

МОДИФИКАТОР НА ОСНОВЕ ДИЦИАНДИАМИДА И ДИМЕТИЛФОСФИТА ДЛЯ ОГНЕТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков*, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова

Волгоградский государственный технический университет,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а
* E-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 мая 2022 г.
После доработки 15 июля 2022 г.
Принята к публикации 29 июля 2022 г.

Синтезировано элементоорганическое соединение на основе дициандиамида и диметилфосфита. Исследована возможность применения полученного соединения в качестве модификатора, повышающего огнетеплозащитные характеристики эластомерных материалов, определены физико-механические показатели вулканизатов на основе СКЭПТ-40 и их стойкость к высокотемпературным воздействиям. Установлено влияние введения синтезированного вещества на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

Ключевые слова: дициандиамид; диметилфосфит; модификатор; микросферы; микроволокна; эластомеры; резины

DOI: 10.31857/S004446182205005X, EDN: DIQVUZ

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 мас. ч., что связано с увеличением взаимодействия наполнитель–наполнитель и коррелирует с увеличением эффекта Пейна (см. работы В. Ф. Каблова, О. М. Новопольцевой, В. Г. Кочеткова в этом журнале за 2017 г.).

Одним из направлений решения данной проблемы является модификация микросфер, позволяющая улучшить их распределение и создавать защитную пленку на их поверхности. При создании огнетеплозащитного материала важно, чтобы используемый модификатор повышал стойкость к действию высоких температур, обеспечивал сохранение физико-механических, вулканизационных и адгезионных характеристик эластомерной композиции.

Обработка поверхности микросфер позволит повысить сродство микросфер и микроволокон к эластомерной матрице, что в свою очередь положительно повлияет на физико-механические характеристики композиции. Наличие атомов фосфора и азота позволяет регулировать образуемую коксовую структуру, и за счет аминных функциональных групп можно прогнозировать повышение когезионной прочности композиции и адгезии материала к подложке [1].

Цель работы — исследование влияния модификации синтезированным фосфоразотсодержащим соединением поверхности алюмосиликатных микросфер и микроволокон на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

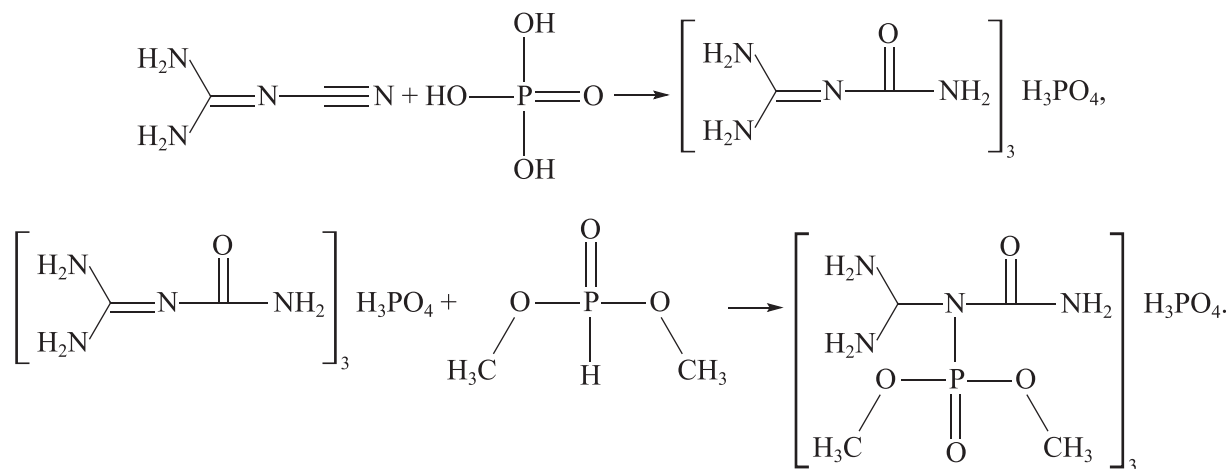
Экспериментальная часть

Синтез и выделение элементоорганического соединения проводили по методике, описанной в работе [2]. На первой стадии дициандиамид (99%, Sigma-Aldrich, № D76609) взаимодействует с 50%-ной фосфорной кислотой (99.99%, Sigma-Aldrich, № 345245)

в молярном соотношении 1:1 в течение 35 мин при 75°C с образованием гуанилмочевинфосфата в концентрации твердых веществ 50–70%. Затем на второй стадии добавляли по каплям диметилфосфит (98%, Sigma-Aldrich, № D178454), поднимали температуру

до 120°C и выдерживали в течение 3.5 ч. Молярное соотношение реагентов 1:1.5.

Диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид получают путем взаимодействия дициандиамида с диметилфосфитом в растворе фосфорной кислоты по схеме



Состав и строение полученных соединений подтверждали с помощью ИК-спектров (ИК-Фурье-спектрометр Nicolet-6700).

Модификацию поверхности микросфер проводили 5%-ным водным раствором диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид. Далее композицию при постоянном перемешивании высушивали до постоянной массы.

В качестве образцов-сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая микросфер (контрольный образец), и композиция, содержащая 3 мас. ч. микросфер (ЗМСФ).

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 30263–96 «Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы». Вулканизация резиновой смеси проходила в вулканизационном прессе Carver при температуре 165°C в течение 40 мин.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR 3000 Professional по ASTM D 2084–79 «Standard test method for rubber property-vulcanization using oscillating disk cure meter». Когезионную прочность композиций определяли в соответствии с ISO 9026:2007 «Каучук или резиновые смеси. Определение когезионной прочности». Определение упругопрочностных свойств резин осуществляли по ГОСТ ISO 37–2020 «Резина и термоэластопласты. Определение упруго-

прочностных свойств при растяжении». Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно ГОСТ 9.024–74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению». Для оценки огне- и теплостойкости образцов определяли следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазматрона, потеря массы образца и скорость линейного горения (ГОСТ 12.1.044–2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»). При высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура порядка 2000°C.

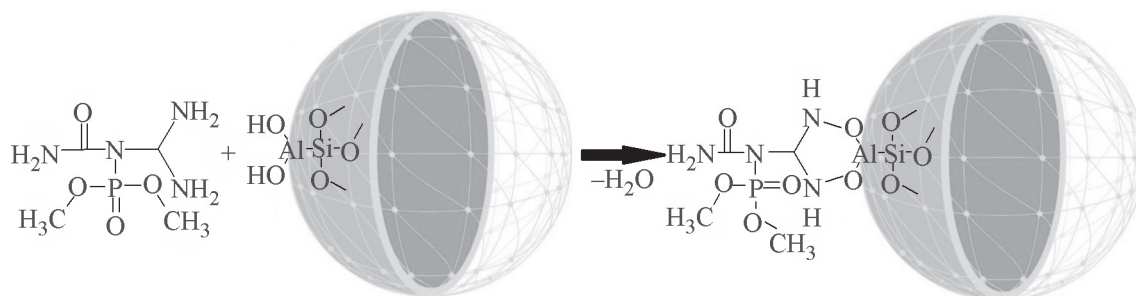
Протекание процесса модификации поверхности микросфер диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом подтверждается данными элементного анализа, проводимого с помощью электронного сканирующего микроскопа Versa 3D (рис. 1).

Степень диспергирования микроволокна в эластомерной матрице оценивалась с помощью дисперсестера Disper Tester 3000 Plus.

Исследование влияния содержания диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид на адгезионные свойства композиции проводили по ГОСТ Р 57834–2017 «Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения»

при склеивании образцов стандартным клеевым составом на основе полихлоропрена марки 88НТ (производитель АО «Новбытхим»).

Влияние введения исследуемых добавок на величину коксового остатка и тепловыделения проводили методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа.



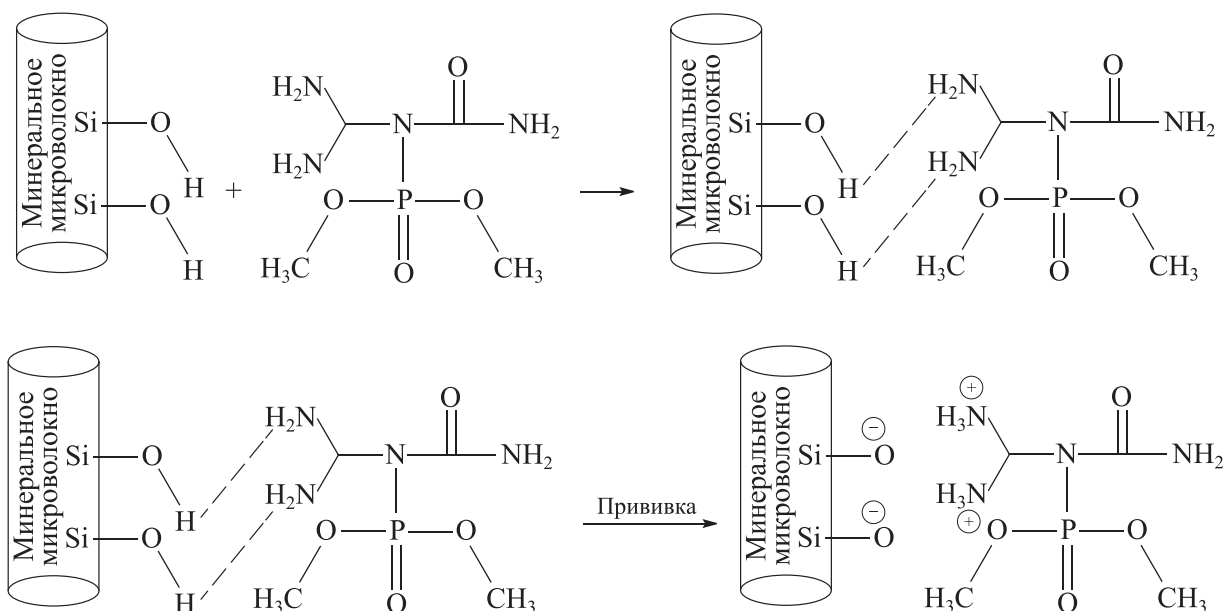
Введение в состав резиновой смеси 5 мас. ч. модифицированных микросфер приводит к появлению многочисленных дефектов на поверхности вулканизатов и, как следствие, к снижению физико-механических показателей, поэтому дальнейшие испытания с композицией ККМ-5 не проводили (табл. 1).

Обсуждение результатов

Наличие на элементограмме пиков алюминия и кремния (рис. 1, б) может быть связано с тем, что диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид образует на поверхности микросфер неплотную пленку. Поверхностно-химическое взаимодействие диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид и микросфер может быть описано следующей схемой:

Аналогичные эффекты наблюдались при модификации алюмосиликатного микроволокна, вводимого в количестве 10 мас. ч.

Взаимодействие в системе аппрет–микроволокно протекает по схеме



Аппрет реагирует с силанольными группами на поверхности волокна с образованием водородных связей, а при дальнейшем нагревании происходит выделение низкомолекулярных соединений (воды, NH_3 и др.) с образованием ионных и ковалентных связей между волокном и аппретом.

Взаимодействие силанольных групп микросфер и микроволокон с функциональными группами синтезированного соединения подтверждается смещением полос поглощения, характерных для силанольных групп (3750 см^{-1}), в область $3750\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, а также появлением в спектре аппретированного микроволокон-

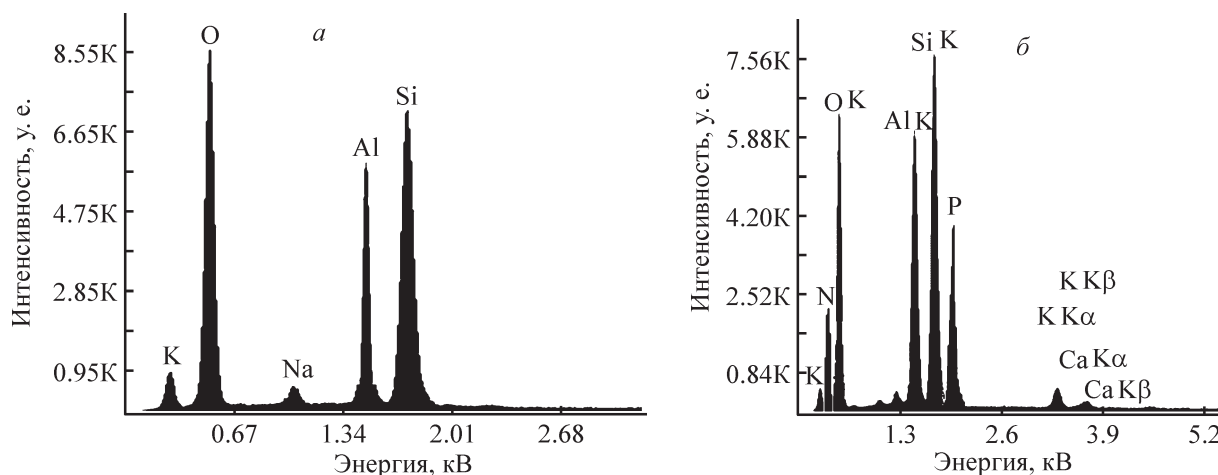


Рис. 1. Элементограмма поверхности микросфер до обработки (а), после обработки диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом (б).

Таблица 1

Влияние содержания модифицированных микросфер на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатель	Контрольный образец	МСФ-3	ККМ-1	ККМ-3	ККМ-5
Содержание микросфер, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0	3	0	0	0
Содержание модифицированных микросфер, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0	0	1	3	5
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165°C					
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM , Н·м	1.81	2.05	1.70	1.59	1.49
Индукционный период τ_S , мин	3.81	2.83	1.70	1.80	2.70
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	30.61	35.04	28.21	21.65	27.60
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	142.34	64.22	47.93	66.71	55.65
Когезионная прочность композиции σ_K , кН·м ⁻¹	0.836	0.784	0.874	0.863	0.731
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	10.3	12.1	9.95	9.89	5.20
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$, %	643	530	550	570	377
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20	20	19	37	14
Плотность ρ , кг·м ⁻³	1060	1014	1034	1023	—
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	-35.1	-33.5	-5.56	-14.07	—
$\Delta \epsilon$, %	-40.5	-40.2	-35.15	-38.01	—
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, $\tau_{T \rightarrow 100^\circ C}$, с	200	280	310	350	—
Потеря массы образца, при проводимом испытании Δm , %	28.78	17.15	22.86	22.38	—
Скорость линейного горения $V_{л.г}$, мм·с ⁻¹	24.12	21.42	22.12	21.05	—
Расчетное значение теплоемкости C_m , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	1635	1631	1638	1633	—
Расчетное значение теплопроводности λ , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	0.2292	0.1938	0.1936	0.1935	—

на полос поглощения, характерных для первичного амина —NH₂ (3500–3300 см⁻¹), и их смещением в более длинноволновую область 3300–3100 см⁻¹. Эти полосы поглощения не исчезают после отмытки аппретированных микроволокон растворителем, что и подтверждает прошедшее взаимодействие.

Увеличение прочности огнетеплозащитных материалов может быть связано с повышением степени диспергирования микроволокна в эластомерной матрице, что подтверждается снижением содержания белого поля — участков неоднородного распределения ингредиентов при смешении — на изображениях диспертестера, о чем свидетельствует и снижение эффекта Пейна: с 74.3 до 68.3 кПа.

Аппретирование волокон приводит к повышению огнетеплозащитных свойств вулканизатов: время про-

грева необогреваемой поверхности образца до 100°C увеличивается в среднем на 20–50% по сравнению с образцом без волокон и на 10% по сравнению с образцом, содержащим неаппретированное микроволокно (табл. 2). При этом кварцевые и кремнеземные микроволокна, аппретированные диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом, характеризуются большей теплостойкостью и, следовательно, меньшей потерей массы вулканизатов, что может быть связано с наличием в их составе большого количества термостойкого диоксида кремния.

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предусматривает многослойность готового изделия, и обеспечение прочной связи между слоями достигается за счет использования соответствующего промотора адгезии. Наличие в составе синтезирован-

Таблица 2

Влияние модификации поверхности микроволокон диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатель	Контрольный образец	Каолиновое МКПП-130	Керамическое FiberfraxChop В102	Кварцевое ТКВ	Кремнеземное СТБК-94	Углеродное СТН-150
Содержание микроволокна, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	—	10	10	10	10	10
Содержание диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамида, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	—	3	3	3	3	3
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 165°C						
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM, Н·м	1.81	1.93/1.92	1.98/1.91	1.84/1.90	1.95/1.97	1.75/1.66
Индукционный период τ _s , мин	3.81	2.24/2.19	2.25/2.20	2.31/2.35	2.16/2.14	2.05/2.02
Оптимальное время вулканизации τ ₉₀ , мин	30.61	30.52/30.6	26.71/26.3	26.8/27.1	28.1/27.8	24.8/24.5
Показатель скорости вулканизации R _v , мин ⁻¹	2.02	4.18/4.13	3.46/3.44	4.05/4.03	4.01/3.95	3.01/2.97
Эффект Пейна ΔG', кПа	142.34	68.3/74.3	69.5/75.6	71.6/77.8	69.1/74.7	74.9/80.5
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)						
Условная прочность при растяжении f _p , МПа	10.3	13.3/11.3	12.6/10.0	12.0/10.8	13.8/9.9	11.9/9.2
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов						
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, τ _{T→100°C} , с	200	395/370	395/350	400/300	390/320	375/350
Потеря массы образца при проводимом испытании Δm, %	28.78	/10.8	/10.5	/16.6	/21.6	/15.7
Время начала отслаивания кокса τ _{ОК} , с	22	46/35	45/35	44/32	44/32	47/38

Примечание. Через дробь приведены значения показателей для неаппретированных микроволокон.

ного соединения аминных групп позволяет ожидать адгезионной активности продукта.

Результаты сравнительного анализа показали, что введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру фосфоразотсодержащего модификатора в количестве 3 мас. ч. клеем 88 НТ (рис. 2).

Дальнейшее увеличение содержания диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

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

Наличие в составе продукта атомов азота и фосфора определяет высокие интумесцентные свойства [3–5]. Создание слоя диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид на поверхности микросфер позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне, приводящий к увеличению общего количества пор (рис. 3).

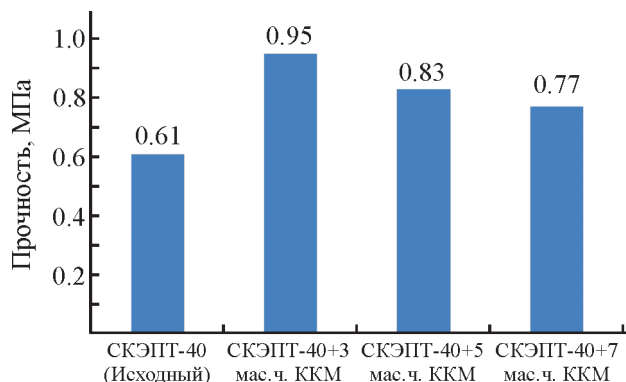


Рис. 2. Прочность при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, содержащих 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической и диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид в количестве 3, 5 и 7 мас. ч., спецклеем марки 88-НТ.

Как показали результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа, происходит увеличение площади эндотермического пика и уменьшение потери массы образца. Взаимодействие поверхности микросфер с полимерной матрицей улучшается за счет введения модификатора (рис. 4).

В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия на поверхности микросфер модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует уносу массы вещества (кривая термогравиметрического анализа образца ККМ-3 лежит выше кривой образца, содержащего необработанные микросферы).

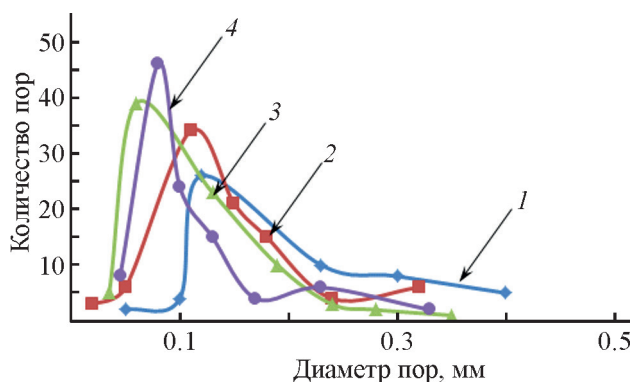


Рис. 3. Распределение пор по диаметрам в зависимости от содержания модифицирующей добавки.

Образец: 1 — контрольный, содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической; 2 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алумосиликатных микросфер; 3 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алумосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом; 4 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 5 мас. ч. алумосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом.

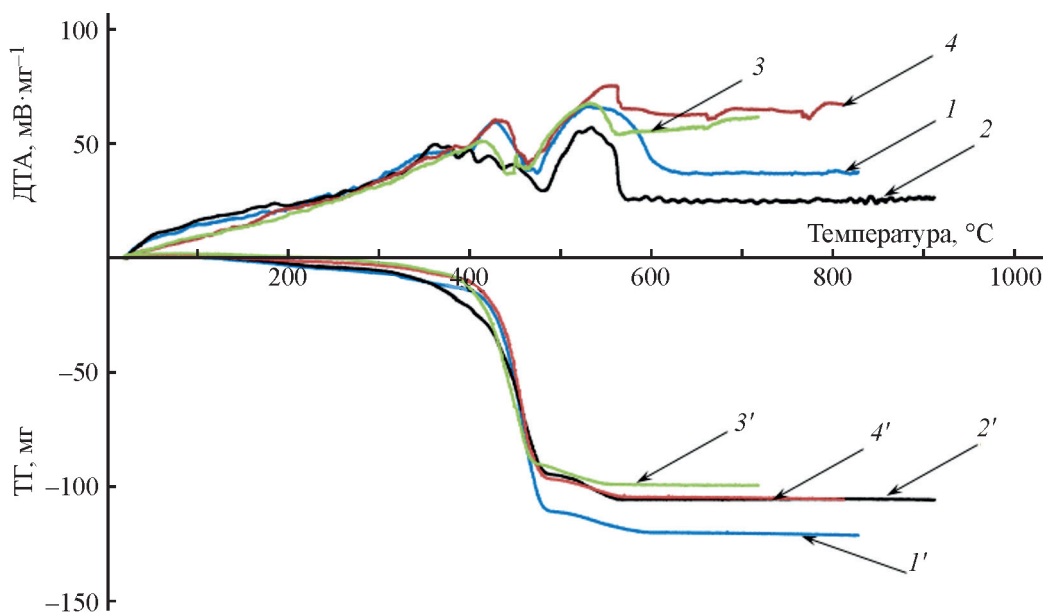


Рис. 4. Кривые дифференциального термического (1–4) и термогравиметрического (1'–4') анализа.

Образец: 1 — контрольный, содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической; 2 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алюмосиликатных микросфер; 3 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 3 мас. ч. алюмосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом; 4 — содержащий 100 мас. ч. каучука СКЭПТ-40, 1.0 мас. ч. каптакса, 30 мас. ч. белой сажи БС-120, 5 мас. ч. оксида цинка, 1 мас. ч. серы технической, 5 мас. ч. алюмосиликатных микросфер, модифицированных диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамидом.

Выводы

Синтезирован продукт взаимодействия дициандиамида и диметилфосфита в растворе фосфорной кислоты, позволяющий улучшить огнетеплозащитные и адгезионные характеристики эластомерных огнетеплозащитных материалов. Показано, что его введение в композицию способствует улучшению распределения микроволокна в объеме полимерной матрицы, а также повышению прочности коксового слоя.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1507.2022.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Ф. Каблов — выдвинул основные идеи, определял физико-механические характеристики исследуемых композиций; В. Г. Кочетков — проведение синтеза исследуемого соединения; Д. А. Крюкова — определяла огнетеплозащитные характеристики исследуемых композиций; О. М. Новопольцева — проведение реометрических испытаний исследуемых композиций; Н. А. Кейбал — проведение синтеза исследуемого соединения и исследований влияния синтезированного вещества на адгезионные свойства эластомерных композиций.

Информация об авторах

Каблов Виктор Фёдорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
РИНЦ AuthorID: 115782

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

Кейбал Наталья Александровна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>
РИНЦ AuthorID: 178700

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>

РИНЦ AuthorID: 115784

Крюкова Дарья Алексеевна

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

Список литературы

- [1] *Hilado C. J.* Flame retardants New York: Technomic Publ. Co., 1974. P. 11–15.
- [2] Pat. US 4373010 (publ. 1983). Non-resinous, uncured tire retardant and products produced therewith.
- [3] *Guo X., Liu X., Zhang Y., Liu J., Song W., Xu J., Ma H.* Influence of platinum polyphosphazene microspheres on flame retardancy and ceramifiable properties of silicone rubber composites // *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng* (in Chin.). 2019. V. 35. N 7. P. 81–87, 93. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0186>
- [4] *Zaikov G. E., Kalugina E. V., Gumargalieva K. Z.* Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers — Thermal stability of engineering heterochain thermoresistant polymers. London: CRC Press, 2004. P. 165–180. <https://doi.org/10.1201/b12192>
- [5] *Wang Zh., Kong Q., Jiang P.* Research progress of rubber expansive flame retardant // *Polym. Mater. Sci. Technol. Eng.* 2012. V. 28. N 4. P. 160–163.
-