

Научная статья

УДК 699.81

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77

РЕЦЕПТУРНЫЕ ПРИЕМЫ СОЗДАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

А.И. Потапова¹, И.И. Боброва¹, А.А. Евдокимов¹, М.А. Венедиктова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проанализированы существующие приемы повышения огнестойкости эластомерных материалов. Рассмотрены стадии и механизм процесса их горения. Описаны методы оценки воспламеняемости, классы горючести, рецептурные способы повышения огнестойкости резин. Перечислены каучуки, представляющие интерес для создания эластомерных материалов с пониженной горючестью, приведены энергетические характеристики, по которым оценивают их сопротивление воздействию открытого пламени. Представлены традиционные антипирены, применяемые для повышения огнестойкости эластомеров, и новые разработки. Приведены области применения трудногорючих резин.

Ключевые слова: антипирены, эластомерный материал, резина, горение, огнестойкость, кислородный индекс

Для цитирования: Потапова А.И., Боброва И.И., Евдокимов А.А., Венедиктова М.А. Рецептурные приемы создания эластомерных композиций с пониженной горючестью // Труды ВИАМ. 2024. № 1 (131). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77.

Scientific article

PRESCRIPTION TECHNIQUES FOR CREATING ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH REDUCED FLAMMABILITY

A.I. Potapova¹, I.I. Bobrova¹, A.A. Evdokimov¹, M.A. Venediktova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This article is devoted to the analysis of existing methods of increasing the fire resistance of elastomers. The stages and mechanism of the combustion process are considered. Methods for assessing flammability, flammability classes, and prescription methods for increasing the fire resistance of rubbers are described. Rubbers that are of interest for the creation of materials with reduced flammability are listed, and energy characteristics, by which their resistance to open flame is assessed, are given. Traditional flame-retardants used to increase the fire resistance of elastomers and the new ones are presented. The areas of application of low-flammable rubbers are shown.

Keywords: flame retardant, elastomeric material, rubber, combustion, fire resistance, oxygen index

For citation: Potapova A.I., Bobrova I.I., Evdokimov A.A., Venediktova M.A. Prescription techniques for creating elastomeric compositions with reduced flammability. *Trudy VIAM*, 2024, no. 1 (131), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-60-77.

Введение

В настоящее время, помимо решенных задач по созданию эластомерных материалов с новыми свойствами (каучуков, резиновых смесей, резин), все больше внимания уделяется вопросам безопасности: наблюдается тенденция к созданию более экологичных материалов с пониженной токсичностью и пожаробезопасных. Снижение горючести эластомерных материалов позволяет сократить количество несчастных случаев при чрезвычайных происшествиях с возникновением огня [1–4]. Они применяются в таких областях, как авиастроение, ракетостроение, транспорт, а также на химических производствах и предприятиях добывающей промышленности, в лабораториях и на складах. Однако для обеспечения наилучшей защиты от угарных газов нужно добиться минимальной воспламеняемости самих резин, чтобы они не стали причиной отравлений ядовитыми веществами, выделяемыми при горении. Поэтому повышение огнестойкости полимерных материалов, в частности резин, является одной из важнейших задач современности.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Снижению возгораемости полимерных материалов посвящено достаточно много исследований, которые сводятся к тому, что для обеспечения максимальной пожаробезопасности выпускаемой продукции требуется нанесение специальных составов на защищаемую поверхность [5–9]. Создание огнезащитных покрытий для эластомерных материалов затруднительно ввиду конструктивных особенностей резинотехнических изделий, поэтому устойчивость к воздействию пламени регулируют, используя разные марки каучуков и вводя различного рода наполнители в смеси с подбором оптимального соотношения компонентов. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует единый метод испытания резин на горючесть, а применяемые стандарты распространяются только на строительные материалы. Тем не менее для исследования огнестойкости эластомерных материалов они также применимы. Помимо этого, для резин существует ряд испытаний, направленных на исследование свойств образцов до и после воздействия на материал открытого пламени.

Для оценки горючести материалов используются следующие стандарты: для пластиков – ГОСТ 17088–71 и ГОСТ 28157–89; для полимерных композитов – ГОСТ Р 57924–2017; для льняных тканей – ГОСТ 15898–70; для строительных материалов – ГОСТ 30244–94 и ГОСТ 30402–96 (ISO 5657–86); для определения индекса распространения пламени, коэффициента дымообразования и кислородного индекса – ГОСТ 12.1.044–89, а также другая нормативная документация. Все перечисленные методы различаются по аппаратурному оформлению и наборам условий и параметров [10].

В соответствии с ГОСТ 30244–94 выделяют негорючие, трудногорючие, трудновоспламеняемые и сгораемые материалы. Присвоение группы горючести происходит по значениям четырех групп показателей:

- кинетические – скорость горения, скорость распространения пламени и др.;
- тепловые – возгораемость, теплота сгорания и др.;
- температурные – температуры воспламенения, самовоспламенения и др.;
- концентрационные – содержание окислителя и горючих веществ, требуемых для поддержания и распространения пламени, кислородный индекс и др. [11, 12].

Испытания на огнестойкость очень затратны и трудоемки, поэтому чаще всего их проводят с применением маломасштабного метода определения кислородного индекса, который позволяет определить продолжительность самостоятельного горения материала [13].

Кислородный индекс – это показатель, характеризующий состав атмосферы и выражающий минимальное содержание кислорода (% объемн.) в кислородно-азотной смеси, при котором термическое разложение материала в диффузионном режиме оказывается возможным при заданных параметрах испытания. Полимеры считают трудногорючими (самозатухающими), способными гореть на воздухе при воздействии источника зажигания, но не способными самостоятельно гореть после его удаления в том случае, когда кислородный индекс >27 % (объемн.) [14]. Класс пожароопасности полимерных материалов в зависимости от значения кислородного индекса, % (объемн.):

Трудногорючие	>27
Горючие (сгораемые)	<27
Низкая скорость горения на воздухе	20–27
Высокая скорость горения на воздухе	<20

Среди прочих особенностей горения полимеров можно выделить, наряду с кислородом, наличие большого количества разнообразных продуктов распада (дымообразования) в предпламенной области. Для количественной оценки дымообразования используют *коэффициент дымообразования*, который характеризует оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого вещества (материала) в условиях специальных испытаний. В соответствии с ГОСТ 12.1.44–89 в случае, когда коэффициент дымообразования превышает $500 \text{ м}^2/\text{кг}$, материал считается сильнодымящим. Это затрудняет экспериментальные исследования для разработки строгих количественных теорий, описывающих процессы тления резин и учитывающих все химические и прочие особенности в каждом конкретном случае [15]. Для понимания способов повышения огнестойкости резин необходимо разобраться в сути и стадиях этого процесса.

Определение процесса горения и его стадии

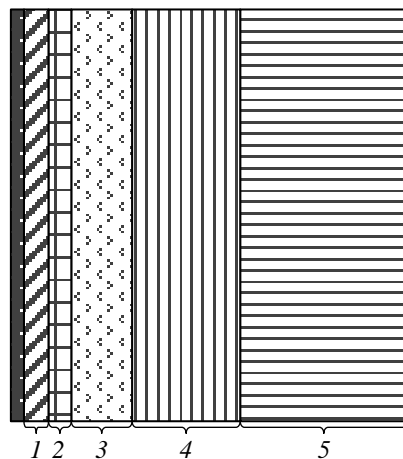
Сгорание подразумевает экзотермическую окислительно-восстановительную химическую реакцию, при протекании которой водород и углеродсодержащие газообразные продукты распада полимера окисляются, а горючее вещество (в воздушной среде – это кислород) восстанавливается [13]. Этот самоподдерживающийся процесс развивается во времени, проходя через ряд стадий, во время каждой из которых осуществляются определенные физико-химические превращения [11].

Под *горючестью* подразумевается способность материала к развитию и поддержанию горения под воздействием источника зажигания. Горение полимеров начинается с образования углеродного остатка и легковоспламеняющихся газов в результате эндотермической стадии деструкции. Затем эти соединения разлагаются с выделением тепла, которое подводится к материалу, постепенно увеличивая его температуру (зона прогрева материала). Последующее повышение температуры до значений, равных или выше температуры разложения, снова может приводить к возникновению газообразных веществ и паров жидкостей, способствующих развитию пламени или же замедляющих его распространение, а также углеродсодержащих или

минеральных твердых частиц (кокса, полимерных фрагментов или углеродных остатков) [11]. Основная часть выделяющегося тепла тратится на термическое разрушение очередной порции полимера. Образующиеся при этом газообразные продукты в присутствии окислителя (кислорода) также могут воспламеняться.

Одно из условий горения полимеров – достаточная концентрация окислителя. Скорость и парциальное давление его потока, образующегося при термической деструкции на поверхности материала, определяют устойчивость пламени.

На основании физических процессов, сопровождающих горение, можно условно выделить пять зон: зону пиролиза, поверхностную и предпламенную зоны, зоны пламени и догорания (см. рисунок) [11].



Основные зоны горения: 1 – зона пиролиза; 2 – поверхностная зона; 3 – предпламенная зона; 4 – зона пламени; 5 – зона догорания

Если активация поверхности сопровождается выделением тепла, возрастает вероятность самовоспламенения полимера. При последующем развитии первичных термических и химических явлений начинается его деструкция, продолжительность протекания которой определяется, в частности, числом слабых связей, наличием веществ, способных служить катализаторами или ингибиторами реакции разложения, температурой, скоростью подвода энергии от источника горения, общим количеством теплоты и т. д. (вторая временная стадия) [11].

Для торможения процесса разрушения эластомерных материалов необходимо максимально замедлить распространение огня по их поверхности. Этого можно достичь, изменяя химический состав с целью создания наиболее неблагоприятных условий для начала горения – например, повышенные значения требуемых для возгорания температур, энергетического потока и др. [16]. Рассмотрим более подробно процесс регулирования огнестойкости резин.

Влияние полимерной основы на огнестойкость эластомерных композиций

Эластомерные материалы, подобно всем другим органическим веществам, легко воспламеняемы, поэтому при разработке их рецептур особое внимание должно быть уделено подбору ингредиентов, обеспечивающих необходимую огнеупорность. В состав резиновой смеси входит большое количество углеводородных компонентов, при определенных условиях подверженных возгоранию, поэтому сделать полностью негорючую резину (такую как металл) невозможно.

К основным способам повышения огнестойкости эластомерных материалов относится использование в качестве основы трудногорючих каучуков, а также введение в состав материала большого количества антипиренов и их комбинаций [11].

Следует отметить, что большинство полимеров являются органическими веществами, воспламеняющимися при температурах $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наименьшую устойчивость к пламени в эластомерных композициях проявляет каучук, который под воздействием огня выделяет значительное количество тепла. Однако, если в состав макромолекул входят связи $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{B}=\text{N}$, $\text{P}=\text{N}$, энергии которых велики, горючесть снижается [12]. Например, при термическом разложении бутадиен-стирольного каучука выделяется до 10500 ккал/кг или до 44 МДж/кг тепловой энергии [17].

В таблице приведена сравнительная характеристика огнестойкости различных типов каучуков [12].

Сравнительная характеристика огнестойкости различных каучуков

Показатель	Значение показателя для каучука типа							
	бутадиен-нитрильного	гидрированного бутадиен-нитрильного	эпихлоргидринового	этиленпропиленового (СКЭПП-30)	фторкаучука (СКФ-26)	диметилсилоксанового	общего назначения (НК, СКИ, СКД, СКС)	хлоропренового
Теплота сгорания, МДж/кг	45,4	–	17,7	40,0	39,0	–	44,8 45,2 44,0 44,0	28,0
Кислородный индекс, % (объемн.)	17–20	–	–	10–29	62–95	–	СКС: 18–25	31–59
Огнестойкость*	1	1	3	1	4	4	1	4

* 1 – плохая; 2 – посредственная; 3 – хорошая; 4 – очень хорошая.

Согласно данным, представленным в таблице, огнестойкость каучуков не всегда напрямую зависит от значения теплоты сгорания. В работе [18] в качестве примера приведен самозатухающий полихлоропрен, выделяющий при сжигании такое же количество тепла, как легкогорючий полиметилметакрилат. В результате разложения полимера, выделяющего больше тепла, для разрушения связей может требоваться более высокая начальная энергия, что будет затруднять воспламенение. Горючесть каучуков определяется не только термостойкостью, но и термостабильностью, и увеличение в эластомере числа более прочных связей способствует повышению огнестойкости. В случае полимеров близкой химической природы наблюдается прямая зависимость между термо- и огнестойкостью.

Трудновоспламеняемые резины создаются преимущественно с применением неорганических, элементоорганических или галогенсодержащих каучуков, так как они обладают высокой энергией связи и для их разрушения требуются большие теплотраты. Наличие в макромолекулах гетероциклов или ароматических фрагментов, замена фосфорсодержащих группировок $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ на $\text{P}-\text{C}$, уменьшение длины алкильной цепи у атома P также способствуют росту огнестойкости резины.

Введение в состав полимера фосфора способствует увеличению доли эндотермического процесса (охлаждения материала) и образованию прочного кокса (чем быстрее идет процесс коксования, тем выше устойчивость к горению). Галогенирование приводит к понижению температуры пламени в газовом слое у поверхности эластомера, способствует ингибированию воспламенения, причем в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ горючесть снижается. Одновременное присутствие в полимере атомов галогенов (особенно брома) и фосфора или сурьмы оказывает синергическое действие на повышение огнестойкости [18].

Резины на основе силоксановых каучуков способны воспламеняться и поддерживать горение, но для этого на начальном этапе требуется высокая температура. В пламени разрушается органическая часть силоксанового каучука без образования токсичных веществ и выделяется SiO_2 , проявляющий термо- и электроизоляционные свойства. Огнестойкость повышается при введении в полимер фенильных заместителей. Эластомерный материал на основе полифенилсилсесквиоксана, представляющий собой кремнийорганический высокомолекулярный блок-сополимер лестничного типа, характеризуется самозатуханием, пониженной горючестью и работоспособностью при температурах до $500\text{ }^\circ\text{C}$ без применения антипиренов [19]. Такие свойства связаны с химическим строением, конфигурацией и конформацией макромолекул, сложной разветвленной структурой, а также активным образованием коксообразующих веществ при термической деструкции полимера.

Комбинация резин на основе бутадиен-нитрильного и полихлоропренового каучуков активно используется при изготовлении маслобензостойких изделий с повышенной огнеупорностью, например армированных шлангов [20]. Нитрилсодержащий внутренний слой обеспечивает устойчивость к воздействию сред, а внешний слой на основе полихлоропренового каучука способствует снижению горючести изделия.

Каучуки общего назначения являются легковоспламеняющимися. Тем не менее часто существует необходимость применения резин на их основе в изделиях, к которым предъявляются повышенные противопожарные требования. Например, эластомерные композиции на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков используют для внешнего слоя конвейерных лент в горнодобывающей промышленности [21]. Для повышения огнеупорности в состав резин общего назначения вводят антипирены.

Классификация антипиренов

Термин *антипирен* переводится как прекращающий горение, направленный против огня [22].

Антипирены – специальные ингредиенты, которые вводят в композиции для повышения стойкости к воспламенению. Это могут быть вещества, выделяющие негорючие газы и пары воды либо стимулирующие обугливание резины и образующие на поверхности материала расплавленный слой, препятствующий дальнейшему распространению пламени. Для хлорсодержащих каучуков к таким соединениям относятся, например, хлорированные дифенил и нафталин [16].

Антипирены подразделяют на следующие категории [13, 22]:

1. По типу

- Органические – хлорпарафин и декабромдифенилоксид.
- Неорганические – гидроксиды магния и алюминия.

– Элементоорганические – металлические комплексы с органическими лигандами – например, комплексы хлорида платины с нитрилами, фосфинами, аминфосфинами.

2. По строению

– Низкомолекулярные – хлорпарафин и декабромдифенилоксид.
– Высокомолекулярные – поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен и галогенированные полиэферы.

3. По характеру действия

– Реакционноспособные – галогенированные эфиры кислот фосфора, металлические комплексы с органическими лигандами, содержащими фосфор, азот, кислород и другие атомы с неподеленными электронными парами – например, комплексные соединения платины: хлорплатиновая кислота, комплексы хлорида платины с нитрилами, фосфинами, аминфосфинами.

– Инертные – оксиды, гидроксиды и соли металлов; производные кислот фосфора и галогенсодержащие соединения; хлорсодержащие низкомолекулярные алифатические углеводороды, используемые в сочетании с синергистами (соединениями сурьмы); алкил- и арилфосфаты, их галоидные производные; циклоалифатические и ароматические галоидуглеводороды; бромсодержащие антипирены с высокой концентрацией брома.

4. По области действия

– Вещества общего назначения – тетрабромдифениловый эфир, 1,3-бис(2,4,6-трибромфенокси)пропан, гексабромбензол, пентабромтолуол, хлорпарафин, хлорированный полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбромид; галогенированные фосфорсодержащие вещества типа ароматических фосфатов, красного фосфора, оксида трис(оксиметил)фосфония и тетракис(оксиметил)фосфоний хлорида.

– Вещества, работающие в определенных материалах, таких как резины, ткани, пенопласты, пластмассы и др. (например, для резины: хлор- и бромсодержащие полимеры, бромированные эпоксидные смолы, фосфазены и фосфаты, которые также являются пластификаторами).

– Вещества, применяемые в определенных полимерах или классах полимеров: гексабромциклододекан – для ударопрочного полистирола, трибромнеопентанол – для полиуретанов.

5. По назначению (этапу действия)

– Первичные – эффективны на первой стадии горения, предотвращают разогрев материала до температур разложения (фосфор- и галогенсодержащие соединения).

– Синергисты или активаторы – ингибируют процессы деструкции резины, направляя их преимущественно в сторону структурирования или коксования (вещества, содержащие азот, сурьму и интумесцентные добавки).

– Добавки, изменяющие физический характер действия антипиренов, – препятствуют взаимодействию активных радикалов с полимером или продуктами его деструкции, снижают концентрацию легковоспламеняющихся газов в предпламенной зоне (гидроксид алюминия, соединения бора, силикаты, карбонаты).

6. По способу повышения огнестойкости (по принципу действия внутри материала)

– Ингибиторы горения – галогенпроизводные, для которых наиболее эффективны соединения, содержащие бром, такие как тетрафтордибромэтан, декабромдифенилоксид (ДБДФО), декабромдифенилэтан (ДБДФЭ).

– Вещества, уменьшающие долю возвращенной теплоты сгорания, такие как вещества, выделяющие водяной пар, азот, диоксид углерода, которые тем самым снижают температуру у поверхности материала, – например, гидроксиды алюминия и магния, цианурат меламина.

– Компоненты, способствующие образованию менее горючих продуктов пиролиза, – трихлорэтилфосфат, трис-1-бром, трихлорпропил фосфат, октабромдифенилоксид, гексабромбензол и хлорпарафин.

– Соединения, снижающие скорость диффузии горючих продуктов пиролиза к фронту пламени, – интумесцентные добавки, например вспенивающийся графит.

7. По основной функциональной группе или элементу

– Фосфор-, азот-, галоген-, серо-, бор-, сурьма-, кремнийсодержащие соединения – трикрезилфосфат и цианурат меламина.

– Вещества, имеющие в составе гетероциклы, аллильные, пероксидные и иные группы, стимулирующие процессы коксования и сшивки, например гексабромбензол.

– Соли и оксиды металлов переменной валентности, комплексные соединения, способствующие интенсивному выделению кокса, например триоксид сурьмы.

– Компоненты, в структуре которых присутствуют две и более функциональные группы или два элемента – например, фосфор–азот, фосфор–галоген, азот–бор – борат меламина и полифосфат аммония.

– Соединения, включающие карбонаты, связанную воду или иные соединения, разрушающиеся при протекании фазовых переходов, такие как бораты и карбонаты щелочноземельных металлов – например, борат кальция, карбонат кадмия, гидроксиды алюминия, магния и других металлов.

8. По химической природе

– Бромированные углеводороды – реактивные: тетрабромбисфенол А, бромированные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид; аддитивные: ДБДФО, гексабромциклодекан, бромированный полистирол, ДБДФЭ. Их часто применяют совместно с синергистами – оксидами сурьмы в соотношении 3:1.

– Соединения фосфора, такие как эфиры фосфорной кислоты – трис(2-хлорпропил)фосфат, 1,3-дихлоризопропилфосфат; неорганические соединения фосфора – красный фосфор, полифосфаты аммония, гипофосфит алюминия. При горении данных веществ происходит коксование и вспучивание поверхности тлеющего полимера с образованием защитного слоя – этот процесс называется интумесценция.

– Гидроксиды металлов – тригидрат алюминия и гидроксид магния. Из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости более востребован гидроксид магния.

– Хлорированные углеводороды – олигомерные хлорпарафины, которые для усиления эффекта применяют совместно с оксидами сурьмы в соотношении 3:1.

– Производные меламина – цианурат и фосфат меламина, которые действуют по механизму интумесценции.

– Другие – борат цинка, триоксид молибдена, триоксид сурьмы – проявляют высокие дымоподавляющие свойства, конкурируют с оксидами сурьмы.

Подобное разнообразие антипиренов связано с невозможностью создания универсальных веществ, пригодных для снижения класса пожароопасности. Под каждый каучук необходимо индивидуально подбирать эффективную систему добавок и наполнителей, замедляющих процесс горения.

Как правило, в резиновые смеси добавляют антипирены с разными функциями для более разносторонней и комплексной защиты (сурьма и галоген, фосфор и галоген). В некоторых случаях вещество может препятствовать распространению пламени только в присутствии другого вещества. Так, при отсутствии галогена в полимерном материале триоксид сурьмы вообще не является замедлителем горения. Напротив, он может способствовать увеличению интенсивности тления [12].

В настоящее время большое внимание уделено разработке новых систем антипиренов, однако наряду с ними рассматриваются и известные комбинации, повышающие

огнеупорность. Так, в статье [23] описаны механизмы действия гидроксидов металлов, галоген-, фтор-, азот- и фосфоразотсодержащих антипиренов, интумесцентных добавок, а также реакционноспособных систем компонентов, участвующих в эндотермических реакциях и за счет этого снижающих температуру и скорость процессов горения. Далее рассмотрим различные варианты рецептурного регулирования огнестойкости эластомеров, описанные в научно-технической литературе.

Рецептурные способы создания негорючих эластомерных композиций

Типы, дозировка и комбинации антипиренов, вводимых в резиновые смеси, определяются природой полимерной основы. Так, резины из натурального каучука становятся трудногорючими при добавлении в их состав смеси 25 мас. ч. триоксида сурьмы и 50 мас. ч. хлорпарафина, а резины из СКИ – при дозировке этих ингредиентов 20 и 40 мас. ч. соответственно. Получен патент на огнестойкую резиновую смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД, содержащую 35 мас. ч. хлорпарафина ХП-1100, 11 мас. ч. триоксида сурьмы и 35 мас. ч. гидроксида алюминия. Она отличается не только высокой огнестойкостью, но и лучшими физико-механическими показателями [24].

Исследовано влияние различных антипиренов на кинетику горения резин на основе каучуков СКИ-3 и СКД [25]. В частности, предложено заменить часть токсичного триоксида сурьмы на органобентониты серии Cloisite, а также на сочетания гидроксида алюминия и бората бария или гидроксидов магния, алюминия и кальция. В сочетании с хлорпарафинами марок ХП-470 и ХП-70 частичная замена триоксида сурьмы приводит к повышению энергии активации и снижению скорости процесса тления. Наилучшую эффективность показывает органобентонит марки Cloisite 15А.

Хлоропреновый каучук (неопрен), содержащий ~40 % связанного хлора в макромолекулярных цепях, является трудногорючим полимером. Для усиления этого эффекта рекомендуется применять комбинации антипиренов: по 5–15 мас. ч. оксида сурьмы и бората цинка, 15–40 мас. ч. тригидрата алюминия, а также низкомолекулярного полихлоропрена. При этом содержание оксида сурьмы, способствующего интенсивному дымовыделению, должно быть минимальным, а бората цинка и тригидрата алюминия – максимальным. Борат цинка может способствовать образованию угля, подавляя процесс тления при горении, и замещать оксид цинка, используемый для регулирования скорчинга и скорости вулканизации [12]. Авторы статьи [10] подтверждают, что при введении в резины на основе каучуков марок Байперон 611 (хлоропреновый каучук) и БНКС-28 АМН хлорпарафина, оксида сурьмы (III) и бората цинка в определенном соотношении происходит наибольшее снижение горючести резины. Следует отметить, что огнестойкими пластификаторами могут быть сложные фосфатные эфиры, хлорированные парафины и низкомолекулярный полихлоропрен, способный вызывать увеличение пластичности по аналогии с действием нефтяных масел.

В резинах на основе полихлоропренового каучука для увеличения огнестойкости также используют следующие комбинации наполнителей [12]:

- 45 мас. ч. гидроксида алюминия, 20 мас. ч. хлорпарафина и 6 мас. ч. триоксида сурьмы;
- 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 20 мас. ч. каолина, 10 мас. ч. бората цинка и 15 мас. ч. триоксида сурьмы.

Поскольку при высоком содержании триоксида сурьмы и хлорпарафина могут существенно ухудшиться механические свойства резин, рекомендуется уменьшить их количество путем дополнительного введения некоторых фосфатов.

Инертные наполнители, такие как каолин, могут увеличить кислородный индекс за счет уменьшения доли горючей части полихлоропрена, и наоборот, карбонат кальция уменьшает кислородный индекс, абсорбируя выделяющийся хлористый водород [12].

Этиленпропилендиеновый каучук (ЭПДК) не содержит галоген в полимерной цепи, поэтому он очень хорошо горит. В качестве источника галогена обычно используют хлорированный парафин, хлоралициклическое соединение, декабромдифенилоксид или этилен-бис(тетрабромфталимид) и синергические добавки, такие как оксид сурьмы и борат цинка. Например, применяют комбинацию ДБДФО, оксида сурьмы и бората цинка в присутствии наполнителей – талька и каолина [26].

Особенностью резин из ЭПДК является возможность введения значительного количества наполнителей. Увеличения огнестойкости можно добиться введением 100–250 мас. ч. тригидрата алюминия или гидроксида магния без дополнительного применения антипиренов. В работе [27] изучено влияние на свойства этиленпропиленовых каучуков гидроксидов алюминия марки Фрамиал-1 и магния марки Фрамитекс-0297. В качестве наиболее эффективного антипирена для ЭПДК выбран гидроксид алюминия марки Фрамиал-1.

Высокой устойчивостью к горению отличается разработанный ранее огнезащитный материал на основе ЭПДК и бутадиен-нитрильного каучука с добавлением окисленного графита [28].

Хлорированный полиэтилен (ХПЭ) на основе полиэтилена высокой плотности отличается хорошей химической и огнестойкостью, которая растет с увеличением степени галогенирования [12]. Снижение горючести ХПЭ может обеспечиваться введением хлор- или бромсодержащих антипиренов, хлорированного парафина или фосфатных сложных эфиров, однако применение тиазолов в качестве вулканизирующих агентов подавляет действие хлорсодержащих соединений. Следует отметить, что для достижения максимального эффекта используют комбинацию, содержащую до 5 мас. ч. оксида сурьмы, до 5 мас. ч. производных фосфатов и 20–50 мас. ч. тригидрата алюминия. Применение каолина и талька для повышения сопротивления воспламенению требует более высокого наполнения и введения синергической добавки – оксида сурьмы или тригидрата алюминия.

Бутадиен-стирольный каучук, содержащий хлорированный парафин, борат цинка, каолин, тригидрат алюминия и карбонат кальция, проявляет хорошие огнеупорные свойства [12]. Обычно вводят 10 мас. ч. триоксида сурьмы и 20–60 мас. ч. хлорпарафина (или 15 и 30 мас. ч. этих веществ) либо смесь из 5 мас. ч. триоксида сурьмы, 20 мас. ч. хлорпарафина и 25 мас. ч. гидроксида алюминия. При этом содержание антипиренов можно снизить введением галогенсодержащих соединений: хлорсодержащего пластификатора (например, марки ХП-470) или комбинации 15–20 мас. ч. хлорированного парафина и 15–20 мас. ч. ДБДФО.

В работе [29] рассмотрено влияние высокодисперсных вспучивающих антипиренов на свойства резин на основе бутадиен-стирольных каучуков. В качестве веществ, снижающих горючесть, применены системы, содержащие высокодисперсные карбиды кремния и терморасширяющийся графит, с увеличением содержания которого образующийся кокс становится более легким и рыхлым, растет продолжительность прогрева образцов и повышается температура разрушения.

В случае бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) огнеупорность резин можно повысить путем добавления: 25 мас. ч. триоксида сурьмы и 50 мас. ч. хлорпарафина; 30 мас. ч. диоксида кремния и 30 мас. ч. трикрезилфосфата; 10 мас. ч. оксида сурьмы, 20 мас. ч. хлорпарафина и 10 мас. ч. тетрабромбисфенола А. Как известно [12], смеси бутадиен-нитрильного эластомера и поливинилхлорида сочетают масло- и химическую стойкость, озоностойкость и сопротивление горению. Введение в резиновую смесь БНК и полихлоропрена (ПХП) в соотношении 70:30 позволяет снизить содержание антипиренов – достаточно добавить 10 мас. ч. триоксида сурьмы и 20 мас. ч. хлорпарафина,

а при соотношении 50:50 соответственно БНК и ПХП достаточно 10 мас. ч. каждого из этих веществ.

Исследования [30] показали, что замена дибутилфталата на трихлорэтилфосфат способствует повышению устойчивости к воспламенению. Изучено также влияние на горючесть резин на основе БНКС-28 АМН следующих комбинаций: трихлорэтилфосфата и трихлорпропилфосфата с оксидами магния и кальция; хлорпарафина марки ХП-1100 с триоксидом сурьмы, а также этой системы с гидроксидом алюминия марки Скар-Лет 315.

Более высокая механическая прочность у гидрированного бутадиен-нитрильного каучука в сравнении с БНК позволяет вводить большее количество огнеупорных наполнителей без существенного уменьшения значений физических свойств [12].

Силоксановые эластомеры имеют превосходную стойкость к окислению, высокую степень химической инертности, атмосферостойкость, хорошие электрические свойства и низкое поверхностное натяжение. Они воспламеняются с образованием кремнийсодержащих продуктов без горящих капель. Улучшение термической стабильности и трудногорючести может быть достигнуто замещением метильной группы на фенильную или винильную. В силоксановых эластомерах применение бората цинка способствует образованию на поверхности изолирующего слоя при обугливания [31].

Для получения огнеупорных резин на основе силоксановых каучуков предложено [32] вводить в резиновые смеси на основе каучука марки СКТВ 25 мас. ч. ДБДФО или смесь 20 мас. ч. ДБДФО с 20 мас. ч. гидроксида алюминия. В первом случае наблюдается улучшение физико-механических показателей.

В статье [33] представлены термоморозостойкие кремнийорганические эластомерные материалы пониженной горючести марок ВР-38М и ВР-42, а также огнетеплозащитный материал марки ТЗР-5МП с повышенными противопожарными характеристиками на основе хлорсульфированного полиэтилена. Эластомерный материал марки ВР-38М – самозатухающая резина на основе кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения марки Термосил-УП, способная выдерживать температуры до 350 °С. Эти показатели достигаются без применения антипиренов. Резина марки ВР-38М применяется в уплотнительных соединениях, подвергающихся экстремальным термическим нагрузкам, – например, в ответственных узлах изделий ракетно-космической техники. Резина пониженной горючести марки ВР-42 на основе метилвинилсилоксанового каучука способна работать на воздухе при температурах до 200 °С. Для повышения огнестойкости в смесь вводят тонкодисперсный гидроксид магния. Описанный материал применяется для изготовления формовых и неформовых резиновых уплотнительных деталей для неподвижных соединений на воздухе, в морской воде и арктическом климате. Еще одна область применения – уплотнители дверей, люков и прочих элементов конструкции летательных аппаратов и транспортных средств. Огнезащитные материалы марок ТЗР-3 и ТЗР-5М для арктического и субарктического климата работоспособны в горящей нефти на протяжении 8 мин, а в открытом пламени с температурой до 1200 °С – на протяжении 20 мин. Для этих марок материалов характерно наличие токсичных компонентов в составе и низкие значения физико-механических показателей. Сильнодымящая и трудногорючая резина марки ТЗР-5МП, не содержащая токсичных компонентов, способна выдерживать открытое пламя не менее 30 мин. Для повышения огнестойкости в смесь вводят пентаэритрит и увеличивают количество хлорпарафина ХП-470. После прогара образуется кокс с плотной и механически прочной структурой, материал вспенивается и увеличивается в объеме в 2–3 раза.

В работе [34] сравнивается влияние на огнестойкость силиконовых резин гидроксидов магния и алюминия на примере каучука марки СКТВ-1. На основании проведенного исследования сделан вывод о лучшей эффективности гидроксида алюминия по сравнению с гидроксидом магния.

Следует отметить, что введение в пенополиуретановую резину гидроксида алюминия, трикрезилфосфата и ДБДФО лучше всего повышает огнеупорность [35]. Возможно применение полиуретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ с использованием в качестве антипиренов ДБДФО и триоксида сурьмы при создании пожаробезопасного материала для надувной оболочки спасательного трапа самолета [36].

Изучалось [37] влияние модифицированных алюмосиликатных наполнителей на горючесть резин на основе бутадиен-стирольного каучука. Отмечено, что способ модификации влияет на плотность и количество образующегося защитного коксового слоя – наиболее плотное покрытие образуется в случае применения элементоорганических соединений.

Авторами статьи [38] рассмотрено влияние оксидов металлов с переменной валентностью на огнестойкость и термостойкость резиновых смесей. В резинах на основе бутадиен-стирольного каучука с диоксидом циркония разрушение наступает при более высоких температурах. Такой эффект достигается благодаря образованию на поверхности образцов, помещенных в пламя горелки, плотного слоя огнестойкого кокса.

Применение комбинации из трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и гидроксида алюминия марки Скар-Лет 315 в эластомерных композициях с БНК способствует уменьшению продолжительности затухания образцов после извлечения из пламени. При этом введение ТХЭФ и гидроксида алюминия марки Скар-Лет 315 в полимерную основу существенно снижает горючесть резин, не ухудшая технологические свойства смесей и физико-механические свойства вулканизатов [39].

В статье [40] описано многообразие антипиренов для полимерных материалов, а также рассмотрены особенности их строения и механизмы действия. Приведены как стандартные сочетания веществ, так и усовершенствованные варианты. Например, перспективными антипиренами считаются интумесцентные системы, которые в дополнение к высокой эффективности являются экологически безопасными. Исследованы также новые вспучивающиеся материалы на основе полиаммонийфосфата, меламина и гуанидин сульфамата, являющихся прекурсорами вспененного кокса, и установлена возможность применения полимерных нанокмозитов на основе слоистых силикатов. Последние обладают пониженной горючестью и уникальным комплексом физических, механических и химических свойств, которых невозможно достичь при применении макро- или микроструктурных наполнителей.

В связи с разработкой новых систем антипиренов постепенно отказываются от старых, не способных отвечать возросшим требованиям по экологичности и безопасности для человека. В последние несколько лет наблюдается тенденция к частичной или полной замене триоксида сурьмы из-за требования уменьшения задымления и токсичности образующихся продуктов горения, а также для снижения стоимости производства резинотехнических изделий. Чаще всего в качестве альтернативы используют борат цинка [23, 40].

Следует отметить, что продолжительное развитие химии антипиренов и применения их в качестве веществ, снижающих горючесть эластомеров, обусловило большое разнообразие химических ингредиентов, в связи с чем в 2021 г. опубликована статья [41], предлагающая новые способы учета и упорядочивания этих материалов и затрагивающая вопросы статистики декларирования и товарных позиций антипиренов в товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности.

Области применения огнестойких резин

Резиновые материалы применяются в ракетной, авиационной и морской технике, горнодобывающей промышленности и т. д., в том числе для конструкций специального назначения, огнестойких и работающих при экстремальных температурах. Основные изделия, в которых применяются трудногорючие эластомерные композиции на полимерной основе [23]:

Провода и кабели	Полихлоропрен, хлорированный полиэтилен, этиленпропиленовый двойной и тройной сополимер, хлорсульфированный полиэтилен, силиконовые и уретановые эластомеры, сополимер этиленвинилацетата
Конвейерные ленты	Бутадиен-стирольный каучук, полихлоропрен
Напольные покрытия	Бутадиен-стирольный каучук
Кровельные материалы	Этиленпропиленовый диеновый каучук, хлорсульфированный полиэтилен
Герметизирующая пена	Этиленпропиленовый диеновый каучук
Трубы	Бутадиен-нитрильный каучук
Прорезиненные ткани	Полихлоропрен, полиуретан, бутадиен-нитрильный каучук

Силиконовая резиновая смесь СП-541, которая активно поставляется ООО «НТЦ «Резина-ФС», применяется в уплотнительных кольцах, манжетах, защитных оболочках, технических пластинах и других деталях, где требуется повышенная огнестойкость.

Для производства кабелей и проводов может применяться материал на основе комбинации низко- и высокомолекулярного метилвинилсилоксанового каучука. Повышение устойчивости к воспламенению происходит за счет добавления гидратированных гидроксидов и карбонатов кальция, магния или алюминия [33]. Одним из первых отечественных производителей огнестойких кабелей является АО «СПКБ Техно». Компания осуществляет поставки продукции для охранно-пожарной сигнализации, систем безопасности и телекоммуникации. При контакте с открытым пламенем продолжительность работоспособности изделий достигает 180 мин, при этом продукция характеризуется низким газо- и дымовыделением. ООО «Спецресурс» выпускает широкий ассортимент сертифицированной огнестойкой продукции, в частности элементы кабельных линий, работоспособных при пожаре.

Для снижения рисков взрывов и пожаров в угольных шахтах компанией Yantai WonRay Rubber Tire Co, Ltd созданы и внедрены антистатические, взрывозащищенные и огнеупорные цельнолитные шины, которые активно применяются для подземных транспортных средств известных отечественных компаний-производителей горнодобывающего оборудования.

Многие заводы резинотехнических изделий (АО «Курская фабрика технических тканей», АО «Курскрезинотехника», ООО «Элласт», ООО «Уральский завод конвейерных лент» и др.) специализируются на выпуске конвейерных лент. В ассортименте встречаются жаропрочные и огнестойкие варианты, материал обкладок которых способен выдерживать контакт с горячими веществами. Существует две модификации огнестойких конвейерных лент: теплостойкая и шахтная. Теплостойкий вид используется при транспортировке объектов с температурами до 150 (Т1), 180 (Т2) и 210 °С (Т3). Шахтные ленты подразделяются на трудновоспламеняющиеся и трудногорючие. Последние, помимо устойчивости к огню, характеризуются безопасностью при работе в атмосфере с повышенной концентрацией взрывоопасных газов и пыли. Огнезащитные

конвейерные ленты успешно применяются при транспортировке горячих химикатов, удобрений, цемента, кокса, клинкеров, отходов спеченных руд, аглоруд, пресс-форм для песка, металлического порошка и прочих материалов с температурой >60 °С.

Фирма KRAIPEC, Ltd выпускает трудновоспламеняемое рулонное покрытие из резиновых гранул марки KRAIPEC®Top FiRe, области применения которого – строительство и ландшафтный дизайн. Оно может использоваться для изоляции и огнезащиты кровли, а также как антискользящее покрытие внутри помещений и на улице.

Заключения

Для оценки негорючих свойств эластомеров в настоящее время применяются различные методы. В данной статье приведен обзор источников научно-технической информации – рассмотрены зоны горения, которые можно выделить при горении материала, а также условия, способствующие активации и развитию процесса распространения пламени. Описаны главные рецептурные методы повышения огнестойкости резин и дано представление о влиянии каждого из компонентов на сопротивление резиновой смеси горению. Приведена зависимость огнестойкости резин от теплоты сгорания каучуков, входящих в их состав. Подробно рассмотрено влияние антипиренирующих добавок в составе резиновой композиции на огнестойкость. Даны примеры применения огнестойких резин в изделиях, используемых в разных отраслях промышленности.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 т.* Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 25–26.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
4. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. № 4. С. 2–7.
5. Венедиктова М.А., Евдокимов А.А., Краснов Л.Л., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
6. Кан А.Ч., Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р. Пожаробезопасность конструкционных органических полимеров, армированных арамидными тканями // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 4 (69). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
7. Гаращенко А.Н., Виноградов А.В., Кобылков Н.В., Никольчинкин А.А., Антипов Е.А. Экспериментальное и расчетное моделирование огне- и теплозащиты композиционных материалов в условиях высокотемпературного воздействия // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
8. Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.10.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.
9. Начаркина А.В., Зеленина И.В., Валуева М.И., Барботько С.Л. Пожаробезопасность высокотемпературных углепластиков авиационного назначения (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150.

10. Хомич В.А., Смирнова Т.Б. Оценка влияния добавок антипиренов на горючесть резин // Образование. Транспорт. Инновации. Строительство: сб. мат. III Национальной научно-практической конференции. Омск: СибАДИ, 2020. С. 472–477.
11. Шашок Ж.С. Основы рецептуростроения эластомерных композиций: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2013. 98 с.
12. Технология резины. Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
13. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 157 с.
14. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паняматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие, 2-е изд. СПб.: Профессия, 2005. 249 с.
15. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. Т. 2. С. 57–63.
16. Венедиктова М.А. Огне-, теплозащитные покрытия с улучшенными эксплуатационными, технологическими и экологическими характеристиками: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2021. 114 с.
17. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины: 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
18. Жирикова З.М., Алоев В.З., Тарчокова М.А. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова. 2019. № 3 (25). С. 43–48.
19. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от –60 до 500 °С // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
20. Огнестойкий шланг, армированный кордовой тканью из стекловолокна: пат. 2589589 Рос. Федерация; заявл. 16.04.2013; опубл. 10.07.2016.
21. Петрова Н.П. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков и каучуков общего назначения с применением комбинаций антипиренов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Чебоксары: Типография Чуваш. гос. ун-та, 2015. 24 с.
22. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
23. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2016. № 4. С. 46–60.
24. Огнестойкая резиновая смесь: пат. 2522627 Рос. Федерация; заявл. 21.11.12; опубл. 20.07.14.
25. Петрова Н.М., Тарасов Н.А., Ушмарин Н.Ф. и др. Влияние антипиренов на кинетику горения резины на основе каучуков СКИ-3 и СКД // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 104–107.
26. Composition of flame retardant epdm rubber compound and its preparing method: pat. 100637655 KR; appl. 09.08.2005; publ. 24.10.06.
27. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Гуляев А.И. Резины с пониженной горючестью на основе этиленпропилен-диенового каучука // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-9-9.
28. Огнезащитный материал для покрытий и способ его получения: пат. 2105029 Рос. Федерация; заявл. 05.09.95; опубл. 20.02.98.
29. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г. и др. Исследование влияния высокодисперсных вспучивающихся систем антипиренов на огнетеплостойкость эластомерных композиций // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 48–49.
30. Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Повышение огнестойкости резины на основе БНК с использованием комбинаций трихлорэтилфосфата с различными антипиренами // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 19. С. 94–97.
31. Hamdani S., Longuet C., Perrin D. et al. Flame retardancy of silicone-based materials // Polymer Degradation and Stability. 2009. No. 4. P. 465–495. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019.
32. Наумов И.С., Петрова А.П., Елисеев О.А., Барботько С.Л. Экспериментальные исследования в области создания кремнийорганических резин с пониженной горючестью // Труды ВИАМ. 2015. № 10 (34). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-9-9.

33. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
34. Зими́на А.С., Хаки́муллин Ю.Н. Влияние гидроксида алюминия и гидроксида магния на термостойкость силоксановых резин // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022. № 3–4. С. 22–26. DOI: 10.24412/2071-8268-2022-3-4-22-26.
35. Рюткянен Е.А., Сиротинкин Н.В., Бельшина Ю.Н. Композиционный теплоизоляционный пенополиуретан пониженной горючести // *Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России*. 2012. № 1. С. 42–46.
36. Платонов М.М., Нестерова Т.А., Назаров И.А., Бейдер Э.Я. Пожаробезопасный материал на текстильной основе с полиуретановым покрытием для надувной оболочки спасательного трапа // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 2. С. 50–54.
37. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г., Цыбулько Н.О. Исследование влияния модифицированного дисперсного алюмосиликатного наполнителя на огнестойкость эластомерных композиций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. № 14. Т. 18. С. 54–55.
38. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.В. Исследование влияния соединений переходных металлов на огнетеплостойкость эластомерных композиций // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014. № 22. С. 68–71.
39. Ушмарин Н.Ф., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Петрова Н.П., Кольцов Н.И. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением комбинации антипиренов // *Каучук и резина*. 2012. № 1. С. 28–31.
40. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Замедлители горения для полимеров // *Каучук и резина*. 2010. № 4. С. 34–42.
41. Мурзаев Р.К., Абдумавлянова М.К., Содикова М.Р., Таджиходжаев З.А. Проблемы классификации химической продукции – огнезащитные присадки («антипирены») в таможенных целях // *Universum: технические науки*. 2021. № 10–3 (91). С. 73–79.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1, pp. 25–26.
3. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 346–348.
4. Kablov E.N. The sixth technological structure. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 4, pp. 2–7.
5. Venediktova M.A., Evdokimov A.A., Krasnov L.L., Petrova A.P. Research of possibility of application of fireproof paste for increase of fire safety of designs from polymeric composite materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
6. Kan A.Ch., Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Ayupov T.R. Fire safety of structural organic plastics reinforced with aramid fabrics. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 4 (69), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 17, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-51-60.
7. Garashchenko A.N., Vinogradov A.V., Kobylkov N.V., Nikolchenkin A.A., Antipov E.A. Experimental and computational modeling of fire and thermal protection composite materials under high-temperature exposure. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-84-97.
8. Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L. The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

9. Nacharkina A.V., Zelenina I.V., Valueva M.I., Barbotko S.L. Fire safety of high-temperature carbon fiber reinforced plastics for aviation purposes (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 7 (113), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-134-150.
10. Khomich V.A., Smirnova T.B. Assessment of the influence of flame retardant additives on the flammability of rubber. *Education. Transport. Innovation. Construction: Materials of III National Scientific and Practical Conference*. Omsk: SibADI, 2020, pp. 472–477.
11. Shashok Zh.S. *Fundamentals of formulation development of elastomeric compositions: educational allowance*. Minsk: BSTU, 2013, 98 p.
12. *Rubber technology. Recipe development and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dick. St. Petersburg: Scientific principles and technologies, 2010, 620 p.
13. Kodolov V.I. *Flammability and fire resistance of polymer materials*. Moscow: Khimiya, 1976, 157 p.
14. Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V. *Technical properties of polymer materials: allowance*, 2nd. ed. St. Petersburg: Profession, 2005, 249 p.
15. Berlin A.I. Combustion of polymers and polymer materials of reduced flammability. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 9, vol. 2, pp. 57–63.
16. Venediktova M.A. *Fire and heat-protective coatings with improved operational, technological and environmental characteristics*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2021, 114 p.
17. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. *General rubber technology*. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
18. Zhirikova Z.M., Alov V.Z., Tarchokova M.A. Fire resistance of polymer materials and methods for increasing it. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta im. V.M. Kokova*, 2019, no. 3 (25), pp. 43–48.
19. Chaikun A.M., Venediktova M.A., Bryk Ya.A. Development of the compounding of rubber extremely high heat resistance with temperature range of exploitation from the –60 to +500 °C. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 03. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
20. *Fire-resistant hose reinforced with fiberglass cord fabric*: pat. 2589589 Rus. Federation; appl. 16.04.13; publ. 10.07.16.
21. Petrova N.P. *Development of fire-resistant rubbers based on nitrile butadiene rubbers and general purpose rubbers using combinations of fire retardants*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.). Cheboksary: Printing House of Chuvash State Univ., 2015, 24 p.
22. Kodolov V.I. *Flame retardants for polymer materials*. Moscow: Khimiya, 1980, 274 p.
23. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G. Basic methods and mechanisms for increasing the fire and heat resistance of materials. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 46–60.
24. *Fire-resistant rubber mixture*: pat. 2522627 Rus. Federation; appl. 21.11.12; publ. 20.07.14.
25. Petrova N.M., Tarasov N.A., Ushmarin N.F. et al. The influence of fire retardants on the combustion kinetics of rubber based on SKI-3 and SKD rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 104–107.
26. *Composition of flame retardant epdm rubber compound and its preparing method*: pat. 100637655 KR; appl. 09.08.2005; publ. 24.10.06.
27. Naumov I.S., Petrova A.P., Barbotko S.L., Guliaev A.I. Rubbers with the lowered combustibility on basis of ethylenepropylene-diene rubber. *Trudy VIAM*, 2016, no. 2 (38), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-9-9.
28. *Fire-retardant material for coatings and method of its production*: pat. 2105029 Rus. Federation; appl. 05.09.95; publ. 20.02.98.
29. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G., Zvada S.S., Gaidukova A.A. Study of the influence of highly dispersed intumescent fire retardant systems on the fire and heat resistance of elastomeric compositions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 14, pp. 48–49.
30. Petrova N.P., Ushmarin N.F., Koltsov N.I. Increasing the fire resistance of NBR-based rubber using combinations of trichlorethyl phosphate with various flame retardants. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 19, pp. 94–97.

31. Hamdani S., Longuet C., Perrin D. et al. Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, no. 4, pp. 465–495. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2008.11.019.
32. Naumov I.S., Petrova A.P., Eliseev O.A., Barbotko S.L. Experimental research in the field of development of organic silicon rubbers with low flammability. *Trudy VIAM*, 2015, no. 10, paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 27, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-9-9.
33. Eliseev O.A., Naumov I.S., Smirnov D.N., Bryk Ya.A. Rubbers, sealants, fireproof and heat-shielding materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
34. Zimina A.S., Khakimullin Yu.N. The influence of aluminum hydroxide and magnesium hydroxide on the heat resistance of siloxane rubbers. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*, 2022, no. 3–4, pp. 22–26. DOI: 10.24412/2071-8268-2022-3-4-22-26.
35. Ryutkyanen E.A., Sirotinkin N.V., Belshina Yu.N. Composite heat-insulating polyurethane foam of reduced flammability. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MCHS Rossii*, 2012, no. 1, pp. 42–46.
36. Platonov M.M., Nesterova T.A., Nazarov I.A., Bejder E.Ya. Fabric-based fireproof material with polyurethane coating for inflatable shell of rescue ladder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 2, pp. 50–54.
37. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.G., Tsybulko N.O. Study of the influence of a modified dispersed aluminosilicate filler on the fire resistance of elastomeric compositions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 14, pp. 54–55.
38. Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Kochetkov V.G., Lapina A.V. Study of the influence of transition metal compounds on the fire and heat resistance of elastomeric compositions. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, no. 22, pp. 68–71.
39. Ushmarin N.F., Petrova N.N., Sandalov S.I., Petrova N.P., Koltsov N.I. Development of fire-resistant rubbers based on nitrile butadiene rubbers using a combination of fire retardants. *Kauchuk i rezina*, 2012, no. 1, pp. 28–31.
40. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Flame retardants for polymers. *Kauchuk i rezina*, 2010, no. 4, pp. 34–42.
41. Murzaev R.K., Abdumavlyanova M.K., Sodikova M.R., Tadzhihodzhaev Z.A. Problems of classification of chemical products – fire retardant additives («fire retardants») for customs purposes. *Universum: tekhnicheskkiye nauki*, 2021, no. 10–3 (91), pp. 73–79.

Информация об авторах

Потапова Александра Игоревна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Боброва Инна Игоревна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Евдокимов Антон Андреевич, заместитель начальника по науке, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Венедиктова Мария Анатольевна, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexandra I. Potapova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Inna I. Bobrova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anton A. Evdokimov, Deputy Head of Laboratory of Science, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Maria A. Venediktova, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.12.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.12.2023.

The article was submitted 18.12.2023; approved and accepted for publication after reviewing 21.12.2023.