

На правах рукописи



Кочетков Владимир Григорьевич

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Волгоград – 2026

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиала) Волгоградского государственного технического университета.

Научный консультант доктор технических наук, профессор,
Каблов Виктор Фёдорович.

Официальные
оппоненты: **Вольфсон Светослав Исаакович,**
доктор технических наук, профессор, Казанский
национальный исследовательский технологический
университет, кафедра «Химия и технология переработки
эластомеров», профессор;

Карманова Ольга Викторовна,
доктор технических наук, профессор, Воронежский
государственный университет инженерных технологий,
кафедра «Технологии органических соединений и
переработки полимеров», заведующая;

Ворончихин Василий Дмитриевич,
доктор технических наук, доцент, Сибирский
государственный университет науки и технологий
им. Академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, кафедра
«Химическая технология твердых ракетных топлив,
нефтепродуктов и полимерных композиций», заведующий.

Ведущая организация ФГБУН «Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН», г. Москва.

Защита состоится «18» декабря 2026 года в 9.00 часов на заседании диссертационного
совета 24.2.282.01, созданного на базе Волгоградского государственного
технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного
технического университета и на официальном сайте по ссылке
<http://www.vstu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/obyavleniya-o-zashchitakh>.

Автореферат разослан « » 20 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

 Дрябина Светлана Сергеевна

Общая характеристика работы

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. Тужиков, С. Bhuvaneswari, A. F. Ahmed, Q. Zhu, C. Zhang и многие другие исследователи. 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 металлсодержащих 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 (устойчивость коксового слоя в условиях скоростных газовых потоков), пониженную теплопроводность и плотность. В тоже время указанные наполнители плохо смачиваются каучуком, и физико-химическое взаимодействие на границе раздела фаз затруднено, 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. Н.А. Кейбал и к.х.н., доц. С.Н. Бондаренко. Важным моментом является обеспечение 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 воздействием низкотемпературной плазмы. Однако повышение огнетеплостойкости ОТЗМ, содержащих модифицированные 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 физико-механических свойств на заданном уровне.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- получение новых фосфорбразотсодержащих соединений, обеспечивающих интенсификацию процессов коксообразования при работе ОТЗМ;
- разработка способов функционализации поверхности микродисперсных компонентов, в том числе обработкой низкотемпературной плазмой и полученными фосфорбразотсодержащими 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 фосфорбразотсодержащими 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 фосфорбразотсодержащие 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 фосфорбозотсодержащим модификатором, отличающийся пониженной 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 заключалась 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.

Положения, выносимые на защиту

- результаты влияния алюмосиликатных микросфер, в том числе модифицированных фосфорбразотсодержащими 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 фосфорбразотсодержащими 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. *Во введении* обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 представляет анализ современного состояния исследований в области разработки ОТЗМ. Приведены основные представления о влиянии рецептурных компонентов на поведение новых ОТЗМ при эксплуатационных воздействиях, обеспечение других заданных характеристик и повышение их эффективности, описан механизм разложения коксующихся теплозащитных материалов. Показано, что для создания ОТЗМ чаще всего используются этиленпропиленовый, бутадиен-нитрильный и силоксановый каучуки. В силу одной из самых низких значений плотности и теплопроводности нами был выбран этиленпропилендиеновый каучук.

Глава 2 содержит описание объектов и методов исследования, приведены методики синтеза, изучения состава и свойств фосфорборазоторганических модификаторов. В работе использовались алюмосиликатные (МСФ) микросферы с фракционным составом 0-50 мкм и толщиной стенки 5-10 % от диаметра, фосфорбор- (ФБО) и фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА), фосфоразотсодержащий модификатор (ДДФ) и продукт на основе конденсированных соединений фосфора, азота и бора (АФБ), углеродное (МУВ) и алюмосиликатное (МКВ) микроволокна. Объектом исследования являлись резиновые смеси на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую группу, оксид кремния (белую сажу) БС-120 и функционально-активные добавки.

Состав и характеристики исследуемых МСФ и МВ представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Состав и характеристики исследуемых микросфер и микроволокон

Показатель	Значение		Состав МСФ	Содержание, %
	МСФ	МКВ		
Температура плавления, С	1400-1600	1450-1650	Оксид кремния	52,2-64,3
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,08	0,082	Оксид алюминия	18,0-39,0
Прочность, ГПа	–	3,8-4,0	Оксид железа (III)	1,2-10,0
Предел прочности на сжатие, МПа	15-28	–	Оксид кальция	0,1-5,8
Диаметр, мкм	0-50	7	Оксид магния	1,0-2,0
Плотность, г/см ³	0,58-0,69	1,8	Оксид натрия	0,3-2,3
Средневзвешенная длина, мкм	–	~ 200	Оксид калия	0,3-1,0
Аспектное соотношение	–	~ 30	Оксид титана (IV)	0,6-1,0

Вулканизационные характеристики резиновых смесей изучали на реометре MDR 3000 Professional (ASTM D 2084-79). Когезионную прочность композиций оценивали в соответствии с ISO 9026:2007. Определение упруго-прочностных свойств резин осуществляли на разрывной машине Shimadzu AG-Xplus по ГОСТ ISO 37-2020. 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 микроволокна 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 фосфорборазотсодержащие 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.

Глава 3 содержит результаты исследований по:

– получению элементоорганических модификаторов, изучению их влияния на свойства эластомерных материалов, а также поверхностной модификации микродисперсных наполнителей синтезированными

соединениями;

- определению влияния микродисперсных наполнителей, в т.ч. обработанных низкотемпературной плазмой, на свойства эластомерных ОТЗМ;
- изучению возможности создания функционально-активных структур на основе микросфер, микроволокон и синтезированных фосфорбозотсодержащих модификаторов, обеспечивающих повышение эксплуатационной стойкости ОТЗМ.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре обобщена информация по основным принципам создания эластомерных огнетеплозащитных материалов и рассмотрены основные направления повышения эффективности их работы. Показано, что одним из ключевых параметров является их низкая плотность и теплопроводность, и способность к образованию стойкого к эрозионному воздействию равномерного мелкопористого коксового слоя. Создание пористого слоя возможно либо за счет введения порообразователей, срабатывающих в момент вулканизации материала, либо за счет изначально полых компонентов. Упрочнение коксового слоя возможно за счет увеличения его степени регулярности, а также эффекта микроармирования при введении микроволокнистых наполнителей.

Введение микросфер и микроволокон в состав ОТЗМ на основе этилсоепропилендиенового каучука СКЭПТ-40 позволяет создавать более эффективные, низкоплотные и устойчивые к воздействию высоких температур материалы. Диаметр частиц МСФ в диапазоне 0-50 мкм соразмерен с длиной волны теплового инфракрасного излучения, что обуславливает его максимальное поглощение микросферами, и позволяет улучшить теплоизоляционные свойства материала, снижая теплопередачу. При этом микросферы достаточно термостойкие – могут не терять своих свойств до температур, превышающих 980 °С. При высокотемпературном воздействии микросферы становятся центрами порообразования, обеспечивая высокую степень пористости и малый диаметр самих пор коксовых структур. Однако при этом кокс становится более рыхлым и теряет эрозионную устойчивость.

Введение микроволокон позволяет армировать кокс, создавая более плотные и однородные структуры, что в свою очередь может привести к повышению теплопроводности материала.

Как показали исследования (табл. 2), введение микросфер позволяет снизить теплопроводность композиции, однако при увеличении содержания более 10 масс. ч. этот показатель приближается к контрольному образцу.

Таблица 2 – Теплофизические характеристики ОТЗМ, содержащих МСФ и МВ

Ингредиент, показатель	Содержание, на 100 масс. ч. каучука					
	Контр	1МСФ	5МСФ	10МСФ	10МКВ	10МУВ
МСФ	–	1	5	10	–	–
МУВ	–	–	–	–	–	10
МКВ	–	–	–	–	10	–
Теплоёмкость, Дж/(кг·К)	1635	1641	1621	1619	1799	1822
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,229	0,193	0,198	0,210	0,235	0,229

Это может быть связано с увеличением степени взаимодействия наполнитель-наполнитель (соответственно и увеличивается эффект Пейна) и образованием теплопроводных мостиков. Аналогичный эффект наблюдается и при введении алюмосиликатного волокна. Следовательно, для повышения эффективности работы ОТЗМ недостаточно введения какого-либо одного компонента (МСФ или МВ). Существует необходимость проведения как химической, так и физической модификации их поверхности, с целью ее функционализации, повышения сродства к полимерной матрице и интенсификации процессов коксообразования, а также для реализации преимуществ каждого из компонентов при их совместном введении в виде трехкомпонентной системы «микросферы-модификатор-микроволокно».

1 Получение фосфорбазотсодержащих модификаторов

Повышение эффективности огнетеплозащитных материалов связано с введением модификаторов, которые комплексно стимулируют процессы коксо- и порообразования, препятствуют продвижению теплового потока вглубь материала и переводят его энергию на встречные физико-химические процессы. В состав таких модификаторов обычно входят фосфор, бор, азот и/или галогенсодержащие функциональные группы. Причем их эффективность увеличивается при сочетании различных гетероатомов. Как следует из литературных данных, существуют оптимальные содержания целевых элементов в составе модификатора, а также оптимальные соотношения между ними. Ориентирование на эти условия позволяет осуществлять синтез веществ и по их составу прогнозировать их эффективность. В рамках выполнения цикла исследований проводился синтез модификаторов для различных полимеров на

основе определения процессов, способствующих коксованию и прекращению горения этих материалов.

Ранее сотрудниками кафедры ВТПЭ (филиал) ВолгГТУ были получены фосфорбор- и фосфорборазотсодержащих модификаторы (ФБО и ФЭДА). В представляемой работе в продолжение цикла исследований были получены модификаторы ДДФ и АФБ. Характеристики модификаторов приведены в табл. 3.

Таблица 3 – 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.), %	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

Синтез модификатора (диамино(уреидо)метил)фосфоновой кислоты (ДДФ) проводился по представленной предполагаемой схеме (рис. 1).

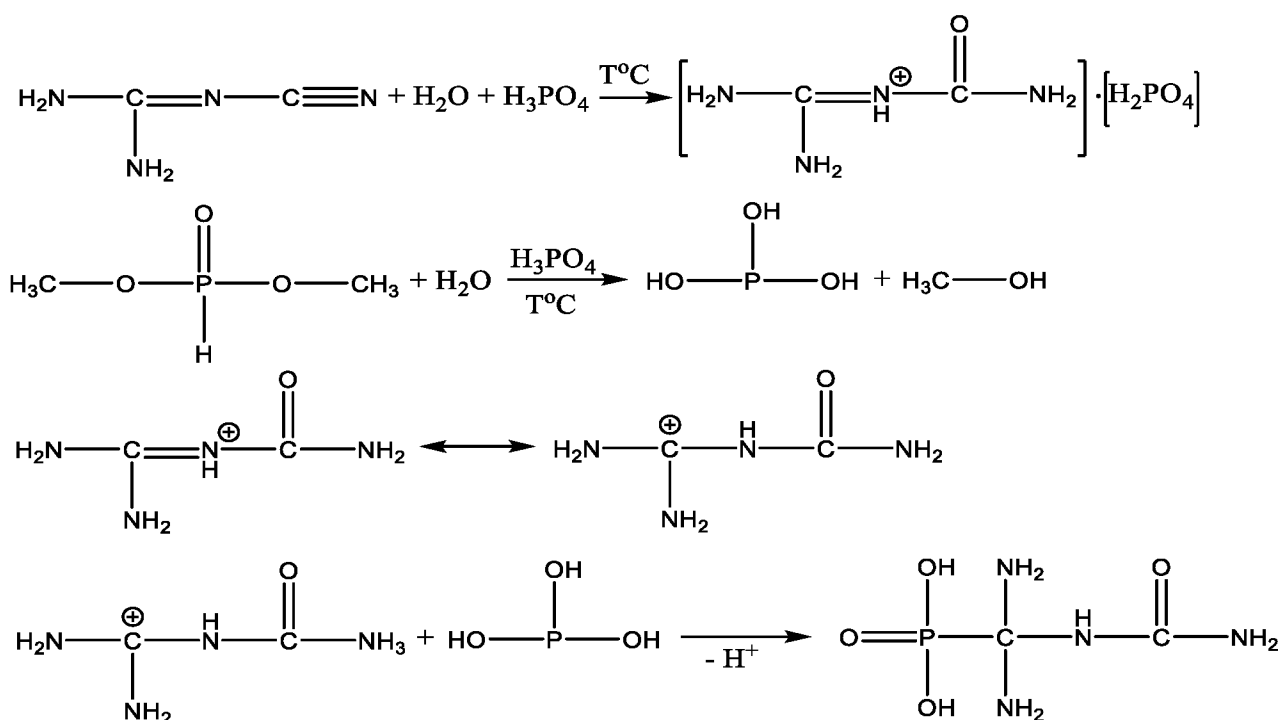


Рисунок 1 – Схема синтеза модификатора ДДФ

На первой стадии дициандиамид взаимодействует с 50 % фосфорной кислотой (молярное соотношение 1:1) в течение 35 минут при 75 °С с образованием гуанилмочевинфосфата в концентрации твердых веществ 50-70 %. Затем на второй стадии добавляли по каплям диметилфосфит и поднимали температуру до 120 °С и выдерживали в течение 3,5 часов. Молярное соотношение реагентов 1:1,5. 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).

Также был синтезирован модификатор АФБ путем взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и борной кислоты (рис. 2):

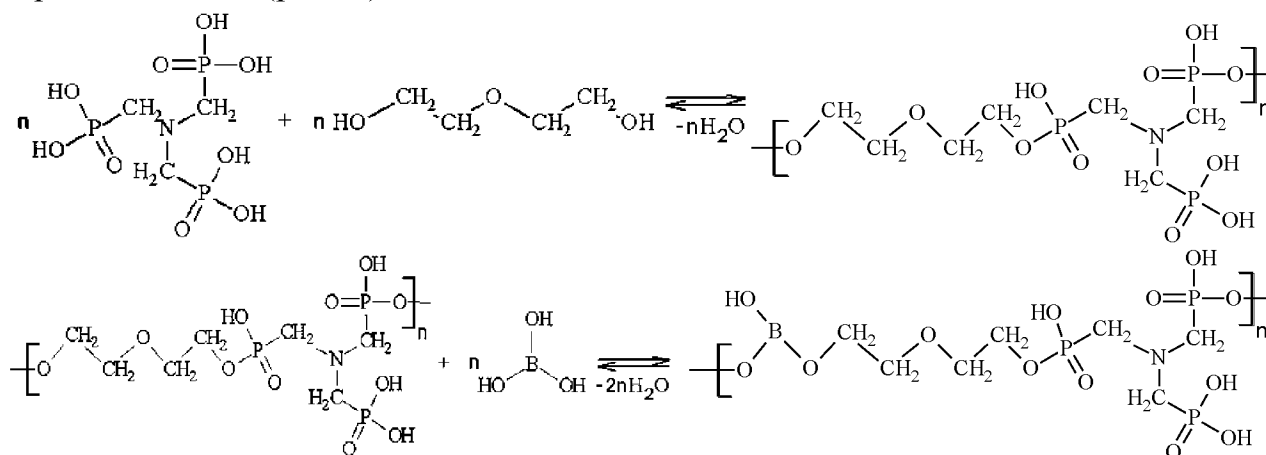
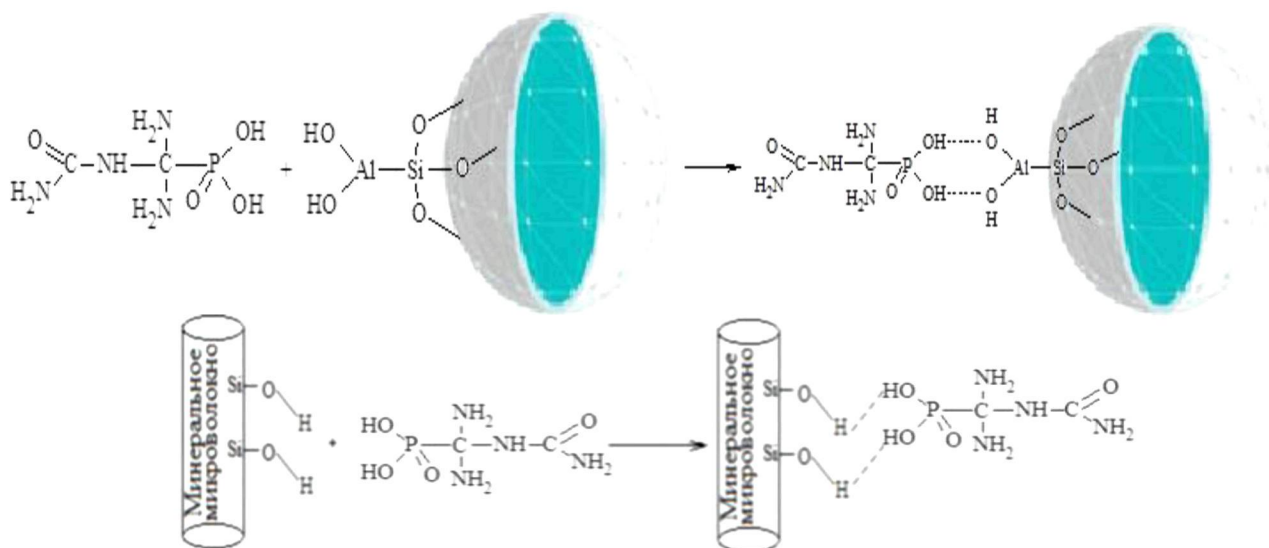


Рисунок 2 – Схема синтеза модификатора АФБ

На первой стадии НТФ взаимодействует с ДЭГ 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.

Полученные модификаторы вводились в исследуемые эластомерные композиции, как самостоятельные ингредиенты, так и совместно с целевыми микродисперсными компонентами (МСФ и МВ). Во втором случае введение

осуществлялось двумя способами – модификатор и МСФ или МВ вводились отдельно друг от друга, а также совместно. Предварительная обработка микродисперсных компонентов является наиболее предпочтительной, т.к. позволяет создать на поверхности МСФ и МВ слой, обеспечивающий улучшение их взаимодействия с полимерной матрицей. Предложена схема взаимодействия синтезированного модификатора ДДФ с микродисперсными компонентами:



Установлено, что образующиеся водородные связи способствуют более равномерному покрытию поверхности микросфер и микроволокон модификатором. Взаимодействие силанольных групп микросфер и микроволокон с функциональными группами синтезированного соединения подтверждается смещением полос поглощения, характерных для силанольных групп (3750 см^{-1}) в область $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микро волокна полос поглощения характерных для первичного амина $-\text{NH}_2$ ($3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и их смещением в более длинноволновую область $3250\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Эти полосы поглощения не исчезают после отмывки аппретированных микроволокон растворителем, что и подтверждает прошедшее взаимодействие.

Взаимодействие модификатора с поверхностью МСФ и МКВ подтверждается также данными элементного анализа, проводимого с помощью сканирующего микроскопа Versa 3D (рис. 3).

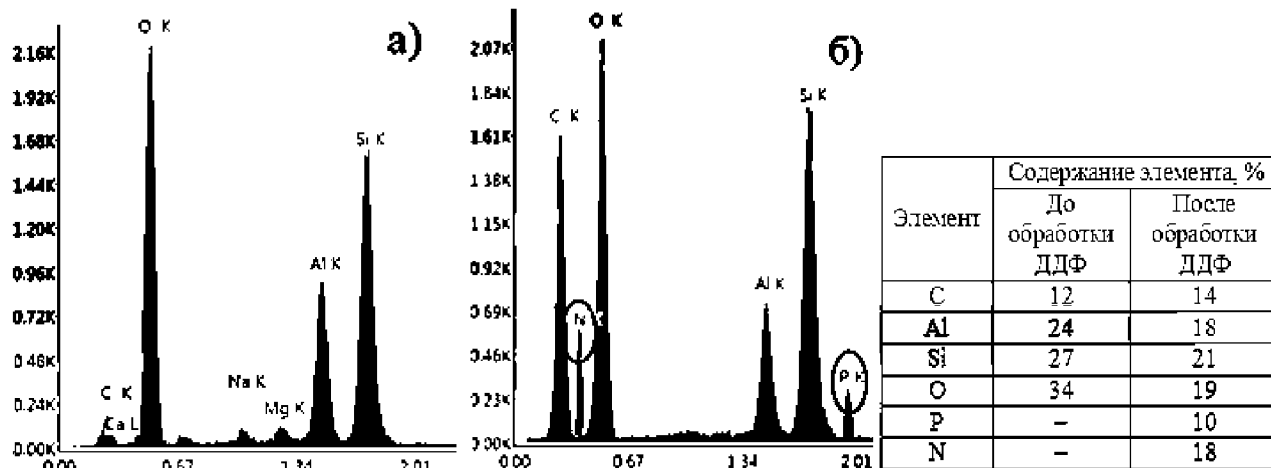


Рисунок 3 – EDX-спектры и элементный состав поверхности МСФ до обработки ДДФ (а) и после (б)

Аналогичные процессы наблюдаются и для модификатора АФБ. На рентгеновском фотоэлектронном спектре (PHI Versa Probe II 5500, ООО «СМА», г. Москва) образца МСФ, покрытых модификатором АФБ, основной пик Р 133,5 эВ соответствует связям Р–О–С. Для Al (2p_{3/2}) энергия связи 75,2 эВ, больше, чем по литературным данным приводят для алюмосиликатов ($\approx 74,0-74,5$ эВ), что свидетельствует об образовании ковалентной связи Al–O–P.

2 Исследование влияния полученных фосфоразотсодержащих модификаторов на свойства эластомерных ОТЗМ

На основе ранее проведенных исследований по влиянию полученных модификаторов ФБО и ФЭДА прогнозировалось негативное влияние ДДФ и АФБ на кинетику вулканизации, и как следствие, на физико-механические свойства эластомерных композиций. Полученный продукт ДДФ представляет собой белое аморфное вещество, растворимое в воде, рН раствора 4-5. Для минимизации влияния кислой реакции среды на кинетику вулканизации и свойства ОТЗМ, ДДФ нейтрализовали 5 % раствором аммиака, высаживали на белую сажу и сушили до постоянной массы. Модификатор АФБ в силу реакции среды близкой к нейтральной высаживали на белую сажу без предварительной нейтрализации.

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. 4). Установлено, что ДДФ выполняет термостабилизирующую функцию в составе эластомерной матрицы и позволяет

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 с 6,09 до $4,70 \cdot 10^5$ моль/см³.

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 9-15 % по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 4 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов в зависимости от содержания модификатора ДДФ и АФБ (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука)

Показатели	Контрольный образец	ДДФ-1	ДДФ-3	ДДФ-5	АФБ-3	АФБ-5	АФБ-10	АФБ-15
ДДФ	—	1	3	5	—	—	—	—
АФБ	—	—	—	—	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
δ_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
$\epsilon_{отн}$, %	450	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 x 72 ч.)								
Δf_p , %	-35,1	-25,00	-20,66	—	-44,64	-14,65	2,57	14,39
$\Delta \epsilon$, %	-40,5	-31,64	-24,21	—	-56,55	-43,44	-44,36	-43,64
Теплозащитные свойства вулканизатов								
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ оС}}$, с	200	279	315	—	160	185	220	225
КО, %	28,78	30,33	29,90	—	31,98	32,75	32,96	31,32
$V_{л.з.}$, мм/с	0,688	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; δ_K – когезионная прочность; 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; $\tau_{T \rightarrow 100 \text{ оС}}$ – время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С; КО – коксовый остаток (850 °С, 7 мин); $V_{л.з.}$ – скорость линейного горения

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.

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 (циклизация, возгонка), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы и рассеивающие тепловой поток.

Таким образом, введение полученных модификаторов ДДФ и АФБ позволяет усилить процессы карбонизации эластомерного материала при прохождении высокотемпературного потока, создавая при этом плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне, повысить стойкость к термоокислительному старению, при сохранении физико-механических свойств материала.

2.3 Создание ОТЗМ с «предварительно собранными» микроструктурами микросферы-модификатор-микроволокно

Как показали исследования, ОТЗМ, содержащие только микросферы или микроволокна, в т.ч. 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. 4) 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.

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, 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.

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 фосфорборазоторганического модификатора на поверхности микросфер является инициатором этого процесса и при этом удерживает микроволокно, необходимое для повышения прочности кокса, в условиях эрозионного уноса материала.

Предлагаемый способ позволяет создавать микроструктуры, в которых на поверхности микросфер создается слой модификатора, удерживающий вокруг них микроволокно. Протекание модификации в соответствии с предложенной схемой можно проиллюстрировать полученными СЭМ-изображениями (рис. 4). Причем такие структуры сохраняются не только при изготовлении ОТЗМ, но и после высокотемпературного воздействия.

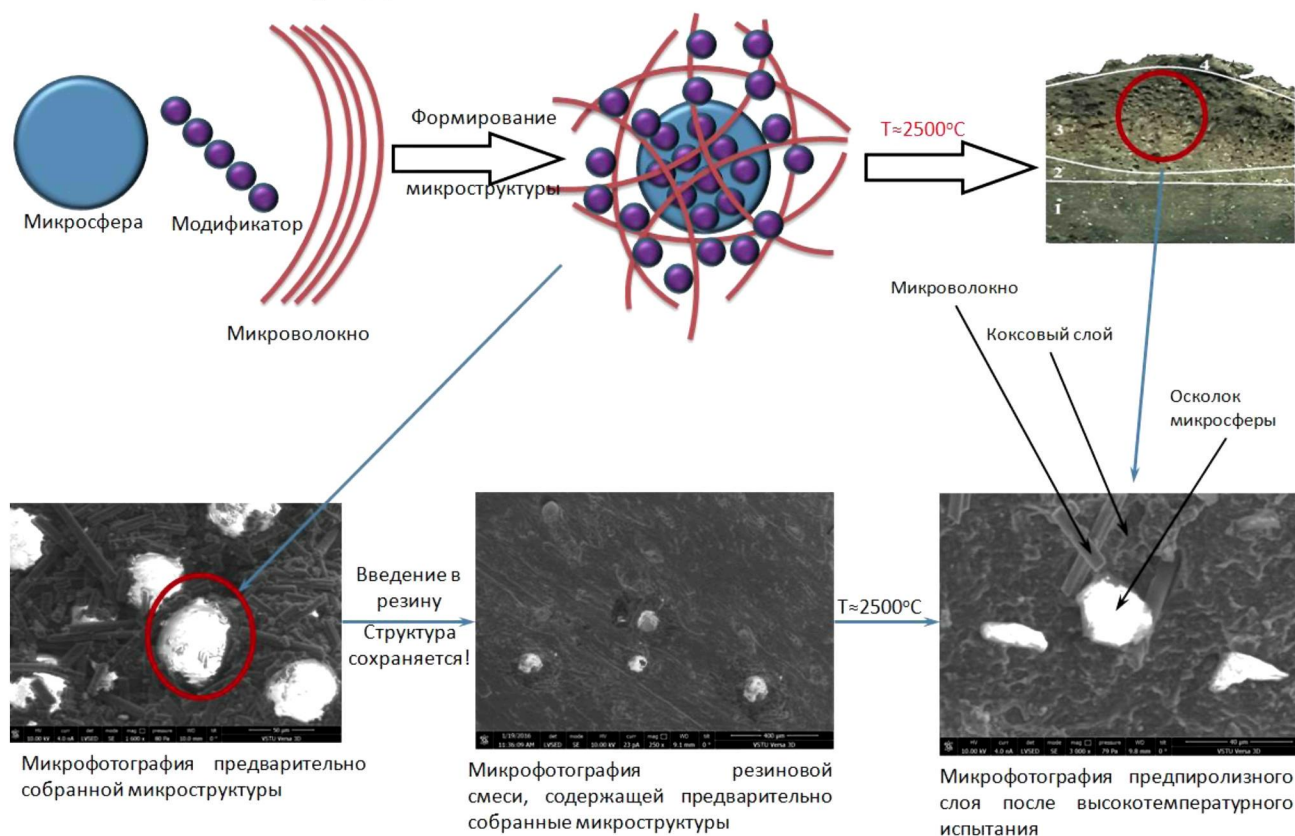


Рисунок 4 – Предполагаемая схема создания «предварительно собранных» функционально-активных микроструктур

Вводимые функционально-активные компоненты, образуя относительно крупные микроструктуры, приводят к некоторому снижению прочностных показателей (табл. 5), однако их значения все равно остаются выше нормативных. Более важным является тот факт, что плотность композиций по мере увеличения содержания микросфер уменьшается и приближается к контрольному варианту.

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; 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

Таблица 5 – Свойства исследуемых резиновых смесей и вулканизатов

Показатели	Контрольный образец	I	II	III	IV	IIa	IVa
МСФ	–	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
МУВ	–	10,0	–	10,0	–	–	–
МКВ	–	–	10,0	–	10,0	10,0	10,0
ДДФ	–	3	3	–	–	3	–
АФБ	–	–	–	7	7	–	7
Характеристики резиновых смесей							
ΔM , Н·м	1,53	1,74	1,25	1,67	1,23	1,4	1,44
τ_s , мин	3,81	1,68	1,72	2,01	1,98	1,71	1,99
$\Delta G'$, кПа	142,34	75,8	79,1	68,7	69,3	73,4	65,2
Свойства вулканизатов (вулканизация 165 °С, 40 мин)							
f_p , МПа	10,3	14,1	14,5	14,3	14,7	12,0	13,8
$\varepsilon_{отн}$, %	450	400	440	420	370	500	350
$\theta_{отн}$, %	20	28	28	20	20	20	18
ρ , кг/м ³	1060	1061	1064	1069	1063	1063	1082
Теплозащитные свойства вулканизатов							
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	450	420	430	490	370	380
КО, %	28,78	36,48	36,82	36,54	37,02	33,05	34,01
$V_{л.з.}$, мм/с	0,688	0,423	0,310	0,398	0,357	0,374	0,389
$\tau_{ок}$, с	22	32	46	34	39	37	32
σ_K , МПа	37,3	63,4	67,92	69,4	65,2	42,5	44,7
λ , Вт/(м·К)	0,2292	–	0,2168	–	0,2155	0,2191	0,2170
Примечание: в шифрах образцов индекс «а» указывает на аддитивное введение ингредиентов; ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов; R_v – показатель скорости вулканизации; $\tau_{ок}$ – время начала отслаивания кокса; σ_K – прочность кокса на отрыв; λ – расчетное значение теплопроводности							

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 обеспечивают образование более плотного мелкопористого коксового слоя, армированного микроволокном. В более глубоких слоях материала за счет наличия на поверхности микросфер фосфорборорганического модификатора инициируются процессы коксообразования, обеспечивающие уменьшение скорости прогрева.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов. При введении «предварительно собранных» микроструктур происходит увеличение коксового остатка на 4-30 % и увеличение площади эндотермического пика на 24 %.

Замена модификатора ДДФ на другие исследуемые элементоорганические соединения (АФБ, ФБО, ФЭДА) приводит к аналогичному улучшению комплекса огнетеплозащитных характеристик материала.

Полученные экспериментальные данные позволили нам предложить механизм огнетеплозащитного действия материалов, содержащих функционально-активные структуры (рис. 5).

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 1200-1400 °С.

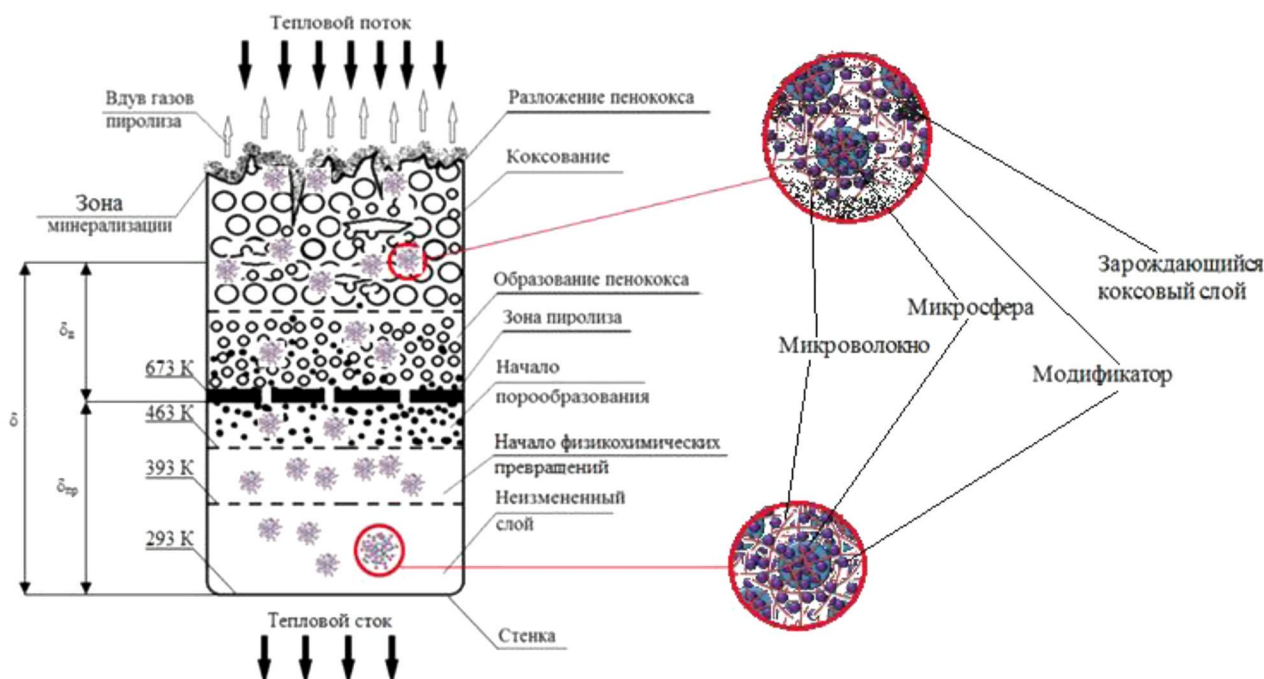


Рисунок 5 – Структурная модель поведения ОТЗМ, содержащего «предварительно собранные» функционально-активные микроструктуры в высокотемпературном потоке

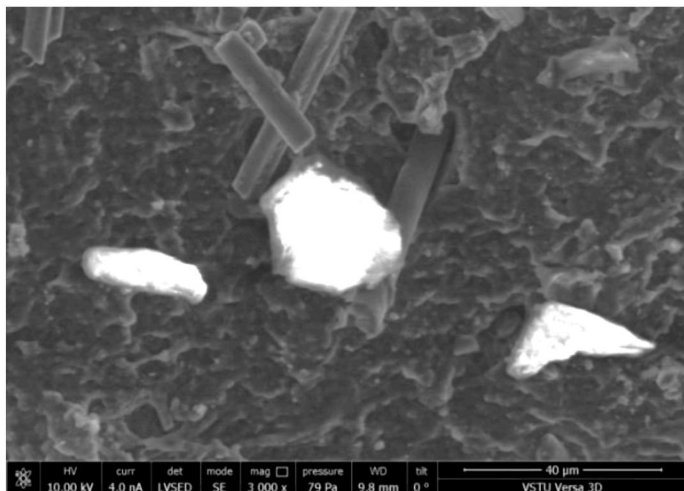


Рисунок 6 – СЭМ-изображение пиролизного слоя после высокотемпературного испытания

Выше 1350 °С происходит плавление МСФ с образованием испаряющихся капель алюмосиликата (рис. 6). 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.

3 Исследование полых алюмосиликатных микросфер в качестве огнетеплозащитного компонента ОТЗМ на основе этиленпропилендиенового каучука

Толщина стенок МСФ в диапазоне 1-10 мкм обеспечивает необходимую прочность материала, минимизирующую повреждения микросфер при изготовлении резиновой смеси и вулканизации. Поверхность МСФ является неоднородной, на ней имеются шероховатости и неровности, что может способствовать поверхностно-химическим процессам. Исследование реометрических характеристик показало, что введение МСФ не ухудшает показатели. Изменение вулканизационных характеристик не носит критического характера (табл. 6).

Данные табл. 6 показывают, что при введении в состав эластомерной композиции МСФ происходит некоторое увеличение условной прочности при растяжении (на 5-20 %) в малонаполненных эластомерных композициях. Это может быть объяснено протеканием поверхностно-адсорбционных процессов и появлению слоя упрочненного эластомера на границе раздела каучук – наполнитель (Физика и механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография / В.Ф. Каблов, Ю.А. Гамлицкий, В.Н. Тышкевич)

Как следует из приведенных данных, увеличение содержания МСФ приводит к увеличению эффекта Пейна на 20-30 %, что говорит о возрастании степени взаимодействия наполнитель-наполнитель в матрице каучука.

Таблица 6 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ)

Ингредиент, показатель	Содержание МСФ, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука				
	Контр.	1МСФ	3 МСФ	5 МСФ	10 МСФ
МСФ, масс. ч.	-	1	3	5	10
R_v , мин ⁻¹	4,29	4,33	3,71	3,92	4,01
$\Delta G'$, МПа	142,34	59,44	64,22	65,29	69,74
f_p , МПа	10,3	12,1	12,9	10,9	9,4
$\varepsilon_{отн}$, %	450	650	530	500	480
ρ , кг/м ³	1060	1025	1014	1006	998
w , %	264	243	219	184	175
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

При термоокислительном старении (125 °С, 72 ч) у исследуемых композиций показатели по сравнению с контрольным образцом практически не изменяются.

У образцов, содержащих МСФ, увеличивается время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С (35-65 %) и уменьшаются потеря массы и скорость линейного горения, что может быть связано с протекающими дополнительными структурирующими процессами в коксующемся слое (табл. 7).

При исследовании теплопроводности установлено, что введение МСФ способствует снижению теплопроводности эластомерной композиции 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 $\Delta G'$ на 20-30 %), что приводит к относительному возрастанию теплопроводности. Однако даже при увеличении содержания до 10 масс. ч. теплопроводность композиции все равно остается ниже, чем у контрольной.

Таблица 7 –Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ)

Ингредиент, показатель	Содержание МСФ, на 100 масс.ч. каучука				
	Контр	1МСФ	3 МСФ	5 МСФ	10 МСФ
МСФ	-	1	3	5	10
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}$, с	200	270	280	320	330
KO , %	28,78	21,87	21,15	21,38	21,25
$V_{л.з.}$, мм/с	0,688	0,384	0,357	0,348	0,335
Стойкость вулканизатов к эрозионному воздействию (скорость вращения – 25 об/с)					
σ_k , кПа	37,3	36,5	37,1	37,6	37,5
τ_{HB} , с	6	7	15	17	18
τ_{HO} , с	30	34	40	42	41

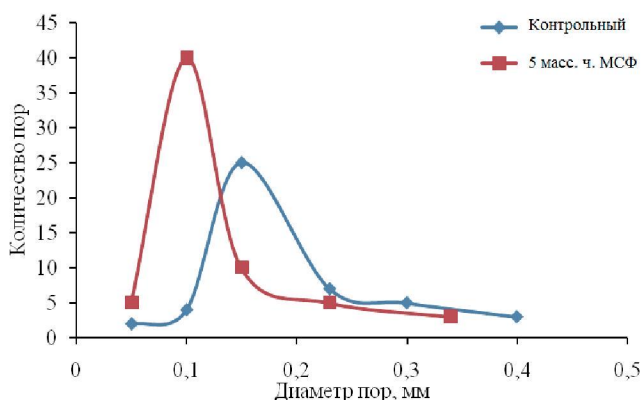


Рисунок 7 – Распределение размера пор пиролизного слоя образцов по диаметрам. Дисперсия диаметров пор контрольного образца – 241,3, образца, содержащего микросферы – 82,4.

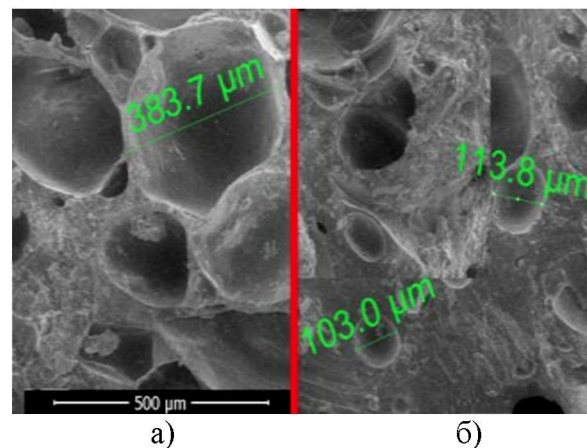


Рисунок 8 – Структура пиролизного слоя образцов после испытания:

а) контрольный образец;
б) содержащий 3 масс.ч. МСФ

Введение МСФ замедляет скорость прогрева образца при высокотемпературных испытаниях. Исследования с использованием электронной микроскопии показало, что образующаяся при введении МСФ коксовая структура является более равномерной, с меньшим диаметром пор, по сравнению с контрольным образцом. Средний диаметр пор в пиролизной зоне уменьшается с 350-420 мкм до 110-120 мкм (рис. 7 и 8) при увеличении содержания МСФ. Образец, содержащий микросферы имеет меньший диаметр пор и более узкое распределение пор по диаметрам (рис. 7). Введение микросфер практически не влияет на прочность коксового слоя на отрыв, однако заметно время начала возгорания и время начала отслаивания коксового слоя (табл. 7).

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

Для снижения теплопроводности теплоизоляционных материалов необходимо уменьшать размер пор, использовать материалы с пониженной теплопроводностью, стремиться к равномерности распределения пор.

Указанные выше эффекты возможно достичь с использованием микросфер в составе эластомерной композиции уже в малых дозировках (рис 9). При высокотемпературном воздействии контрольный образец претерпевает значительные деформации, область неизменного слоя (область 1 на рис. 9) практически отсутствует. Наличие микросфер в малых дозировках способствует образованию пор правильной формы (рис. 9, б), тогда как контрольный образец характеризуется образованием вытянутых пор

неправильной формы (рис. 9, а).

Регулирование теплопроводности кокса возможно при изменениях его состава и структуры, прежде всего за счет уменьшения диаметра пор.

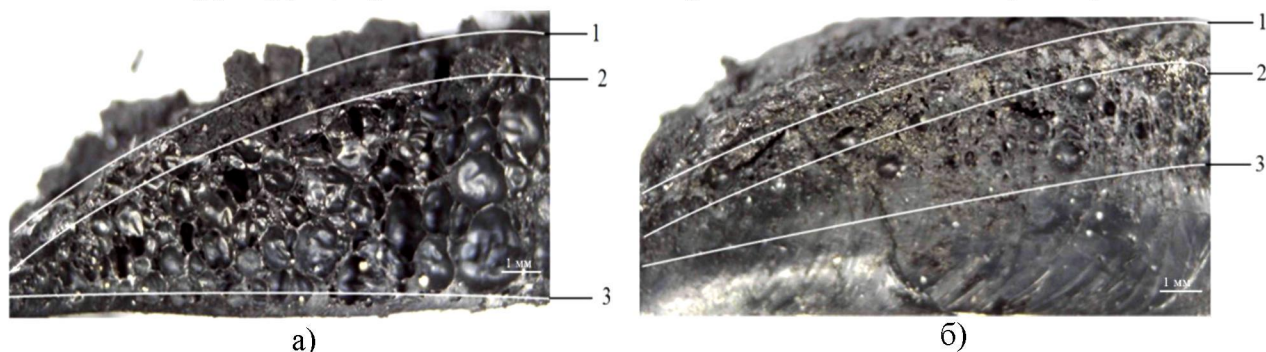


Рисунок 9 – Изменения в структуре образцов контрольного (а) и содержащего МСФ (б) после прогрева до 100 °С: 1 – недеструктурируемый слой; 2 – предпиролизный слой; 3 – зона пиролиза

Таким образом, установлено, что введение микросфер в состав эластомерных композиций приводит к возрастанию взаимодействия наполнитель-наполнитель в матрице каучука. Постоянное значение эластической составляющей модуля сдвига ($\Delta G'$) при больших значениях деформации, демонстрирует постоянство вклада в модуль гидродинамического эффекта, взаимодействия полимер-наполнитель и «структуры внутри каучука». Увеличение степени взаимодействия наполнитель-наполнитель приводит к ухудшению распределения микросфер в эластомерной матрице, что негативно сказывается на физико-механических свойствах композиции. Для устранения данного недостатка была проведена модификация поверхности МСФ фосфорбозотсодержащими соединениями.

3.1 Исследование влияния модификации микросфер фосфорбозотсодержащими соединениями на свойства эластомерных композиций

Использование полых алюмосиликатных микросфер в составе эластомерных огнетеплозащитных материалов позволяет повысить эффективность этих композиций за счет снижения теплопроводности и плотности изделия при сохранении оптимальных значений физико-механических показателей. Однако введение микросфер сопряжено с рядом сложностей, таких как частичное их разрушение при изготовлении композиций, склонность к образованию теплопроводных мостиков при увеличении содержания выше 5 масс. ч., что связано с увеличением взаимодействия наполнитель-наполнитель. Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и осуществлять адресную доставку модификатора в область

высокотемпературного воздействия.

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.

Поверхность МСФ неоднородна, на ней имеются сколы и другие поверхностные дефекты, на которых локализуются активные центры, что может способствовать адгезии модификаторов. Обработка МСФ синтезированными продуктами, за счет смачивания ими поверхности МСФ, увеличивает лиофильность и эластомерная матрица прилегает более плотно к МСФ, как это происходит при обработке ФЭДА (рис. 11). Аналогичные процессы наблюдаются в случае модификаторов ДДФ и АФБ. Проводимая модификация также улучшает взаимодействие поверхности микросфер и полимерной матрицы (что подтверждается снижением эффекта Пейна), и способствует лучшему их распределению. Композиции, содержащие МСФ, обработанные ФБО имеют ряд недостатков: значение pH ФБО меньше семи, что делает невозможным непосредственное его введение в состав эластомерных материалов, т.к. происходит увеличение времени вулканизации, снижение скорости вулканизации, ухудшаются прочностные характеристики вулканизатов. Обработка микросфер проводилась 5 % водным раствором ФБО, предварительно нейтрализованным гидроксидом магния. Исследование реометрических характеристик показало, что при введении модифицированных микросфер снижается максимальный крутящий момент, увеличивается время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации и уменьшается показатель скорости вулканизации (табл. 8). Условная прочность при растяжении образцов, содержащих МСФ, обработанные ФБО ниже контрольного образца (на 45 %) и гораздо ниже образца, содержащего необработанные микросферы (более 50 %). Введение МСФ, модифицированных ФБО, позволяет увеличить время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С за счет создания более плотной и мелкопористой коксовой «шапки». Входящие в состав ФБО атомы фосфора и бора позволяют стимулировать процессы коксообразования при высокотемпературном воздействии. Проводимая модификация микросфер ФБО позволяет повысить pH последнего, что делает возможным введение ФБО в состав эластомерного теплозащитного материала. При этом полученная композиция обладает улучшенными теплозащитными характеристиками, при допустимом снижении уровня физико-механических свойств.

Обработка поверхности микросфер ФЭДА с неполярными концевыми ароматическими группами с одной стороны позволяет повысить сродство МСФ к полимерной матрице, а с другой стороны предполагает улучшение огнетеплозащитных свойств композиции за счет концентрирования атомов фосфора, бора и азота в межфазной границе. Предполагаемая схема взаимодействия МСФ и ФЭДА представлена на рис. 10.

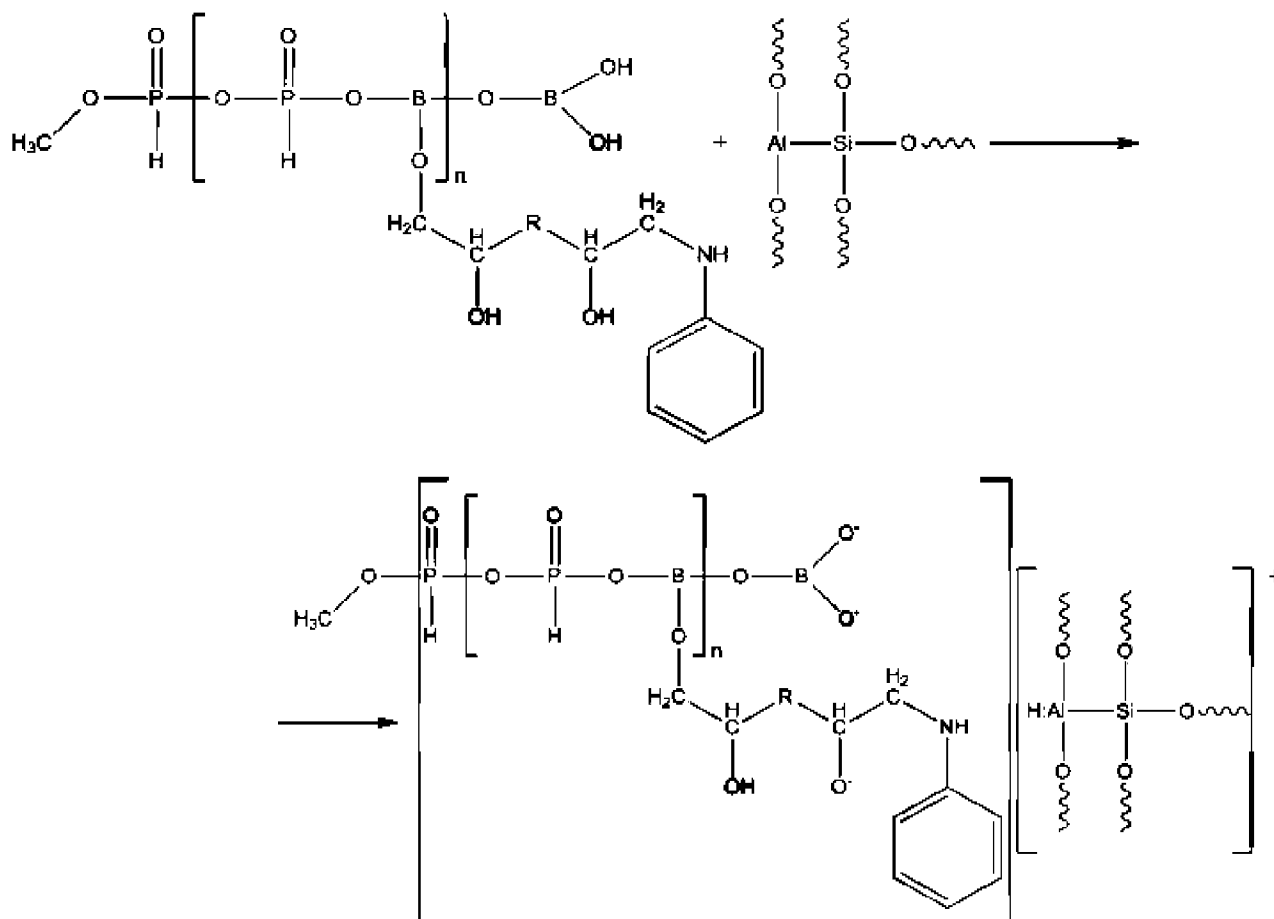


Рисунок 10 – Предполагаемая схема взаимодействия МСФ и ФЭДА

Как видно из представленных данных, происходит видимое увеличение диаметра обработанных микросфер, вероятно, за счет слоя модификатора на поверхности МСФ. 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 (рис. 11). 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.

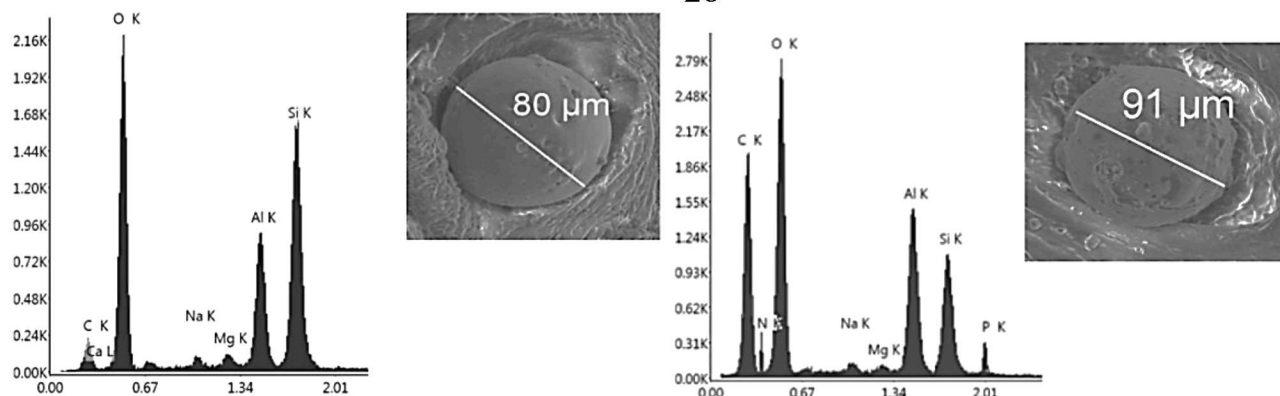


Рисунок 11 – EDX-спектры и внешний вид поверхности микросфер до и после обработки

При введении в состав эластомерной композиции элементоорганического модификатора также наблюдается снижение эффекта Пейна и возрастание взаимодействия каучук-наполнитель (табл. 8).

Обработка поверхности микросфер ФЭДА с одной стороны позволяет повысить взаимодействие между МСФ и эластомерной матрицей, что способствует их лучшему распределению, а с другой стороны, 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. Повышение степени взаимодействия каучук-наполнитель зависит от способа введения ФЭДА. Наибольшим эффектом обладает не совместное введение, а предварительная обработка поверхности МСФ раствором ФЭДА или СВЧ-обработка смеси МСФ и ФЭДА. 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 высокотемпературном воздействии происходит термическое разложение полимерной матрицы, при этом атомы фосфора, бора и азота, входящие в состав модификатора стимулируют процессы коксообразования на поверхности микросфер.

[illegible]

При достижении критических температур происходит разрушение микросфер и содержащиеся в них газы вырываются наружу, и совместно с газами пиролиза вытесняют кислород из зоны реакции, что способствует замедлению процесса деструкции (рис. 12).

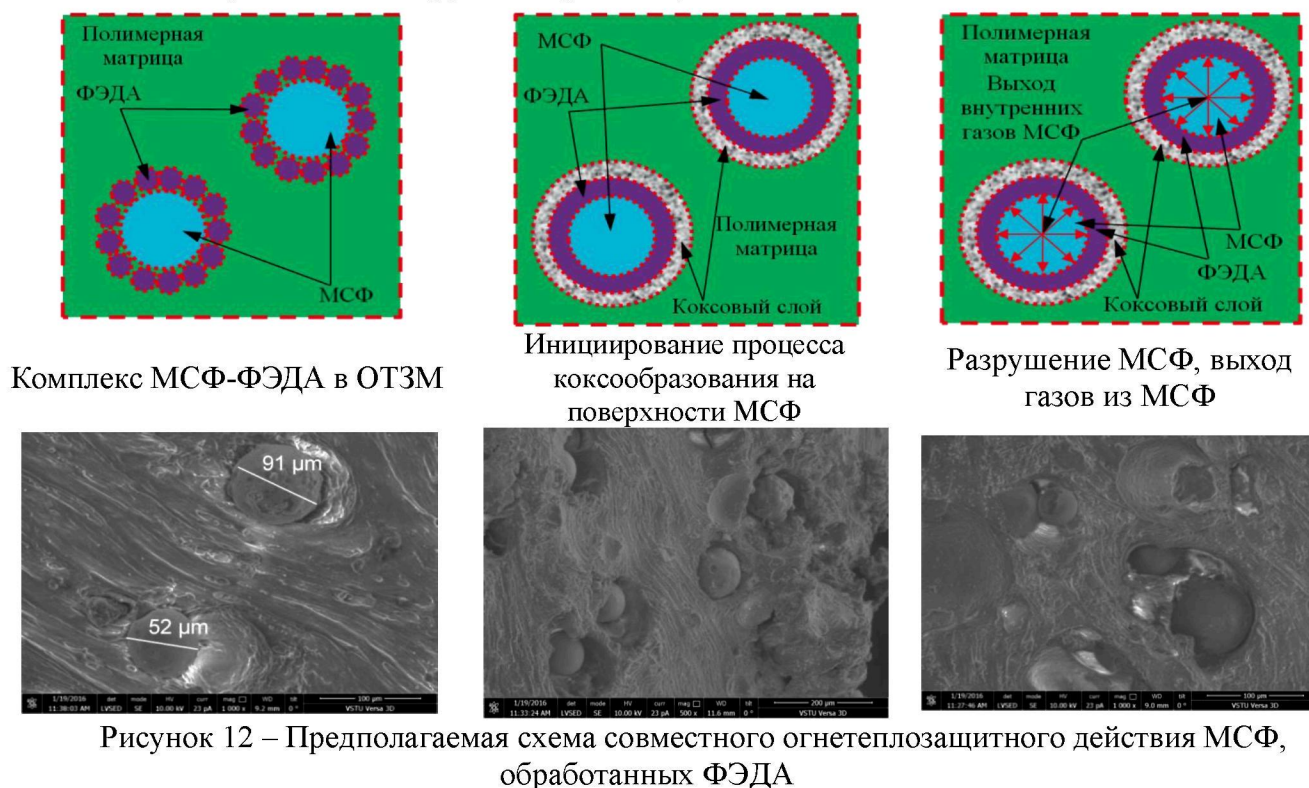


Рисунок 12 – Предполагаемая схема совместного огнетеплозащитного действия МСФ, обработанных ФЭДА

Проводимая модификация микросфер ДДФ при минимальном влиянии на реометрические показатели и некотором снижении прочностных свойств, позволяет уменьшить процент потери свойств при термоокислительном старении и улучшить огнетеплозащитные свойства материала: время прогрева увеличивается на 55-75 % по сравнению с контрольным образцом и 11-25 % по сравнению с немодифицированными МСФ, скорость линейного горения снижается на 13-15 % и 5-7 % соответственно. Наличие атомов фосфора и азота в составе модификатора позволяет регулировать образуемую коксовую структуру, уменьшая диаметр пор и увеличивать их количество, и за счет аминных функциональных групп наблюдается повышение когезионной прочности композиции и адгезии материала к подложке.

В условиях нестационарного прогрева, близкого к реальным условиям эксплуатации материала наличие микросфер, обработанных ФЭДА, ДДФ или АФБ также дает положительный эффект (рис. 13).

Из-за относительно высокой теплопроводности контрольного образца зона деструкции материала шире и неизменный слой образца практически отсутствует (рис. 13, а).

В соответствии с разработанной структурной моделью поведения ОТЗМ в

высокотемпературном потоке толщина материала складывается из толщины продеструктировавшего слоя δ_d и толщина прогретого слоя $\delta_{пр}$:

$$\delta = \delta_{пр} + \delta_d$$

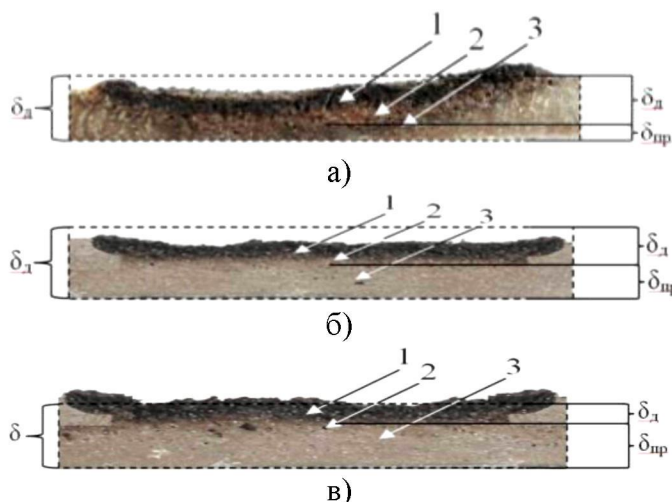


Рисунок 13 – Внешний вид среза образцов после прогрева в нестационарных условиях: а) – контрольный; б) – 3 масс.ч. МСФ; в) – 3 масс.ч. МСФ и 3 масс.ч. АФБ; 1 – зона пиролиза; 2 – предпиролизный слой; 3 – неизменный слой (δ_d – толщина продеструктировавшего слоя, $\delta_{пр}$ – толщина прогретого слоя, δ – общая толщина, пунктирная линия – первоначальная форма образца)

высокоскоростного теплового потока (табл. 8) и позволяет прогнозировать повышение адгезии материала к подложке, за счет функциональных групп модификатора, что подтверждалось ранее при исследовании различных адгезионных композиций, содержащих ФЭДА.

4 Исследование микроволокон различной природы в качестве огнетеплозащитного компонента ТЗМ на основе этиленпропиленового каучука

В условиях эксплуатации ОТЗМ претерпевает воздействие не только повышенных температур или давления, но и скоростных газовых потоков, приводящих к уносу верхнего слоя, истончению самого материала и, как следствие уменьшению, его эффективности.

Данная проблема решается путем использования микроволокнистых наполнителей, образующих «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 и термоокислительные свойства композиционного материала.

Введение МСФ снижает теплопроводность материала и соответственно уменьшается скорость деструкции и неизменный слой шире (рис. 13, б). Обработка микросфер АФБ позволяет создавать равномерную микропористую структуру, что также замедляет скорость деструкции материала.

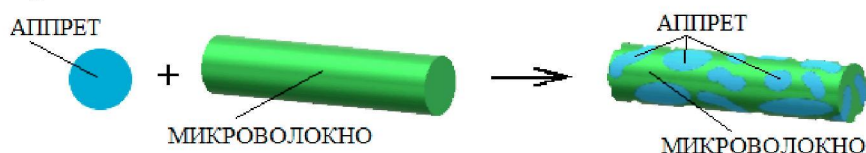
Наличие АФБ обеспечивает повышение когезионной прочности композиции, что приводит к увеличению прочности коксового слоя при отрыве в условиях

В диссертации Д. А. Крюковой показано, что наибольшую эффективность среди ассортимента микроволокон показывают каолиновые (КаВ) и углеродные микроволокна (МУВ).

Введение МУВ приводит к некоторому увеличению минимального крутящего момента на 9-20 %, что может свидетельствовать о повышении вязкости резиновых смесей, в то время как КаВ не оказывают существенного влияния на вулканизационные характеристики. Как видно из табл. 9, показатель скорости вулканизации остаётся на одном уровне.

Исследования влияния МУВ и КаВ на комплекс вулканизационных и эксплуатационных свойств проводились на образцах, содержащих 3-15 мас.ч. волокна. Установлено, что оптимальным содержанием является 10 мас.ч. (образец I и образец VIII, табл. 9): физико-механические характеристики образцов остаются на заданном уровне; время прогрева вулканизатов до 100 °С повышается с 250 с для контрольного образца до 370-380 с, потеря массы образца после огневого воздействия снижается в ~ 2 раза, скорость линейного горения уменьшается на 21-44 %.

Увеличение эффекта Пейна для образцов, содержащих микроволокна, по сравнению с контрольным образцом может быть связано с неравномерным распределением МВ в объёме материала и низкой степенью взаимодействия в системе «волокно – эластомерная матрица», что подтверждается наличием резко выраженной границы раздела между частицами КаВ и эластомерной матрицей (рис. 14 а). При этом аппретирование КаВ и МУВ возможно приведёт к устранению имеющихся недостатков, а именно к образованию более развитой поверхности волокна и усилению взаимодействия на границе раздела «волокно – каучук». Предполагается, что аппретирование микроволокон происходит следующим образом:



Обработка микроволокон проводилась 5 % раствором ФБО или ДДФ, введение которых в резины способствует образованию упрочненного мелкопористого пенококса при высокотемпературном воздействии и созданию более развитой поверхности волокна. Аппрет покрывает микроволокно не сплошной плёнкой, что в дальнейшем было подтверждено данными EDX-спектра (рис. 14, б).

Даже после обработки меньшего количества КаВ прочностные характеристики образцов повышаются на 10-15 %, значения времени прогрева

вулканизатов до 100 °С и скорости линейного горения достигают той же величины, что и у образцов с необработанными волокнами, уже при содержании 5 масс. ч. аппретирования каолинового микроволокна (АКаВ) (образец IV, табл. 9).

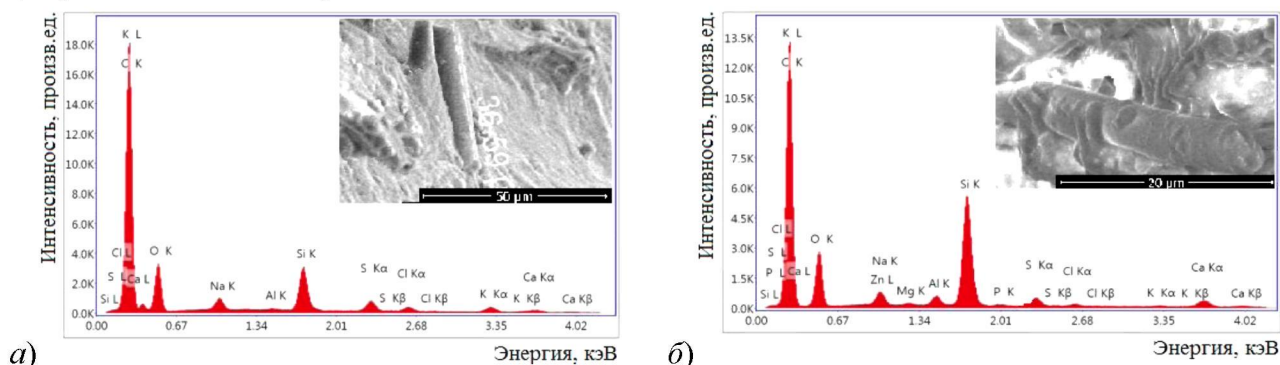


Рисунок 14 – EDX-спектры и внешний вид поверхности каолинового волокна:

а – до аппретирования; *б* – после аппретирования

Однако, как и в случае с необработанными каолиновым волокном, по комплексу вулканизационных и эксплуатационных свойств оптимальным содержанием АКаВ является 10 масс.ч. (образец V, табл. 9): время прогрева вулканизатов до 100 °С составило 420 с, что в 1,7 раз больше, чем для контрольного образца. Дальнейшее увеличение содержания волокна приводит к разбавлению полимерной матрицы, и стойкость композиций к нагреву непрерывно уменьшается за счёт увеличения теплопроводности.

Оценку степени взаимодействия в системе «каучук – наполнитель» проводили по величине эффекта Пейна ($\Delta G'$) – разности значений динамического модуля упругости в выбранном интервале амплитуд деформаций (0,1-40 %). Значение эффекта Пейна зависит не только от типа наполнителя, но и от его структурных особенностей, в частности от величины поверхности наполнителя, доступной для взаимодействия. Меньший эффект Пейна соответствует лучшему распределению наполнителя в резине и уменьшению взаимодействия между частицами наполнителя.

На эффект Пейна может оказывать влияние и наличие полифункциональных добавок, таких как ГХПК, так как в его присутствии повышается межмолекулярное взаимодействие и увеличивается адгезия волокна к эластомерной матрице.

Введение в резиновую смесь КаВ приводит к увеличению эффекта Пейна (на 30 % по сравнению с контрольным образцом). Проведенные исследования резин, содержащих АКаВ и ГХПК, показали увеличение степени взаимодействия волокон с эластомерной матрицей, что подтверждается снижением эффекта Пейна: с 74,3 до 68,3 (табл. 9). При этом улучшаются

упруго-прочностные свойства ОТЗМ за счёт повышения степени диспергирования волокна в эластомерной матрице (рис. 15): условная прочность при растяжении повышается на 15 % по сравнению с образцом, содержащим необработанное волокно.

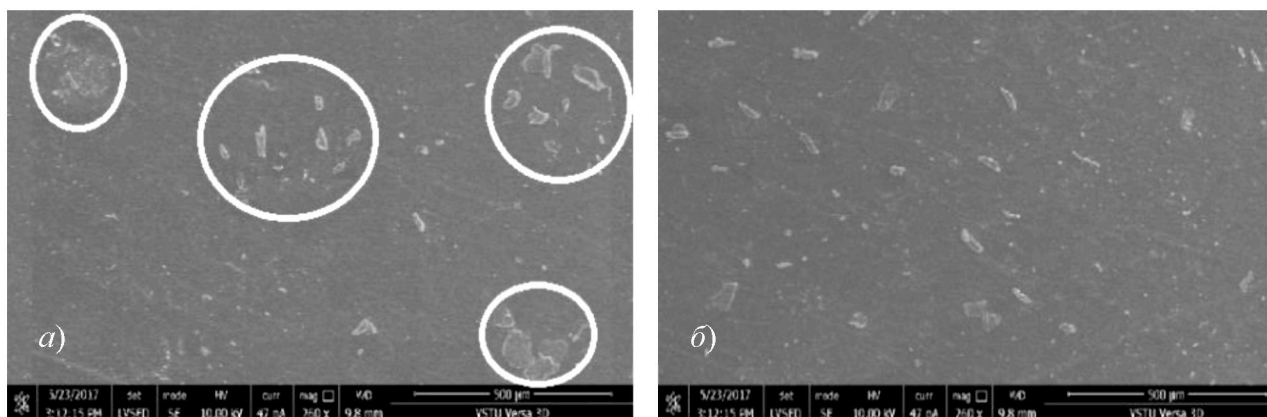


Рисунок 15 – СЭМ-изображение вулканизатов (х 260), содержащих: неаппретированные (а) и аппретированные ГХПК каолиновые микроволокна (б)

Поскольку ОТЗМ работают в условиях высокоскоростных газовых потоков, то для таких материалов важным показателем является прочность

кокса, образовавшегося в процессе огневого воздействия. В ходе работы стойкость коксового слоя к воздействию интенсивных газовых потоков изучалась на экспериментальной установке центробежного уноса.

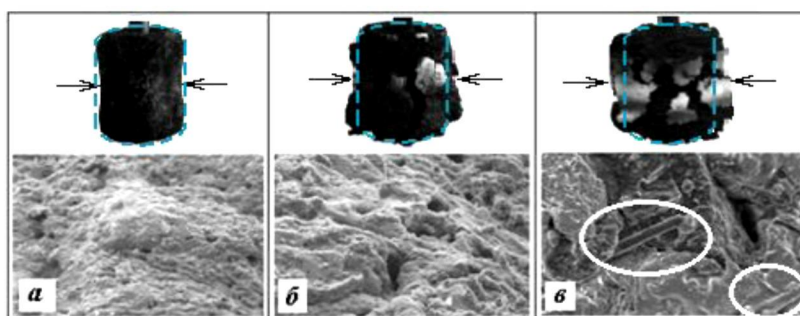


Рисунок 16 – Образцы после испытания на эрозионную стойкость и СЭМ-изображения коксового слоя при различном увеличении: а – контрольный образец; б – образец, содержащий КаВ (10 мас.ч.); в – образец, содержащий АКаВ+ГХПК (10 мас.ч.)

Результаты испытаний представлены в табл. 9 и на рис. 16, где стрелки обозначают направление струи газового потока, а пунктирная линия выделяет границы образца до испытания. Установлено, что введение в состав ОТЗМ КаВ повышает эрозионную стойкость кокса за счет армирующего эффекта. Однако на СЭМ-изображении, представленном на рис. 16, б, видно, что за время испытания немодифицированное КаВ полностью уносится с поверхности кокса. Обработка микроволокна позволяет повысить степень его взаимодействия с эластомерной матрице и тем самым предотвращает его унос, что способствует большому сохранению кокса при эрозионном воздействии (рис. 16, в).

Таблица 9 – Влияние каолиновых микроволокон на свойства резиновых смесей и вулканизаторов

Ингредиенты, показатели	Дозировка, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука										
	Контр.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Каолиновое микроволокно КаВ	–	10	10	–	–	–	–	–	–	–	–
Углеродное микроволокно МУВ	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–
КаВ+ФБО	–	–	–	3	5	10	15	–	–	–	–
КаВ+ДДФ	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–	–
ГХПК	–	–	1	1	1	1	1	1	–	–	–
МУВ+ФБО	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–
МУВ+ДДФ	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10
Характеристики резиновых смесей											
$R_v, \text{мин}^{-1}$	4,29	4,13	3,51	3,99	4,15	4,32	4,21	2,69	3,86	2,57	3,59
$\Delta G', \text{кПа}$	142,34	74,3	72,8	66,6	67,2	68,3	71,1	65,7	97,7	84,1	81,2
Свойства вулканизаторов (вулканизация 165 °С, 60 мин)											
$f_p, \text{МПа}$	10,3	11,3	11,5	13,2	13,5	13,3	11,6	12,0	11,9	10,1	12,2
$\varepsilon_{отн}, \%$	450	670	620	640	650	620	690	640	430	420	440
$\theta_{ост}, \%$	20	26	32	32	28	28	33	26	32	30	28
$\tau_{T \rightarrow 100 \text{ } ^\circ\text{C}}, \text{с}$	200	370	350	300	390	420	400	395	376	390	395
$V_{л.г.}, \text{мм/с}$	0,688	0,305	0,320	0,525	0,307	0,195	0,290	–	0,432	–	–
$\lambda \text{ (расчёт.)}, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	0,229	0,227	0,226	0,226	0,226	0,227	0,227	–	0,227	–	–
Стойкость вулканизаторов к эрозионному уносу (скорость вращения – 18 об/с)											
$KO, \%$	28,78	16,0	17,1	25,5	21,7	16,6	24,1	10,2	19,7	18,4	18,1
$\tau_{HB}, \text{с}$	6	26	26	20	24	35	22	–	32	34	36
$\tau_{HO}, \text{с}$	30	32	37	26	39	41	31	41	42	43	42

Таким образом, обработка поверхности каолиновых микроволокон ФБО совместно с гексахлор-*n*-ксилолом приводит к снижению скорости деструкции вулканизаторов по сравнению с исходным материалом и с неаппретированным микроволокном, что может быть связано с высокой прочностью связи между частицами волокна и полимером. Кроме того, обработка микроволокон аппретами способствует образованию при высокотемпературном воздействии более регулярной плотной мелкопористой коксовой структуры.

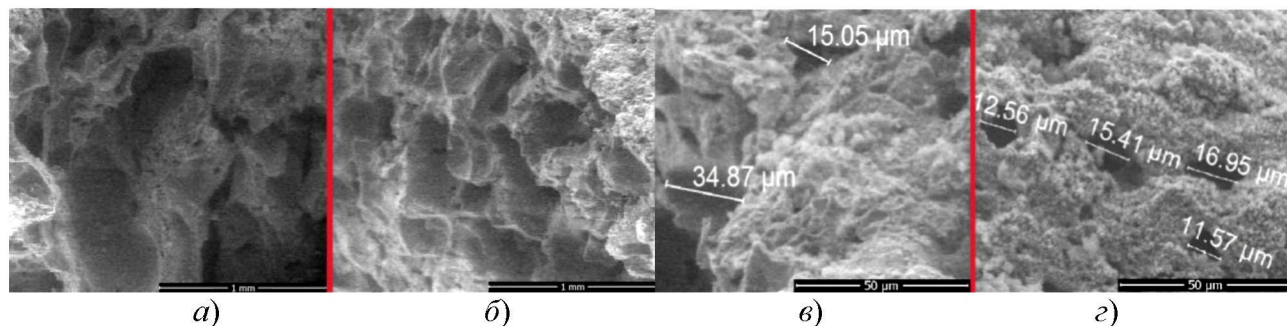


Рисунок 17 – Структура предпиролизного слоя (при разной кратности увеличения) после испытания контрольного образца (а, в) (дисперсия размера пор 241,3) и образца, содержащего 10 мас.ч. КаВ, аппретированного ДДФ (б, з) (дисперсия размера пор 79,5)

Анализ данных, приведённых в табл. 11, показал, что модификация КаВ ДДФ повышает упруго-прочностные свойства и время прогрева

необогреваемой поверхности образца до 100 °С на 6 %. Стойкость к эрозионному уносу образцов возрастает в 1,5 раза за счёт образования прочного мелкопористого пенококса, армированного микроволокнами (рис. 17). Обработка КаВ ДДФ повышает время начала отслаивания кокса на 20-30 %.

Таким образом, установлено, что аппретирование каолиновых микроволокон ДДФ приводит к бóльшей теплозащитной эффективности вулканизатов, чем отдельное введение исследуемых ингредиентов.

5 Исследование влияния модификации микродисперсных компонентов низкотемпературной плазмой

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. Модифицированное микроволокно вводили в состав эластомерного материала в количестве 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

В качестве образцов-сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая МСФ или МКВ (контрольный образец), и

композиции, содержащие немодифицированные микросферы (МСФ-3) и немодифицированное микроволокно (МКВ-10).

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

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. Образцы, содержащие модифицированные микроволокна, в меньшей степени подвержены эрозионному воздействию высокоскоростного теплового потока.

6 Моделирование процессов взаимодействия модификаторов и алюмосиликатных наполнителей, и поведения ОТЗМ в тепловом потоке

С помощью методов компьютерного моделирования молекулярной динамики проводилось квантово-химическое моделирование взаимодействия фрагментов поверхности алюмосиликатного наполнителя (МСФ и МКВ) и модификатора ФБО (автор выражает благодарность проф. Соловьеву М.Е. за помощь в проведении расчетов). Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций участвующих в реакциях соединений производили квантово-химическим методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом Becke, Lee, Yang и Parr DFT B3LYP/6-311G** с использованием программы NWChem. Было проведено два вида расчетов: оптимизация геометрии и молекулярно-динамическое моделирование в квантово-классическом приближении. При оптимизации геометрии исследуемых соединений 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**. Температура моделирования составляла 333 К.

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. 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.

Подбор оптимальной структуры коксового слоя огнетеплозащитного материала является многофакторной задачей. Проведение математического моделирования исследуемых материалов осложняется нестационарным прогревом, термическим и эрозионным разрушением. 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. В.Ф. Каблова 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.

Расчет теплофизических характеристик исследуемых материалов проводился с помощью разработанной авторским коллективом под руководством проф. Каблова В.Ф. программы PolyComp. Ниже приведены зависимости толщины материала от теплопроводности коксового слоя для контрольного образца и образца, содержащего модифицированные микросферы.

Как следует из представленных данных (рис. 18), для обеспечения повышения эффективности работы ОТЗМ и уменьшения его толщины необходимо максимизировать тепловой эффект пиролиза и минимизировать плотность и температуропроводность материала. Материалы с низкой температуропроводностью будут медленно передавать тепло, что приводит к неравномерному прогреву и локализованному пиролизу, смещению температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности в область

высоких температур с увеличением темпа нагрева, связанным с изменением текущей плотности и ускорением кинетики деструкции материала.

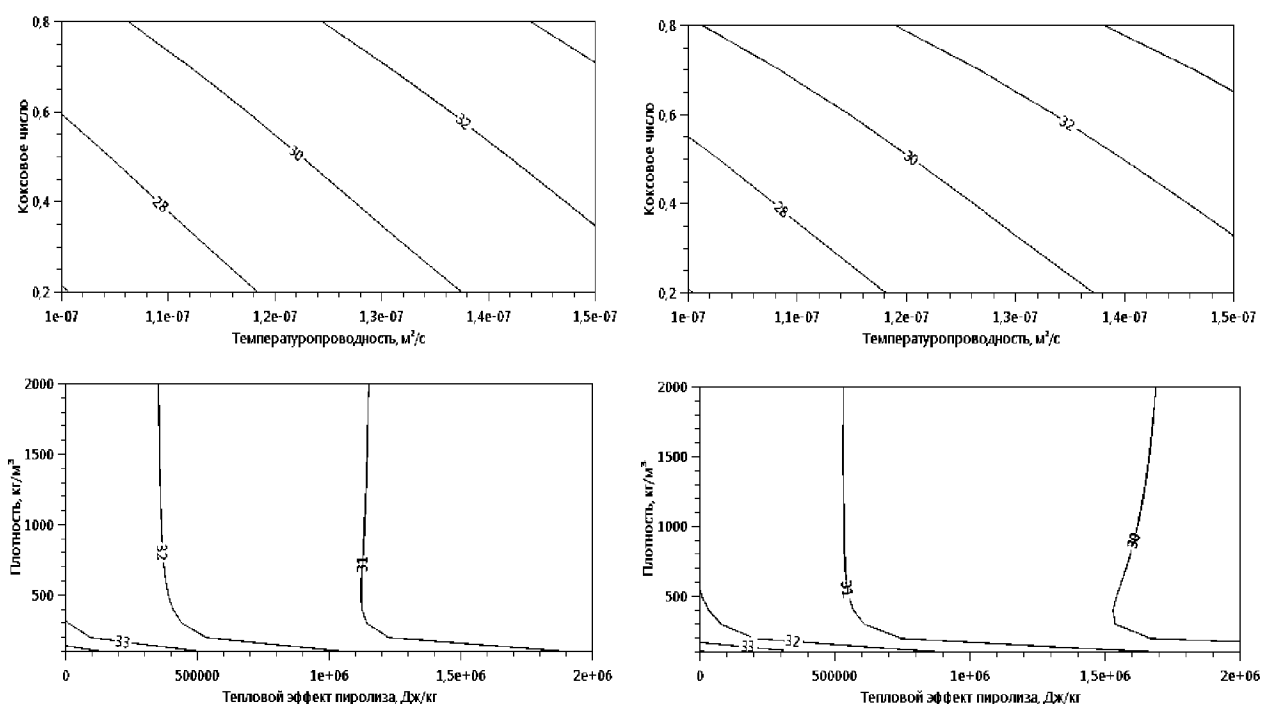


Рисунок 18 – Влияние коксового числа и температуропроводности материала (а, в), и плотности и теплового эффекта пиролиза (б, г) на минимально необходимую толщину ОТЗМ для контрольного образца и образца, содержащего модифицированные МСФ соответственно

Толщина материала будет играть более значительную роль в скорости и глубине пиролиза, с большей вероятностью образования термического градиента внутри материала.

Проведено моделирование высокотемпературного воздействия на металлическую пластину (Ст40, 620x620 мм), защищенную разработанным ОТЗМ. Для сравнения воздействие оказывалось на незащищенный металл и металл, покрытый материалом без целевых добавок. При достижении температуры $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.

Таким образом, проведенное 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 фосфорбозотсодержащих модификаторов и микросфер, а также БС-120 в определенном соотношении даёт наилучшие показатели указанных выше свойств.

7 Практическое применение разработанных 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. 10). Образцы для испытаний отбирались из промышленно изготовленных партий ОТЗМ.

Таблица 10 – Свойства разработанных ОТЗМ

Свойства	Серийная	ЭП-1515-2	ЭП-1515-23
Пластичность, ед	0,35	0,26	0,24
Вязкость по Муни, 100°С	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 эрозионно-стойких 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 %.

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, заключающаяся 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.

Публикации по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых базой данных Scopus:

1. Application of Basalt Filler to Enhance the Fire and Heat Resistance of Elastomeric Compositions / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Polymer Science, Series D*. - 2026. - Vol. 19, Issue 1 (March). – P. 100-104.
2. Carbon-Fiber Reinforced Plastics With Enhanced Strength Characteristics Based on Electrochemically Modified Carbon Fabrics and Reactive Matrices / **В.Г. Кочетков**, и др. // *Polymer Composites*. - 2026. - Vol. 47, Issue 15 (August). – P. 13876-13890.
3. Effects of Microspheres, Microfibers, and A Phosphorus-Boron Modifier in Fire- and Heat-Resistant Ethylene-Propylene-Diene Rubber Composites / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *ASEAN Journal for Science and Engineering in Materials*. - 2026. - Vol. 5, issue 3. - P. 591-604
4. Adjusting the Properties of Heat- and Fire-Resistant Elastomers by Low-Temperature Plasma Treatment of Reinforcing Microparticles / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Russian Engineering Research*. - 2025. - Vol. 45, Issue 11 (November). – P. 1516-1520.
5. Study of the Resistance of Elastomeric Fire- and Heat-Protective Materials to Tropical Climate Conditions / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Polymer Science, Series D*. - 2026. - Vol. 19, Issue 1 (March). – P. 62-66.
6. Assessment of the effect of the nature of a flame-retarding additive on the properties of films based on PVA / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Polymer Science, Series D*. - 2025. - Vol. 18, issue 3. - P. 453-459.
7. Effect of Microsphere Modification on the Resistance of Elastomeric Materials to Tropical Climate / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2025. - Vol. 98, Issue 6 (June). – P. 299-305.
8. The influence of modified fillers on flame-retardant properties of polyvinyl chloride plastisol / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Polymer Science, Series D*. - 2025. - Vol. 18, issue 3. - P. 503-509
9. Огнетеплозащитные полимерные материалы и покрытия с функционально активными фосфорбазиссодержащими компонентами / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. - 2024. - Т. 66, № 1. - С. 49-66.
10. Полифункциональный модификатор на основе конденсированных соединений азота, фосфора и бора для огнетеплостойких эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. - 2024. - Т. 97, вып. 7-8. - С. 532-539.
11. Elastomeric Fire and Heat-Protective Materials Containing Functionally Active Microheterogeneous Systems / V.F. Kablov, **V.G. Kochetkov**, et al. // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, Issue 15 (August-1). – Article 2163. – 12 p.
12. Исследование фосфоразотсодержащего модификатора полифункционального действия в полимерных системах / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Клеи. Герметики. Технологии*. - 2023. - № 9. - С. 41-47.
13. Исследование эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих микросферы, обработанные плазмой / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Клеи. Герметики. Технологии*. - 2023. - № 10. - С. 17-21.
14. Functionally Active Microheterogeneous Systems for Elastomer Fire- and Heat-Protective Materials / V.F. Kablov, **V.G. Kochetkov**, et al. // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, Issue 13. – Article 5267. – 10 p.
15. Influence of nitrogenated modifiers on the adhesive properties of polychloroprene-

based adhesive compounds / N.A. Keibal, **V.G. Kochetkov**, V.F. Kablov, O.M. Novopolceva // *Journal of Adhesion*. – 2023. – Vol. 99, issue 4. – P. 519-537.

16. Модификатор на основе дициандиамида и диметилфосфита для огнетеплостойких эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2022. – Т. 95, № 5. – С. 596-603.

17. Влияние алюмосиликатных микросфер на адгезионные и теплозащитные свойства эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2021. – № 6. – С. 26-31.

18. Исследование эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих функционально-активные структуры / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2021. – № 4. – С. 28-33.

19. Компьютерное моделирование взаимодействия поверхности алюмосиликатного наполнителя и элементоорганического модификатора / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник машиностроения*. – 2021. – № 11. – С. 62-66.

20. Эластомерные огнетеплозащитные материалы, содержащие углеродные микроволокна / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник машиностроения*. – 2019. – № 3. – С. 79-81.

21. Исследование влияния углеродного микроволокна на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, вып. 7. – С. 1024-1028.

22. Elastomeric heat-shielding materials containing microspheres modified with a heteroorganic modifier / V.F. Kablov, **V.G. Kochetkov**, et al. // *International Polymer Science and Technology*. – 2018. – Vol. 45, Issue 7. – p. 318-321.

23. Исследование влияния каолинового волокна на свойства эластомерных теплозащитных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 90, № 5. – С. 666-669.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Оценка теплофизических свойств композиций на основе этиленпропилендиенового каучука, наполненного белой сажей / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Каучук и резина*. – 2026. – Т. 85, № 2. – С. 102-107.

2. Применение углеродных микроволокон в составе клеевых композиций на основе полихлоропрена для повышения термостойкости / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2026. – № 5 (312). – С. 84-90.

3. Влияние модификации минеральных микроволокон фосфорорганическими соединениями в условиях низкотемпературной плазмы на свойства эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2025. – № 12 (307). – С. 137-144.

4. Влияние режима обработки микроволокон низкотемпературной плазмой в установке MD-20ST на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2024. – Т. 97, вып. 5. – С. 424-435.

5. Исследование влияния режимов обработки алюмосиликатных микросфер низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2024. – № 12 (295). – С. 52-58.

6. Исследование влияния режимов обработки кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2024. – № 12 (295). – С. 58-65.

7. Композиты на основе ABS-пластика, наполненные корундовыми микросферами / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник машиностроения*. - 2023. - Т. 102, № 2. - С. 149-152.
8. Влияние фенолоформальдегидных смол на межфазное натяжение в системе «микроволокно – каучук» / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2023. - № 5 (276). - С. 109-113.
9. Влияние аппретирования минеральных микроволокон на степень их диспергирования в резиновой смеси / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2022. - № 5 (264). - С. 47-53.
10. Исследование поведения фосфоразотсодержащего антипирена полифункционального действия в хлорсодержащих адгезионных системах / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2022. - № 12 (271). - С. 119-124.
11. Влияние модификации минеральных микроволокон на свойства огнестеплозащитных покрытий / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2021. - № 5 (252). - С. 42-47.
12. Исследование влияния корундовых микросфер на свойства эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Каучук и резина*. - 2020. - Т. 79, № 1. - С. 22-27.
13. Влияние модифицированных микроволокон различной природы на свойства эластомерных композитов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2019. - № 12 (235) Декабрь. - С. 94-98.
14. Влияние модифицированного каолинового микроволокна на свойства огнестеплозащитных эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Каучук и резина*. - 2018. - Т. 77, № 5. - С. 302-306.
15. Оценка вероятности протекания реакций в системе каучук – элементоорганический модификатор – микросферы с использованием квантово-химических расчётов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2018. - № 4 (214). - С. 148-154.
16. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Журнал прикладной химии*. - 2017. - Т. 90, вып. 2. - С. 236-240.
17. Эластомерные композиции, содержащие микросферы, модифицированные элементоорганическим модификатором / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Клеи. Герметики. Технологии*. - 2017. - № 12. - С. 16-19.
18. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник машиностроения*. - 2017. - № 9. - С. 72-73.
19. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие микросферы, модифицированные элементоорганическим модификатором / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Каучук и резина*. - 2017. - Т. 76, № 4. - С. 244-247.
20. Исследование теплозащитных материалов, содержащих микроволокнистый алюмосиликатный наполнитель / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2017. - № 4 (199). - С. 102-105.
21. Исследование влияния наполнителей на теплофизические и теплозащитные свойства эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2016. - № 4 (183). - С. 100-104.

22. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2016. - № 4 (183). - С. 46-60.
23. Исследование влияния модифицированных алюмосиликатных наполнителей на огнестойкость эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2015. - № 4 (159). - С. 84-87.
24. Исследование влияния систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2015. - № 4 (159). - С. 81-84.
25. Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2015. - № 7 (164). - С. 103-106.
26. Исследование влияния высокодисперсных вспучивающихся систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т. 18, №14. - С.48-49.
27. Исследование влияния модифицированного дисперсного алюмосиликатного наполнителя на огнестойкость эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т. 18, № 14. - С. 54-55.
28. Исследование влияния соединений переходных металлов на огнетеплостойкость резиновых смесей / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Огнеупоры и техническая керамика*. - 2015. - № 1-2. - С. 16-19.
29. Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т. 18, № 14. - С. 59-60.
30. Применение реакционно-способных соединений для повышения теплостойкости резин при температурах интенсивного старения / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2014. - Т. 17, № 24. - С. 169-172.
31. Исследование теплозащитных полимерных материалов, содержащих функциональные наполнители / В.Ф. Каблов, **В.Г. Кочетков**, и др. // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2014. - № 22 (149). - С. 65-68.

Патенты

1. Теплозащитный материал: патент 2837040 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2024116035; заявл. 11.06.2024; опубл. 14.01.2025, Бюл. № 2.
2. Теплозащитный материал: патент 2844878 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2024120586; заявл. 22.07.2024; опубл. 08.08.2025, Бюл. № 22.
3. Теплозащитный материал: патент 2844780 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2024120579; заявл. 22.07.2024; опубл. 06.08.2025, Бюл. № 22.
4. Теплозащитный материал: патент 2814173 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2023116518; заявл. 23.06.2023; опубл. 27.02.2024, Бюл. № 6.
5. Теплозащитный материал: патент 2829741 РФ: МПК C08L9/00 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2024120574; заявл. 22.07.2024; опубл. 05.11.2024, Бюл. № 31.

6. Теплозащитный материал: патент 2813982 РФ: МПК C08L 23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В. Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2023116517; заявл. 23.06.2023; опубл. 21.02.2024, Бюл. № 6.
7. Теплозащитный материал: патент 2750160 РФ: МПК C08L9/06, C08L 23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2020129202 ; заявл. 03.09.2020; опубл. 22.06.2021, Бюл. № 18.
8. Теплозащитный материал: патент 2726455 РФ: МПК C08L9/06, C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2019131668; заявл. 07.10.2019; опубл. 14.07.2020, Бюл. № 20.
9. Теплозащитный материал: патент 2656860 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2017124115; заявл. 06.07.2017; опубл. 07.06.2018, Бюл. № 16.
10. Теплозащитный материал: патент 2656862 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2017124117; заявл. 06.07.2017; опубл. 07.06.2018, Бюл. № 16.
11. Теплозащитный материал: патент 2632442 РФ: МПК C08L 23/16 / Каблов В. Ф., Кочетков В. Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2016140504; заявл. 14.10.2016; опубл. 04.10.2017, Бюл. № 28.
12. Способ получения модифицированного диоксида кремния: патент 2616931 РФ: МПК C01B33/18 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ВолгГТУ. – № 2016104863; заявл. 15.02.2016; опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11.
13. Способ получения модифицированного диоксида кремния: патент 2616660 РФ: МПК C01B33/18 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ВолгГТУ. – № 2016104860; заявл. 15.02.2016; опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11.
14. Теплозащитный материал: патент 2637519 РФ : МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2016140510; заявл. 14.10.2016; опубл. 05.12.2017, Бюл. № 34.
15. Теплозащитный материал: патент 2612304 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2016104859; заявл. 15.02.2016; опубл. 06.03.2017, Бюл. № 7.
16. Теплозащитный материал: патент 2616006 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2016104862; заявл. 15.02.2016; опубл. 11.04.2017, Бюл. № 11.
17. Теплозащитный материал: патент 2600063 РФ: МПК C08L23/16, C08L63/00, C08K3/38 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2015118742/05; заявл. 19.05.2015; опубл. 20.10.2016, Бюл. № 29.
18. Теплозащитный материал: патент 2563036 РФ: МПК C08L23/16 / Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2014124317/05; заявл. 16.06.2014; опубл. 20.09.2015, Бюл. № 26.

