания	350 °С, 30 атм.	350 °С, 30 атм.	350 °С, 30 атм.
Функционально-активная добавка	-	МСФ	МСФ + ФЭДА
Микрофотография поперечного среза образца после испытания			

Процесс потери массы контрольных образцов описывается экспоненциальным уравнением

$$y = 80,16e^{-0,24x}$$

(коэффициент корреляции $R = 0,972$)

и экспериментальных образцов –

$$y = 70,26e^{-0,23x}$$

(коэффициент корреляции $R = 0,986$).

При практически равных степенных значениях y опытных образцов наблюдается снижение предэкспоненциального множителя, который характеризует скорости протекающих процессов.

У образцов, модифицированных микросферами, процессы термической деструкции смещены в сторону более высоких температур (таблица 3.20), т.к. наличие микросфер способствует образованию более равномерной структуры, в которой отсутствуют крупные дефекты. Однако при увеличении давления до 30 атм. во внутреннем слое практически не образуются поры. Стоит отметить, что под действием давления разрушения микросфер практически

не происходит.

При проведении испытаний при 450 °С процесс порообразования идет, но при давлениях больше 30 атм. газы в полимерном образце находятся в растворенном состоянии и за их счет образец вспучивается при снятии нагрузки.

В то же время процесс выделения газов вследствие протекания пиролиза при 400 °С даже под давлением приводит к возникновению трещин, разломов и других дефектов на поверхности и внутри образца. Это происходит, вероятно, из-за неравномерности микроструктуры ОТЗМ, при этом увеличения объема не происходит, и, вероятно, образуются некие границы раздела в образце. При снятии давления или пульсации давления в камере двигателя дефект и разлом могут приобрести объемный характер. Этот факт систематически наблюдается на разных образцах и может иметь место при эксплуатации ОТЗМ.

Полученные данные и разработанные методики позволяют уточнить поведение ОТЗМ при одновременном воздействии температуры и давления. Повышение давления приводит к сдвигу процессов пиролиза в сторону больших температур, снижению и даже «задавливанию» порообразования; в тоже время в образцах при повышенных давлениях могут возникать внутренние дефекты и расслоения. Вероятно, что при повышении давления, в ТЗМ находится большое число растворенных газов пиролиза, которые могут значительно влиять на теплофизические характеристики материала, что следует учитывать в разрабатываемых моделях ОТЗМ.

Повышение давления при испытаниях приводит к заметным физико-механическим изменениям в структуре ОТЗМ. Происходит смещение реакции пиролиза и газовыделения в сторону более высоких температур. Если при обычном давлении заметная потеря массы начинается при температуре 300 °С, то увеличение давления до 20 атм. приводит к смещению начала пиролиза на 50-100 °С. При давлении в 30 атм. происходит «задавливание» порообразования. Образец практически сохраняет свое

высокоэластическое состояние и не образует пористых структур. Однако в результате частичного выделения газов пиролиза в образце возникают внутренние дефекты в виде микротрещин, что может сказаться на поведении ТЗМ при высокотемпературном воздействии.

При увеличении температуры до 400 °С и давлении до 100-150 атм. в образце происходит возникновение микропор, находящихся в скрытом состоянии («сдавленных»). Увеличения объема образца не происходит, при этом материал переходит в вязко-текучее состояние. Снятие давления приводит к существенному увеличению объема образца, что говорит о большом количестве растворенных газов пиролиза в массиве образца.

Повышение температуры до 500 °С приводит к переходу материала в пастообразное состояние. При этой температуре не образуется коксовая структура. Коксование также сдвигается в сторону более высоких температур. Следует отметить, что при обычном давлении материал переходит в состояние пенококса при 400-450 °С. Это говорит о различии процессов, протекающих при нормальном и повышенном давлении.

Введенные алюмосиликатные полые микросферы не разрушаются при воздействии давления до 100 атм. Это позволяет предположить, что в непиролизированных слоях (где температура меньше 300 °С) микросферы будут снижать теплопроводность материала.

Выводы по главе.

В целом, оценивая вклад микросфер, в том числе модифицированных низкотемпературной плазмой, фосфорбор-, фосфоразот- и фосфорборазотсодержащими соединениями, в комплекс исследуемых свойств огнетеплозащитных материалов можно констатировать, что при их введении возможно увеличение эффективности ОТЗМ, т.к. при такой адресной доставке модификатора в межфазный слой, усиливаются процессы коксообразования именно на границе раздела, увеличивается коксовый остаток и формируется более прочная структура коксового слоя. Разработанные ОТЗМ со структурой, формирующейся полыми МСФ, характеризуются низкой теплопроводностью и повышенным коксовым остатком.

Глава 4 Исследование влияния микроволокон различной природы и их модификации на свойства огнетеплозащитных материалов

4.1 Исследование влияние природы микроволокон на свойства огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука

Наличие минеральных волокнистых наполнителей в составе эластичных огнетеплозащитных материалов усиливает процессы коксообразования непосредственно на границе раздела системы «волокно – эластомерная матрица», что способствует формированию более прочной структуры коксового слоя. Это предопределило необходимость проведения исследований по влиянию природы минеральных микроволокнистых наполнителей (каолиновых, керамических, базальтовых, кварцевых, кремнезёмных, углеродных и асбестовых) на комплекс вулканизационных и эксплуатационных свойств эластомерных ОТЗМ. Предварительные исследования показали [177], что оптимальный комплекс свойств эластомерных ОТЗМ обеспечивается при введении 10 масс. ч. минеральных микроволокон.

Исследование вулканизационных характеристик эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих минеральные микроволокна, показало, что их введение приводит к снижению скорости вулканизации и к незначительному изменению разницы величины ΔM , что практически не влияет на технологию изготовления огнетеплозащитных покрытий (таблица 4.1).

Кроме того, введение всех типов микроволокон приводит, как и ожидалось, к незначительному снижению прочностных показателей с 11,8 МПа у образца ненаполненного волокнами до 9,2 МПа у образца, содержащего углеродные микроволокна (рисунок 4.1).

Таблица 4.1 – Влияние природы микроволокон на вулканизационные свойства резиновых смесей

Показатель	Контрольный образец	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТБК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Cemmix
Минимальный крутящий момент, Н·м	0,11	0,16	0,13	0,16	0,15	0,15	0,18	0,14
Максимальный крутящий момент, Н·м	1,92	2,08	2,04	2,06	2,12	1,81	2,22	2,01
Разность крутящих моментов (ΔM), Н·м	1,81	1,92	1,91	1,90	1,97	1,66	2,04	1,87
Индукционный период (τ_s), мин	3,81	2,19	2,20	2,35	2,14	2,02	2,78	2,25
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	37,8	30,6	26,3	27,1	27,8	24,5	26,7	28,0
Показатель скорости вулканизации, мин ⁻¹	4,29	4,13	3,44	4,03	3,95	2,97	3,39	3,95
Эффект Пейна ($\Delta G'$), кПа	55,4	74,3	75,6	77,8	74,7	80,5	82,1	74,4
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	11,8	11,3	10,0	10,8	9,9	9,2	9,5	9,5
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	550	670	590	630	620	550	580	610
Относительное остаточное удлинение после разрыва (ϵ_o), %	20	26	17	27	22	20	25	25
Плотность, кг/м ³	1036	1066	1045	1058	1055	1058	1069	1065

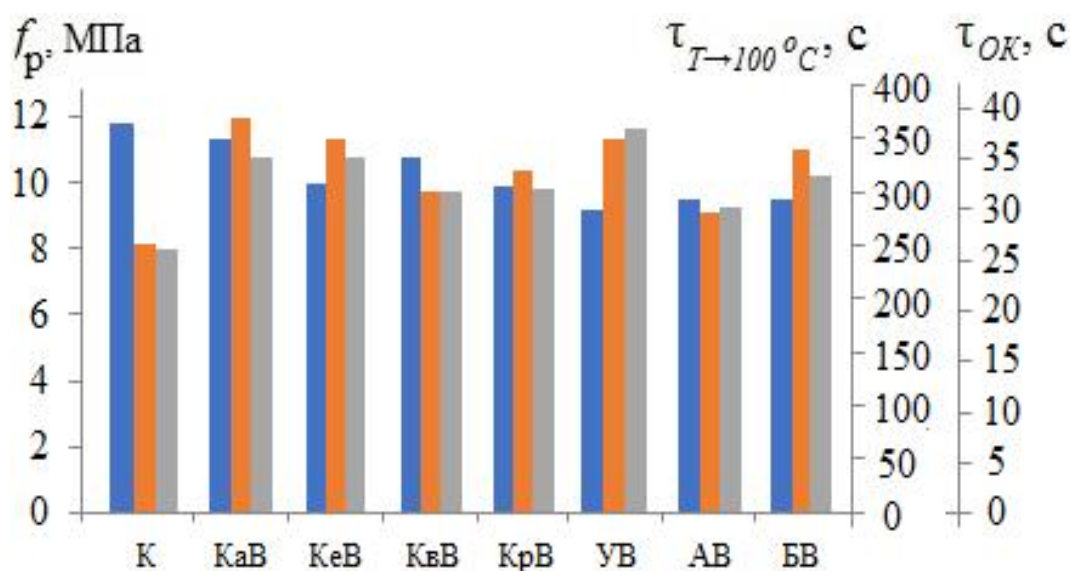


Рисунок 4.1 – Влияние природы микроволокон на эксплуатационные характеристики вулканизатов: ■ – условную прочность при растяжении, ■ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, ■ – время начала отслаивания кокса

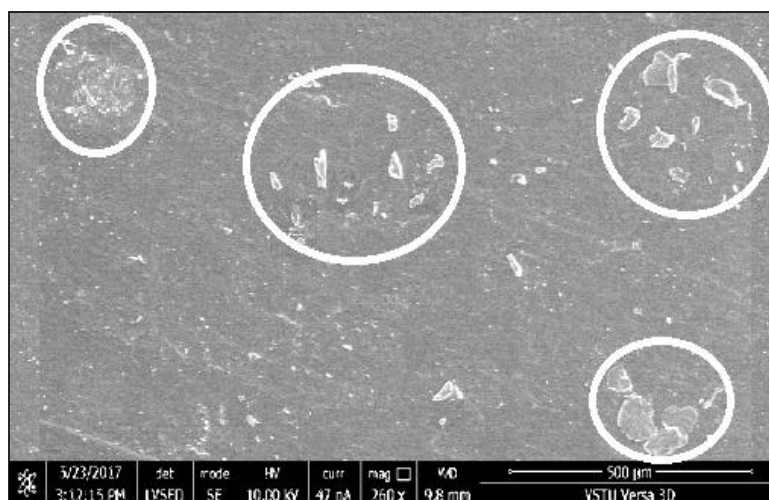


Рисунок 4.2 – Микрофотография вулканизата (x 260), содержащего неапретированное KaB

Снижение прочности вулканизатов, можно объяснить неравномерностью распределения МВ в полимерной матрице из-за их большой склонности к агломерации (рисунок 4.2), а также низкой степенью взаимодействия в системе «волокно – каучук», что подтверждается резко

выраженной границей раздела между волокном и эластомерной матрицей (рисунок 4.3).

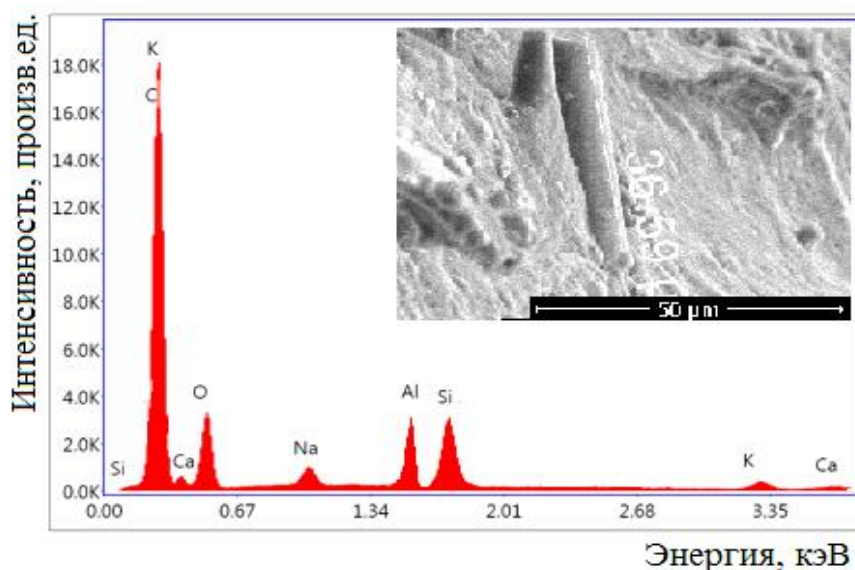


Рисунок 4.3 – EDX-спектр и внешний вид поверхности неаппретированного КаВ

Склонность микроволокон к агломерации в процессе изготовления резиновых смесей объясняется бóльшей степенью взаимодействия в системе «волокно – волокно», чем в системе «волокно – каучук».

Оценка данного взаимодействия проводилась по величине эффекта Пейна (ΔG) – разности значений динамического модуля упругости в выбранном интервале амплитуд деформаций (0,1-40 %) [187]. Значение эффекта Пейна зависит не только от типа наполнителя, но и от его структурных особенностей, в частности от величины поверхности наполнителя, доступной для взаимодействия [188]. Меньший эффект Пейна соответствует лучшему распределению наполнителя в резине и уменьшению взаимодействия между частицами наполнителя [189]. Введение в резиновую смесь микроволокон приводит к увеличению эффекта Пейна (в среднем на 30 % по сравнению с контрольным образцом) (таблица 4.1).

Оценка качества смешения, т.е. степени диспергирования ингредиентов в каучуке, проводилась с использованием прибора Disper Tester 3000 и оптического микроскопа Hirox KH-7700 [190, 191].

На изображениях диспертестера (рисунок 4.4) «белое поле» – это области неоднородного распределения ингредиентов при смешении. Из представленных данных видно, что введение минеральных микроволокон приводит к снижению однородности резиновой смеси за счёт их высокой склонности к агломерации, что в особенности характерно для асбестового волокна. Большей степенью диспергирования обладает материал, содержащий каолиновые микроволокна. Это отчасти можно объяснить тем, что их отличительной особенностью является меньшее значение аспектного соотношения.

Как видно из таблиц 4.2 и 4.3, с введением микроволокон повышаются такие важнейшие для огнетеплозащитных материалов, эксплуатирующихся при воздействии высокотемпературных и скоростных газовых потоков, показатели, как термо- и эрозионностойкость: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается в среднем на 20-40 % (рисунок 4.1), а потеря массы образцов после воздействия высокотемпературных скоростных газовых потоков ($\Delta m'$) снижается в среднем на 35 %, что можно объяснить эффектом микроармирования кокса.

Однако вулканизаты, содержащие кремнезёмные (КрВ), кварцевые (КвВ) и базальтовые (БВ) волокна, характеризуются относительно бóльшим значением $\Delta m'$ по сравнению с образцами, содержащими каолиновые микроволокна, в состав которых входят коксо- и порообразующие оксиды, например, оксид бора.

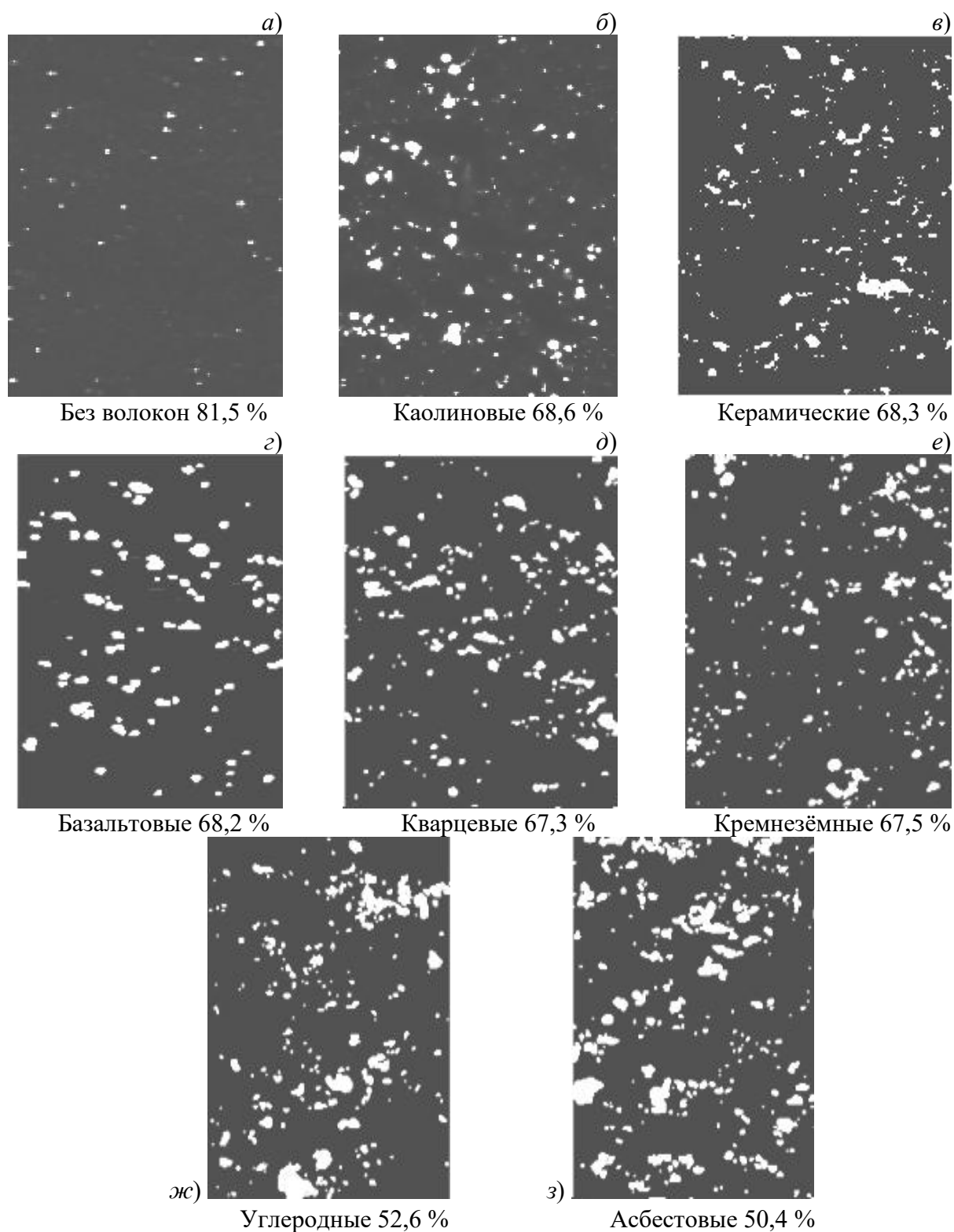


Рисунок 4.4 – Влияние природы микроволокон на степень их диспергирования в резиновой смеси

Немаловажным фактором для формирования комплекса огнетеплозащитных и эрозионных свойств в присутствии микроволокон

является их равномерное диспергирование в эластомерной матрице. Низкое аспектное соотношение КаВ способствует их лучшему диспергированию.

Установлено, что введение микроволокон способствует снижению теплопроводности эластомерной композиции на 5-10 % (таблица 4.2), так как теплопроводность самих микроволокон ниже, чем у каучука. Кварцевые и углеродные волокна снижают теплопроводность в большей степени, чем остальные типы волокон. Увеличение содержания МВ выше 10 масс.ч. приводит к образованию «теплопроводных мостиков» за счёт повышения степени взаимодействия системы «волокно – волокно», и, таким образом, к возрастанию теплопроводности материала в целом.

Таблица 4.2 – Влияние природы микроволокон на теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов

Показатель	Контрольный образец	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТБК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Cemmix
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	250	370	350	300	320	350	280	340
Потеря массы образца после огневых испытаний (Δm), %	25,8	10,8	10,5	16,6	21,6	15,7	16,0	17,3
Скорость деструкции (V_d), $\cdot 10^{-3}$, мм/с	14,4	6,3	5,6	8,7	9,1	8,9	8,3	6,4
Скорость линейного горения ($V_{л.г.}$), мм/с	3,26	1,83	2,81	2,15	2,20	2,86	3,04	3,00
Теплопроводность (λ), Вт/(м·К)	0,2290	0,2194	0,2194	0,2133	0,2145	0,2124	0,2239	0,2194
Коксовый остаток (КО), %	18,4	27,3	27,3	26,9	26,9	26,1	26,8	27,1
Кислородный индекс (КИ), % об.	21,2	22,0	22,0	22,5	22,5	22,4	21,9	22,0

Таблица 4.3 – Влияние природы микроволокон на стойкость коксового слоя к эрозионному уносу

Показатель	Контрольный	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТБК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Cemmix
Потеря массы после высокотемпературных центробежных испытаний ($\Delta m'$), %	27,0	16,0	15,7	18,1	19,0	14,5	17,1	18,9
Время обогрева (τ), с	60							
Скорость вращения (ω), об/с	18							
Время начала возгорания ($\tau_{возг}$), с	22	26	25	28	28	30	24	27
Время начала отслаивания кокса ($\tau_{ОК}$), с	26	32	35	35	32	38	32	34

Таким образом, наличие в составе минеральных волокон большого количества диоксида кремния повышает теплостойкость и снижает потерю массы ОТЗМ при высокотемпературном воздействии, а даже небольшие количества оксида бора способствуют образованию более равномерной коксовой структуры с меньшим диаметром пор и более узким их распределением по размерам.

Сдерживающим же фактором применения микроволокон является снижение упруго-прочностных свойств вулканизатов вследствие их плохого распределения в эластомерной матрице и низкой степени взаимодействия в системе «волокно – каучук».

Для усиления этого взаимодействия и повышения степени диспергирования микроволокон в объёме эластомера предложено их предварительно аппретировать. В качестве аппретирующих соединений могут применяться антипирены, которые благодаря содержанию органического фрагмента могут способствовать улучшению смачиваемости микроволокон каучуком, следовательно, их лучшему распределению в объёме материала, а благодаря наличию атомов фосфора, бора, хлора, азота – могут обеспечивать усиление процессов коксо- и порообразования как в

области контакта с высокотемпературным газовым потоком, так и по всему объёму материала на границе раздела «волокно – эластомерная матрица». Как показали исследования [22], применение антипиренов приводит к уменьшению диаметра пор в пенококсе и образованию пор более правильной формы, что приводит к снижению теплопроводности ОТЗМ. Наиболее эффективными являются соединения, содержащие в своём составе комбинацию активных атомов.

4.2 Оценка вероятности протекания реакций в системе «микроволокно – аппрет – каучук» с использованием квантово-химических расчетов

Оценка взаимодействия в системе «микроволокно – аппрет – каучук» проведена с помощью квантово-химических расчётов. Представляло интерес изучение межмолекулярных взаимодействий в композициях, содержащих неаппретированные и аппретированные минеральные микроволокна.

Для анализа межмолекулярных взаимодействий был использован полуэмпирический квантово-химический метод PM7 – один из методов для выполнения полуэмпирических расчетов, входящий в состав расчетного модуля, свободно распространяемой программы МОРАС.

Выбор в качестве методов исследования именно полуэмпирических квантово-химических обусловлен сравнительной быстротой последних – с одной стороны, и достаточно высокой точностью вычислений – с другой.

Расчет проводили в следующем порядке. В качестве нулевого приближения были созданы модели фрагментов поверхности микроволокон, аппретирующих композиции и структурного звена этиленпропилендиенового каучука.

Однозначно смоделировать сложную поверхность микроволокон весьма затруднительно, поэтому были рассмотрены следующие основные

варианты (рисунок 4.5): для каолинового, керамического и базальтового микроволокна – условное название MB₁ и MB₂; для кварцевого и кремнеземного микроволокна – MB₃ и MB₄; для углеродного микроволокна – MB₅ и MB₆.

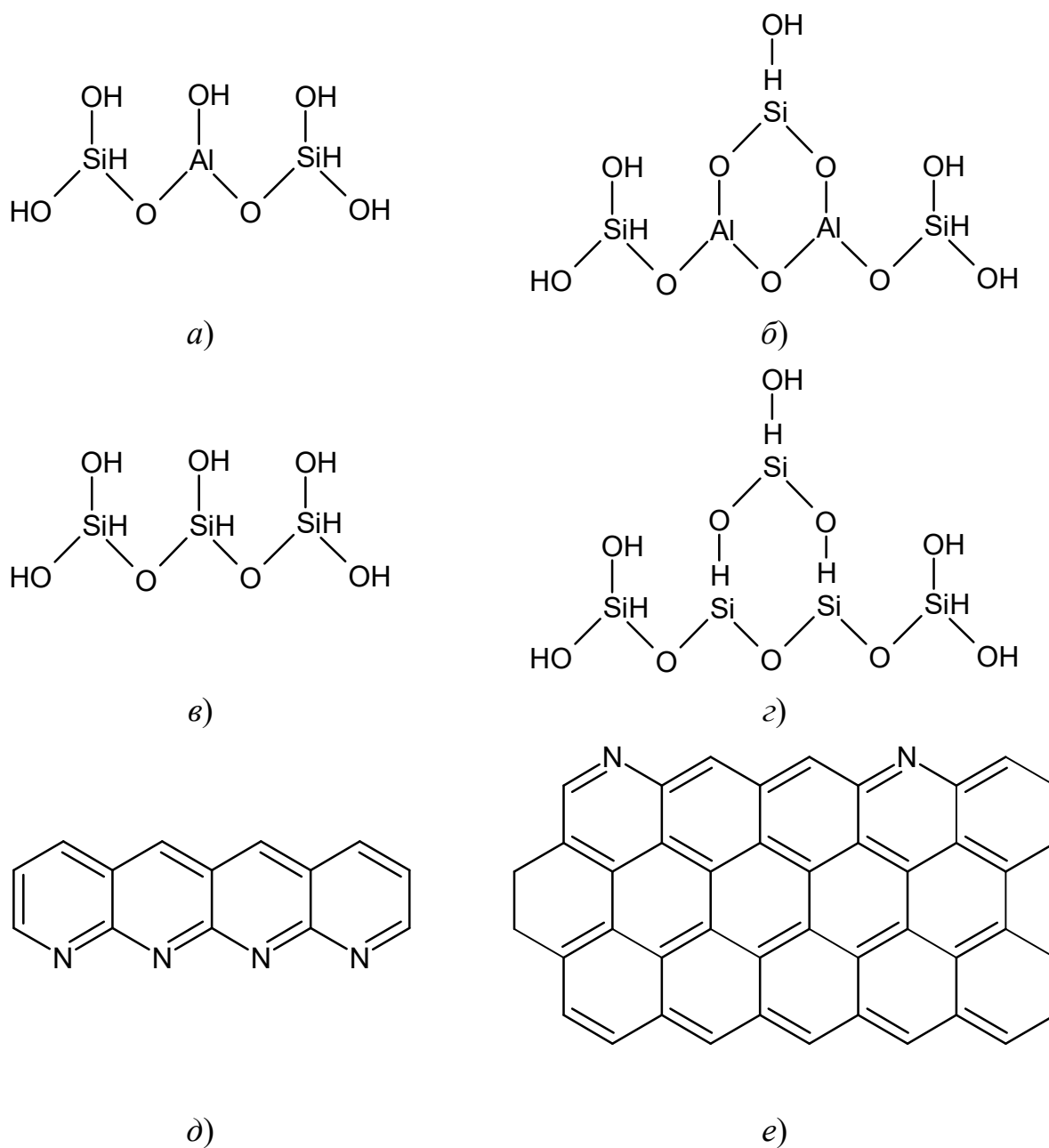


Рисунок 4.5 – Геометрические структуры молекул, имитирующих фрагмент поверхности микроволокон: а) MB₁; б) MB₂; в) MB₃; г) MB₄; д) MB₅; е) MB₆.

Структура молекул и комплексов в стартовой конфигурации была оптимизирована путем минимизации энергии, рассчитываемой методом молекулярной механики с потенциальными функциями силового поля tripos 5.2. Далее полученные структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций (первое приближение) для минимизации энергии.

Такая же процедура была выполнена и с комплексами «микроволоконно – аппрет», «фрагмент каучука – аппрет», «фрагмент каучука – микроволоконно» и «фрагмент каучука – аппрет – микроволоконно».

В таблице 4.4 приведены оптимизированные значения полученных теплот образования комплексов ΔE , рассчитанные по формуле 6:

$$\Delta E = E_k - \sum_{i=1}^n E_i, \quad (6)$$

где E_k - теплота образования комплекса; E_i - теплота образования i -той молекулы, входящей в состав комплекса.

Таблица 4.4 – Теплоты образования комплексов ΔE , содержащих аппрет и молекулы, имитирующие структурное звено СКЭПТ и поверхность микроволокон

Моделируемый фрагмент структуры	Без аппрета	С аппретом ФБО	С аппретом ФОМ-II	С аппретом ДДФ
Фрагмент MB ₁	-0,07	-81,8	-25,1	-20,3
Фрагмент MB ₂	-1,04	-39,0	-55,9	-16,3
Фрагмент MB ₃	-0,08	-34,8	-20,3	-13,4
Фрагмент MB ₄	-0,14	-29,1	-20,0	-13,4
Фрагмент MB ₅	-1,13	-16,3	-6,4	-5,9
Фрагмент MB ₆	-35,0	-44,4	-67,5	-37,1
Структурное звено СКЭПТ	-0,58	-14,4	-0,76	-4,9
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₁	-16,0	-74,4	-34,9	-23,1
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₂	-20,6	-131,2	-154,7	-94,0
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₃	-0,76	-38,3	-41,5	-3,5
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₄	-8,5	-43,1	-52,5	-4,7
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₅	-1,5	-34,7	-41,7	-3,2
Структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₆	-36,3	-63,2	-103,8	-37,6

Как видно из таблицы 4.4, система, содержащая каучук, микроволокно и аппрет характеризуется меньшими значениями, что свидетельствует о вероятности протекания взаимодействия между компонентами. Максимальную устойчивость имеют комплексы, содержащие фрагменты MB₂, MB₄ и MB₆. При этом вероятность взаимодействия в системе «микроволокно – аппрет – каучук» увеличивается в ряду: ДДФ < ФБО < ФОМ-II.

Такие системы как «аппрет – микроволокно» являются более устойчивыми, чем системы «аппрет – каучук», что указывает на высокую вероятность как адсорбции аппретирующих соединений преимущественно на поверхности MB, так и протекания реакций в системе «аппрет – микроволокно».

Анализ литературных источников показал, что в качестве агентов сочетания кремнекислотных наполнителей с каучуком применяются бинарные аппретирующие системы, одним из компонентом которых является гексахлор-*n*-ксилол [191]. Взаимодействуя с макрорадикалами каучука и обладая высокой реакционной способностью к аминногруппам аппрета, ГХПК обеспечивает устойчивую взаимосвязь аппретированных микроволокон с эластомерной матрицей. Представляет интерес изучить возможность применения ГХПК в качестве агента сочетания для усиления взаимодействия в системе «микроволокно – аппрет – каучук» (таблица 4.5).

Оптимизация структур путем минимизации энергии была выполнена со следующими комплексами: «ГХПК – аппрет», «ГХПК – фрагмент каучука», «ГХПК – микроволокно», «ГХПК – аппрет – микроволокно», «фрагмент каучука – ГХПК – аппрет», «фрагмент каучука – ГХПК – микроволокно» и «фрагмент каучука – ГХПК – аппрет – микроволокно».

Установлено, что ГХПК взаимодействует с каучуком с большей вероятностью, чем с волокном и аппретом. Следовательно, наряду с аппретированием, введение такого агента сочетания, как ГХПК, приведёт к

усилению степени взаимодействия в системе «микроволокно – эластомерная матрица».

Таблица 4.5 – Теплоты образования комплексов ΔE , содержащих ГХПК с исследуемыми структурными фрагментами

Моделируемый фрагмент структуры	Без аппрета	С аппретом ФБО	С аппретом ФОМ-II	С аппретом ДДФ
ГХПК	-0,12	-4,8	-5,5	-6,2
ГХПК + фрагмент MB ₁	-0,87	-36,0	-40,7	-34,1
ГХПК + фрагмент MB ₂	-1,19	-37,0	-42,9	-38,5
ГХПК + фрагмент MB ₃	-1,20	-16,5	-28,1	-21,8
ГХПК + фрагмент MB ₄	-1,26	-32,3	-31,7	-22,2
ГХПК + фрагмент MB ₅	-1,72	-16,7	-10,2	-10,3
ГХПК + фрагмент MB ₆	-36,8	-64,1	-56,2	-49,8
ГХПК + структурное звено СКЭПТ	-7,6	-14,0	-18,9	-19,4
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₁	-9,6	-35,4	-31,8	-33,4
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₂	-28,0	-40,6	-38,8	-35,2
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₃	-27,5	-33,3	-24,2	-23,3
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₄	-160,9	-34,8	-27,1	-27,8
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₅	-10,9	-26,0	-23,3	-24,2
ГХПК + структурное звено СКЭПТ + фрагмент MB ₆	-38,5	-61,3	-69,9	-50,0

Таблица 4.6 – Влияние предполагаемого взаимодействия фрагментов микроволокон с аппретами на заряды атомов

Атом	Фрагмент, имитирующий поверхность микроволокна	Заряд атома			
		До взаимодействия с аппретом	После взаимодействия с ФБО	После взаимодействия с ФОМ-II	После взаимодействия с ДДФ
Al	MB ₁	1,30701	-0,512521	2,11515	-1,83406
	MB ₂	1,36038	-0,0001007	2,12918	0,192958
Si	MB ₃	1,37969	1,54209	2,48249	1,53618
	MB ₄	1,37517	1,4966	2,04641	1,55880
N	MB ₅	-0,320325	0,648352	1,28217	0,84471
	MB ₆	-0,241508	0,657386	1,44315	0,949736

С помощью программ для квантово-химических расчётов были определены заряды на атомах алюминия, кремния и азота во фрагментах, имитирующих поверхность микроволокна, до и после предполагаемого взаимодействия с ФБО, ФОМ-II и ДДФ (таблица 4.6).

Установлено, что атомы в парных фрагментах близкого состава заряжены практически одинаково. Однако после взаимодействия с ФБО и ДДФ заряд атомов алюминия резко снижается, а заряды атомов кремния и азота наоборот незначительно повышаются. Кроме того, после взаимодействия с ФОМ-II заряды всех исследуемых атомов повышаются, причём на большее значение, чем после взаимодействия с ФБО и ДДФ.

Для каждого фрагмента аппретированного микроволокна были рассчитаны термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакций при стандартных условиях и температуре вулканизации. По результатам вычислений получены значения следующих термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующих реакций. Параметры рассчитывались как разница между суммами значений термодинамических параметров, соответствующих продуктам реакции и исходным веществам (таблица 4.7).

Установлено, что химическое взаимодействие между молекулой, имитирующей фрагмент поверхности микроволокна, со звеньями макромолекулы каучука практически не происходит – изменение энергии Гиббса близко к нулю. В то же время, по результатам расчетов, аппреты (ФБО, ФОМ-II, ДДФ) реагирует с поверхностью микроволокон, и вероятность этого взаимодействия для фрагментов MB₂, MB₄ и MB₆ более высока, чем для фрагментов MB₁, MB₃ и MB₅ (ΔG имеет наибольшие отрицательные значения). Способность аппретов реагировать с фрагментами поверхности микроволокон увеличивается в ряду: ДДФ < ФБО < ФОМ-II.

При повышении температуры до температуры вулканизации вероятность химического взаимодействия уменьшается (энергия Гиббса увеличивается). Это коррелирует с экспериментальными данными: в случае

раздельного введения микроволокон и аппрета в состав эластомерных композиций повышение основных эксплуатационных характеристик ОТЗМ (огнетеплозащитных свойств и стойкости коксового слоя к эрозионному уносу) не наблюдается.

Таблица 4.7 – Термодинамические параметры рассматриваемых реакций

Фрагмент, имитирующий поверхность микроволокна	Т, К	Взаимодействие с ФБО			Взаимодействие с ФОМ-П			Взаимодействие с ДДФ		
		ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
MB ₁	298	-305,9	-582,8	-50,634	-332,6	-687,2	-127,814	-156,6	-436,1	-26,642
	438	-146,3	-445,9	-13,422	-500,7	-1064,4	-34,493	-318,1	-750,8	10,750
MB ₂	298	-238,5	-556,0	-72,812	-550,8	-932,9	-142,190	-143,7	-371,4	-33,023
	438	-260,7	-602,3	3,107	-297,6	-600,9	-118,532	-274,1	-607,7	-7,927
MB ₃	298	-54,4	-114,0	-20,428	-224,6	-539,6	-63,799	-149,8	-447,8	-16,356
	438	-306,3	-728,7	12,871	-312,6	-644,0	-30,528	-318,4	-713,1	-6,062
MB ₄	298	-339,7	-656,6	-52,109	-341,7	-701,3	-132,713	-119,3	-343,8	-16,848
	438	-172,8	-490,8	-26,542	-332,9	-721,8	-16,752	-218,4	-557,2	25,654
MB ₅	298	-275,7	-519,4	-48,203	-281,3	-601,4	-102,083	-278,4	-657,9	-82,346
	438	-133,1	-415,1	-9,400	-298,6	-642,9	-17,010	-459,0	-1018,5	-12,897
MB ₆	298	-342,1	-753,2	-117,646	-381,1	-870,3	-121,751	-255,1	-497,9	-106,726
	438	-379,4	-784,0	-36,008	-454,9	-935,8	-45,020	-386,6	-719,3	-71,547

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов установлено, что существует возможность протекания взаимодействия всех исследуемых аппретов с поверхностью микроволокон и наиболее вероятно, что он будет реагировать со смоделированной структурой MB₂ (рисунок 4.5, б), MB₄ (рисунок 4.5, в) и MB₆ (рисунок 4.5, г).

4.3 Исследование влияния аппретирования минеральных микроволокон на свойства огнетеплозащитных материалов

Для подтверждения данных квантово-химического расчёта проведены исследования, показавшие эффективность аппретирования минеральных микроволокон для повышения степени взаимодействия в системе «микроволокно – эластомерная матрица».

В качестве аппретирующих агентов исследованы борат метилфосфита (ФБО) и ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфонат (фосфорхлор-содержащий диметакрилат, ФОМ-II), применяемые в качестве высокоэффективных ингибиторов горения для эпоксидных композиций [163, 179]. В присутствии ФОМ-II повышается адгезия к неорганическим стёклам. Кроме того, сотрудниками кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ВолГТУ» синтезировано соединение на основе диметилфосфита и дициандиамина в растворе фосфорной кислоты (ДДФ). Наличие аминогрупп позволяет ожидать адгезионной активности данного соединения к поверхности микроволокон, а близкое к оптимальному соотношение атомов азота и фосфора определяет высокие антипиренирующие свойства [170-172].

Аппретирование микроволокон осуществлялось в различных массовых соотношениях и, как показали результаты исследований, оптимальным является массовое соотношение 3:1 с последующей термообработкой.

На рисунках 4.5-4.7 представлены предполагаемые схемы взаимодействия в системе «аппрет – микроволокно».

Аппрет реагирует с силанольными группами на поверхности волокна с образованием водородных связей, а при дальнейшей температурной обработке происходит выделение низкомолекулярных соединений (воды, HCl и др.) с образованием ионных и ковалентных связей между волокном и аппретом.

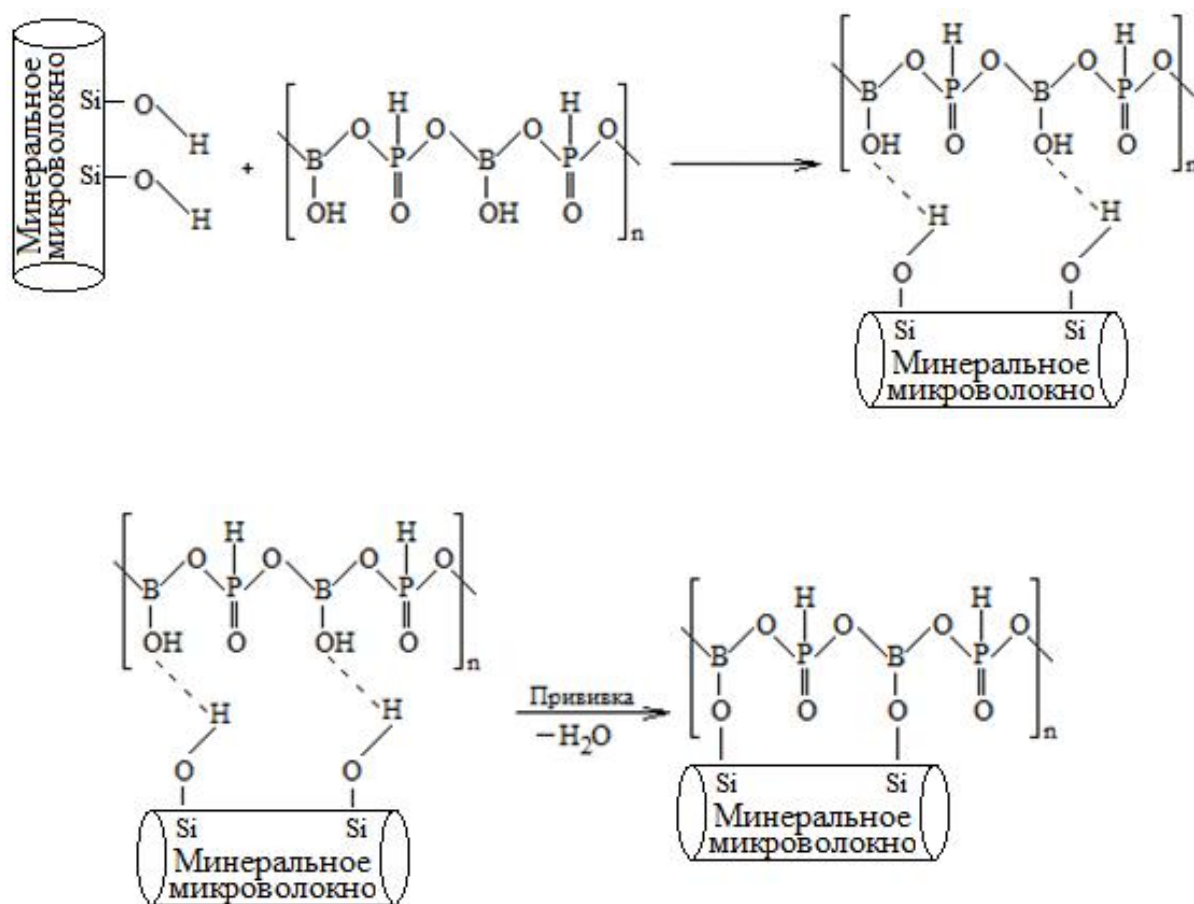


Рисунок 4.5 – Схема взаимодействия ФБО с поверхностью минеральных волокон

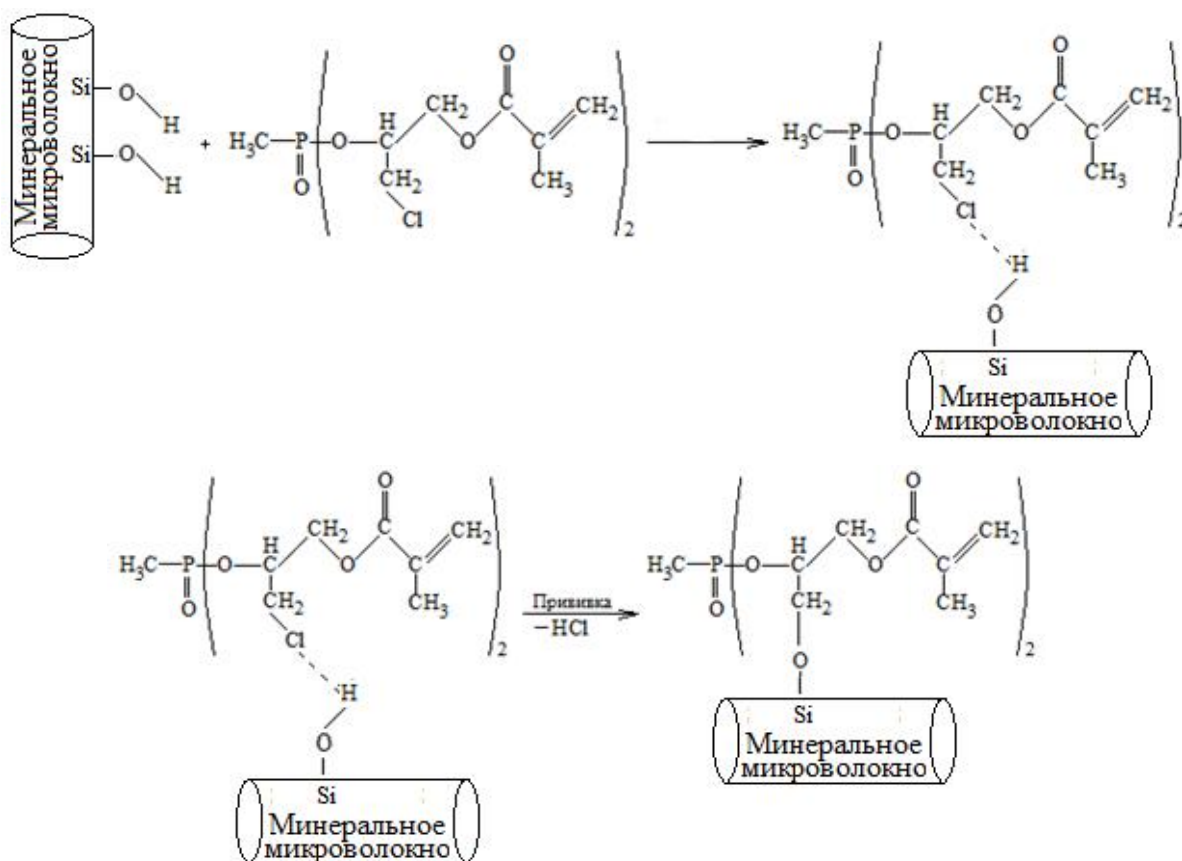


Рисунок 4.6 – Схема взаимодействия ФОМ-II с поверхностью минеральных волокон

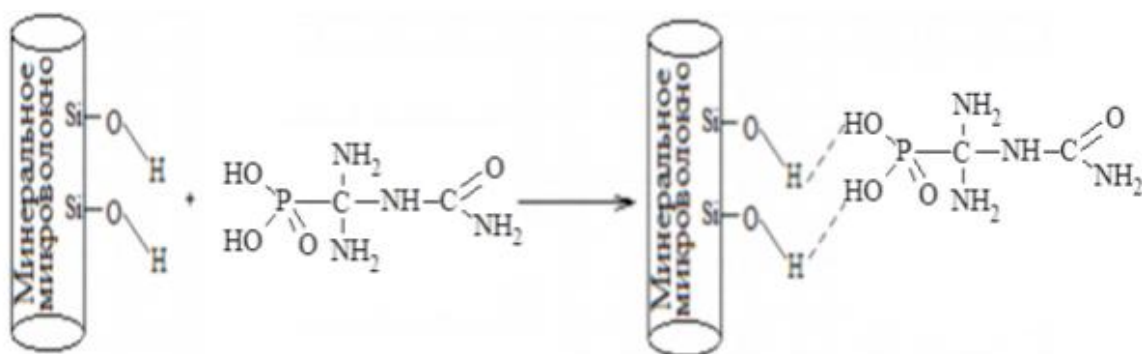


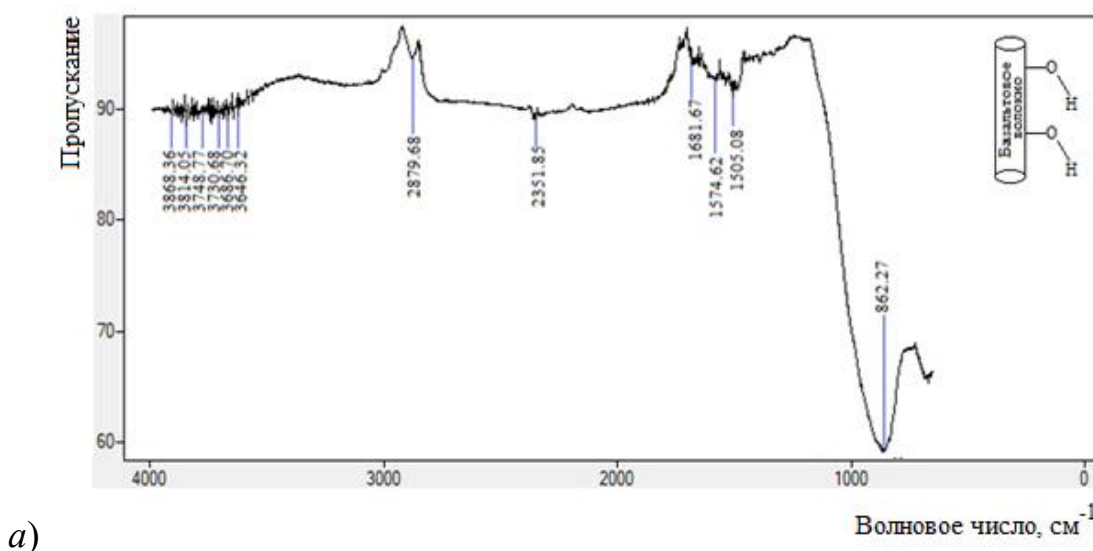
Рисунок 4.7 – Схема взаимодействия ДДФ с поверхностью минеральных волокон

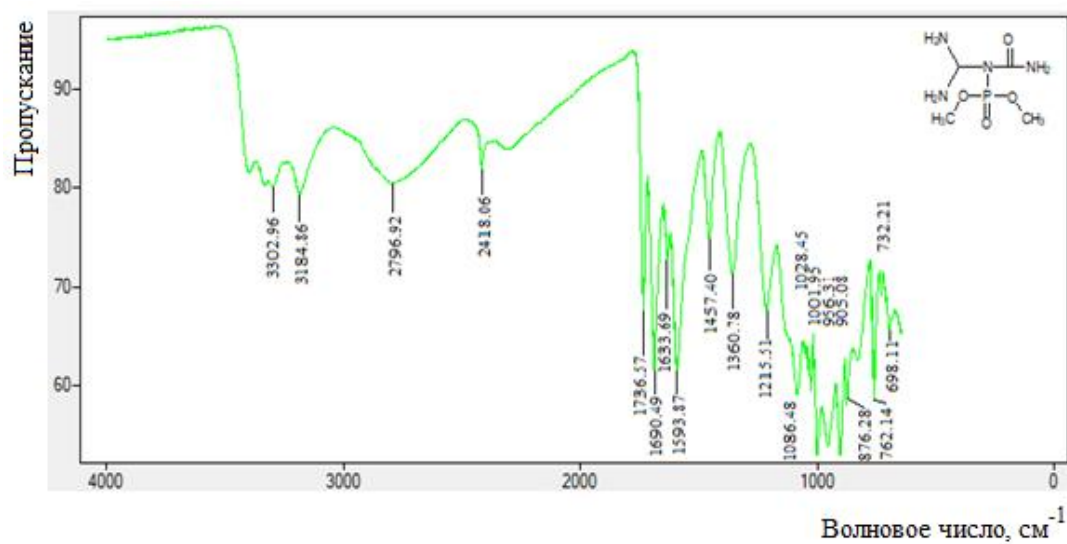
Как уже говорилось, для увеличения взаимодействия в системе «наполнитель – каучук» применяются агенты сочетания. И как показал анализ литературных данных показал [119], в качестве агентов сочетания кремнекислотных наполнителей с каучуком применяются бинарные системы,

одним из компонентов которых является гексахлор-*n*-ксилол. Взаимодействуя с макрорадикалами каучука и обладая высокой реакционной способностью к аминногруппам аппрета, ГХПК обеспечивает устойчивую взаимосвязь аппретированных микроволокон с эластомерной матрицей.

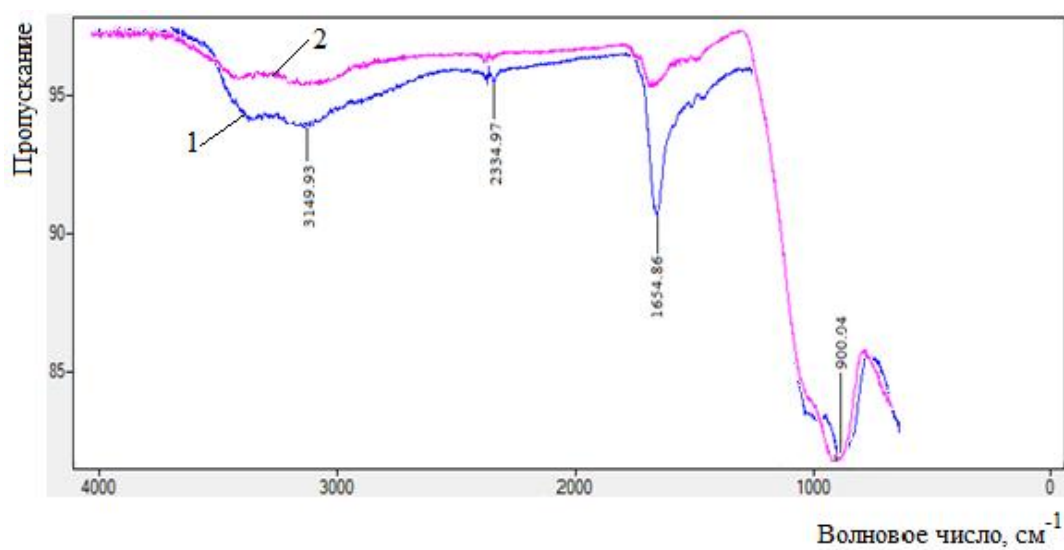
Как показали квантово-химические расчёты (раздел 4.2) системы, образуемые аппретами с наполнителем, характеризуется более низкими значениями теплот образования ΔE (-16,3 МДж/моль), чем с каучуком (-4,9 МДж/моль). Такие системы как «аппрет – наполнитель» являются более устойчивыми, чем системы «аппрет – каучук», что указывает на высокую вероятность как адсорбции аппретирующих соединений преимущественно на поверхности МВ, так и протекания реакций в системе «аппрет – микроволокно». В то же время ГХПК взаимодействует с каучуком с большей вероятностью (-7,6 МДж/моль), чем с волокном и аппретом (-1,0 и -6,2 МДж/моль, соответственно). Следовательно, наряду с аппретированием введение такого агента сочетания, как ГХПК, приведёт к усилению степени взаимодействия в системе «микроволокно – эластомерная матрица».

Результаты квантово-химических расчётов подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рисунки 4.9-4.11).



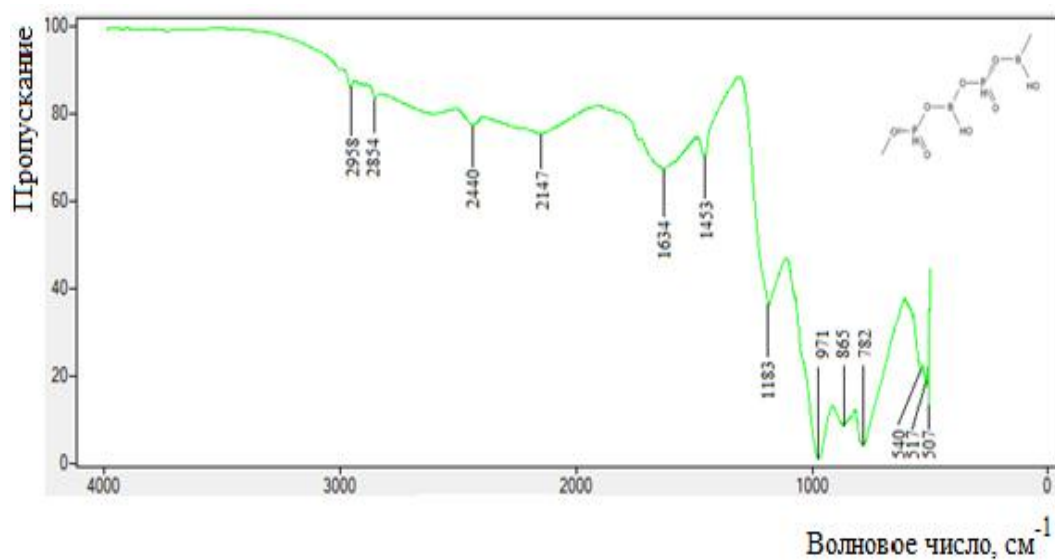


б)

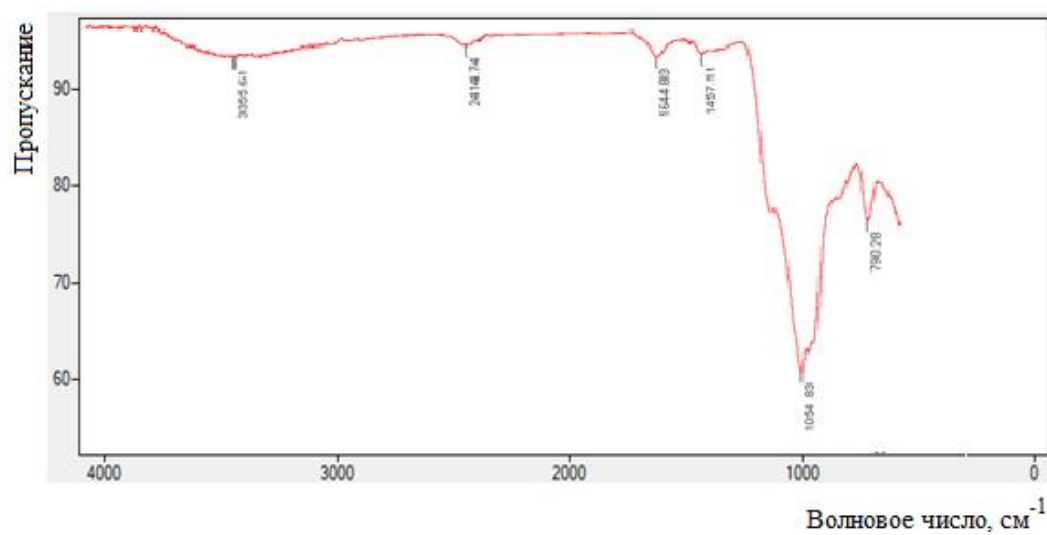


в)

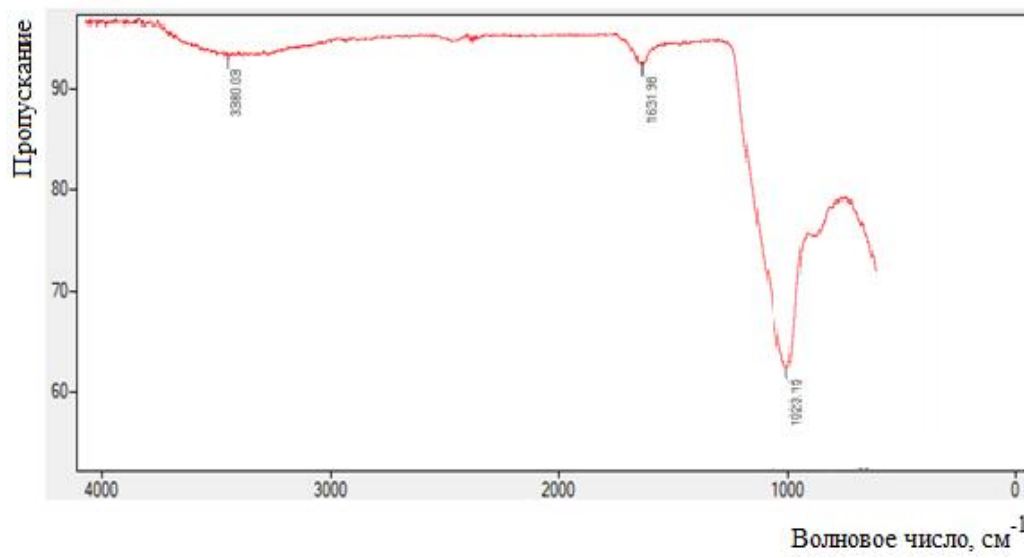
Рисунок 4.9 – ИК-спектры: а) базальтовое микроволокно; б) ДДФ; в) базальтовое волокно, аппретированное ДДФ (1); базальтовое волокно, аппретированное ДДФ и отмытое растворителем (2)



a)



b)



c)

Рисунок 4.10 – ИК-спектры: а) ФБО; б) базальтовое волокно, аппретированное ФБО; в) базальтовое волокно, аппретированное ФБО и отмытое растворителем

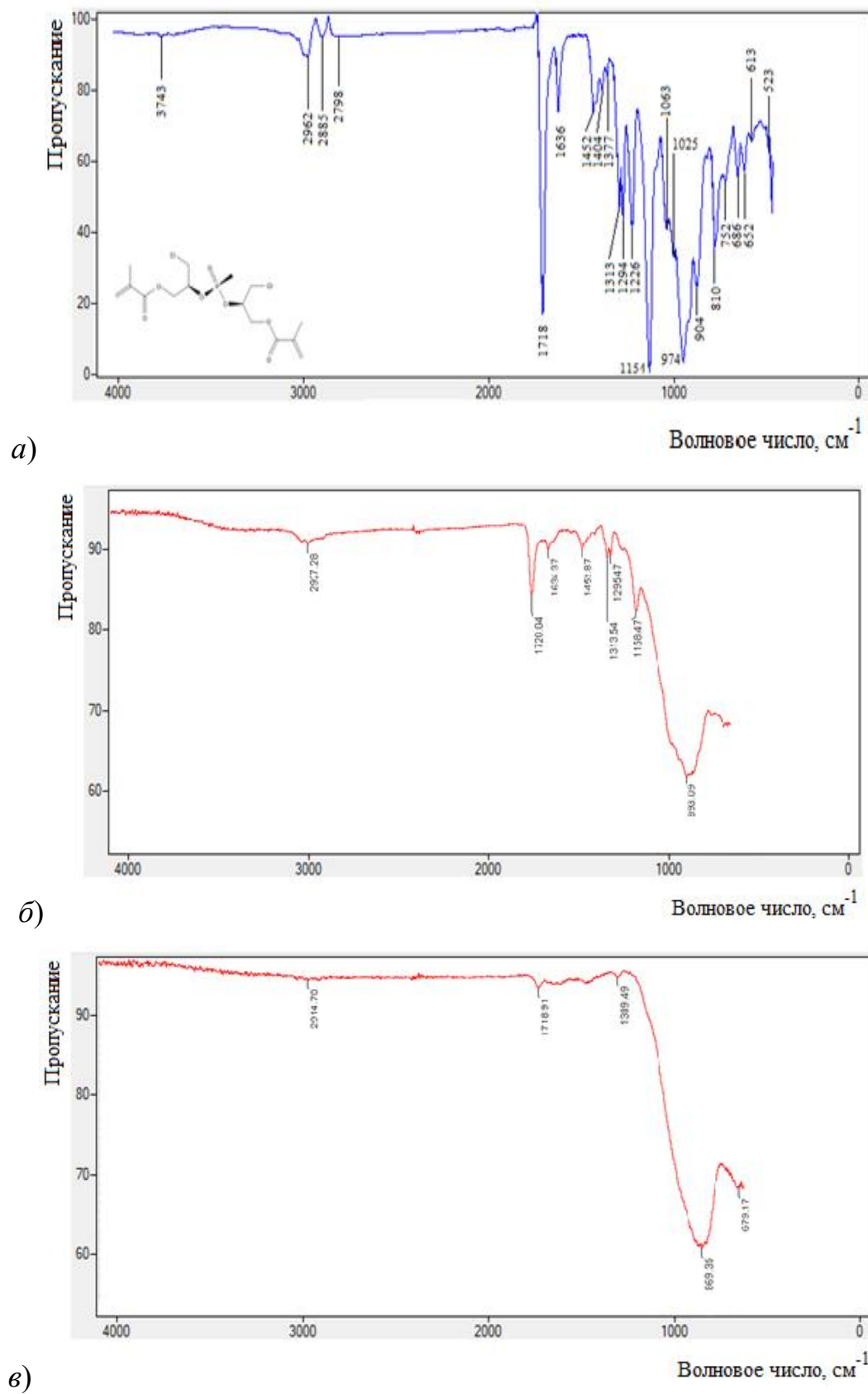


Рисунок 4.11 – ИК-спектры: а) ФОМ-II; б) базальтовое волокно, аппретированное ФОМ-II; в) базальтовое волокно, аппретированное ФОМ-II и отмытое ацетоном

Взаимодействие силанольных групп микроволокон с функциональными группами аппрета подтверждается смещением полос поглощения характерных для 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 -NH_2 ($3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и их смещением в более длинноволновую область $3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.9, в, кривая 1). Эти полосы поглощения не исчезают после отмывки аппретированных микроволокон растворителем, что и подтверждает прошедшее взаимодействие (рисунок 4.9, в, кривая 2). Подобная тенденция наблюдается и при обработке микроволокон как ФБО (рисунок 4.10), так и ФОМ-II (рисунок 4.11).

Взаимодействие аппретов с поверхностью микроволокон также подтверждено данными элементного анализа (рисунок 4.12). На элементограммах как аппретированных микроволокон, так и аппретированных микроволокон с последующей отмывкой растворителем, наблюдается наличие атомов фосфора, хлора, азота. Микрофотографии показывают локальное распределение аппрета на поверхности микроволокон.

Исследование влияния количества аппрета на комплекс вулканизационных и эксплуатационных свойств ОТЗМ представлены на рисунке 4.13. Зависимость прочностных и огнетеплозащитных характеристик вулканизатов от содержания аппрета носит экстремальный характер, и наиболее эффективным по комплексу этих свойств является материал, содержащий 3 масс.ч. ФОМ-II. Аналогичные результаты получены при аппретировании микроволокон как ФБО, так и ДДФ (оптимальное количество аппрета – 3 масс.ч.).

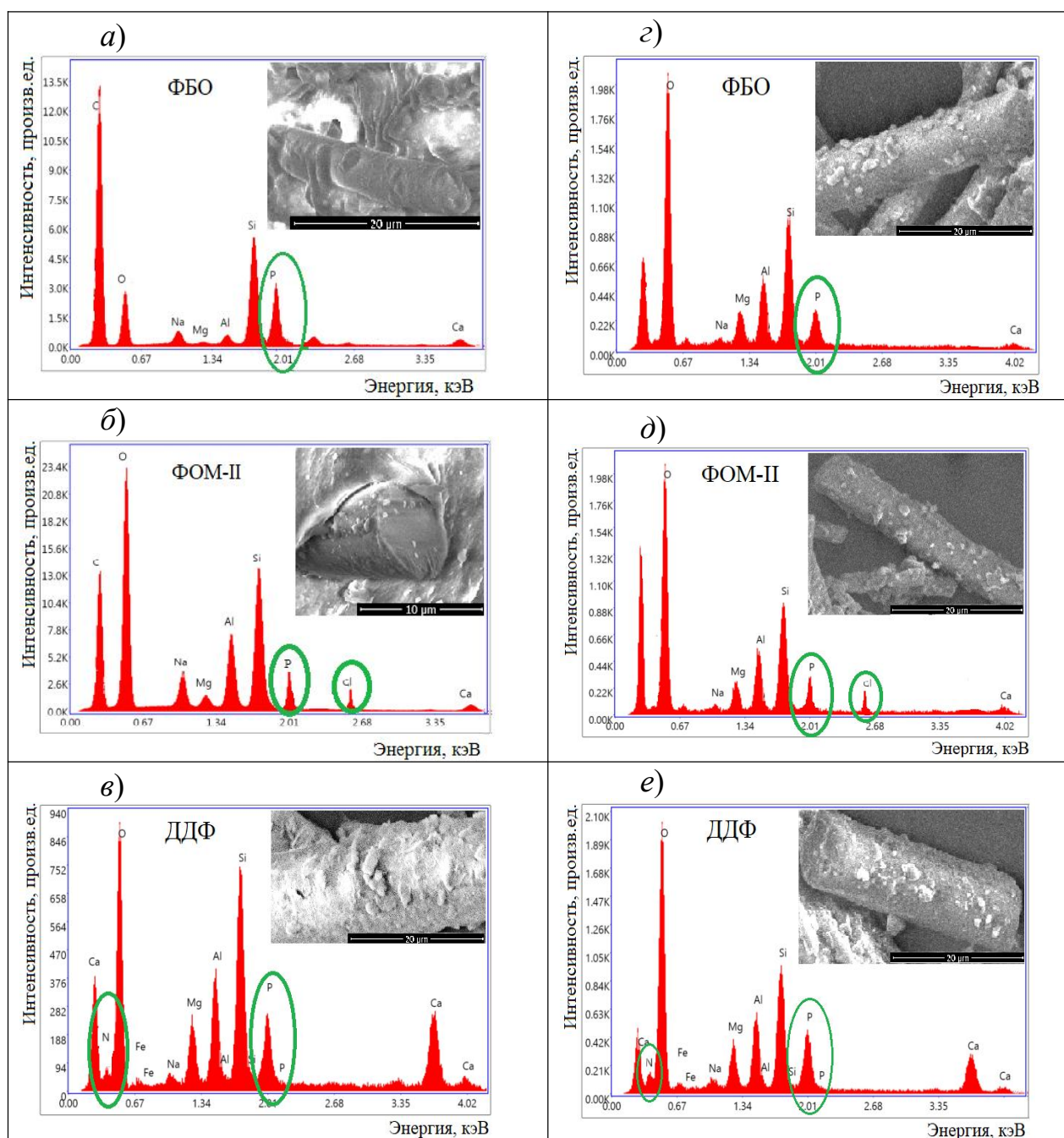


Рисунок 4.12 – EDX-спектры и внешний вид поверхности аппретированного КаВ (а, б, в) и аппретированного КаВ после отмывки растворителем (з, д, е)

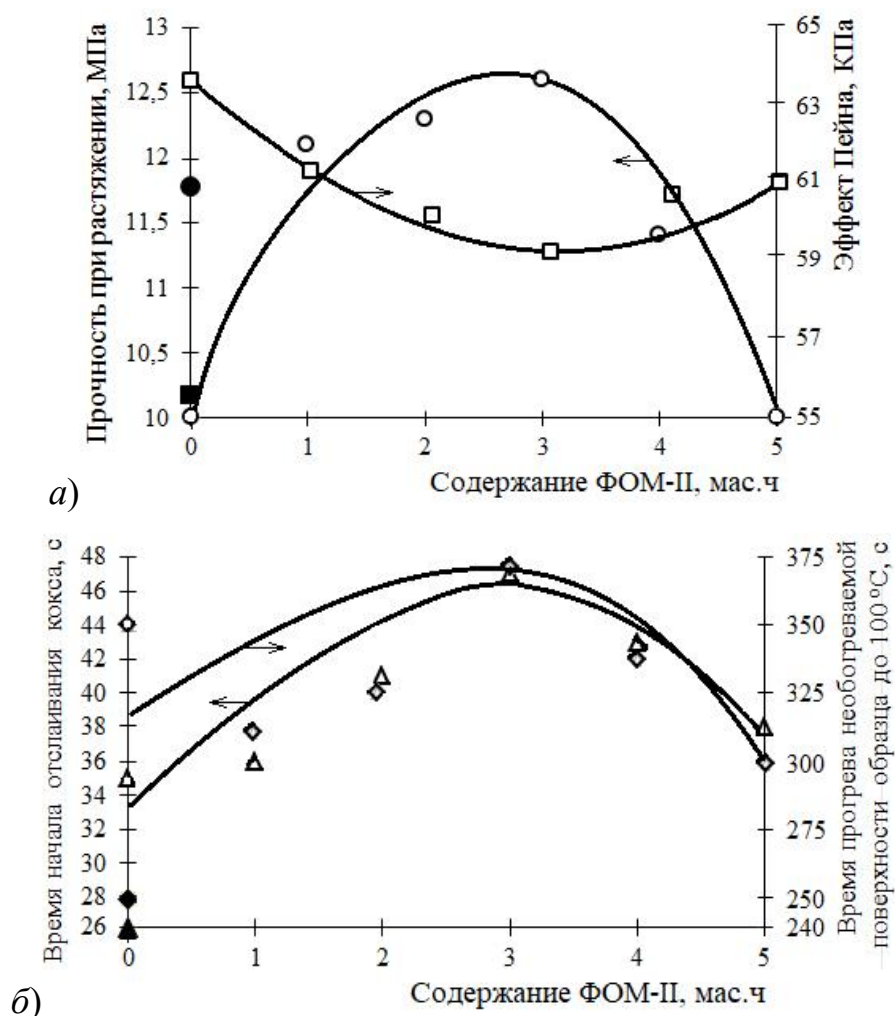


Рисунок 4.13 – Влияние количества ФОМ-II на свойства резиновых смесей и вулканизатов: а) ■—● — контрольный образец, □—○ — образец, содержащий 10 масс.ч. КеВ+ФОМ-II, б) ◆—▲ — контрольный, ◇—▲ — образец, содержащий 10 масс.ч. КеВ+ФОМ-II

Важнейшим фактором, определяющим эффективность аппретированных микроволокон в качестве ингредиента эрозионностойких эластомерных ОТЗМ, является взаимодействие на границе раздела системы «волокно – эластомерная матрица», уровень которого оценивается величиной межфазного натяжения [140].

В соответствии с методикой, описанной в [140], для определения межфазного натяжения между микроволокном и каучуком определялся контактный угол смачивания микроволокна двумя жидкостями: водой и

глицерином. Для этого 5 г микроволокон уплотняли, на него помещались капли жидкости (воды и глицерина) и с помощью прибора DSA25 KRUSS определялся контактный угол смачивания (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Значения контактного угла θ полученные экспериментально

Объект исследования	Вода	Глицерин
Каолиновое микроволокно	131	96
КаВ, аппретированное ФБО	98	90
КаВ, аппретированное ФОМ-II	96	85
КаВ, аппретированное ДДФ	80	66

Таблица 4.9 – Значения поверхностного натяжения γ_l и его дисперсионной (γ_l^d) и полярной (γ_l^p) составляющих [178]

Объект исследования	γ_l , мДж/м ²	γ_l^d , мДж/м ²	γ_l^p , мДж/м ²
А – Вода (дистиллят)	72,8	21,8	51,0
Б – Глицерин	63,4	37,7	26,4

Используя полученные результаты и уравнения Оуэнса и Вендта (7) и (8), где индексы s и l относятся к твёрдой и жидкой фазам соответственно, рассчитывается значение поверхностного натяжения γ_s и его дисперсионной γ_s^d и полярной γ_s^p составляющих для исследуемой поверхности.

$$1 + \cos \theta_A \approx \frac{2 \cdot (\gamma_s^d)^{1/2} \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{2 \cdot (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot (\gamma_l^p)^{1/2}}{\gamma_l} \quad (7)$$

$$1 + \cos \theta_B \approx \frac{2 \cdot (\gamma_s^d)^{1/2} \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{2 \cdot (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot (\gamma_l^p)^{1/2}}{\gamma_l} \quad (8)$$

Подставляя в формулу (7) уравнения Оуэнса и Вендта данные для жидкости А (воды), а в формулу (8) – для жидкости В (глицерин), получают системы двух уравнений, откуда и находят дисперсионную γ_s^d и полярную γ_s^p составляющие для исследуемых волокон, а также свободную поверхностную энергию исследуемой твёрдой поверхности $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$

(таблица 4.10). Эти же формулы используют для расчёта контактного угла полимер/наполнитель (таблица 4.11).

Таблица 4.10 – Значения поверхностного натяжения γ_s и его дисперсионной (γ_s^d) и полярной (γ_s^p) составляющих

Объект исследования	γ_s , мДж/м ²	γ_s^d , мДж/м ²	γ_s^p , мДж/м ²
Каолиновое микроволокно	11,5	3,1	8,4
КаВ, аппретированное ФБО	16,1	11,3	4,8
КаВ, аппретированное ФОМ-II	20,0	16,3	3,7
КаВ, аппретированное ДДФ	32,9	25,9	7,1
СКЭПТ-40	34,8	34,1	0,7

Значения межфазного натяжения полимер/наполнитель γ_{12} рассчитывают по уравнению геометрического среднего Оуэнса и Вендта (9), где индексы 1 и 2 в данном случае относятся к СКЭПТ-40 и микроволокну соответственно [140].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (9)$$

Величина обратимой работы адгезии W на границе раздела системы «волокно – эластомерная матрица» рассчитана по формуле Юнга-Дюпре (10) [178] (таблица 4.11).

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx 2 \left[(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \right] \quad (10)$$

Таблица 4.11 – Влияние аппретирования микроволокон на значения контактного угла θ , межфазного натяжения γ_{12} и обратимой работы адгезии W на границе раздела волокно/каучук

Тип аппрета	θ , градусы	γ_{12} , мДж/м ²	W , мДж/м ²
Нет аппрета	105,9	21,0	25,3
ФБО	76,5	8,0	42,9
ФОМ-II	63,3	4,4	50,4
ДДФ	33,4	3,9	63,9

Уменьшение контактного угла и межфазного натяжения, а также увеличение обратимой работы адгезии свидетельствует об улучшении смачивания и усилении межмолекулярного взаимодействия на границе раздела системы «волокно – эластомерная матрица».

Таким образом, из данных таблицы 4.11 следует, что способность аппретов повышать степень взаимодействия микроволокон с каучуком увеличивается в ряду: ФБО<ФОМ-II<ДДФ.

Результаты расчётов подтверждаются экспериментальными данными: наибольшее повышение прочности наблюдается в случае аппретирования микроволокон диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамином – на 15-20 % (таблица 4.12).

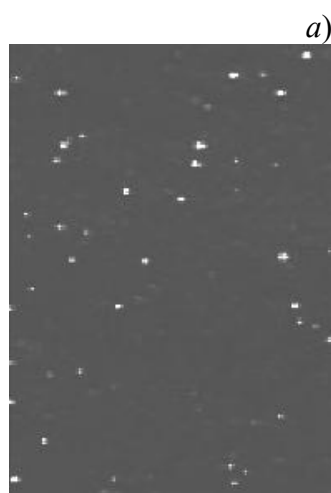
Таблица 4.12 – Влияние аппретирования микроволокон на прочность вулканизатов*

Тип аппрета	Условная прочность при растяжении (f_p), МПа						
	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТБК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Cemmix
Нет аппрета	11,3	10,0	10,8	9,9	9,2	9,5	9,5
ФБО	12,0	11,8	11,6	12,2	11,1	11,4	11,0
ФОМ-II	13,1	11,9	11,9	12,8	12,0	11,4	11,1
ДДФ	13,3	12,6	12,0	13,8	11,9	11,5	12,1

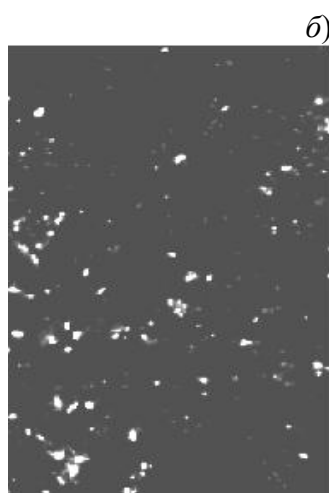
*Резины содержат 1 масс.ч. ГХПК

Увеличение прочности ОТЗМ может быть связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, оцениваемого с помощью Disper Tester 3000 Plus, что подтверждается снижением процентного содержания «белого поля» на изображениях диспертестера (рисунок 4.14), т.е. участков неоднородного распределения

ингредиентов при смешении, о чём свидетельствует и снижение эффекта Пейна: с 74,3 до 68,3 кПа.



Без волокон 81,5 %



Каолиновые 75,5 %



Керамические
75,4 %



Базальтовые 73,8 %



Кварцевые 72,7 %



Кремнезёмные
72,8 %

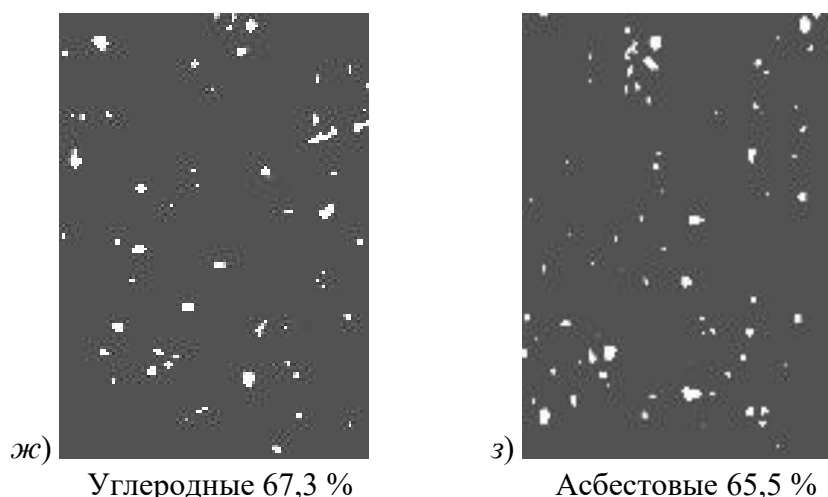


Рисунок 4.14 – Влияние аппретирования микроволокон на степень их диспергирования в резиновой смеси

Аппретирование волокон приводит к повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается в среднем на 20-50 % по сравнению с образцом без волокон и на 10 % по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (таблица 4.13). При этом кварцевые и кремнезёмные микроволокна, аппретированные ФБО, характеризуются большей теплостойкостью (время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С составляет 470 и 450 с, соответственно) и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в составе КвВ и КрВ большого количества термостойкого диоксида кремния.

Таблица 4.13 – Влияние состава аппрета микроволокон на теплозащитные свойства вулканизатов*

Тип аппрета	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТВК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Сетmix
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С ($\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$), с							
Нет аппрета	370	350	300	320	350	280	340

ФБО	420	430	470	450	400	410	440
ФОМ-II	420	420	435	390	380	330	380
ДДФ	395	395	400	390	375	350	395

* Резины содержат 1 масс.ч. ГХПК

Введение аппретированных микроволокон приводит к снижению скорости прогрева образцов при высокотемпературных испытаниях за счёт образования более равномерной коксовой структуры с меньшим диаметром пор по сравнению с образцами, содержащими неаппретированные волокна. Как показали исследования, средний диаметр пор в предпиролизной зоне уменьшается с 320-470 мкм у образца, содержащего неаппретированные МВ, до 90-100 мкм у образца, содержащего аппретированные МВ (рисунок 4.15) и характеризуется более узким распределением пор по размерам (рисунок 4.16).

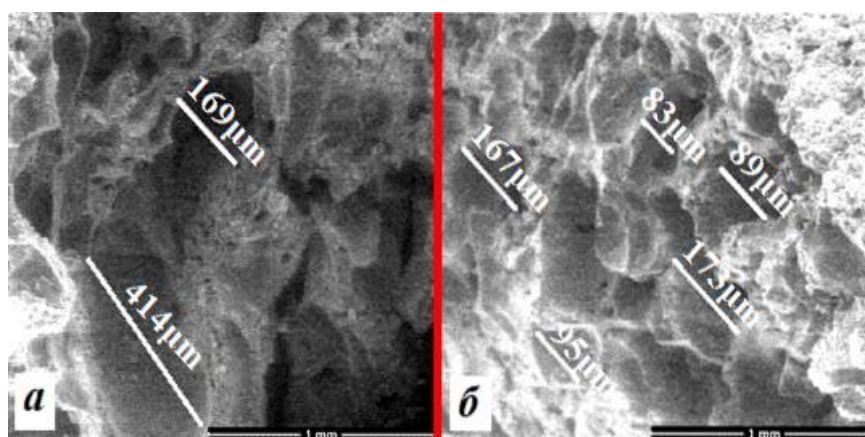


Рисунок 4.15 – Структура предпиролизного слоя (x500) после огневого испытания: *а)* образец, содержащий КаВ и *б)* образец, содержащий КаВ, аппретированного ДДФ

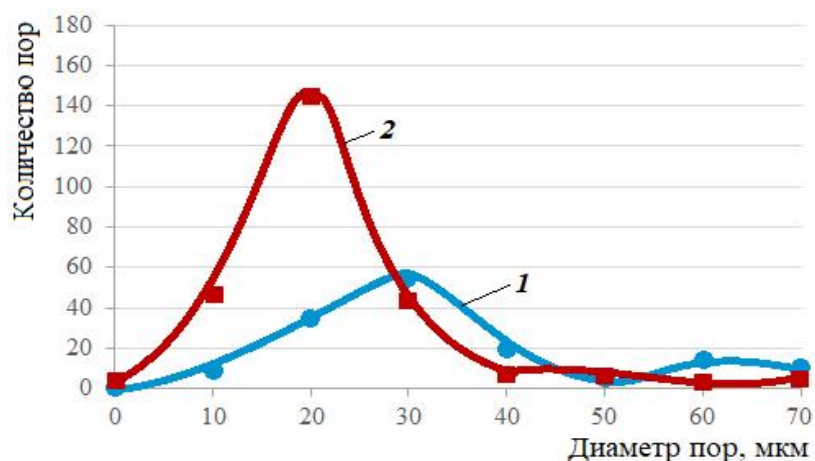


Рисунок 4.16 – Распределение размера пор предпиролизного слоя по диаметрам: 1 – контрольный образец (дисперсия размера пор 241,3); 2 – образец, содержащий 10 масс.ч. КаВ, аппретированного ДДФ (дисперсия размера пор 79,5)

Для снижения теплопроводности ОТЗМ необходимо уменьшать размер пор, использовать ингредиенты с пониженной теплопроводностью, стремиться как к равномерности распределения пор, так и к более узкому их распределению по размерам. Указанные эффекты достигаются с использованием в составе эластомерных композиций аппретированных микроволокон. На рисунке 4.17 представлена структурная модель поведения ОТЗМ, содержащего микроволокна, при воздействии теплового потока, состоящая из четырёх зон: 1 – неизменный слой, 2 – предпиролизный слой, 3 – зона пиролиза, 4 – зона минерализации. На рисунке 4.18 представлено распределение указанных зон в реальных образцах теплозащитных материалов. При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (область 1 на рисунке 4.18, а) практически отсутствует. Наличие МВ способствует образованию пор меньшего размера (рисунок 4.18, б), а образец, содержащий аппретированные микроволокна, характеризуется образованием пор с меньшим диаметром и более правильной формы, равномерно распределённых по объёму материала (рисунок 4.18, в).

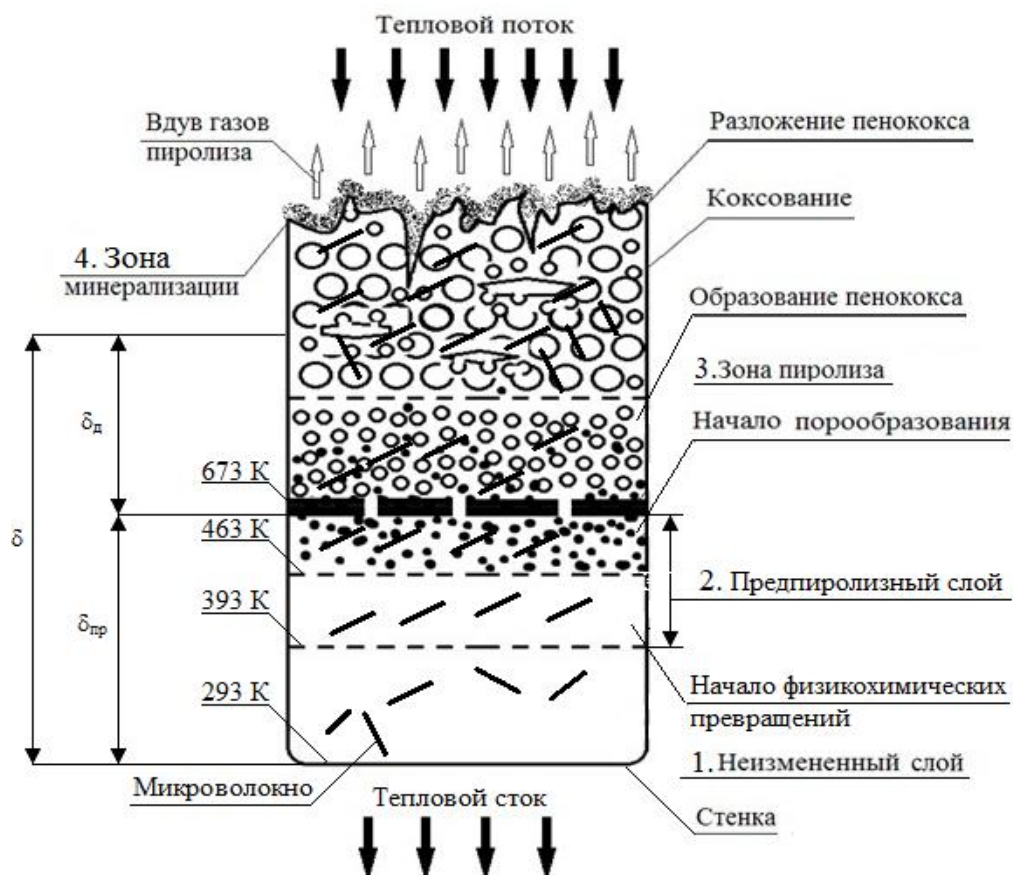


Рисунок 4.17 – Структурная модель поведения ОТЗМ, содержащего МВ, в высокотемпературном потоке¹

Введение микроволокон приводит к значительному увеличению объёма вспененного слоя (рисунок 4.18, в). Это подтверждается повышением коэффициента вспучивания с 0,91 у контрольного образца до 1,07 у образца, содержащего КаВ, и до 1,15 у образцов, содержащих аппретированные КаВ. Такая же тенденция сохраняется при использовании других типов минеральных микроволокон.

¹Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новополецев. – Волгоград, 2016. 208 с.

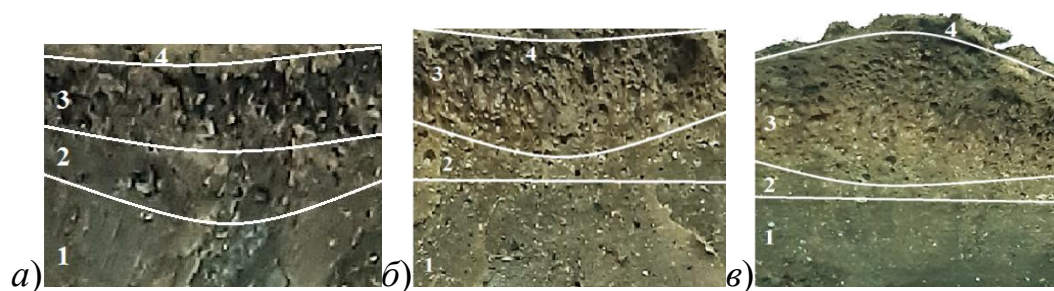


Рисунок 4.18 – Изменения в структуре образцов после высокотемпературного воздействия: а) контрольный образец; б) образец, содержащий неаппретированные каолиновые микроволокна; в) образец, содержащий каолиновые микроволокна, аппретированные ДДФ.

1 – недеструктурируемый слой; 2 – предпиролизный слой; 3 – зона пиролиза; 4 – зона минерализации

Стойкость образовавшегося пенокоса к эрозионному уносу, характеризующаяся временем начала отслаивания кокса, с введением микроволокон в состав ОТЗМ повышается за счет армирующего эффекта (таблица 4.14).

Однако данный эффект недостаточен, так как за время испытания волокна уносятся с поверхности материала газовым потоком (рисунок 4.19, а), позволяя беспрепятственно разрушаться всё новым слоям кокса. Как показали квантово-химические расчёты (раздел 4.2) и расчёты контактного угла смачивания и межфазного натяжения в системе микроволокно/каучук аппретирование повышает степень взаимодействия микроволокон с эластомерной матрицей и тем самым предотвращает их унос, что способствует большому сохранению коксового слоя при эрозионном воздействии (рисунок 4.19, б, в, г). Наибольшей эффективностью обладают образцы, содержащие углеродные микроволокна, что объясняется большими значениями средней длины волокна. Способность аппретов повышать стойкость к эрозионному уносу увеличивается в ряду: ФОМ-II < ФБО < ДДФ.

Таблица 4.14 – Влияние аппретирования микроволокон на стойкость вулканизатов к эрозионному уносу*

Тип аппрета	Каолиновое МКРР-130	Керамическое Fiberfrax B102	Кварцевое ТКВ	Кремнезёмное СТВК-94	Углеродное СТН-150	Асбестовое	Базальтовое Семмх
Время начала отслаивания кокса (τ_{OK}), с							
Нет аппрета	35	35	32	32	38	30	33
ФБО	44	43	40	41	45	39	42
ФОМ-II	41	41	38	40	43	37	39
ДДФ	46	45	44	44	47	40	45

*Резины содержат 1 масс.ч. ГХПК

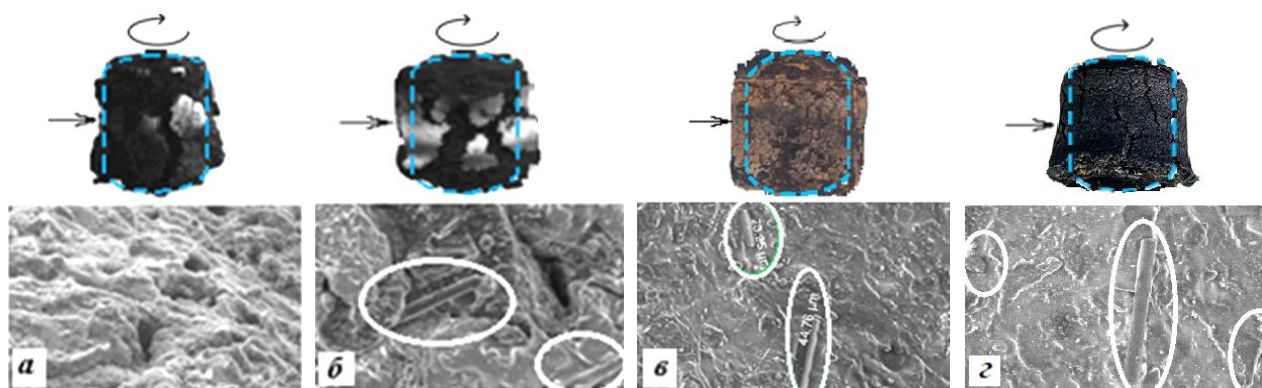


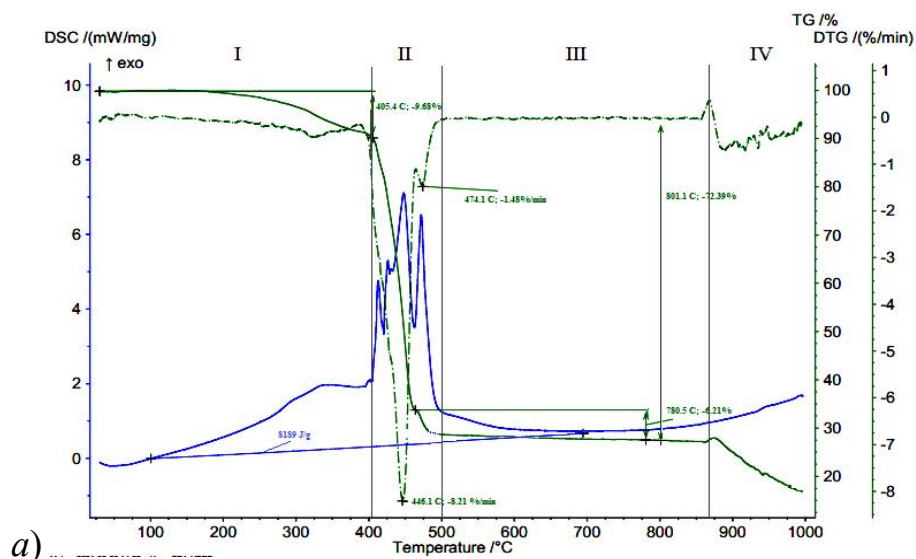
Рисунок 4.19 – Образец после испытаний на стойкость к эрозионному уносу и микрофотографии кокса (x500): *а* – образец, содержащий 10 масс.ч. неаппретированного КаВ; *б* – аппретированного ФБО; *в* – ФОМ-II; *з* – ДДФ (пунктирная линия обозначает границы образца до испытания, стрелкой показано направление скоростного газового потока)

Эффективность использования аппретированных микроволокон (на примере КеВ, аппретированных ФОМ-II) подтверждается методами ТГ, ДСК, ДТГ анализов (рисунок 4.20). Установлено, что для термоокислительных процессов исследуемых ОТЗМ характерно несколько стадий. Первая стадия, наблюдаемая в интервале температур от 25 до 405 °С, характеризуется потерей 10 % массы образца, что объясняется испарением низкомолекулярных продуктов до наступления активных деструктивных

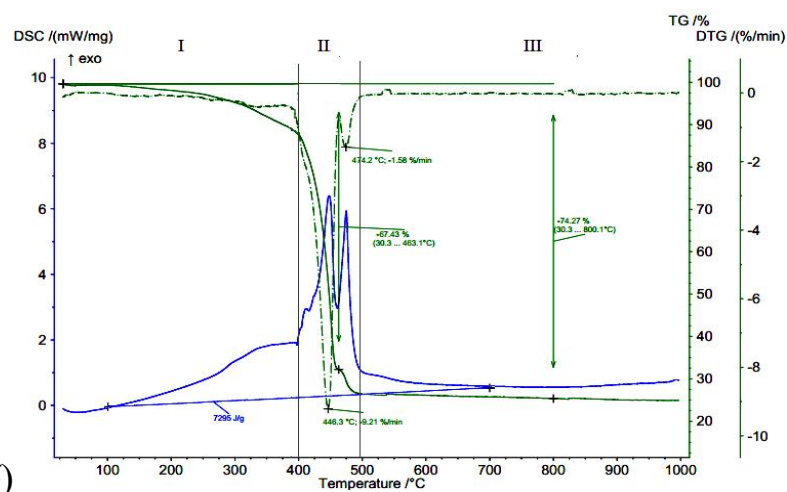
процессов (рисунок 4.20, *а*). Потеря 70 % исходной массы образцов в основном периоде (участок II) происходит при температуре около 500 °С. При дальнейшем нагревании до 870 °С (участок III, рисунок 4.20, *а*) происходит незначительная потеря массы, поскольку процессы деструкции практически не протекают, что подтверждается отсутствием пиков на кривой ДСК. Вероятно, на этом этапе происходит испарение высококипящих продуктов деструкции, образовавшихся на стадии II. Прогрев до более высоких температур вплоть до 1000 °С, как видно из равномерного нисходящего характера ТГ кривой на рисунке 4.20, *а*, сопровождается практически полным выгоранием контрольного образца.

Аппретирование керамических микроволокон ФОМ-II приводит к увеличению потери массы образца на первой стадии с 10 до 12 % за счёт испарения низкомолекулярных продуктов, образующихся при окислении ФОМ-II (рисунок 4.20, *в*). Этим же можно объяснить бóльшее значение выделившейся теплоты, характеризующейся общей площадью пиков на кривых ДСК. С введением микроволокон потеря 70 % исходной массы образцов происходит при температуре 567 °С (рисунок 4.20, *б*), а их аппретирование повышает эту температуру до 620 °С (рисунок 4.20, *в*), что говорит о более высокой термической стабильности материала. На ТГ-кривых образцов, содержащих КеВ, отсутствует IV участок и прогрев в интервале температур от 500 до 1000 °С практически не сопровождается какими-либо процессами и характеризуется большими значениями коксового остатка. Кроме того, аппретирование микроволокон приводит к снижению максимальной скорости потери массы в основном периоде.

Аналогичные результаты ТГ, ДСК и ДТГ анализов получены и для образцов, содержащих минеральные микроволокна, аппретированные как ФБО, так и ДДФ. Однако потеря массы образцов, содержащих аппретированные микроволокна, отличаются в зависимости от использованного аппрета. Снижение потери массы образцов происходит в ряду: ФОМ-II > ФБО > ДДФ.



a)



б)

в)

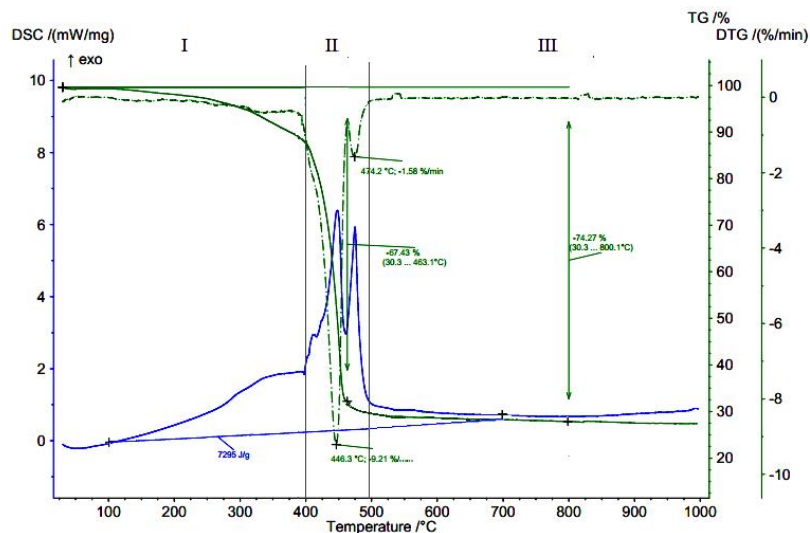


Рисунок 4.20 – Влияние обработки микроволокон ФОМ-II на тепловые эффекты (ДСК) и изменение массы (ТГ): а) контрольный образец, б) образец, содержащий КеВ (10 масс.ч.); в) образец, содержащий 10 масс.ч. КеВ, обработанный 3 масс.ч. ФОМ-II

Таким образом, проведённые исследования показали, что аппретирование минеральных микроволокон фосфорсодержащими соединениями приводит к повышению упруго-прочностных, огнетеплозащитных свойств и стойкости кокса к эрозионному уносу. Наличие в составе минеральных волокон большого количества диоксида кремния повышает теплостойкость и снижает потерю массы ОТЗМ при высокотемпературном воздействии, а даже небольшие количества оксида бора способствуют образованию более равномерной коксовой структуры с меньшим диаметром пор и более узким их распределением по размерам. По комплексу проведённых исследований наиболее эффективным является материал, содержащий каолиновые микроволокна, аппретированные ДДФ.

4.4 Исследование влияния модификации микроволокон низкотемпературной плазмой на свойства огнетеплозащитных материалов

Как и в случае с микросферами, модификация поверхности микроволокон осуществлялась низкотемпературной плазмой на вакуумной плазмохимической установке MD-20ST при мощности разряда 200 Вт в течение 3-10 минут, рабочий газ – фильтрованный воздух. В целом исследуемые микроволокна (кроме углеродных) близки по своему составу с микросферами, поэтому модификацию микроволокна проводили при данной мощности в течение 3-10 минут. Результаты представлены в таблице 4.15.

Как следует из представленных данных (табл. 4.15), изменение времени от 3 до 10 мин. обработки микроволокон низкотемпературной плазмой практически не влияет на вулканизационные характеристики резиновых смесей. Однако при больших временах воздействия происходит резкое увеличение эффекта Пейна, что является нежелательным, т. к.

свидетельствует об усилении процессов взаимодействия наполнитель-наполнитель.

Таблица 4.15 – Исследование влияния режимов обработки микроволокон низкотемпературной плазмой на свойства ОТЗМ

Показатели	Контроль- ный образец	МКВ- 10	ПЗм	П7м	П10м
Время обработки, мин	0	0	3	7	10
Характеристики резиновых смесей					
τ_s , мин	1,90	2,35	1,92	1,83	1,85
τ_{90} , мин	28,52	27,1	24,64	24,76	24,55
R_v , мин ⁻¹	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
$\Delta G'$, кПа	85,87	87,8	82,62	98,43	222,21
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)					
f_p , МПа	10,3	10,8	16,4	14,1	14,3
$\varepsilon_{отн}$, %	643	640	650	610	590
$\theta_{ост}$, %	20	18	18	16	16
ρ , г/см ³	1,036	1,069	1,075	1,075	1,074
Изменение показателей после теплового старения (125 °С x 72 ч.)					
Δf_p , %	-23,41		-30,07	-30,86	-27,35
$\Delta \varepsilon$, %	-55,80		-54,48	-55,63	-53,37
Огнетеплозащитные свойства вулканизатов					
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	300	430	-	480
$V_{л.г.}$, мм/с	0,688	0,423	0,374	0,310	0,335
КО, %	19,68	26,48	25,74	26,82	28,14
τ_{OK} , с	22	32	10	46	36
σ_k , МПа	37,3	40,5	42,8	67,92	38,1
Примечание: τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; R_v – показатель скорости вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения; КО – коксовый остаток; τ_{OK} – время начала возгорания и отслаивания кокса; σ_k – прочность коксового слоя на отрыв,					

Как и в случае модификации микросфер, влияние обработанных микроволокон на упруго-прочностные свойства носит экстремальный характер, и наилучшие значения достигаются при обработке в течение 3-7 минут.

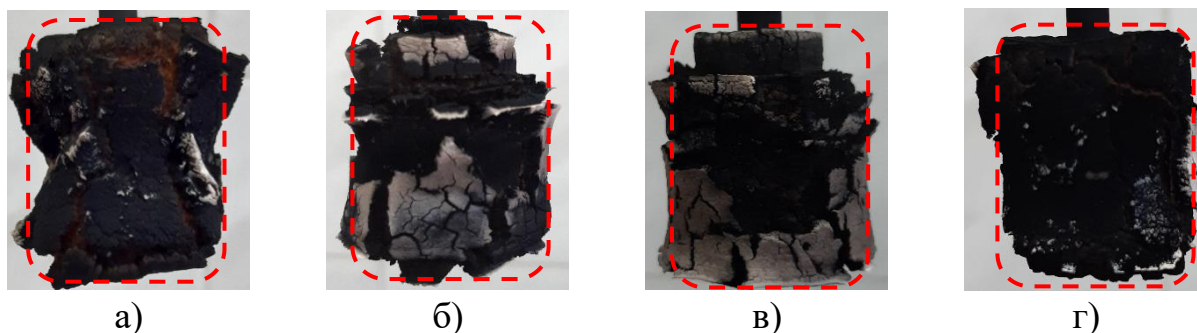


Рисунок 4.21 – Внешний вид образцов после испытания на эрозионную стойкость в условиях высокоскоростного теплового потока: а) контрольный образец; б) образец ПЗм; в) образец П7м; г) образец П10м (пунктиром показан первоначальный размер образца)

Аналогично модификация микроволокон влияет на величину коксового остатка и прочность кокса на отрыв при эрозионном воздействии: происходит увеличение КО на 30-43 % (при теоретически рассчитанном значении в 33 %) и упрочнение коксовой структуры на 8-82 % по сравнению с контрольным образцом и на 6-67 % по сравнению с МКВ-10. Как следует из представленных фотографий (рис. 4.21), образцы, содержащие модифицированные микроволокна, в меньшей степени подвержены эрозионному воздействию высокоскоростного теплового потока.

Таблица 4.16 – Исследование прочностных характеристик ОТЗМ при повышенных температурах

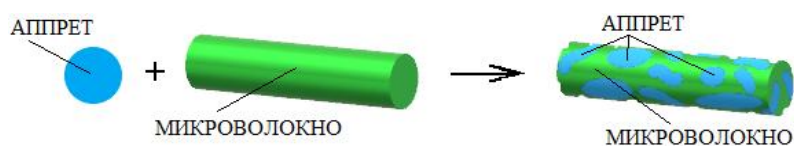
Шифр образца	Условная прочность при растяжении, МПа, при температурах			Относительное удлинение при разрыве, %, при температурах		
	75 °С	125 °С	150 °С	75 °С	125 °С	150 °С
Контрольный образец	3,44	2,51	2,06	278	188	123
ПЗм	4,25	2,41	2,49	280	156	143
П7м	3,69	2,38	1,98	233	127	102
П10м	4,02	2,67	2,12	247	146	111

Исследование физико-механических свойств разработанных материалов при повышенных температурах (табл. 4.16) показало, что наибольшее сохранение свойств происходит при введении микроволокна, обработанного низкотемпературной плазмой в течение 10 минут.

Выводы по главе.

В целом, оценивая вклад микроволокон, в том числе модифицированных низкотемпературной плазмой, фосфорбор-, фосфоразот- и фосфорборазотсодержащими соединениями, в комплекс исследуемых свойств огнетеплозащитных материалов можно констатировать, что при их введении возможно увеличение эффективности ОТЗМ за счет усиления стойкости к эрозионному уносу и усилению процессов коксообразования. Природа МВ слабо влияет на комплекс свойств ОТЗМ, однако имеются некоторые отличия между углеродными и алюмосиликатными микроволокнами. При этом все микроволокна без какой-либо предварительной модификации негативно влияют на плотность и прочность материала, что может быть объяснено неравномерным распределением МВ в объеме материала и низкой степенью взаимодействия в системе «волокно – эластомерная матрица», что подтверждается наличием резко выраженной границы раздела между частицами МВ и эластомерной матрицей.

При этом аппретирование МВ способствует образованию более развитой поверхности волокна и усилению взаимодействия на границе раздела «волокно – каучук». Предполагается, что аппретирование микроволокон происходит следующим образом:



При такой адресной доставке модификатора в межфазный слой, усиливаются процессы коксообразования именно на границе раздела, увеличивается коксовый остаток и наблюдается эффект микроармирования коксового слоя.

Глава 5 Создание огнетеплозащитных материалов с функционально-активными микроструктурами на основе микросфер, микроволокон и модификаторов

Эффективность эластомерных огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ) во многом определяется комплексом эндотермических физико-химических превращений компонентов и их термодеструкцией, а также процессами изменения химической структуры материала – вспучиванием, порообразованием, коксованием. Интенсивное тепловое воздействие на ОТЗМ инициирует процессы коксообразования и структурирования, приводящие к образованию защитного слоя с низкой теплопроводностью [3, 4]. В большинстве теплозащитных композиций неорганические наполнители несут функцию элементов, на которых возникает первичный углерод и в дальнейшем отлагается кокс, образующийся в результате термического разложения материалов. Интенсификация процессов коксования осуществляется за счет введения фосфор-, бор-, азотсодержащих компонентов. Для создания равномерной, мелкопористой структуры коксового слоя возможно введение микросфер [4-6].

Огнетеплозащитный материал в условиях эксплуатации претерпевает воздействие не только повышенных температур или давления, но и высокоскоростного газового потока, приводящего к уносу верхнего слоя ОТЗМ, истончению самого материала и, как следствие уменьшению, его эффективности. Данная проблема решается путем использования микроволокнистых наполнителей, образующих армирующую «сетку», повышающую эрозионную стойкость материала. К таким наполнителям относятся каолиновое, базальтовое, углеродное и другие волокна. Введение их в полимеры сопровождается различными взаимодействиями на границе раздела «полимер–наполнитель», влияющими на механические, физико-химические свойства и термоокислительную стабильность композиционного материала [7].

Однако введение таких наполнителей связано с рядом технологических трудностей: волокно (особенно асбестовое) склонно агломерироваться, снижая гомогенность материала, также происходит увеличение плотности и теплопроводности материала, что в ряде случаев является недопустимым.

Для улучшения распределения микроволокна и усиления взаимодействия на границе полимер-микроволокно возможно применение разнообразных аппретов. Одним из критериев выбора аппретирующей системы является ее положительное влияние не только на физико-механические, но и огнестеплозащитные и теплофизические свойства композиции.

В рамках выполнения цикла исследований проводился направленный синтез модификаторов для различных полимеров на основе определения процессов, способствующих коксованию и прекращению горения этих материалов. Ранее сотрудниками кафедры ВТПЭ (филиал) ВолгГТУ был проведен синтез фосфорбор- и фосфорборазотсодержащих модификаторов (ФБО и ФЭДА). В представляемой работе в продолжение цикла исследований были синтезированы модификаторы ДДФ и АФБ. Характеристики модификаторов приведены в табл. 5.1. Основным направлением синтеза был поиск модификатора с оптимальным или близким к оптимальному соотношением в его составе атомов фосфора, бора и/или азота, обеспечивающим их взаимный синергизм и интенсификацию процессов коксообразования. С учетом того, что вводимые микродисперсные компоненты могут выполнять функции центров порообразования (микросферы) или зарождения кокса (белая сажа, технический углерод, микросферы, микроволокна), адресная доставка модификатора в область высокотемпературного воздействия будет способствовать увеличению эффективности работы ОТЗМ.

Таблица 5.1 – Физико-химические свойства синтезированных модификаторов

Физико-химические свойства	Значение			
	ФБО	ФЭДА	ДДФ	АФБ
Внешний вид	Жидкость светло-желтого цвета	Вязкая жидкость светло-коричневого цвета	Порошок белого цвета	Жидкость светло-желтого
Молекулярная масса, г/моль	350-900	1600-4400	165-180	1100-2500
Растворимость в воде	Растворим	Не растворим	Растворим	Растворим
Растворимость в ацетоне	Не растворим	Растворим	Не растворим	Не растворим
Содержание активного элемента (теор./практич.) (в %)	P – 11-27 / 13 B – 4-10 / 6	P – 2-6 / 5 N – 2-5 / 3 B – 1-2 / 1	P – 17-19 / 15 N – 31-34 / 26	P – 8-10 / 8 N – 1-4 / 2 B – 4-6 / 4
Коксовое число, %: по Кодолову по Ван Кревлену практическое	17-22	9	6	32
	15-16	4-10	3	20
	21	15	11	23
Температура плавления, °C	–	–	132-135	–
Плотность, г/см ³	1,50-1,65	1,49-1,58	1,44	1,42
Коэффициент преломления	1,4538	1,46-1,53	1,527	1,4870

Исследовано влияние модификаторов ДДФ и АФБ на реометрические и физико-механические характеристики материала. При минимальном влиянии на кинетику вулканизации, введение ДДФ способствует снижению эффекта Пейна на 60-70 %, что свидетельствует об улучшении распределения наполнителя в полимере, что в свою очередь, благоприятно сказывается на прочностных характеристиках (табл. 5.2).

В случае же введения модификатора АФБ наблюдается увеличение эффекта Пейна, что может свидетельствовать о появлении структур типа сетка в сетке. Влияние модификатора на условную прочность при растяжении носит экстремальный характер (табл. 5.3) с максимумом при содержании 3-5 масс. ч. АФБ (увеличение по сравнению с контрольным образцом на 63-72 %).

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предусматривает многослойность готового изделия и обеспечение прочной связи между слоями достигается за счет использования соответствующего промотора адгезии.

Таблица 5.2 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов в зависимости от содержания модификатора ДДФ и АФБ

Показатели	Контрольный образец	ДДФ-1	ДДФ-3	ДДФ-5	АФБ-3	АФБ-5	АФБ-10	АФБ-15
ДДФ, масс. ч.	–	1	3	5	–	–	–	–
АФБ, масс. ч.	–	–	–	–	3	5	10	15
Характеристики резиновых смесей								
τ_s , мин	3,81	1,53	1,62	2,43	1,82	1,57	1,92	1,74
τ_{90} , мин	30,61	25,39	19,49	24,84	23,48	22,40	21,62	17,61
$\Delta G'$, кПа	142,34	43,14	60,04	50,09	72,91	94,21	104,57	114,38
σ_K , кН/м	0,836	0,79	0,78	0,66	–	–	–	–
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)								
f_p , МПа	10,3	9,0	13,4	4,7	17,74	16,79	12,47	10,56
$\varepsilon_{отн}$, %	643	490	680	340	603	640	550	605
$\theta_{ост}$, %	20	17	36	12	13	15	15	18
ρ , кг/м ³	1060	1085	1095	–	1,029	1,035	1,041	1,048
Изменение показателей после теплового старения (125 °С х 72 ч.)								
Δf_p , %	-35,1	-25,00	-20,66	–	-44,64	-14,65	2,57	14,39
$\Delta \varepsilon$, %	-40,5	-31,64	-24,21	–	-56,55	-43,44	-44,36	-43,64
Теплозащитные свойства вулканизатов								
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	279	315	–	160	185	220	225
Δm , %	28,78	20,57	20,14	–	22,22	22,99	23,20	21,56
$V_{л.г.}$, мм/с	0,420	0,332	0,316	–	0,448	0,425	0,412	0,401
Примечание: τ_s – индукционный период; τ_{90} – оптимальное время вулканизации; $\Delta G'$ – эффект Пейна; σ_K – когезионная прочность, f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве; $\theta_{ост}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность; Δf_p , $\Delta \varepsilon_{отн}$ – относительное изменение показателя после старения; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; Δm – потеря массы образца при проводимом испытании; $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения								

Наличие в составе синтезированного соединения азота позволяет ожидать адгезионной активности продукта, который может вступать во взаимодействие с участками макромолекул пленкообразующего полимера.

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании клеем 88 СА резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру модификатора АФБ в количестве 5-10 масс. ч. и 3-5 масс. ч. ДДФ (рисунок 5.1).

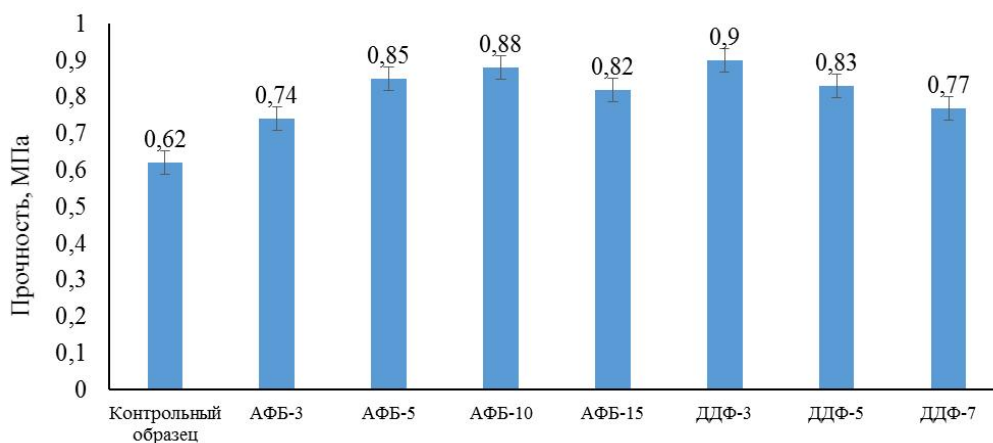


Рисунок 5.1 –Прочность при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, содержащих модификатор АФБ или ДДФ соответственно, спецклеем марки 88-СА

Дальнейшее увеличение содержания обоих модификаторов не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

Синтезированные модификаторы в эластомерном материале также могут играть роль соагента адгезии, способствующего усилению прочности связи в системе клей – эластомер. При этом его присутствие улучшает диффузионные процессы при склеивании.

Установлено, что ДДФ выполняет термостабилизирующую функцию в составе эластомерной матрицы и позволяет уменьшить процент потери прочностных свойств при старении с 35 до 21 %.

Увеличение содержания АФБ также положительно влияет на стойкость полимерной композиции к термоокислительному старению – происходит дополнительное структурирование.

Увеличение содержания АФБ также положительно влияет на стойкость полимерной композиции к термоокислительному старению – происходит дополнительное структурирование. Это согласуется с уменьшением молекулярной массы между двумя поперечными сшивками M_c (табл. 5.3).

Аналогично введение модификатора положительно влияет на физико-механические свойства материала при испытаниях при повышенных температурах 75-125 °С (табл. 5.4).

Таблица 5.3 – Величина $M_c \cdot 10^5$, моль/см³ в зависимости от содержания модификатора АФБ и условий старения

Шифр образца	Содержание АФБ, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Исходный образец	8 мин 75 °С	8 мин 125 °С	8 мин 150 °С	72 ч 125 °С
Контрольный образец	0	5,57	5,96	6,38	6,82	7,30
АФБ-3	3	6,09	6,07	5,57	5,40	6,28
АФБ-5	5	5,57	5,71	5,27	5,33	6,30
АФБ-10	10	5,40	4,91	5,19	5,09	6,19
АФБ-15	15	4,70	4,77	4,78	5,10	6,28

Таблица 5.4 – Изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинение при разрыве при различных температурах испытания.

Шифр образца	Условная прочность при растяжении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	75 °С	125 °С	150 °С	75 °С	125 °С	150 °С
Контрольный образец	3,44	2,51	2,06	278	188	123
АФБ-3	3,87	2,87	3,00	203	138	156
АФБ-5	4,03	2,01	2,79	269	131	141
АФБ-10	3,85	3,08	2,18	245	179	130
АФБ-15	2,93	1,73	1,60	262	138	118

Увеличение содержания модификатора позволяет повысить время прогрева необогреваемой поверхности образца на 10-13 % и уменьшить скорость линейного горения на 35-42 %. В силу олигомерного строения АФБ большее влияние оказывает на величину коксового остатка – происходит увеличение на 10-18 % по сравнению с контрольным образцом.

При этом при учете того, что коксовый остаток самого модификатора в условиях испытания (850 °С, 7 мин) составляет всего 8 %, прирост величины КО по сравнению с величиной, рассчитанной аддитивным методом составляет 13-16 %.

ДДФ также положительно влияет на огнетеплозащитные свойства материала: время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С увеличивается на 39-57 %, а скорость линейного горения уменьшается на 17-21 %. Наличие атомов азота и фосфора в составе модификатора позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне и дополнительно происходит увеличение общего количества пор (рис. 5.2). Аналогичные эффекты наблюдаются при введении модификатора АФБ (рис. 5.3).

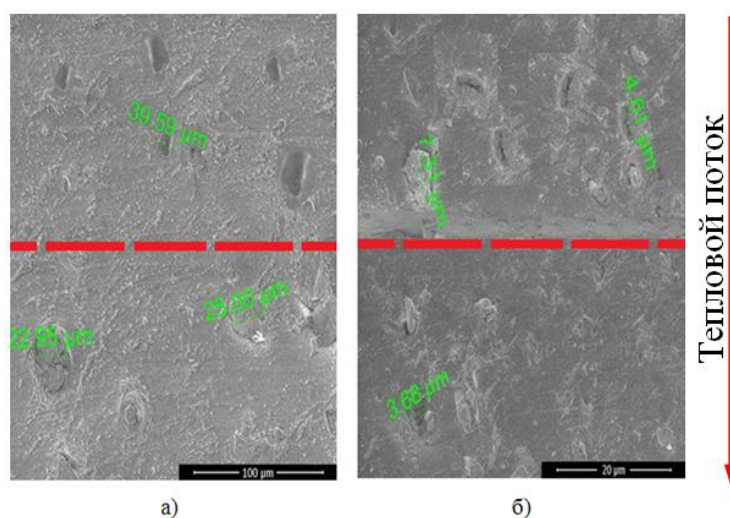


Рисунок 5.2 – Микрофотография поперечного среза структуры предпиролизной зоны (область выше пунктирной линии) и области начала порообразования (область ниже пунктирной линии) исследуемых ТЗМ: а) контрольный образец; б) ДДФ-3; (направление теплового потока – сверху вниз, время воздействия – 5 мин)

Как показали результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов, при введении в состав ОТЗМ модификаторов АФБ или ДДФ происходит увеличение площади эндотермического пика, характеризующего количество энергии, пошедшее на «встречные» физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы [8-9], и уменьшение потери массы образца (рис. 5.4).

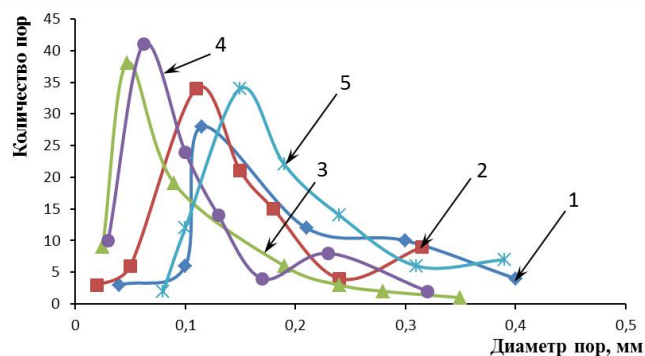


Рисунок 5.3 – Распределение пор по диаметрам в предпиролизной зоне в зависимости от содержания модифицирующей добавки: 1 – контрольный образец; 2 – образец АФБ-3; 3 – образец АФБ-5; 4 – образец АФБ-10; 5 – образец АФБ-15

Происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количество энергии, пошедшее на «встречные» физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы.

Как показали исследования, ОТЗМ, содержащие только микросферы или микроволокна, в том числе модифицированные, не лишены недостатков – материал или имеет низкую эрозионную стойкость к действию высокотемпературного потока, или относительно высокую плотность и теплопроводность. Поэтому нами была предложена схема (рис. 5.5) создания трехкомпонентных функционально-активных микроструктур на основе микросфер, микроволокон и синтезированных фосфорборазотсодержащих модификаторов, обеспечивающих повышение эксплуатационной стойкости эластомерного материала за счет протекания адаптационных физико-химических превращений во всем сечении материала при прохождении теплового потока.

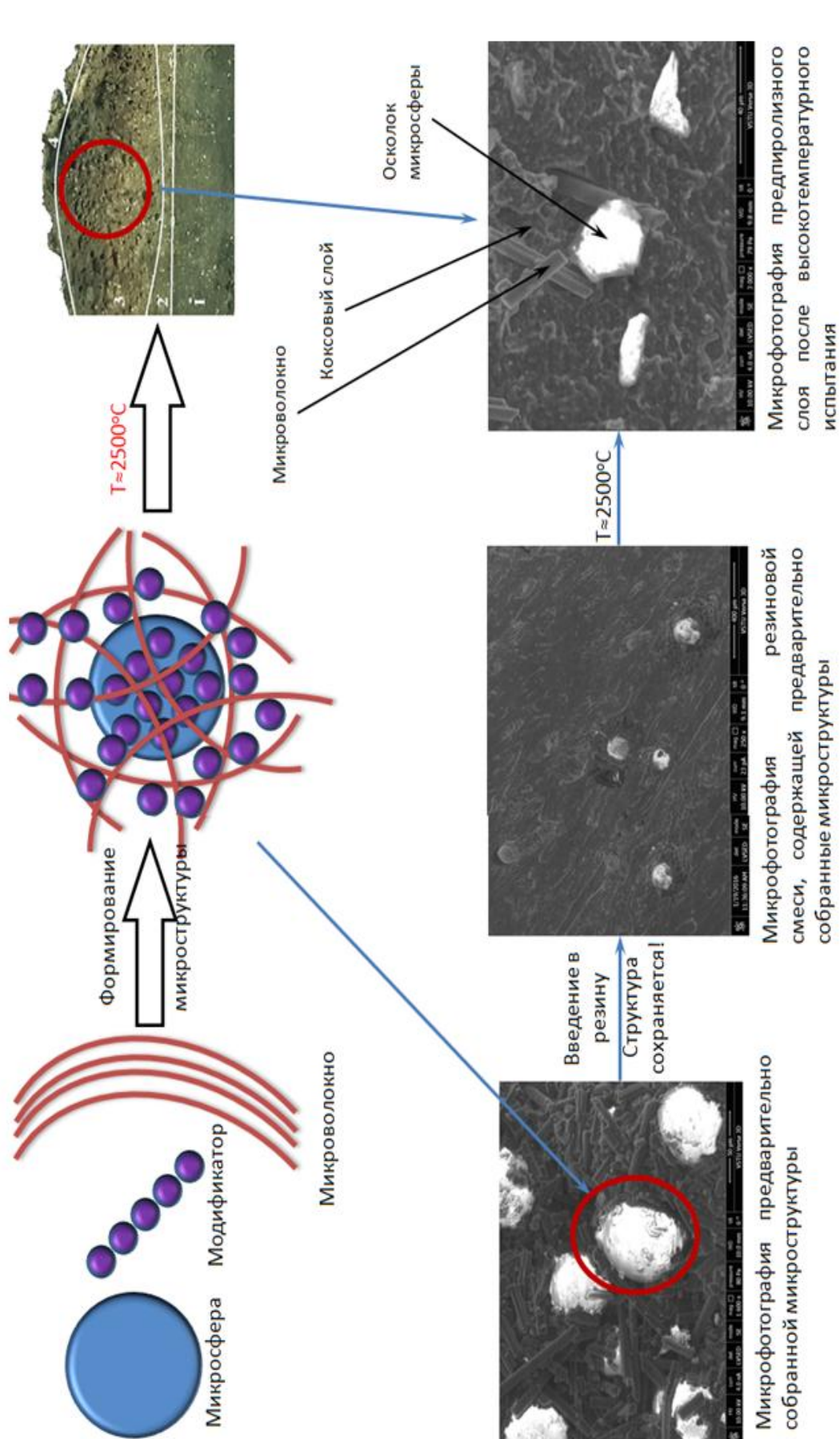


Рисунок 5.5– Предполагаемая схема создания «предварительно собранных» функционально-активных микрофибрилл

В соответствии с предлагаемым способом микросферы и микроволокна по отдельности вводят в модификатор (АФБ) или в его 15 % раствор (ДДФ или ФБО) и тщательно перемешиваются. Далее полученные композиции смешивают и сушат до постоянной массы, периодически перемешивая. Таким образом, возможно получение не только целевых трехкомпонентных микроструктур (рис. 5.6), но и промежуточных вариантов из микросфер или микроволокон, покрытых слоем модификатора, также способствующих повышению огнетеплозащитной эффективности материала. При соотношении МСФ : МВ = 3 : 10 содержание промежуточных вариантов минимально.

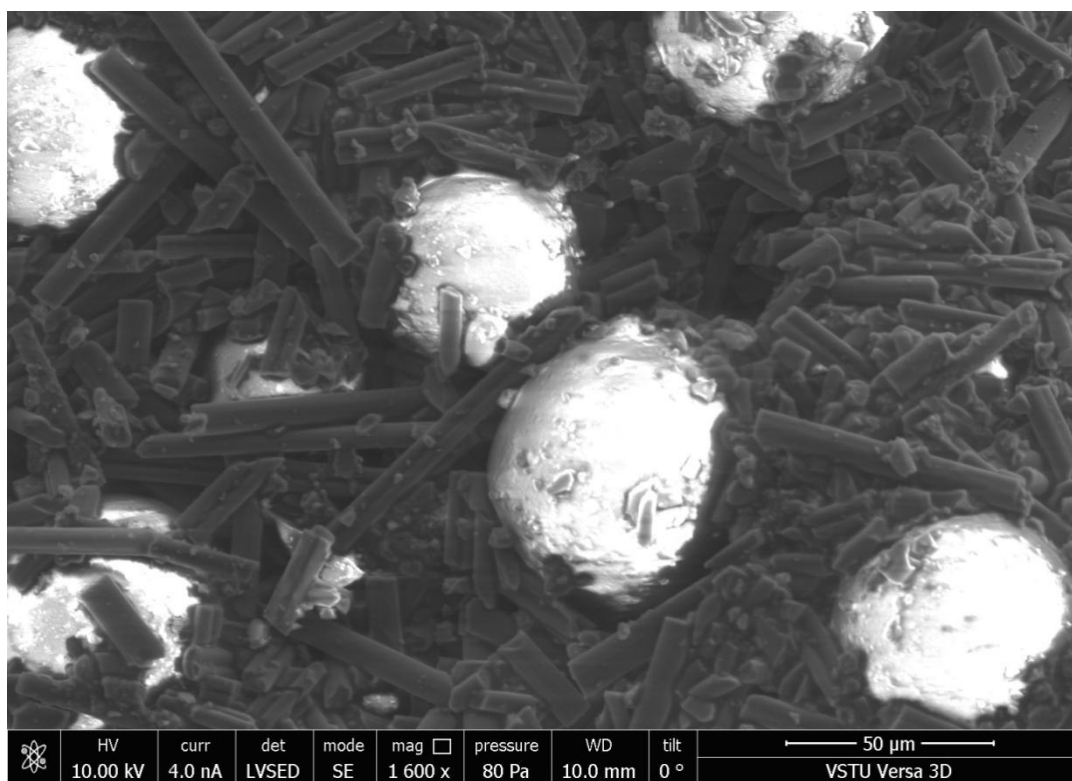


Рисунок 5.6 – Внешний вид полученных «предварительно собранных» функционально-активных микроструктур при соотношении МСФ : МКВ = 3 : 10

Основная концепция, реализуемая при создании «предварительно собранных» функционально-активных микрогетерогенных структур,

заключается в их преобразовании под действием высокотемпературного теплового потока в микроармированный коксовый слой с повышенной устойчивостью к эрозионному уносу и пониженной теплопроводностью. В этом случае микросферы играют роль центров коксообразования. Слой фосфоразоторганического модификатора на поверхности микросфер является инициатором этого процесса и при этом удерживает микроволокно, необходимое для повышения прочности кокса в условиях эрозионного уноса материала.

Протекание модификации в соответствии с предложенной схемой можно проиллюстрировать полученными микрофотографиями (рис. 5.5). Причем такие структуры сохраняются не только при изготовлении ОТЗМ (рис. 5.7), но и после высокотемпературного воздействия.

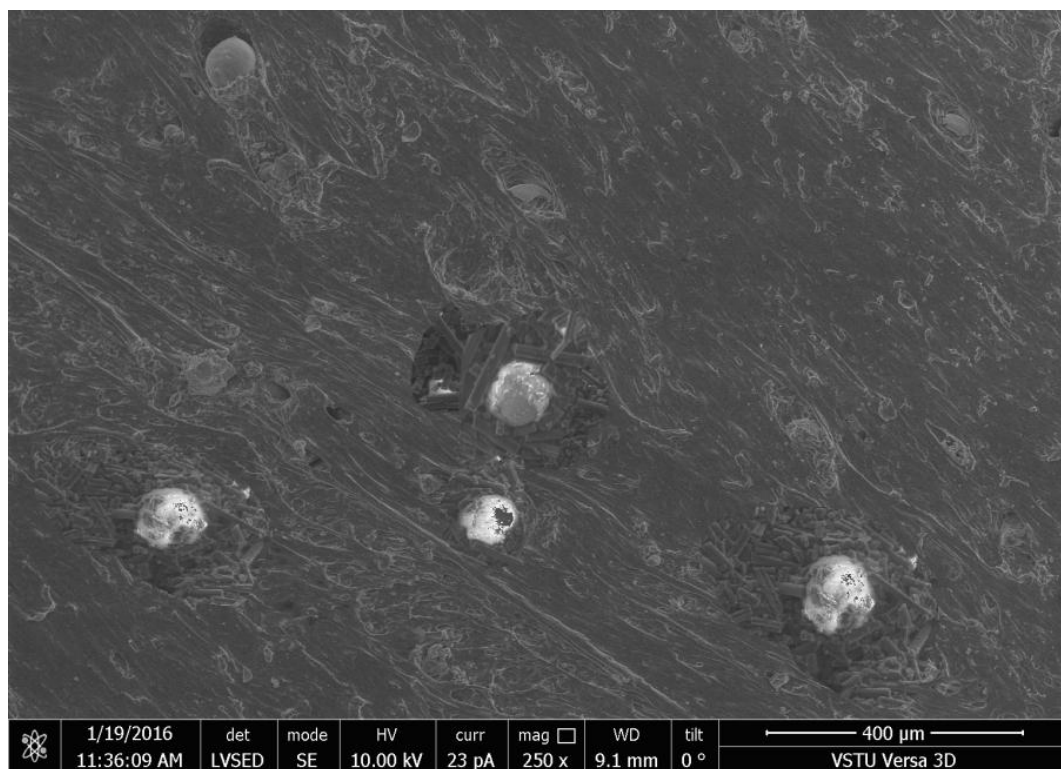


Рисунок 5.7 – Распределение полученных функционально-активных структур в эластомерной матрице

Для проведения испытаний были изготовлены, содержащие

исследуемые функционально-активные структуры (ФАС), состав которых приведен в таблице 5.5. В качестве образцов-сравнения были изготовлены контрольный образец, не содержащий добавок и образец, содержащий компоненты функционально-активных структур, введенные отдельно друг от друга.

Таблица 5.5 – Содержание функциональных компонентов в исследуемых образцах

Ингредиент	Содержание, масс.ч.						
	Контрольный образец	I	II	III	IV	IIa	IVa
Алюмосиликатные микросферы	–	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Углеродные микроволокна	–	10,0	–	10,0	–	–	–
Каолиновые микроволокна	–	–	10,0	–	10,0	10,0	10,0
ДДФ	–	3	3	–	–	3	–
АФБ	–	–	–	7	7	–	7
*в шифрах образцов индекс «а» указывает на аддитивное введение ингредиентов							

Введение в состав эластомерной матрицы как предварительно собранных функционально-активных микроструктур, так и отдельных компонентов модифицирующей добавки незначительно влияет на кинетику вулканизации (табл. 5.6). Однако, в случае отдельного введения микроволокна увеличивается эффект Пейна на 45-50 % по сравнению с контрольным образцом, что может свидетельствовать об увеличении взаимодействия частиц наполнителя между собой, что негативно сказывается на качестве его распределения по объему полимера. Введение ФАС в состав эластомерной матрицы в меньшей степени влияет на этот параметр происходит увеличение на 23-35 %.

Таблица 5.6 – Результаты реометрических испытаний исследуемых образцов*

Показатель**	Шифр рецепта						
	Контрольный образец	I	II	III	IV	IIa	IVa
M_{min} , Н·м	0,15	0,19	0,16	0,16	0,17	0,18	0,17
M_{max} , Н·м	1,68	1,93	1,41	1,83	1,24	1,57	1,61
ΔM , Н·м	1,53	1,74	1,25	1,67	1,23	1,4	1,44
τ_s , мин	3,81	1,84	1,86	1,82	1,83	1,89	1,84
R_v , Н·м/мин	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
$\Delta G'$, кПа	142,34	156	146	151	147	160	165
*Температура испытаний – 165 °С ** M_{min} и M_{max} – минимальный и максимальный крутящие моменты, ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, τ_s – индукционный период, $\Delta G'$ – эффект Пейна (температура испытаний – 100 °С), R_v – показатель скорости вулканизации							

Вводимые функционально-активные компоненты, образуя относительно крупные микроструктуры, приводят к некоторому снижению прочностных показателей (табл. 5.7), однако их значения все равно остаются выше нормативных. Более важным является тот факт, что плотность опытных композиций, содержащих микроволокна близка к контрольному варианту за счет наличия в составе модифицирующей добавки микросфер. Уменьшение данного параметра является значимым при создании защитных материалов для авиационной и ракетной техники.

Таблица 5.7 – Результаты физико-механических испытаний исследуемых образцов (вулканизация 165 °С, 40 мин)

Показатель	Норма	Шифр рецепта						
		Контрольный образец	I	II	III	IV	IIa	IVa
f_p , МПа	н/м 6,0	10,3	14,1	14,5	14,3	14,7	12,0	13,8
$\varepsilon_{отн}$, %	н/м 300	450	400	440	420	370	500	350
$\theta_{отн}$, %	н/б 30	20	28	28	20	20	20	18
ρ , кг/м ³	н/б 1100	1060	1061	1064	1069	1063	1063	1082
В, усл. ед.	–	60	64	62	62	61	63	63
Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение								

при разрыве; $\theta_{\text{ост}}$ – относительное остаточное удлинение после разрыва; ρ – плотность;
В – твердость по Шор А

Проводимая предварительная модификация используемых компонентов позволяет получать структуры в соответствии с рис. 5.5, так и приводит к образованию промежуточных вариантов, также способствующих повышению огнетеплозащитной эффективности материала.

Под действием высокотемпературного теплового потока введенные функционально-активные компоненты преобразуются в армированный коксовый слой с повышенной устойчивостью к эрозионному уносу и пониженной теплопроводностью. В этом случае микросферы играют роль центров коксообразования. Слой фосфорборорганического олигомера на поверхности микросфер является инициатором этого процесса и при этом удерживает микроволокно, необходимое для повышения прочности кокса в условиях эрозионного уноса материала.

Введение исследуемых функционально-активных компонентов обеспечивает увеличение времени прогрева необогреваемой поверхности образца практически в 2 раза по сравнению с контрольным образцом, не содержащим целевых добавок, и на 13-32 % по сравнению с аддитивным введением отдельных компонентов ФАС; увеличение коксового числа в 1,5-2 раза по сравнению с контрольным образцом; а также уменьшение скорости линейного горения на 38-40 % по сравнению с контрольным образцом и на 21-25 % по сравнению с образцами IIa и IVa (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Результаты теплозащитных и теплофизических испытаний исследуемых образцов

Показатель*	Шифр рецепта						
	Контрольный образец	I	II	III	IV	IIa	IVa
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	450	420	430	490	370	380
КО, %	18,4	36,48	36,82	36,54	37,02	33,05	34,01
$V_{\text{л.г.}}$, мм/с	0,688	0,423	0,310	0,398	0,357	0,374	0,389

$\tau_{ок}, c$	22	32	46	34	39	37	32
$\sigma_K, \text{МПа}$	37,3	63,4	67,92	69,4	65,2	42,5	44,7
$\lambda, \text{Вт/(м·К)}$	0,2290	—	0,2168	—	0,2155	0,2191	0,2170
Примечание: $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; $KЧ$ – коксовое число; $V_{л.г.}$ – скорость линейного горения; $\tau_{ок}$ – время начала отслаивания кокса; σ_K – прочность коксового слоя на отрыв; λ – теплопроводность							

По мере прохождения теплового потока через толщину огнетеплозащитного материала протекает ряд адаптивных процессов: в верхних слоях материала происходит деструкция полимерной матрицы и введенные функционально-активные компоненты обеспечивает образование более плотного мелкопористого коксового слоя (рис 5.8), армированного микроволокном; в более глубоких слоях материала за счет наличия на поверхности микросфер фосфорборорганического модификатора инициируются процессы коксообразования, обеспечивающие уменьшение скорости прогрева.

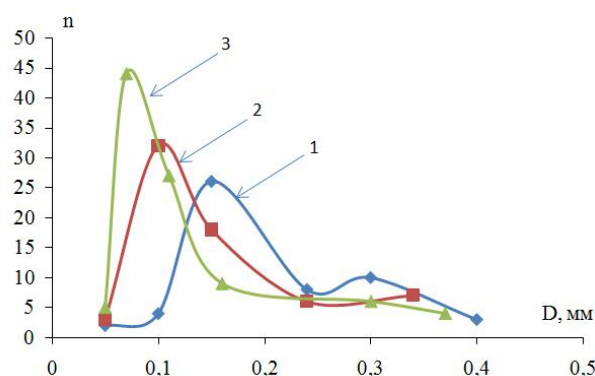


Рисунок 5.8 – Распределение количества пор в предпиролизном слое n образцов по их диаметрам D : 1 – контрольный образец; 2 – образец IVa; 3 – образец IV

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов. Происходит уменьшение потери массы образца и увеличение площади эндотермического пика, который характеризует количество энергии, пошедшее на встречные физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции

полимерной матрицы. При введении ФАС происходит увеличение коксового остатка на 4-30 % и увеличение площади эндотермического пика на 24 %.

Полученные экспериментальные данные позволили нам предложить механизм огнетеплозащитного действия материалов, содержащих функционально-активные структуры (рис. 5.9).

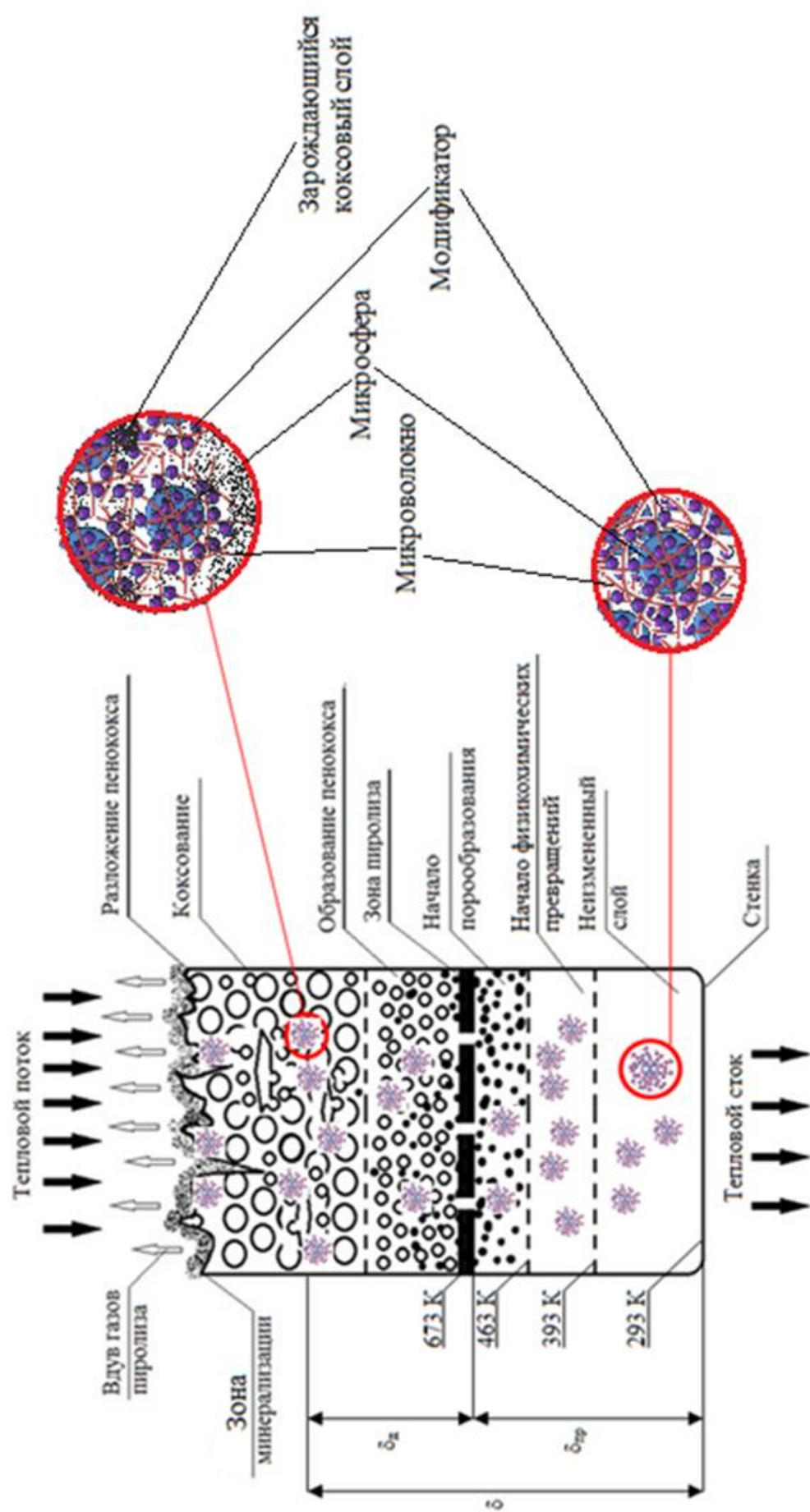


Рисунок 5.9 – Структурная модель поведения ОТЗМ, содержащего «предварительно собранные» функционально-активные микроструктуры в высокотемпературном потоке

В случае применения МСФ возможно уменьшение теплопроводности кокса в наименее прогретых его слоях – от зоны пиролиза до 1300 °С. В этой зоне доля лучистого переноса сравнительно невелика и наличие замкнутых МСФ уменьшает теплопроводность коксового слоя. При этом разработанные «предварительно собранные» микроструктуры сохраняются вплоть до температур порядка 1200-1400 °С (рис. 5.11).

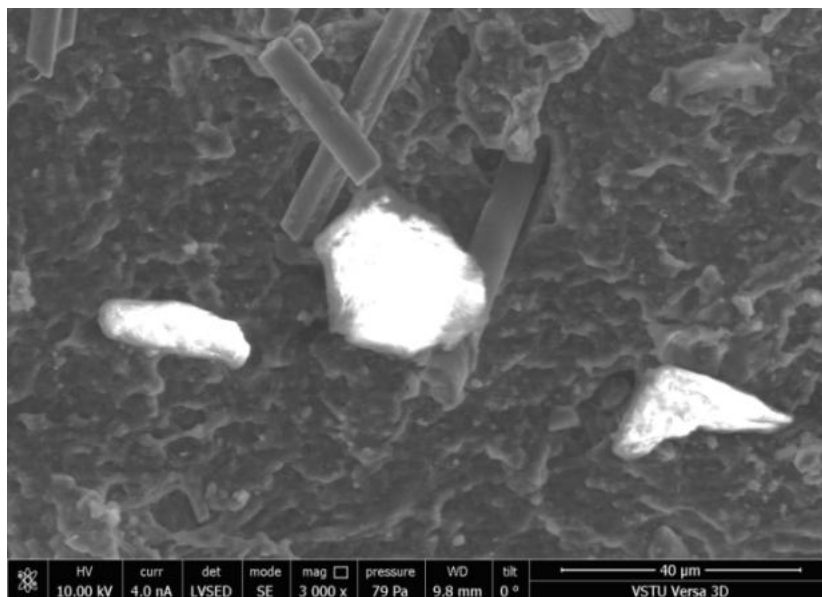


Рисунок 5.11 – СЭМ-изображение пиролизного слоя после высокотемпературного испытания

Выше 1350 °С происходит плавление МСФ с образованием испаряющихся капель алюмосиликата. При этом МСФ раскрываются и находящийся в них газ (смесь CO_2 и N_2) вместе с другими газами пиролиза «вдувается» в высокотемпературную зону, приводя к некоторому ее охлаждению. При этом образовавшийся кокс армирован микроволокном, что придает ему устойчивость к действию эрозионного потока, а поры на месте микросфер снижают его теплопроводность.

Таким образом, установлено, что введение в состав эластомерных композиций комбинации аппретированных алюмосиликатных микроволокон и микросфер обеспечивает бóльшую эффективность огнетеплозащитных

материалов. Повышение теплозащитной эффективности материалов обусловлено тем, что в присутствии минеральных наполнителей происходит активация термического распада аппретирующих систем, и, образующиеся продукты деструкции, предотвращают поступление кислорода в зону горения. С другой стороны, образование более мелкопористого коксового слоя снижает выход горючих газов к пламени, а устойчивость пенококса к выгоранию и разрушению за счёт его армирования микроволокнами усиливает огнотеплозащитную эффективность материала.

Глава 6 Имитационное многофакторное математическое моделирование поведения огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропиленового каучука

Подбор оптимальной структуры коксового слоя огнетеплозащитного материала является многофакторной задачей. Проведение математического моделирования исследуемых материалов осложняется нестационарным прогревом, термическим и эрозионным разрушением.

Исходным соотношением для математической модели является баланс энергии на фронте коксования

$$-\lambda_K \left. \frac{\partial T}{\partial \xi} \right|_{\xi=\delta_K} = \lambda_0 \left. \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0} + \rho_0 \frac{(1-k)Q_\Sigma}{1+\varepsilon} U_y + \dot{\delta}_K,$$

где λ_K и λ_0 – теплопроводность кокса и ТЗМ, ρ_0 – исходная плотность, ξ – координата, связанная с текущим положением рабочей поверхности, ζ – координата, связанная с фронтом коксования, δ_K – толщина коксового слоя, k – коксовое число, Q_Σ – тепловой эффект пиролиза, ε – относительное изменение объема при вспучивании, U_y – скорость движения рабочей поверхности.

Математическая модель строится на основании физической модели вспучивающегося термостойкого полимера, состоящего из вспучивающегося кокса и деструктирующегося материала. В результате вспучивания рабочая поверхность двигается в сторону источника тепла, а граница пиролиза (коксования) двигается вглубь материала. Таким образом, распределение температур определяется двумя взаимозависимыми переменными изменяющейся толщиной и временем, т.е. реализуется автотемпературный режим прогрева.

Основной целью проведенных расчетов является выявление наиболее значимых факторов при различных режимах температурного воздействия.

Для моделирования процессов, протекающих при высокотемпературном воздействии на ОТЗМ, была использована

разработанная авторским коллективом под руководством проф. Каблова В.Ф. программа «Тепло 3», которая позволяет определить необходимую толщину материала, характер изменения толщин деструкции и прогрева от 18 параметров. Программа позволяет найти экстремум функции и функциональные зависимости общей толщины материала от деформации вспучивания, теплопроводности кокса, теплового эффекта пиролиза.

Согласно программе оценка эффективности огнетеплозащитного покрытия основана на показателях, представленных в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Задаваемые параметры материалы для проведения расчетов в программе

Параметр	Значение
Деформация вспучивания, раз	2,5
Начальная температура, К	293
Допустимая температура, К	553
Теплопроводность углерода, Вт/(м·К)	0,3
Конвективная теплопроводность, Вт/(м·К)	0,04
Плотность кокса, кг/м ³	40
Температуропроводность, м ² /с	В соответствии с рецептом
Коксовое число	В соответствии с рецептом
Температура поверхности, К	1473
Температура кокса, К	823
Плотность, кг/м ³	В соответствии с рецептом
Тепловой эффект пиролиза, МДж/кг	0,5-2,0
Теплоемкость, Дж/ кг К	В соответствии с рецептом

Для оценки влияния наполнителя на теплофизические свойства материала были изготовлены композиции, содержащие 0-70 масс. ч. белой сажи БС-120 (табл. 6.2):

Таблица 6.2 – Рецепт исследуемых композиций

Ингредиент	Шифр рецепта					
	БС-0	БС-10	БС-15	БС-30	БС-50	БС-70
Каучук СКЭПТ-40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Каптакс	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Тиурам Д	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Дитиоморфолин	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сера	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Стеарин	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
БС-120	0,00	10,00	15,00	30,00	50,00	70,00

Расчет теплофизических характеристик исследуемых материалов проводился с помощью разработанной авторским коллективом под руководством проф. Каблова В.Ф. программы PolyCompTE_1. Параллельно с этим те же характеристики были определены экспериментальным путем. Результаты представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Сравнение расчетных и экспериментальных теплофизических характеристик исследуемых резин

Шифр рецепта	$\alpha, \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$		$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$		$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$		$C_p, \text{ Дж}/\text{кг} \cdot \text{К}$	
	Расчет.	Экспер.	Расчет.	Экспер.	Расчет.	Экспер.	Расчет.	Экспер.
БС-10	9,6104	10,0	0,2087	0,2103	965	938	2252	1098
БС-15	9,5348	10,4	0,2098	0,2177	986	955	2231	1778
БС-30	9,347	10,9	0,2127	0,214	1047	1011	2174	1004
БС-50	9,1679	11,5	0,216	0,211	1119	1073	2105	898
БС-70	9,0461	14,6	0,2188	0,219	1183	1140	2024	1140
Примечание: α – температуропроводность; λ – теплопроводность; ρ – плотность; C_p – теплоёмкость								

Как следует из представленных данных, значения имеют хорошую сходимость и соответствуют теоретическим представлениям о влиянии наполнителя на теплофизические свойства материала.

Далее средствами программы Тепло 3 были построены зависимости толщины материала от теплового эффекта пиролиза (рис. 6.1-6.6)

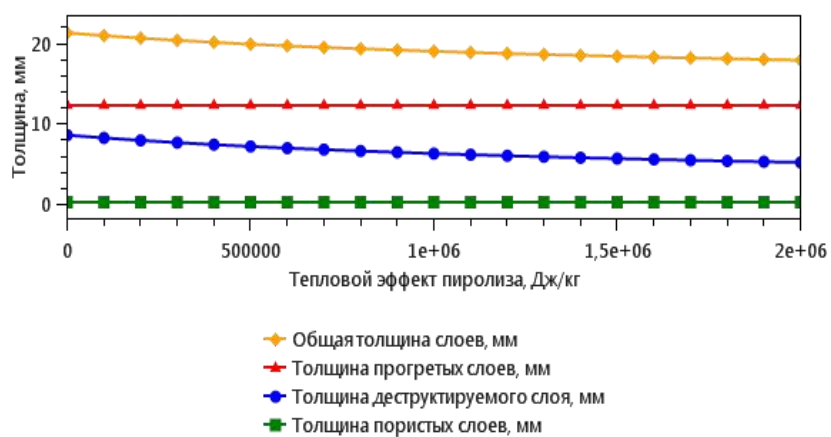


Рисунок 6.1 – Зависимость толщины материала БС-0 от теплового эффекта пиролиза

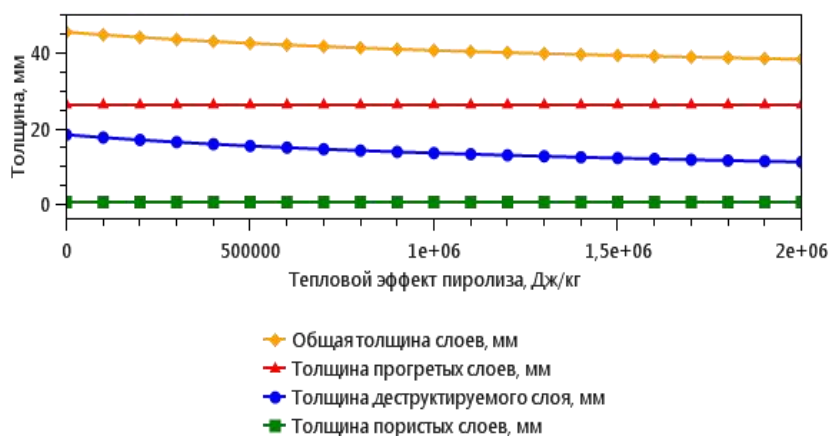


Рисунок 6.2 – Зависимость толщины материала БС-10 от теплового эффекта пиролиза

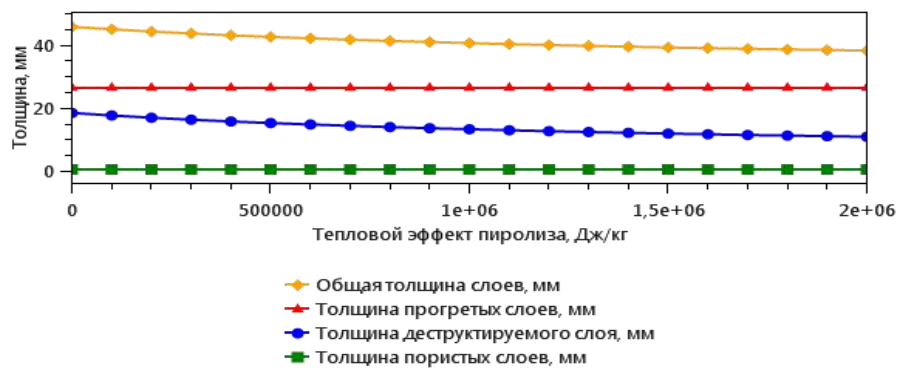


Рисунок 6.3 – Зависимость толщины материала БС-15 от теплового эффекта пиролиза

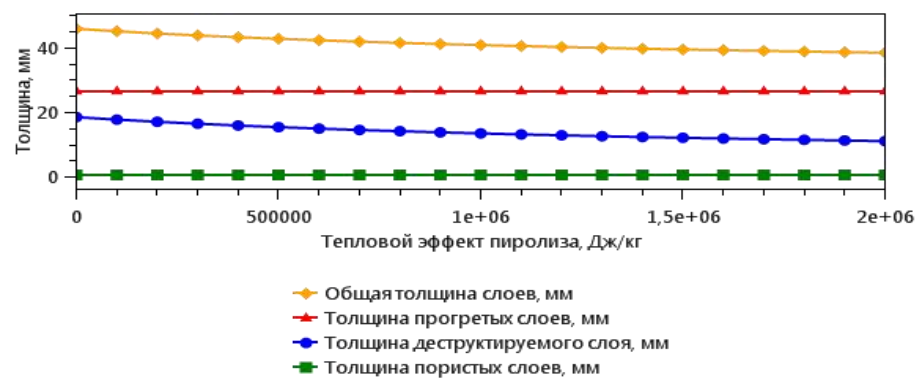


Рисунок 6.4 – Зависимость толщины материала БС-30 от теплового эффекта пиролиза

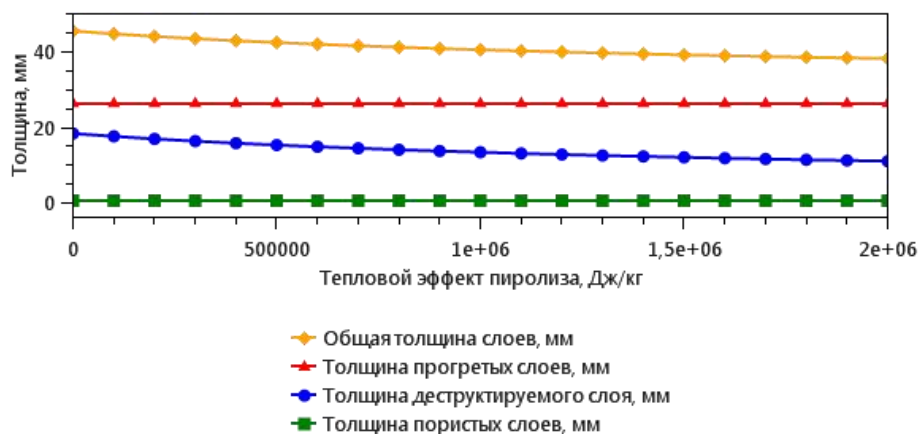


Рисунок 6.5 – Зависимость толщины материала БС-50 от теплового эффекта пиролиза

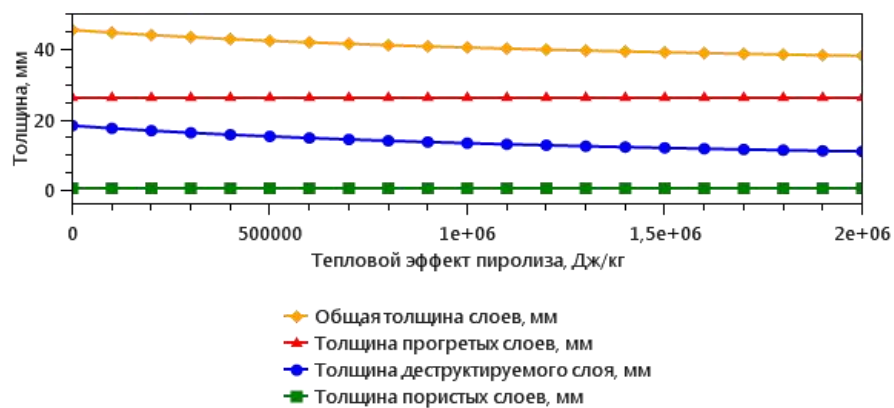


Рисунок 6.6 – Зависимость толщины материала БС-70 от теплового эффекта пиролиза

Одним из ключевых параметров материала, влияющих на его огнетеплозащитную эффективность, является величина коксового остатка. По результатам предварительного имитационного моделирования поведения ОТЗМ был выбран рецепт БС-30 для которого была построена карта зависимости толщины материала от теплового эффекта пиролиза, величины коксового числа, плотности материала и температуропроводности материала (рис. 6.7-6.13):

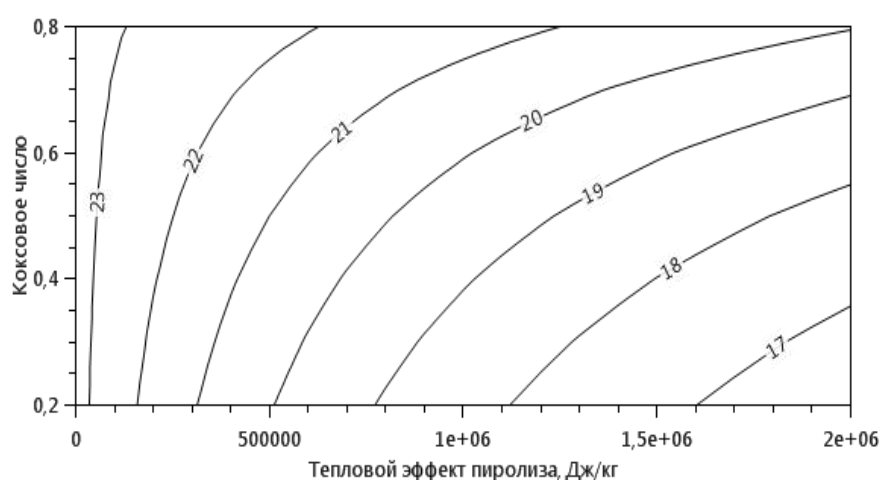


Рисунок 6.7 – Зависимость толщины материала от теплового эффекта пиролиза и величины коксового числа

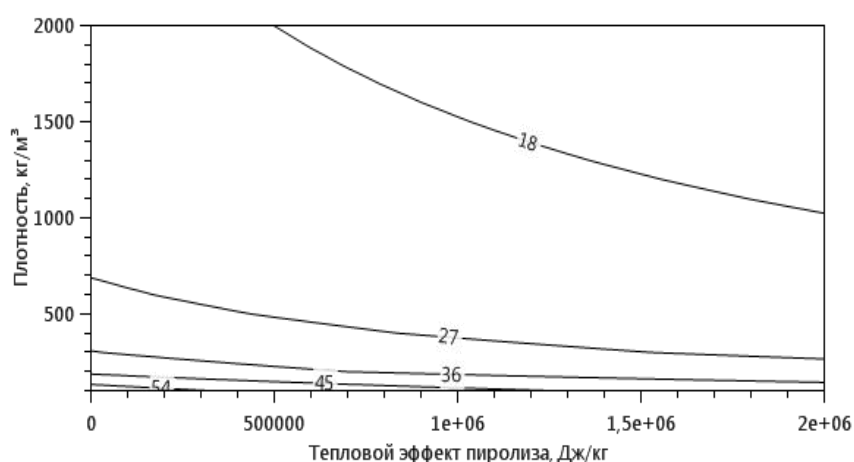


Рисунок 6.8 – Зависимость толщины материала от теплового эффекта
пиролиза и плотности материала

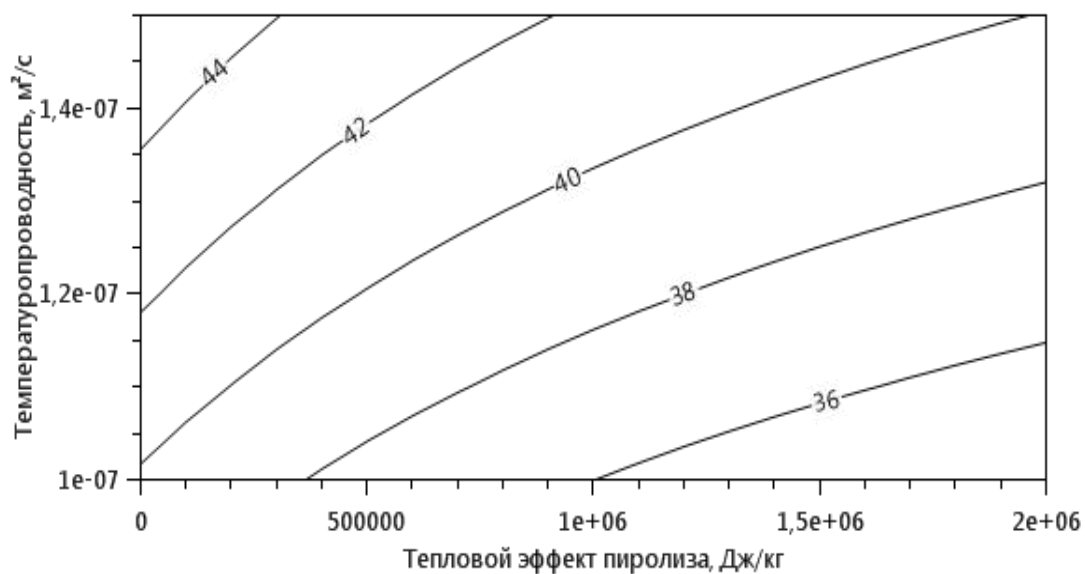


Рисунок 6.9 – Зависимость толщины материала от теплового эффекта
пиролиза и температуропроводности материала

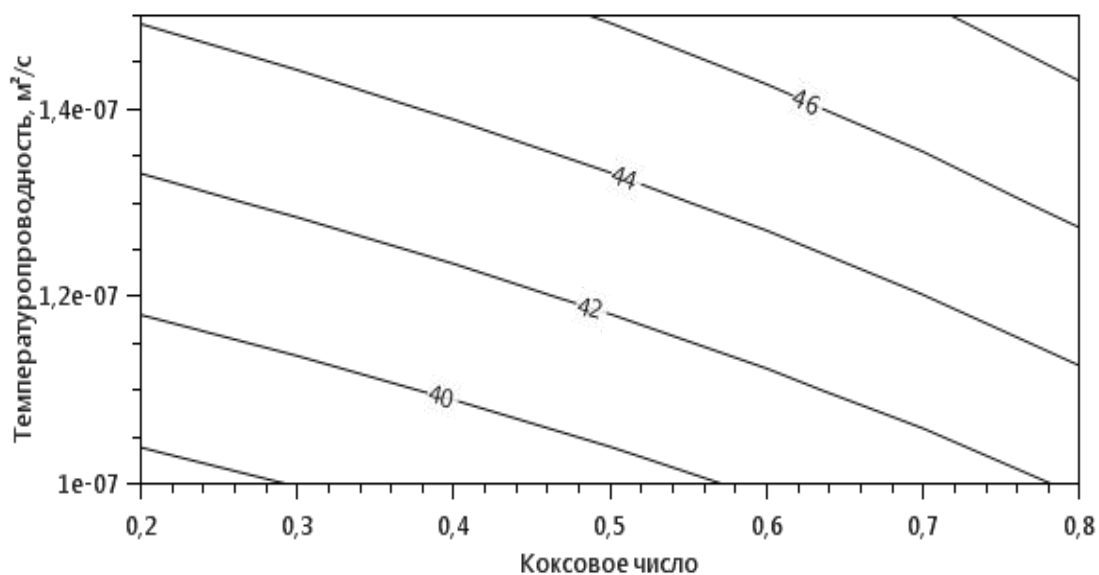


Рисунок 6.10 – Зависимость толщины материала от коксового числа и
температуропроводности материала

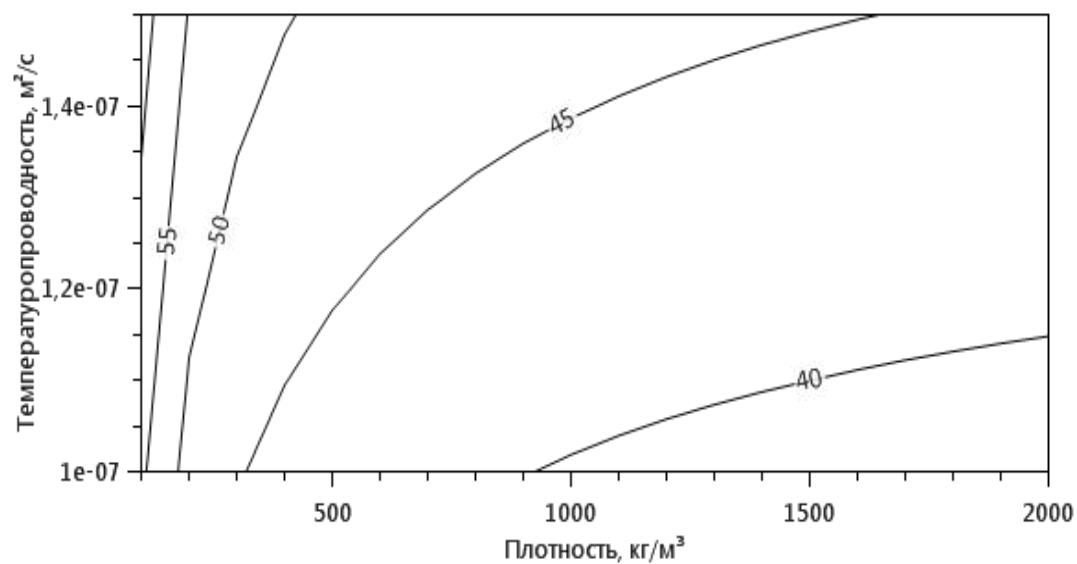


Рисунок 6.11 – Зависимость толщины материала от плотности и температуропроводности материала

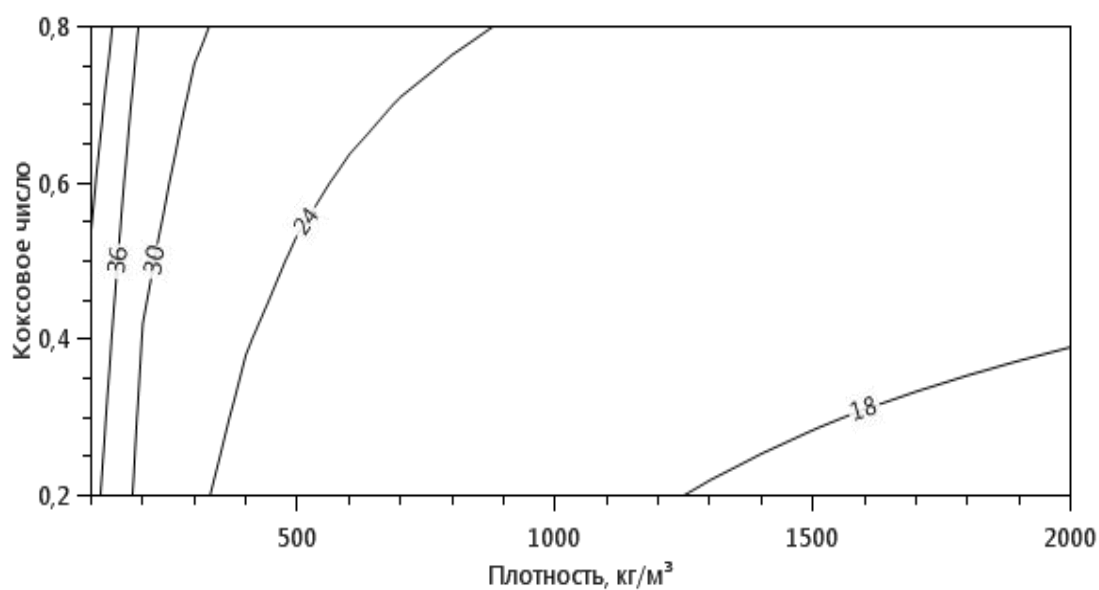


Рисунок 6.12 – Зависимость толщины материала от плотности и коксового числа материала

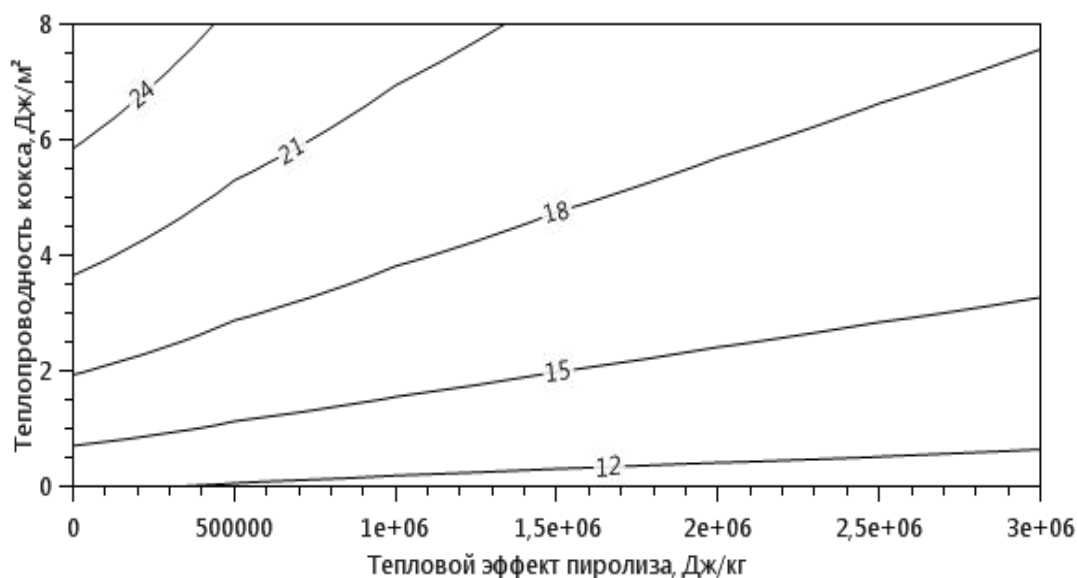


Рисунок 6.13 – Зависимость толщины материала от теплопроводности кокса и теплового эффекта пиролиза материала

Как следует из представленных данных (рис. 6.7-6.13), для обеспечения повышения эффективности работы ОТЗМ и уменьшения его толщины необходимо максимизировать тепловой эффект пиролиза и минимизировать плотность и теплопроводность материала. Материалы с низкой теплопроводностью будут медленно передавать тепло, что приводит к неравномерному прогреву и локализованному пиролизу. Результаты [201] свидетельствуют о смещении температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости в область высоких температур с увеличением темпа нагрева, связанным с изменением текущей плотности и ускорением кинетики деструкции материала. Толщина материала будет играть более значительную роль в скорости и глубине пиролиза, с большей вероятностью образования термического градиента внутри материала.

Плотность кокса, как правило, принимается постоянной и соответствует конечному состоянию материала при линейном темпе нагревания до температур порядка 1000 К [201]. Следует отметить, что плотность кокса является функцией температуры поверхности [202]. Это обусловлено многостадийностью физико-химических превращений и их

релаксационным характером (стремлением процесса к завершению при заданном уровне температур). Количество стадий и характер их протекания зависят от многих факторов, основными из которых являются химическое строение полимера и условия термического воздействия [203]. При этом тепловые эффекты протекающих процессов могут полностью и частично накладываться либо взаимно погашаться [204]. Природа и механизм этих процессов, а также температурные интервалы их протекания зачастую неизвестны, но каждый из них вносит свой вклад в формирование коксового остатка. Каждому значению температуры поверхности соответствует собственное значение плотности кокса, характеризующее предельное состояние материала при данной температуре [205].

Для разработанных модельных рецептов был определен параметр эффективности работы материала и рассчитана минимальная толщина покрытия, обеспечивающая необходимую теплозащиту (табл. 6.4):

Таблица 6.4 – Параметр эффективности и минимальная толщина покрытия

Шифр рецепта	Параметр эффективности работы материала	Минимальная толщина покрытия, обеспечивающая необходимую теплозащиту, мм
БС-0	7,896	37,041
БС-10	8,320	38,254
БС-15	8,428	40,047
БС-30	8,602	40,211
БС-50	8,189	40,062
БС-70	8,388	37,578

Как следует из представленных данных, рецепт БС-30 имеет один из самых высоких параметров эффективности и минимальную среди модельных рецептов толщину.

Аналогичным образом было проведено имитационное моделирование работы ОТЗМ, содержащих модифицированные АФБ микросферы (рис. 6.14, 6.15):

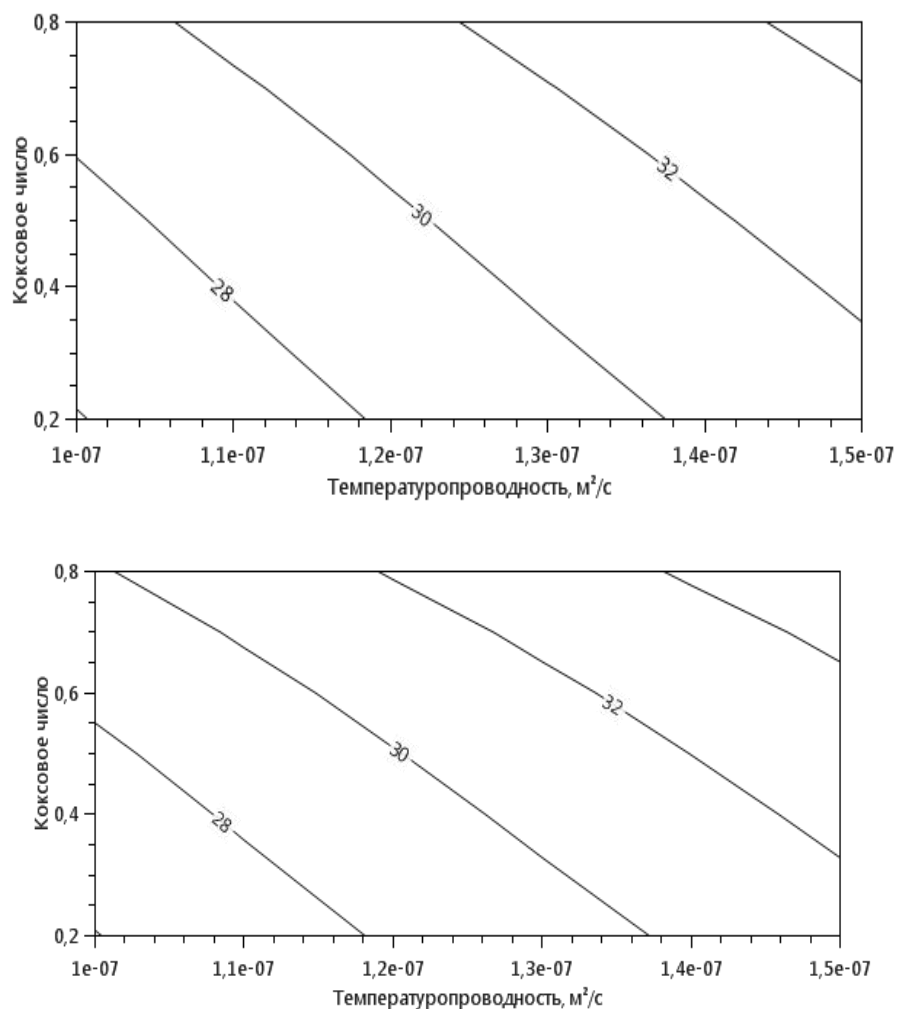


Рисунок 6.14 – Влияние коксового числа и теплопроводности материала на минимально необходимую толщину ОТЗМ для контрольного образца (а) и образца, содержащего модифицированные микросферы (б)

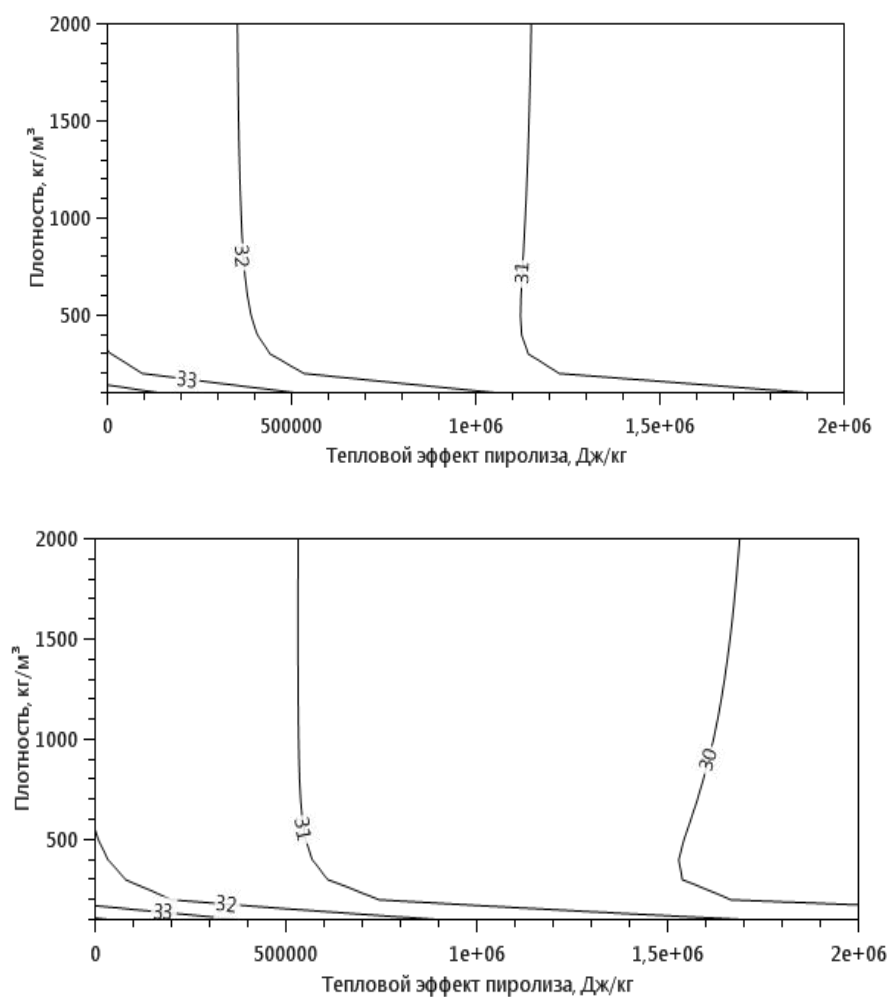


Рисунок 6.14 – Влияние плотности и теплового эффекта пиролиза материала на минимально необходимую толщину ОТЗМ для контрольного образца (а) и образца, содержащего модифицированные микросферы (б)

Для разработанных опытных рецептов был определен параметр эффективности работы материала и рассчитана минимальная толщина покрытия, обеспечивающая необходимую теплозащиту (табл. 6.5):

Таблица 6.5 – Параметр эффективности и минимальная толщина покрытия

Шифр рецепта	Параметр эффективности работы материала	Минимальная толщина покрытия, обеспечивающая необходимую теплозащиту, мм
Контрольный образец	8,742	41,312
МСФ-3	9,418	46,072

МСФ-3 (модифицированные АФБ)	9,892	46,243
---------------------------------	-------	--------

Как следует из представленных данных, модификация поверхности микросфер элементоорганическим соединением позволяет повысить параметров эффективности и снизить минимальную толщину покрытия, обеспечивающую необходимую теплозащиту.

Проведено моделирование высокотемпературного воздействия на металлическую пластину (Ст40, 620х620 мм), защищенную разработанным ОТЗМ. Для сравнения воздействие оказывалось на незащищенный металл и металл, покрытый материалом без целевых добавок. При достижении температуры 500 °С сталь теряет свою прочность и под действием приложенной нагрузки происходит его деформация. Наличие разработанного ОТЗМ позволяет увеличить время достижения критического состояния с 45 до 128 с.

В зависимости от условий нагрева, природы каучука, толщины покрытия, в ОТЗМ могут происходить локальные тепловые взрывы, приводящие к нерегулярным разрушениям пористого слоя резины, а также кокса. Воздействие газового потока, термические деформации в обугливающемся ОТЗМ и состоящем из разномодульных слоев, приводят к растрескиванию коксового слоя, образованию сквозных трещин и каналов, по которым происходит истечение газов пиролиза («эффект вдува»).

Процесс коксования сильно зависит от типа материала; в структурирующихся материалах формируется густая сетка полимерной матрицы со структурой благоприятствующей образованию плотного мелкопористого кокса; в деструктурирующихся материалах из термопластичной, крупнопористой резины формируется рыхлый, малопрочный кокс, легко разрушаемый газовым потоком.

В то же время, теплозащитная функция не связана только с образованием кокса, но и с тепловыми затратами на термодеструкцию

каучука. В этом плане материалы на основе СКЭПТ имеют существенное преимущество перед материалами на основе бутадиеннитрильных каучуков, в которых термические превращения сопровождаются значительными эффектами структурирования и циклизации. Защитный эффект связан также с рядом других физико-химических превращений в образце плавлением, сублимацией, кипением компонентов, химическими реакциями модификаторов, существенным влиянием на процессы порообразования, термодеструкции, пиролиза и коксования наполнителей, пластификаторов, вулканизирующих агентов и других компонентов ТЗМ.

Показатели пиролиза коксующихся материалов определяют потерю массы и тепловые коэффициенты, значение которых необходимо для моделирования температурных полей в материалах, потерь импульса из-за трения (вдув продуктов разложения в пограничный слой). Важно знание показателей пиролиза и при создании материалов тепловой защиты так как получить прочный прококсованный слой можно на связующих с максимальным выходом твердого остатка.

В экспериментах Ю.Е. Фраймана по нагреву фенол-формальдегидного полимера со скоростью 12 К/мин до температуры 1273 К установлено, что процесс пиролиза может быть разделен на четыре этапа в интервалах температуры до 453 К, 453-633 К, 633-1013 К и выше 1013 К. При нагреве до 633 К происходит выделение адсорбированной влаги, окиси и двуокиси углерода и воды вследствие частичной дегидратации полимера. Самым сложным является процесс пиролиза при $T=633-1013$ К.

В этом диапазоне температур происходит разрыв связей основной цепи полимера, что приводит к образованию большого количества низкомолекулярных продуктов и газообразных веществ: фенола, толуола, крезола, ксиленолов, окиси и двуокиси углерода, водорода, предельных и ненасыщенных алифатических углеводородов.

Скорость термодеструкции полимеров определяет кинетика процесса разложения, являющаяся функцией теплового нагружения и структуры материалов.

После проведения высокотемпературных испытаний, в соответствии предложенной моделью, исследовалась структура на перпендикулярном срезе. Микрофотографии представлены на рис. 6.15-6.17.

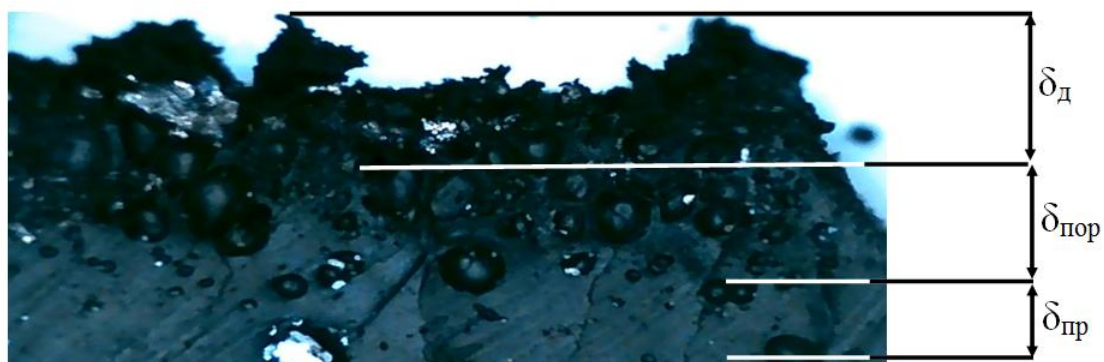


Рисунок 6.15 – Микрофотография среза контрольного образца после высокотемпературного испытания (кратность увеличения $\times 100$)



Рисунок 6.16 – Микрофотография среза образца, содержащего микросферы, после высокотемпературного испытания (кратность увеличения $\times 100$)

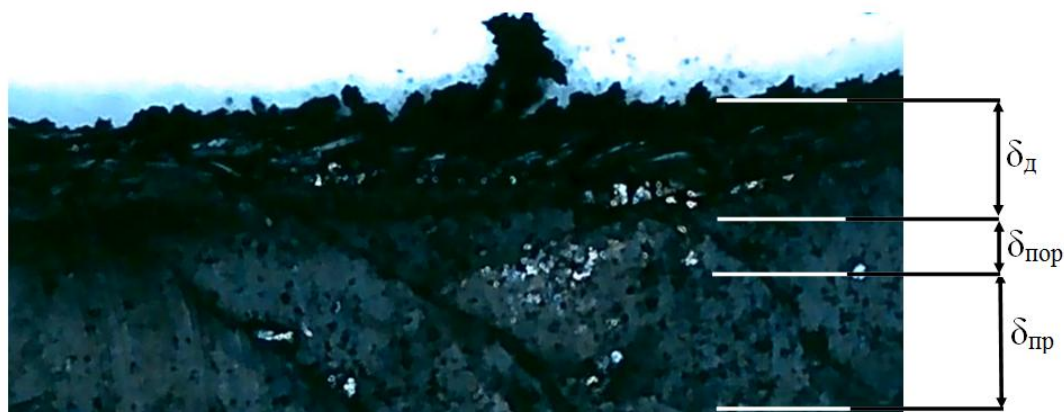


Рисунок 6.17 – Микрофотография среза образца, содержащего модифицированные АФБ микросферы после высокотемпературного испытания (кратность увеличения $\times 100$)

Как следует из представленных микрофотографий, эффективность работы ОТЗМ во многом зависит от толщины пористого слоя: наличие микросфер обеспечивает увеличение $\delta_{\text{пор}}$ (рис. 6.16) по сравнению с контрольным образцом Б-1 (рис. 6.15). При этом введение в состав ОТЗМ элементоорганического модификатора позволяет с одной стороны увеличить количество пор и уменьшить их диаметр, а с другой стороны толщину прогретого слоя (рис. 6.17).

Одной из концепций, проводимых в данной работе, является убеждение необходимости создания эндотермических физико-химических эффектов (ФХЭ) по всему сечению образца – прохождение температурных фронтов должно сопровождаться «встречными» ФХЭ, начиная с температуры 373 К (допустимой температуры необогреваемой стенки). Структура ОТЗМ в высокотемпературных слоях предопределяется ФХЭ в низкотемпературных, такова особенность системогенеза ОТЗМ в неравновесных температурных полях.

Улучшение теплозащитных свойств материалов достигается в данной работе введением специальных добавок и совершенствованием рецепта по соотношению компонентов.

Введение смол, смолоподобных и элементоорганических соединений приводит к ряду важных физико-химических превращений, прежде всего к интенсификации процесса коксообразования в материале. Это приводит не только к повышению выхода кокса, но и к образованию низкомолекулярных газов пиролиза, обладающих большей удельной теплоемкостью и повышающих, в связи с этим, эндотермический эффект вдува. Кроме того, в процессе термолиза фосфорборсодержащих соединений формируется термостойкие слои фосфатов и боратов. Все это ведет к образованию упрочненного кокса. Термолиз идет со значительным эндоэффектом в температурной зоне пиролиза полимерного связующего и выше, что приводит к синергетическому эндотермическому эффекту – одному из основных физико-химических превращений, определяющих эффективность теплозащиты. Необходимо также отметить ингибирующую роль фосфорборсодержащих соединений в процессе термодеструкции полимера, начиная со 125 °С вплоть до температуры пиролиза. Чрезвычайно важно, фосфорборсодержащие соединения образуют зародыши порообразования, на которых формируется мелкопористая структура кокса, обеспечивающая лучшие теплозащитные свойства. Важным эффектом при вводе фосфорборсодержащих соединений является увеличение вспучивания пенококса, что улучшает теплозащитные свойства ОТЗМ.

Большое значение имеет сочетание компонентов при их оптимальных дозировках. Поэтому составы разрабатываемых ОТЗМ проходили эволюционное планирование для поиска оптимального соотношения компонентов.

Таким образом, проведенное имитационное моделирование поведения эластомерных материалов и его сравнение с экспериментальными данными показало, что для придания материалам высоких огнетеплозащитных и удовлетворительных физико-механических свойств, важно наличие в рецептуре определенных ингредиентов. Так, присутствие фосфоразотсодержащих модификаторов и микросфер, а также БС-120 в

определенном соотношении даёт наилучшие показатели указанных выше свойств.

Глава 7 Практическое применение разработанных огнетеплозащитных материалов

Изготовлены и апробированы опытно-промышленные образцы материалов для экстремальных условий эксплуатации изделий различной конструкции при воздействии скоростных газовых потоков в АО ЦНИИСМ.

В рамках выполнения второго этапа ОКР «Барьер-ВПИ» разработаны эрозионностойкие эластичные материалы для наружного слоя ВЗП, обладающие следующими характеристиками (табл. 7.1). Образцы для испытаний отбирались из промышленно изготовленных партий ОТЗМ.

Таблица 7.1 – Свойства разработанных ОТЗМ

Свойства	Серийная	ЭП-1515-2	ЭП-1515-23
Пластичность, ед	0,35	0,26	0,24
Вязкость по Муни, 100°C	78,6	74,1	74,5
Условная прочность при растяжении, МПа	7,0	11,2	7,9
Относительное удлинение при разрыве, %	348	437	480
Твердость, ед. Шор А	65	68	64
Плотность, г/см ³	1076	1076	1073
Температуропроводность, м ² /с 10 ⁻⁷	1,11	1,03	0,96
Коксовое число, %	31,56	30,67	31,26
Поглощение теплоты при термическом разложении, кДж/кг	1295	1452	1598

Из представленных данных видно, что у разработанных эрозионностойких эластичных ОТЗМ ЭП-1515-2 и ЭП-1515-23, по сравнению с прототипом, увеличивается условная прочность при растяжении на 13-59 %, относительное удлинение при разрыве на 26-38 %, уменьшается пластичность на 26-31 %, вязкость по Муни на 5-6 %. Плотность практически не изменяется. В то же время полученные вулканизаты обладают лучшими теплозащитными и теплофизическими характеристиками:

температуропроводность уменьшается на 7-14 %, поглощение теплоты увеличивается на 12-23 %.

В результате испытаний при воздействии интенсивных тепловых потоков и проведенного математического моделирования разработанных материалов установлено, что для кратковременной огнетеплозащиты возможно снижение толщины ОТЗМ на 20 % по сравнению с серийным ОТЗМ.

Ожидаемый экономический эффект заключается в снижении себестоимости защиты типовой конструкции при снижении толщины ОТЗМ на 20 % в расчете на 10 тонн при стоимости ТЗП 3000руб/кг составит

$$3000 \text{ р/кг} \cdot 10\,000 \text{ кг} \cdot 0,2 = 6\,000\,000 \text{ руб (6 млн. руб).}$$

Разработанные материалы характеризуются хорошей технологичностью при сборке крупногабаритных ответственных изделий.

По итогам проведенных работ был получен акт о внедрении (приложение А)

Разработан эластомерный огнетеплозащитный материал ЭП-25-08, предназначенный для защиты металлоконструкций от действия повышенных температур, внедрен в производство резин ООО «Комед» (приложение Б).

Осуществлено производство опытно-промышленной парии материала ЭП-25-08 в объеме 15 кг, подтвердившей свою эффективность при проведении испытаний опытных образцов.

Результаты испытаний представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Результаты проведенных испытаний

Показатель	Норма по ТЗ	ЭП-25-08
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 6,0	10,1
Относительное удлинение при разрыве (при 25 °С), %	не менее 200	420
Плотность, кг/м ³	не более 1150	1080
Коксовое число (ОСТ 92-0903-78)	не менее 0,30	0,35
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	не менее 180	220
Скорость линейного горения, мм/мин	—	0,310
Время достижения предельного состояния по ГОСТ 53295-2009, мин	—	20

Согласно полученному акту разработанный материал характеризует пониженная плотность, повышенная коксообразующая способность и устойчивость к высокоинтенсивным тепловым потокам (до 300 кВт/м²). Экономический эффект достигается за счет повышения эффективности работы эластомерного огнетеплозащитного материала, что позволяет уменьшить толщину применяемой изоляции на 10-12 %.

На производстве ООО «Ренфорс-НТ» для защиты нефтехимического оборудования применяется эластомерный огнетеплозащитный материал (ОТЗМ) под маркой РНТ-25-1, содержащий функционально-активные структуры с модифицированными полыми микросферами и микроволокнами, характеризующийся пониженной плотностью, повышенной коксообразующей способностью и устойчивостью к высокоинтенсивным тепловым потокам (до 300 кВт/м²) (приложение В).

Применение разработанных В.Г. Кочетковым материалов и технологических подходов позволило предприятию достичь следующих результатов:

- снижение массы теплозащитных конструкций на 12–15 % при сохранении требуемых физико-механических свойств;
- повышение времени прогара (живучести) эластомерного покрытия в условиях стационарного теплового воздействия на 20–25 % благодаря формированию устойчивого армированного микроволокнами коксового слоя (пенококса).

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанного ОТЗМ составил 8,95 млн рублей в расчете на годовой объем выпуска и нанесения покрытия в количестве 375 м². Эффект достигнут за счет снижения себестоимости защиты типовой конструкции из-за сокращения требуемой толщины покрытия на 17 %.

Осуществлено производство опытно-промышленной партии материала РНТ-25-1 в объеме 15 кг, подтвердившей свою эффективность при проведении испытаний опытных образцов типовой конструкции.

Заключение

Впервые для создания эффективных эластомерных огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука применены функционально-активные структуры с модифицированными фосфорборазотсодержащими соединениями полых алюмосиликатных микросфер и микроволокон (алюмосиликатных и углеродных), обеспечивающих повышение эксплуатационной стойкости за счет формирования оптимальной гетерогенной структуры во всем сечении материала при прохождении высокотемпературного теплового потока.

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Впервые синтезированы фосфоразот- и фосфорборазотсодержащие модификаторы – ДДФ и АФБ – обеспечивающие повышение эффективности работы ОТЗМ за счет усиления процессов карбонизации и образования более плотных коксовых структур

2. На основании впервые полученных данных разработаны огнетеплозащитные материалы на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащие «предварительно собранные» микрогетерогенные структуры на основе алюмосиликатных микросфер, микроволокон (алюмосиликатных и углеродных) и синтезированных модификаторов, способствующих повышению огнетеплозащитных свойств материала.

3. Методами ИК-спектроскопии, РФЭС и сканирующей электронной микроскопии, а также методами молекулярной динамики подтверждено протекание процесса модификации поверхности алюмосиликатных микросфер и микроволокон синтезированными фосфорборазотсодержащими соединениями.

4. Впервые предложена схема огнетеплозащитного действия алюмосиликатных микросфер и микроволокон (алюмосиликатных и углеродных), модифицированных фосфорборазотсодержащими соединениями,

закрывающаяся в концентрировании модификатора в межфазном слое, что усиливает процессы коксообразования непосредственно на границе раздела, приводит к увеличению толщины коксового слоя и способствует увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С на 35-45 %, снижению теплопроводности на 5 % и скорости линейного горения на 5-9 %.

5. Установлено, что модификация алюмосиликатных микросфер фосфорборсодержащими соединениями приводит к повышению огнетеплозащитных характеристик материала при высокотемпературном воздействии: снижению теплопроводности на 10-20 % и скорости линейного горения на 5-14 %, усилению коксообразования непосредственно на поверхности микросфер. Показано, что в условиях эрозионного уноса ОТЗМ содержащие модифицированные микросферы обладают повышенными значениями прочности коксового слоя на отрыв на 5-7 %, времени начала возгорания на 6-9 % и отрыва кокса на 6-11 %. При одновременном воздействии повышенных температуры и давления микросферы продолжают играть роль центров коксообразования.

6. По результатам имитационного математического моделирования установлено, что введение в состав ОТЗМ алюмосиликатных микросфер способствует снижению теплопроводности коксового слоя, что позволяет уменьшить толщину деструктирующего слоя материала, и, соответственно, общую толщину ОТЗМ, а, следовательно, и массу всей защищаемой конструкции.

7. Эффективность разработанных огнетеплозащитных материалов, содержащих углеродные микроволокна, подтверждена результатами опытно-промышленных испытаний изделий.

Список использованной литературы

1. Фахрутдинов Н.Х., Котельников А.В. Конструкция и проектирование ракетных двигателей твердого топлива. – М.: Машиностроение, 1987.
2. Ahmed A.F., Hoa S.V. Thermal insulation by heat resistant polymers for solid rocket motor insulation // Journal of Composite Materials – June 2012. – Vol. 46. №13. – pp. 1544-1559
3. Wai K. Ho, Joseph H. Koo, Ofodike A. Ezekoye Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites: Morphology, Thermophysical, and Flammability Properties // Journal of Nanomaterials – February 2010. – Vol. 2010 – 11 pages doi:10.1155/2010/583234
4. Истомина Т. С. Комплексные исследования теплозащитных материалов на основе каучук-эпоксидной матрицы / Т.С. Истомина, Т.Г. Тиунова, И.А. Борисова и др. // Вестник концерна ПВО «Алмаз-Антей». – 2005. – № 1. – С. 94-98..
5. Sangita Singh, P K Guchhait, N K Singha, and T K Chaki. EPDM Nanocomposites using Polyimide as Ablator: Morphology and Thermophysical Properties // American Journal of Macromolecular Science (2014). – Vol. 1. – No. 1. – pp. 1-16.
6. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита – М.: Энергия, 1976. – 392с.
7. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. – М.: Машиностроение, 1975. – 224с.
8. В.К. Булгаков, В.И. Кодолов, А.М. Липатов. – Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990, – 240 с.
9. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов.– М.: Наука, 1981, –280с.
10. He J, Li J Analizing the transmitted and stored energy through multilayer protective systems with various heat exposure time. Text res J 2016 № 86 pp. 235-244

- 11.Шленский О.Ф., Серенко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. – М.: машиностроение, 2011. – 220с.
- 12.Душин Ю.А. Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках. - Л.: Химия, 1968, стр.188
- 13.Халтуринский Н.А. и др. Горение полимеров и механизм действия ан- типиренов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 2. – С. 326-346.
- 14.Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций. – М.:Информ.-издат. Центр «ТИМР», 2000 -433с.
- 15.Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011.- 416с.
- 16.Горение, деструкция и стабилизация полимеров. Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. - 422 с
- 17.Morgan, A.B., Gilman, J.W.: An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. FireMater. 37, 259–279 (2013)
- 18.Пат. RU №2559499 C09K 21/00, B32B25/00, D06M15/00 Огнестойкий теплозащитный материал. Оpubл. 10.08.2015.
- 19.Cherepanov V.V., Alifanov O.M. Modeling techniques for ultra-porous heat-protective materials' spectral properties // Computational and Applied Mathematics – 2017 – Т. 36 - № 1 – pp. 281-300
- 20.Sureshkumar, M.S. et al. Studies on the properties of EPDM–CSE blend containing HTPB for case-bonded solid rocket motor insulation // Polymers for Advanced Technologies. – Volume 19. – Issue 2. – February 2008. – pp. 144–150
- 21.Шмидт Д.Л. Абляция. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Э.Бэра, М., Химия, 1967, с. 401-456.
- 22.Каблов, В.Ф., Кейбал, Н.А., Новопольцева, О.М. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие; – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. –87 с
- 23.Теплозащита [Электронный ресурс], - Режим доступа: <http://rocket.web-box.ru/gibridnye-dvigateli/teplozaschita/> - Загл. с экрана.

24. Dasari, A., Yu, Z.Z., Cai, G.P., Mai, Y.W.: Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.* 38, 1357–1387 (2013)
25. Авдудевский В.С. и др. Основы теплопередачи в авиационной и ракетной технике, М., Машиностроение, 1975, 624с.
26. Chen YK, Milos FS. Two-Dimensional Implicit Thermal Response and Ablation Program for Charring Materials. *Journal of Spacecraft and Rockets* 2001;38:473-481
27. Теплозащитные композиции – Справочник химика 21 [Электронный ресурс], - Режим доступа: <http://chem21.info/info/1771210/> - Загл. с экрана.
28. Оптимизация огнезащиты резервуаров с нефтепродуктами / В.Л. Страхов, А.Н. Гаращенко, А.М. Крутов и др. // Сб. докл. конф. «Безопасность в нефтегазовом комплексе». – М.: Groteck, 2000. – С . 66-68.
29. Донской А.А., Баритко Н.В. Кремнийорганические эластомерные теплозащитные материалы низкой плотности // ВИАМ/2003-203795.
30. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н. Комплексное моделирование и оптимизация огнезащиты // Сб. докл. межд. конф. «Современные проблемы внутренней баллистики РДТТ». Ижевск: Изд-во ИПМ УрО РАН, 1996. - С. 228-237.
31. Полежаев Ю.В. Теплофизика взаимодействия материалов с высокотемпературными и высокоскоростными потоками // В кн.: «Тепломассообмен в химически реагирующих системах». – Минск: Изд-во ИТМО, 1988. - 319 с.
32. Никитин А.Т., Юревич Ф.Б. Теоретическое исследование нестационарного нагрева и уноса коксующихся полимерных материалов // Сб. «Тепло - и массоперенос». Т. 2 - Минск: Изд-во ИТМО, 1972. - С. 295-308.
33. Гришин А.М., Голованов А.Н., Зинченко В.И. и др. Математическое и физическое моделирование тепловой защиты // Томский государственный университет, НИИ прикладной математики и механики. – Томск: Издательство Томского университета, 2011

34.Страхов В.Л., Чубаков Н.Г. Расчет температурных полей во вспучивающихся материалах // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 45, № 3. – с. 472-479.

35.Каблов В.Ф., Дербишер В.Е., Огрель А.М. Исследование полимеробразующих соединений для регулирования свойств резин // Plast. und Kautschuk. - 1985, Vol. 32, № 5. - С. 163-167.

36.Особенности моделирования внутренних слоев огнетеплозащитных материалов / А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, А.М. Огрель // Первая Всероссийская конференция по полимерным материалам пониженной горючести: Тез.докл. / ВолгГТУ и др. - Волгоград, 1995. - С. 10.

37.Применение термоэластопластичных композиций с регулируемыми свойствами для огнезащитных покрытий / А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, А.М. Огрель // Первая Всероссийская конференция по полимерным материалам пониженной горючести: Тез.докл. / ВолгГТУ и др. - Волгоград, 1995. - С. 60.

38.Реакционноспособные модификаторы для резин, работающих в режиме высокотемпературного старения / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, А.М. Огрель // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее: Тез. докл. 2-й рос. науч.-практ. конф. резинщиков. - М., 1995. - С. 42-43.

39.Каблов, В.Ф. Регулирование свойств эластомерных материалов с функционально-активными компонентами сопряжением термодинамических сил и потоков / В.Ф. Каблов // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее: Тез. докл. 2-й рос. науч.-практ. конф. резинщиков. - М., 1995. - С. 7-8.

40.Каблов, В.Ф. Компьютерное моделирование экстремальных тепловых явлений в эластомерных материалах / В.Ф. Каблов // Каучук и резина. - 1997. - №1. - С. 8-10.

41.Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Кондрашова Е.В. Огнестойкая композиция для вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной диановой смолы, наполненная окисленным графитом // Пластмассы., 2003, № 5, с 47-48.

42. Порообразование в пространственно сшитых эластомерах, подвергающихся высокотемпературному воздействию / А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, В.Ф. Каблов // Каучук и резина. - 2008. - № 1. - С. 7-10.

43. Polyamide fibres with improved properties / Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, Д.Г. Гоношилов // Fibre Chemistry. - 2009. - Vol. 41, 3. - С. 186-188. – Англ.

44. Гайдадин, А.Н. Pore formation in crosslinked elastomers exposed to high temperature / А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, В.Ф. Каблов // International Polymer Science and Technology. - 2009. - Vol. 36, No. 2. - С. 1-4.

45. Разработка полиамидных волокон пониженной горючести / Д.Г. Гоношилов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов // Олигомеры-2009 : тез. докл. X междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент. 2009 г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград [и др.], 2009. - С. 202.

46. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии / А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, Ж.Н. Малышева, В.Ф. Каблов // Каучук и резина. - 2002. - №4. - С. 2-3.

47. Каблов, В.Ф. Технология изготовления и особенности поведения эластомерных композитов в режиме огнетеплозащитных покрытий / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин // Научно-технические химические технологии - 2006: тез. докл. XI Междунар. науч.-техн. конф., 16-20 октября 2006 г. / Самар. гос. техн. ун-т и др. - Самара, 2006. - Т. II. - С. 19.

48. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с фосфорборсодержащими компонентами, обеспечивающими защитные физико-химические превращения при экстремальных тепловых воздействиях / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Д.А. Кондруцкий // Полимерные материалы XXI века: матер. 2 междунар. науч.-практ. конф., Москва, Экспоцентр, 5-6 сентября 2007 г.: [в рамках 14-й междунар. выставки "Химия-2007"] / ЗАО "Экспоцентр", ЗАО "Экспо-биохим-технологии". - М., 2007. - С. 53.

49. Исследование структуры и свойств поверхности кремнезёмов, модифицированных диметилфосфитом / А.А. Соловьев, А.Ю. Александрина, В.Ф. Каблов, И.Я. Шиповский, С.Н. Бондаренко // Пластические массы. - 2008. - № 3. - С. 38-41.

50. Каблов, В.Ф. Особенности синтеза и свойства фосфорсодержащих полипептидов / В.Ф. Каблов, Д.А. Кондруцкий, М.В. Судницина // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - № 1. - С. 121-125.

51. Критерии образования пористого предпиролизного слоя в огнезащитных эластомерных материалах / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Олигомеры-2009: тез. докл. X междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент. 2009 г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград [и др.], 2009. - С. 205.

52. Каблов, В.Ф. Системная технология каучук-олигомерных композиций / В.Ф. Каблов // Олигомеры-2009 : сб. ст. X междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент. 2009 г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград [и др.], 2009. - С. 162-191.

53. Гаращенко, А.Н. Определение свойств резиноподобных ТЗП, необходимых для проведения математического моделирования их работы / А.Н. Гаращенко, В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин // Вопросы оборонной техники. Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. - 2010. - Вып. 4. - С. 47-52.

54. Пат. 2378428 РФ, МПК D 06 M 13/447 [и др.]. Состав для огнезащитной обработки полиамидных волокон / Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, Е.В. Сорокина, И.Я. Шиповский; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2010.

55. Бондаренко, С.Н. Increasing the fire resistance of polycapromide fibres / С.Н. Бондаренко, И.Я. Шиповский, В.Ф. Каблов // Fibre Chemistry. - 2011. - Vol. 42, № 6. - С. 373-375. - Англ.

56. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.А. Егоров, В.Г. Кочетков, О.Ю. Майборода // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2012. - № 1. - С. 174-175.

57. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика / М.С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, А.Н. Гаращенко // Известия Южного федерального университета. Технические науки. - 2013. - № 8. - С. 207-210.

58. Огнезащитные покрытия для стеклопластика / М.С. Лобанова, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко // Пластические массы. - 2013. - № 4. - С. 46-48.

59. Каблов, В.Ф. Эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации с нано-микрорегетерогенными технологическими и эксплуатационными добавками и модификаторами / В.Ф. Каблов // Каучук и резина – 2013: традиции и новации: тез. докл. III всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 1. Устные доклады / ООО "НИИЭМИ", МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ООО НТЦ "НИИШП". - М., 2013. - С. 28-29 (парал. : рус., англ.).

60. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Синтез и использование фосфорбразотсодержащих олигомеров для улучшения огнетеплозащитных свойств полимерных материалов. Олигомеры-2015 : сб. тр.. 5 междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 1-6 июня 2015г. / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2015. - С. 76-91.

61. Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А. // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86, вып. 9. - С. 1480-1485.

62. Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному

воздействию / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Каучук и резина. - 2009. - № 1. - С. 5-8.

63. Высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. // Каучук и резина. - 2010. - № 5. - С. 13-15.

64. Использование высокодисперсных металлических частиц в эластомерных композициях / Петрюк И.П., Новаков И.А., Каблов В.Ф., Михайлюк А.Е. // Каучук и резина. - 2010. - № 5. - С. 27-32.

65. Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Сомова // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2008. - № 1. - С. 154-157.

66. Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Половинкина О.В. // Изв. ВолгГТУ. Вып. 8 :межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - № 2. - С. 102-105.

67. Влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термостойкость эластомерных матриц / Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А. // Изв. ВолгГТУ. Вып. 10 :межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - № 4. - С. 145-148.

68. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010612283 от 26 марта 2010 г. РФ, МПК (нет). Прогнозирование теплофизических характеристик эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, А.Ю. Александрина, А.Ю. Чернявский, М.В. Данилов, Е.А. Шевченко; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2010.

69. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011618333 от 21 октября 2011 г. РФ, МПК (нет). Программа для расчёта пределов изменения

теплофизических характеристик огнетеплозащитного вспучивающегося покрытия / В.Ф. Каблов, Л.А. Василькова, С.Н. Бондаренко; ФГБОУ ВПО ВолгГТУ. - 2011

70. Каблов, В.Ф., Кейбал, Н.А., Новопольцева, О.М. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография // ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203с.

71. Новаков, И.А., Каблов, В.Ф., Петрюк, И.П., Пучков, А.Ф., Кейбал, Н.А. Нано- и микрогетерогенные модификаторы и добавки для эластомерных композиций // Вестник Южного научного центра РАН. - 2013. - Т. 9 (Юбилейный выпуск). - С. 58-63.

72. Баритко Н. В. Эластомерные теплозащитные материалы низкой плотности с модифицированными наполнителями для изделий, работающих в условиях воздействия гиперзвуковых высокотемпературных тепловых потоков: автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н.: специальность 05.02.01 / Баритко Наталия Васильевна; [ВНИИ авиац. материалов ГНЦ РФ]. – М : Б.и., 2004. – 42 с Пат. 4501841 (США) Эластомерный изоляционный материал для ракетных двигателей /HerringIdlesG. –Опубл. в РЖХим, 1986, 3У.84П.

73. Bhuvaneswari, C. M. Filled ethylene-propylene diene terpolymer elastomer as thermal insulator for case-bonded solid rocket motors / C.M. Bhuvaneswari, S.D. Kakade, V.D. Deuskar, A.B. Dange, Manoj Gupta // Defence Science Journal, 2008, 58(1), pp.94-102, DOI : <http://dx.doi.org/10.14429/dsj.58.1628>.

74. Sureshkumar, M.S. Studies on the properties of EPDM–CSE blend containing HTPB for case-bonded solid rocket motor insulation / M.S. Sureshkumar, C.M. Bhuvaneswari, S.D. Kakade, M. Gupta // Polymers for Advanced Technologies. Volume 19, Issue 2, February 2008, pp. 144–150.

75. Тужигов, О.И. Хохлова, Т.В., Бондаренко, С.Н. и др. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью. Волгоград: ВолгГТУ, 2005. - 214 с

76.Kablov V.F., Bondarenko S.N., Vasilkova L.A. Properties of Fire-Retardant Coating // Novel Materials / ed. by Rafiqul Islam. – N. Y. (USA) : Nova Science Publishers, 2013. – P. 61-66.

77.Vlasov V.A. et al Plasma treatment of heat-resistant materials J.Phys.: Conf. Ser 652 012031. 2015

78.Алюмосиликатная толстостенная микросфера уит
<http://uitgroup.ru/index.php/ru/pro/silikatnaya-ms>

79.Заявка 2554114 (Франция) Изоляционные материалы, не содержащие асбеста, для внутренних стенок ракетных двигателей/ – Оpubл. ВРЖХим, 1986, 3У.83П.

80.P. Sanjoj et al Hybrid carbon-carbon ablative composites for thermal protection in aerospace // Journal of composites 2014, article ID 825607, p. 15

81.Peterson DA, Winter JM, Shinn Jr AM. Rocket engine evaluation of erosion and char as functions of fabric orientation for silica-reinforced nozzle materials. NASA TM X-1721, 1969

82.Bartlett EP, Anderson LW, Curry DM. An Evaluation of Ablation Mechanisms for the Apollo Heat Shield Material. J Spacecraft Rockets 1971;8:463-469

83.Drozhzhin V.S., Pikulin I.V., Kuvaev M.D. et al. Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations in Russian Federation //2005 World of Coal Ash Conf. Lexington. Kentucky. uSA. April 11-15, 2005. P.114.

84.Drozhzhin V.S., Pikulin I.V., Kuvaev M.D. et.al. Natural silicate microspheres. Properties and production methods // Moscow Phys. 1999. – Soc. 9.– P. 215-222.

85.Minges ML, Thermophysical characteristics of high-performance ablative composites. In: D’Aelio GF, Parker JA, editors. Ablative Plastics, Marcel Dekker, Inc., New York; 1971, p.287-312

86.Newell H.E., Sinnatt F.S. The carbonization of coal in the form of fineparticles. I the production of cenospheres // *Jornal Fuel in Science and Practice*.1924. – №3. – P. 424-34.

87.Newell H.E., Sinnatt F.S. The combustion of particles of coal in air. II The study of cenospheres // *Jornal Science and Practice*. – 1926. – №5. – P. 335-339.

88.Raask E. Cenospheres in pulverized fuel ash // *Jornal of the Institute of fuel*. 1968. – V 43. – № 332. – Sept. – P. 339-344.

89.Rose N.L. Inorganie flu-ash spheres as pollution trasers // *Environ. Pollut*.1996. – V. 91(2). – P. 245-252

90.Pandey G.S., Gain V.K. Cenosphere-load in coal ash discharge ofthermal power plant / *Res. Ind*. 1993. № 38 (2). – P. 99-100

91.Koo JH. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. McGraw-Hill Professional; 2006, p.159-176

92.Koo JH, Miller MJ, Weispfenning J, Blackmon C. Silicone polymer composites for thermal protection system: fiber reinforcements and microstructures. *J Compos Mater* 2010;0:1-18.

93.Jiang Li ;Bowen Hu ;Kun Hui Erosion resistance of ethylene propylene diene monomer insulations reinforced with precoated multi-walled carbon nanotubes *Acta Astronautica*. 2022 ;198:251-257.doi:10.1016/j.actaastro.2022.05.035

94.M.H. Al-Saleh et al Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polimer composites // *Composites A*. vol. 42 no. 12 pp. 2126-2142, 2011

95.Rybiński, P.; Syrek, B.; Marzec, A.; Szadkowski, B.; Kuśmierk, M.; Śliwka-Kaszyńska, M.; Mirkhodjaev, U.Z. Effects of Basalt and Carbon Fillers on Fire Hazard, Thermal, and Mechanical Properties of EPDM Rubber Composites. *Materials* 2021, 14, 5245. <https://doi.org/10.3390/ma14185245>

96.Shujuan Wang, Lu Wang, Hongzhe Su, Chenhui Li, Wei Fan, Xinli Jing Enhanced thermal resistance and ablation properties of ethylene-propylene-diene

monomer rubber with boron-containing phenolic resins *Reactive & Functional Polymers*. Pub Date: 2021-12-16 , DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105136

97. MengFei Guo, Jiang Li, YiWei Wang, Effects of carbon nanotubes on char structure and heat transfer in ethylene propylene diene monomer composites at high temperature, *Composites Science and Technology*, Volume 211, 2021, 108852, ISSN 0266-3538, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108852>

98. Sun, H., Yang, Y., Ge, X. (2020), Effect of various fibers on the ablation resistance of poly(diaryloxyphosphazene) elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 48534. doi: <https://doi.org/10.1002/app.48534>

99. Iqbal, N., Sagar, S., Khan, M.B. and Rafique, H.M. (2014), Elastomeric ablative nanocomposites used in hyperthermal environments. *Polym Eng Sci*, 54: 255-263. <https://doi.org/10.1002/pen.23573>

100. J.S. Tate et al Carbon/phenolic nanocomposites as advanced thermal protection material in aerospace applications // *Journal of Composites*, 2013, article ID 403656, p. 9

101. Бураков В.А. Классификация механизмов и физические модели взаимодействия частиц конденсированной фазы с разрушающимися теплозащитными материалами // *Теплофизика высоких температур*, 1992, Т.30, № 3, с 533-542

102. Бураков В.А. Модель очагового химического реагирования жидкого агломерата конденсированной фазы на поверхности коксующихся теплозащитных материалов // *Физика горения и взрыва*, 1995, Т.31, № 3, с. 9-18

103. Бураков В.А., Санду С.Ф. Термохимическое разрушение углепластиковых теплозащитных материалов в высокотемпературном двухфазном потоке // *Физика горения и взрыва*, 1992, Т.28, № 6, с. 51-60

104. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987, ч.1

105. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова – СПб: Научные основы технологии, 2008 – 420 с

106. Горение полимеров и материалы, понижающие их горючесть
http://polikonta.by/index.php?mod=look_items_more&id_item=175&id_cat_prec=36&cat_part=1

107. Иличкин В.С., Васильев В. Г., Смирнов В. Л., Комова М.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. // Тезисы докладов 4 международной конференции.-Волгоград, 2000.-С.84-85

108. Букин А. С, Гитцович Г.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. // Тезисы докладов 4 международной конференции.-Волгоград., 2000.-С.85-86

109. Всероссийское совещание по вопросам переработки и использования золошлаковых материалов тепловых электростанций [Текст] / Материалы совещания. – Новосибирск: РАО ЕЭС, 2008. – 134 с.

110. Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС [Текст] / Л.Я.Кизильштейн, И.В. Дубов, А.Л. Шпицглюз, [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.

111. Саградян А.А. Исследование пуццоланической активности зольных микросфер [Текст] / А.А. Саградян, Г.А. Зимакова // Известия вузов. Строительство. – 2012. – № 2. – С. 43–47.

112. Newell H.E., Sinnatt F.S. The carbonization of coal in the form of fine particles. I the production of cenospheres // Journal Fuel in Science and Practice. 1924. – №3. – P. 424-34.

113. Newell H.E., Sinnatt F.S. The combustion of particles of coal in air. II The study of cenospheres // Journal Science and Practice. – 1926. – №5. – P. 335-339.

114. Raask E. Cenospheres in pulverized fuel ash // Journal of the Institute of fuel. 1968. – V 43. – № 332. – Sept. – P. 339-344.

115. Rose N.L. Inorganic flu-ash spheres as pollution tracers // Environ. Pollut. 1996. – V. 91(2). – P. 245-252

116. Pandey G.S., Gain V.K. Cenosphere-load in coal ash discharge of thermal power plant / Res. Ind. 1993. № 38 (2). – P. 99-100

117. Бондаренко, С. Н. Особенности синтеза фосфорборсодержащих олигомеров / С. Н. Бондаренко, Т. В. Хохлова // Известия ВолгГТУ. – 2003. – № 2. – С. 45–48.
118. Патент US 4373010 Non-resinous, uncured tire retardant and products produced therewith (МПК В32В 23/04; В32В 29/00, опубл. 08.02.1983).
119. Guo X, Liu X, Zhang Y, Liu J, Song W, Xu J, Ma H. Influence of platinum polyphosphazene microspheres on flame retardancy and ceramifiable properties of silicone rubber composites. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng Polymeric Materials Science and Engineering* 2019; 35(7) P 81-87 and 93. DOI 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0186
120. 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 Wang Zhengzhou.
121. Достижения в области повышения огнестойкости резин, используя вспучивающиеся ягнезащитные системы / Wang Zhengzhou, Kong Qingfeng, Jiang Pingkai // *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.* - 2012. - V.28. - No4. - P. 160-163.
122. Емелина О. Ю., Давлетбаев Р. С., Давлетбаева И. М., Мельникова И. А. Синтез и исследование аминоэфиров борной кислоты // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №9.
123. Шленский О.Ф., Серенко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. – М.: машиностроение, 2011. – 220с.
124. Душин Ю.А. Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках. - Л.: Химия, 1968, стр.188.
125. Morgan, A.B., Gilman, J.W.: An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire Mater.* 37, 259–279 (2013).
126. Бураков В. А. Классификация механизмов и физические модели взаимодействия ча стиц конденсированной фазы с разрушающимися

теплозащитными материалами // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, No 3. С. 533-542.

127. Бураков В. А., Санду С. Ф. Термохимическое разрушение углепластиковых тепло защитных материалов в высокотемпературном двухфазном потоке // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, No 6. С. 51-60.

128. Бураков В. А., Санду С. Ф., Краскова С. И. Термозрозионное разрушение коксующихся теплозащитных материалов в сверхзвуковых двухфазных потоках// Тепло физика высоких температур. 1992. Т. 30, No 4. С. 790-798.

129. Сапелин А.Н. Теплоизоляционно-конструкционные композиты с применением алюмосиликатных микросфер. Специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Белгород – 2014

130. The American Coal Ash Association [Электронный ресурс], - Режим доступа: www.acaa-usa.org - Загл. с экрана

131. М.Н. Al-Saleh et al Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polimer composites // Composites A. vol. 42 no. 12 pp. 2126-2142, 2011

132. Пористая конструкционная керамика. Под ред. Ю.Л. Красулина, М.: Металлургия, 1980. 100 с.

133. Natali, M. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems / M. Natali, J. M. Kenny, L. Torre. – Text : electronic // Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 83. – P. 208–275. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.04.003.

134. Геворкян, А.А. Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул / А.А. Геворкян – Гитутюн, 2006. – 158 с.

135. Лукутцова, Н.П. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин. – Брянск: Изд-во БГИТА, 2013. – 231 с.

136. Танабе, К. Твердые кислоты и основания: пер. с англ. / К. Танабе. – М.: Мир, 1973. – 184 с.
137. Паукштис, Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 255 с.
138. Антошкина, Е.Г. Определение кислотных-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ, серия «Математика, физика и химия». – 2008. – № 7. – С. 65-67.
139. Киселев, В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
140. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
141. Schon, F. Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: re-inforcement and dynamic mechanical properties / F. Schon, W. Gronski // Kautschuk und Gummi, Kunststoffe. – 2003. – Bd. 56, № 4. – S. 166, 168-171.
142. Bleuel, E.; Boehme, P.; Rotermund, U. et al. 2002. Fundamentals of flame retardation: The burning process and mode of action of flame retardants. Book of Abstracts, Proceeding of Polyurethanes Expo 2002, Salt Lake City, UT, October 13-16, 2002; American Plastics Council: Washington, 2002; pp. 234-243
143. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести А. А. Берлин. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. С. 57 – 63
144. В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, А.Г. Лапина Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 4 (183). - С. 46-60

145. Каблов В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 1
146. J.S. Tate et al Carbon/phenolic nanocomposites as advanced thermal protection material in aerospace applications // Journal of Composites, 2013, article ID 403656, p. 9
147. Изготовление микросферы на Беловской ГРЭС. Территория нефтегаз. 2014. №12. С. 115-117
148. Полые микросферы – эффективный наполнитель для высокопрочных легких бетонов А.С. Иноземцев, Е.В. Королев. Промышленное и гражданское строительство. 2013. №10. С.80-83.
149. Полые корундовые микросферы [Электронный ресурс], - Режим доступа:<http://t-tiss.com> - Загл. с экрана
150. OmegaMineralsGroup [Электронный ресурс], - Режим доступа: www.omegaminerals.ru - Загл. с экрана
151. Лобанова М.С. Разработка огнетеплозащитных покрытий для стеклопластика на основе перхлорвиниловой смолы, модифицированной фосфорборсодержащими соединениями: дис. канд. техн. наук. – Волгоград, 2014. – 133 с.
152. Каткова, Е.В. Применение квантово-химического полуэмпирического метода РМ7 для разработки новых ингибиторов урокиназы / Е.В. Каткова, И.В. Оферкин, В.Б. Сулимов // Вычислительные методы и программирование. – Т. 15 – 2014. – С. 258-273
153. Игнатов, С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности / С.К. Игнатов: учеб. пособие. – Нижний Новгород, 2006. – 82 с.
154. Абдуллаев Н.М. Совершенствование технологии получения адсорбентов из местных полиминеральных глин. Дисс. на соискание степени магистра Министерство высшего и среднего специального образования

республики Узбекистан Бухарский технологический институт пищевой и легкой промышленности Бухара - 2011, 84 с

155.Е.Ф. Полуэктова. Бентонитовые глины Украины, сб. 4. Киев, Издательство АН УССР, 1960, стр. 31.

156.А. Дриц. Сб. «Исследование и использование глин». Издательство Львовского университета, 1958, стр. 686.

157.Гаджиева, Р.Г., Негреев, В.Ф. Сб. «Бентонитовые глины (гильяби) Азербайджана». Баку, Издательство АН АзССР, 1951, стр 81

158.Д.И. Ожерельев, В.С. Масляев, Е.А. Усикова. Сб. « Природные минеральные сорбенты». Киев, Издательство АН УССР, 1960. стр .238

159.Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Учеб.пособие. Саратов. гос. техн. ун-т, 2002. – с. 72.

160.Быков Е.А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е.А. Быков, В.В. Дегтярев // Пластические массы – 2006 -№1 – с.32

161.Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография. – Волгоград: «Политехник», 2010. – 238

162.Применение фосфорборазотсодержащего модификатора в клеевых композициях на основе хлорсодержащих каучуков с целью улучшения адгезионных свойств / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Д.А. Провоторова, А.Е. Митченко // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2015. - № 7 (164). - С. 71-74.

163.Разработка фосфорборазотсодержащего модификатора для эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, А.Е. Митченко, Ю.Ю. Емельянова, Ю.И. Юмагулова, С.П. Варфоломеева // Клеи. Герметики. Технологии. - 2015. - № 12. - С. 3-6.

164.Development of Phosphorus_Boron_Nitrogen_Containing Modifierfor Elastomeric Compositions / V. F. Kablov, N. A. Keibal, A. E. Mitchenko, Yu. Yu.

Emel'yanova, Yu. I. Yumagulova, and S. P. Varfolomeeva // Polymer Science, Series D, 2016, Vol. 9, No. 2, pp. 172–175.

165.Травень, В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 т. / В.Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т. 2. – 582 с.

166.Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical Review. 1964. Vol. 136 (3B). B864—B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

167.Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical Review. 1965. Vol. 140 (4A). A1133—A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

168.Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98 (7). 5648—5652. DOI: 10.1063/1.464913

169.Miehlich B. A., Savin S. N., Preis N. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // Chemical Physics Letters. 1989. V. 157. N. 3. P. 200. DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.

170.Mueller M. Fundamentals of quantum chemistry. Molecular spectroscopy and modern electronic structure computing. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 280.

171.NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind et al. // Computer Physics Communications. 2010. V. 181. P. 1477. DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018.

172.Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // Journal of Chemical Physics. 2007. V. 126 (1). DOI: 10.1063/1.2408420

173.Калганова С.Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореф. дис. докт. техн. наук. – Саратов, 2009. – 34 с.

174.Завражин Д.О. Кинетика и интенсификация процессов твердофазной технологии обработки модифицированных полимер–углеродных материалов на основе СВЧ–нагрева: автореф. дис. канд. техн. наук. – Тамбов, 2011. – 150 с.

175.Провоторова Д.А. Ф и з и к о - химическая модификация неопределенных каучуков с использованием микроволнового и плазменного химического воздействия: дис. канд. техн. наук. – Волгоград, 2014. – 150 с.

176.Итоги науки и техники. Серия «Химия и технология ВМС», под ред. д.х.н. Б.К. Кармина М., ВИНТИ 1975

177.Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г, Костенко Н.В. Исследование теплозащитных полимерных материалов, содержащих функциональные наполнители // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149). / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - С. 65-68.

178.Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Костенко Н.В., Лапина А.Г., Звада С.С., Гайдукова А.А. Исследование влияния высокодисперсных вспучивающихся систем антипиренов на огнестойкость эластомерных композиций // Вестник Казанского технологического ун-та. - 2015. - Т. 18, № 14. - С. 48-49.

179.В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, Лапин С.В., А.Г. Лапина Исследование влияния наполнителей на теплофизические и теплозащитные свойства эластомерных композиций // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 4 (183). - С. 100-104

180.Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Г.Е. Заикова – СПб: Научные основы технологии, 2008 – 420 с.

181.Горение полимеров и материалы, понижающие их горючесть http://polikonta.by/index.php?mod=look_items_more&id_item=175&id_cat_prec=36&cat_part=1

182.Иличкин В.С., Васильев В. Г., Смирнов В: Л., Комова М.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. // Тезисы докладов 4 международной конференции.-Волгоград, 2000.-С.84-85

183.Букин А. С, Гитцович Г.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. // Тезисы докладов 4 международной конференции.-Волгоград., 2000.-С.85-86

184.Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Kochetkov V.G., Pudovkin V.V. Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylene-diene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Volume 90, Issue 2, 2017, Pages 257-261

185.Thomas J. J. Müller, Uwe H. F. Bunz Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications. – Германия: Wiley, 2007. С. 591

186.Жилин И.А., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В., Казанцева И.С., Исупов Н.Ю., Аверкиев И.К. Влияние хелатного комплекса нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с медью на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в водной среде // ЖПХ. – 2023. – Т. 96. – № 2. – с. 184-199. DOI: 10.31857/S004446182302007X

187.Потапов, Е.Э. Использование маточных смесей шунгита в рецептурах протекторных и каркасных шинных резин / Е.Э. Потапов, Ю.П. Мирошников, А.П. Бобров, В.А. Смаль // Каучук и резина. - 2017. - Т. 76. №1. - С. 22.

188.Мохнаткин, А.М. Изучение совместного использования технического углерода и диоксида кремния в протекторе шин. Сообщение 5. Эффект Пейна / А.М. Мохнаткин, А.Л. Зотов, В.П. Дорожкин. // Каучук и резина. - 2014. - №4. -С. 36

189.Чиркова, Ю.Н. Влияние новых антиоксидантов на технологические свойства резиновых смесей / Ю.Н. Чиркова, Д.Н. Земский. // Вестник Казанского технолог. ун-та. - 2014. - Т. 17. № 3. - С. 115.

190.Содолько, В.Н. Особенности использования оптической микроскопии для определения степени диспергирования наполненных вулканизатов/ В.Н. Содолько, И.А. Морозов, А.Ю. Куракин // Вестник молодых ученых ПГНИУ. -Пермь, 2014. - Вып. 4. - С. 298

191.Каблов, В.Ф. Исследование влияния шунгита на технологические и эксплуатационные свойства протекторных резин / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Е.Ю. Мартынова, Д.А. Крюкова, О.В. Тиркашева // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2019. - № 5 (228) Май. - С. 59

192.Исследование механизма воздействия ВЧЕ плазмы пониженного давления на хлопковое волокно / Азанова А.А. // «Технологии материалов и изделий текстильной и легкой промышленности». – 2016. – с. 72-75.

193.Полиуретановые композиции, наполненные плазмобработанным базальтовым волокном / Амерханова Г.И. Зенитова Л.А. Хацринов А.И. // «Вестник технологического университета». –2020. – с. 38-42.

194.Photofunctionalization and non-thermal plasma activation of titanium surfaces / Anders Henningsen, Ralf Smeets, Philip Hartjen, Oliver Heinrich, Roman Heuberger, Max Heiland, Clarissa Precht, Claudio Cacaci, Affiliations Expand // Clinical Oral Investigations. - 2017. – Volume 22. – pages 1045-1054.

195.Production of High-Power Nitrogen Sputtering Plasma for TiN Film Preparation / Taishin Sato, Sawato Igarashi, Katsuyuki Takahashi, Seiji Mukaigawa, Koichi Takaki // Plasma Science and Plasma-Assisted Applications. – 2024.

196.Influence of reactive gas flow ratio during sputter deposition of Mo-O-N thin films on their structure and properties / Thaddäa Rath. – 2018.

197.Plasma enhanced atomic layer deposition of silicon nitride using magnetized very high frequency plasma / You Jin Ji, Hae In Kim, Ji Eun Kang // Nanotechnology. – 2024. - Volume 35. - Number 27

198. Effect of Nitrogen Doping and Temperature on Mechanical Durability of Silicon Carbide Thin Films / Jan Tomastik, Radim Ctvrtlik, Tomas Ingr, Jan Manak & Ariana Opletalova // Nature. – 2018.

199. N₂ Fixation by Plasma-Activated Processes / Lea R. Winter. Jingguang G. Chen // Joule. – 2021.

200. Plasma-fixated nitrogen as fertilizer for turf grass / Christina Sze, Benjamin Wang, Jiale Xu, Juan Rivas-Davila, Mark A. Cappelli // RSD Advances/ - 2021.

201. Шнайдер, Долтон, Рид Механическая эрозия обугливающегося материала при наземных испытаниях и в условиях спуска в атмосферу // Ракетная техника и космонавтика. 1968. Т. 6, № 1. с. 76-87

202. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976

203. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970

204. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973

205. В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов, Г.Ф. Костин Влияние динамики изменения физико-химических свойств фенольного углепластика на нестационарный тепло- и массообмен при высокотемпературной деструкции в потоке газа // Физика горения и взрыва, 1997, т. 33, № 5, с. 76-84.

Приложения

Приложение А

 УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель
Генерального директора
АО «ЦНИИСМ»
А.Н. Пичугин
2026 г.

АКТ

апробации опытно-промышленных партий теплозащитных
эластомерных материалов, разработанных в рамках НИОКР, выполняемых
Волжским политехническим институтом (филиал) ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический университет»

Настоящий акт составлен комиссией в составе:

- начальник отделения зам. главного конструктора по материаловедению, главный химик АО «ЦНИИСМ», к.х.н., О.В. Антипов;
- начальник отделения «Центр прочности» АО «ЦНИИСМ», зам. главного конструктора по прочности, к.т.н. В.О. Каледин;
- д.т.н., профессор кафедры «ВТПЭ» ВПИ филиала ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» В.Ф. Каблов;
- с.н.с, к.т.н., доцент кафедры «ВТПЭ» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» В.Г. Кочетков;

о том, что по результатам выполняемых с АО «ЦНИИСМ» СЧ ОКР «Барьер-ВПИ» («Разработка эрозионностойких эластичных теплозащитных материалов с использованием эффективных компонентов и модификаторов применительно к композитным корпусам твёрдотопливных ракетных двигателей»), СЧ ОКР «Стойкость-ВПИ» и диссертационной работы «Огнетеплозащитные эластомерные материалы, содержащие модифицированные полые микросферы и микроволокна» на соискание степени доктора технических наук Кочеткова В.Г. были разработаны и изготовлены эластомерные огнетеплозащитные материалы ЭП-1515-2 и

ЭП-1515-23 для работы в экстремальных тепловых условиях в количестве 50 кг.

При проведении апробации установлено, что разработанные и изготовленные материалы марок ЭП-1515-2 и ЭП-1515-23 удовлетворяют требованиям технических заданий и превосходят по показателям существующие на 15-20 %.

В результате испытаний при воздействии интенсивных тепловых потоков и проведенного математического моделирования разработанных материалов установлено, что для кратковременной огнетеплозащиты возможно снижение толщины ОТЗМ на 20 % по сравнению с серийным ОТЗМ.

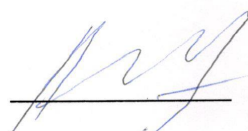
Ожидаемый экономический эффект заключается в снижении себестоимости защиты типовой конструкции при снижении толщины ОТЗМ на 20 % в расчете на 10 тонн при стоимости ТЗП 3000 руб./кг составит

$$3000 \text{ руб./кг} \cdot 10\,000 \text{ кг} \cdot 0,2 = 6\,000\,000 \text{ руб. (6 млн. руб.)}$$

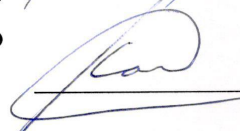
Разработанные материалы характеризуются хорошей технологичностью при сборке крупногабаритных ответственных изделий, так позволяют изготавливать каландрованные листы толщиной 0,5 - 1 мм, шириной 700 мм и длиной более 5 м.

Начальник отделения зам. главного
конструктора по материаловедению,
главный химик АО «ЦНИИСМ», к.х.н.

Начальник отделения «Центр прочности»
АО «ЦНИИСМ», зам. главного
конструктора по прочности, к.т.н.



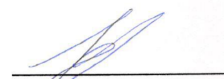
Ю.В. Антипов



В.О. Каледин

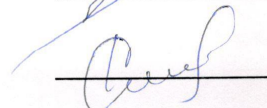
От кафедры «ВТПЭ» ВПИ (филиал) ВолгГТУ

д.т.н., профессор кафедры «ВТПЭ»



В.Ф. Каблов

с.н.с, к.т.н., доцент кафедры «ВТПЭ»



В.Г. Кочетков

Приложение Б

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО «Комед»
Д.С. Володин
«___» _____ 20__ г.
АКТ
о внедрении



Разработка сотрудников ФГБОУ ВО Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета Кочеткова В.Г., Каблова В.Ф., а именно эластомерный огнетеплозащитный материал ЭП-25-08, предназначенный для защиты металлоконструкций от действия повышенных температур, внедрен в производство резин ООО «Комед».

Назначение внедренной работы – увеличение стойкости металлоконструкций к действию повышенных температур.

Вид внедрения – рецептура эластомерного огнетеплозащитного покрытия.

Эффективность внедрения

1. **Организационно-технические преимущества** – пониженная плотность, повышенная коксообразующая способность и устойчивость к высокоинтенсивным тепловым потокам (до 300 кВт/м²).
2. **Социальный эффект** – развитие научных исследований в области разработки современных рецептур эластомерных огнетеплозащитных материалов.
3. **Экономический эффект** – достигается за счет повышения эффективности работы эластомерного огнетеплозащитного материала, что позволяет уменьшить толщину применяемой изоляции на 10-12 %. С учетом объема возможного применения материала экономический эффект составит не менее 15 млн. руб в год

Осуществлено производство опытно-промышленной партии материала ЭП-25-08 в объеме 15 кг, подтвердившей свою эффективность при проведении испытаний опытных образцов.

Настоящий акт выдан для представления в диссертационный совет и не является основанием для востребования с ООО «Комед» премиального фонда и других видов материальных выплат.

Главный технолог ООО «Комед»

Начальник ЦЗЛ ООО «Комед»







ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО
«Комед» _____ Д.С. Володин
«_____» _____ 2026 г.

ПРОТОКОЛ исследования физико-механических и огнетеплозащитных характеристик опытных образцов ЭП-25-08 «_____» _____ 2026 г.

1. Цель работы – определение физико-механических и огнетеплозащитных характеристик ОТЗМ;
2. Методика проведения физико-механических испытаний – ГОСТ 270-75, испытания проводились на разрывной машине РМИ-50, при температуре $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости перемещения активного захвата разрывной машины – 500 мм/мин. Методика проведения огнетеплозащитных испытаний – Методика МТИ-12, разработанная на кафедре ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ, испытания проводились с помощью плазматрона, создающего на поверхности испытуемых образцов температуру $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определение огнезащитной эффективности материала проводили по ГОСТ 53295-2009 «Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности» (п.6).

Результаты испытаний представлены в таблице:

Таблица – Результаты проведенных испытаний

Показатель	Норма по ТЗ	ЭП-25-08
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 6,0	10,1
Относительное удлинение при разрыве (при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), %	не менее 200	420
Плотность, кг/м^3	не более 1150	1080
Коксовое число (ОСТ 92-0903-78)	не менее 0,30	0,35
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, с	не менее 180	220
Скорость линейного горения, мм/мин	–	0,310
Время достижения предельного состояния по ГОСТ 53295-2009, мин	–	20

Главный технолог ООО «Комед»

Начальник ЦЗЛ ООО «Комед»

Сей / Сенилова А.А.
Анн / Чоловиш Ю.Д.

Приложение В

ООО «Ренфорс-НТ»
443031, г. Самара,
ул. Солнечная, 83/2
Тел.: +7 (846) 214-02-26
<http://www.renforce-nt.ru>
E-mail: info@renforce-nt.ru



Renforce-NT ООО
Solnechnaya 83, kv.2, Samara,
Russia, 443031
Tel.: +7 (846) 214-02-26
<http://www.renforce-nt.ru>
E-mail: info@renforce-nt.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Ренфорс-НТ»

С.А. Филиппченко

«30» Июля 2026 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Кочеткова Владимира Григорьевича в производство

Комиссия в составе:

Председатель – технический директор ООО «Ренфорс-НТ»

Филиппченко Сергей Александрович _____;

Члены комиссии – начальник проектно-конструкторского отдела ООО «Ренфорс-НТ»

Быков Александр Сергеевич _____;

– главный технолог ООО «Ренфорс-НТ»

Леонтьев Сергей Сергеевич _____;

– начальник планово-экономического отдела ООО «Ренфорс-НТ»

Ступникова Оксана Сергеевна _____;

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования на соискание степени доктора технических наук В.Г. Кочеткова на тему «Огнетеплозащитные эластомерные материалы, содержащие модифицированные полые микросферы и микроволокна» (научный консультант – д.т.н., проф. В.Ф. Каблов) внедрены в научно-производственную деятельность ООО «Ренфорс-НТ». На производстве для защиты нефтехимического оборудования

применяется эластомерный огнетеплозащитный материал (ОТЗМ) под маркой РНТ-25-1, содержащий функционально-активные структуры с модифицированными полыми микросферами и микроволокнами, характеризующийся пониженной плотностью, повышенной коксообразующей способностью и устойчивостью к высокоинтенсивным тепловым потокам (до 300 кВт/м²).

Применение разработанных В.Г. Кочетковым материалов и технологических подходов позволило предприятию достичь следующих результатов:

- снижение массы теплозащитных конструкций на 12–15 % при сохранении требуемых физико-механических свойств;
- повышение времени прогара (живучести) эластомерного покрытия в условиях стационарного теплового воздействия на 20–25 % благодаря формированию устойчивого армированного микроволокнами коксового слоя (пенококса).

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанного ОТЗМ составил 8,95 млн рублей в расчете на годовой объем выпуска и нанесения покрытия в количестве 375 м². Эффект достигнут за счет снижения себестоимости защиты типовой конструкции из-за сокращения требуемой толщины покрытия на 17 %.

Осуществлено производство опытно-промышленной партии материала РНТ-25-1 в объеме 15 кг, подтвердившей свою эффективность при проведении испытаний опытных образцов типовой конструкции.

Настоящий акт выдан для представления в диссертационный совет.

Председатель комиссии:

технический директор ООО «Ренфорс-НТ» Филипченко С.А.

Члены комиссии:

начальник проектно-конструкторского
отдела ООО «Ренфорс-НТ»

Быков А.С.

главный технолог ООО «Ренфорс-НТ»

Леонтьев С.С.

начальник планово-экономического отдела
ООО «Ренфорс-НТ»

Ступникова О.С.

Приложение: протокол физико-механических и огнетеплозащитных испытаний

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО
«Ренфорс-НТ»

_____ С.А. Филиппченко

«30» _____ июля _____ 2026 г.

ПРОТОКОЛ

исследования физико-механических и огнетеплозащитных характеристик
образцов опытных РНТ-25-1

«30» _____ июля _____ 2026 г.

1. Цель работы – определение физико-механических и огнетеплозащитных характеристик ОТЗМ;

2. Объекты испытаний – образцы для физико-механических испытаний представляют собой двусторонние лопатки, изготовленные по рецепту, в соответствии с разработанным технологическим регламентом и вулканизованные по режиму 165 °С, 45 минут; образцы для огнетеплозащитных испытаний представляют собой шайбы диаметром 100 мм и толщиной 12 мм.

3. Методика проведения физико-механических испытаний – ГОСТ 270-75, испытания проводились на разрывной машине РМИ-50, при температуре $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости перемещения активного захвата разрывной машины – 500 мм/мин. Методика проведения огнетеплозащитных испытаний – Методика МТИ-12, разработанная на кафедре ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ, испытания проводились с помощью плазматрона, создающего на поверхности испытуемых образцов температуру 2500 °С.

Результаты испытаний представлены в таблице:

Таблица – Результаты проведенных испытаний

Показатель	Норма по ТЗ	РНТ-25-1
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 6,0	10,1
Относительное удлинение при разрыве (при 25 °С), %	не менее 200	420
Плотность, кг/м ³	не более 1150	1080
Коксовое число (ОСТ 92-0903-78)	не менее 0,30	0,35
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, с	не менее 180	220
Скорость линейного горения, мм/мин	–	0,310

ведущий инженер ООО «Ренфорс-НТ»

Сунгуров Б.Ю. / _____

главный технолог ООО «Ренфорс-НТ»

Леонтьев С.С. / _____