Особенности поверхностного фторирования термоэластопластов на основе полиуретана и его влияние на свойства полимера

В. Г. Назаров, В. П. Столяров, Г. Н. Петрова, В. И. Грязнов, В. М. Бузник

Рассмотрены особенности фторирования термоэластопластов на основе полиуретана. Выявлен характер изменения степени фторирования термоэластопласта от времени фторирования и атомный состав модифицированного поверхностного слоя. Исследовано и установлено существенное влияние фторирования на морфологию поверхности термоэластопласта на основе полиуретана, его физико-механические свойства, горючесть и стойкость к горюче-смазочным материалам. Морфология поверхности фторированного образца по сравнению с исходным становится более развитой за счет появления высокочастотной составляющей. Формирование такой структуры обусловлено более интенсивным фторированием эластичных областей полимера, как менее плотных, и на большую глубину с частичной деструкцией. Показано снижение скорости набухания образцов в авиационном керосине и в моторном масле. Установлено, что поверхностное фторирование уменьшает горючесть термоэластопласта по таким показателям, как время воспламенения, высота прогорания и максимальная высота пламени. В целом, по классификации АП-25 фторирование термоэластопласта переводит этот материал из категории “сгорающий” в категорию “самозатухающий”.

Ключевые слова: термоэластопласты, фторирование, морфология поверхности, антипирены, горючесть, пожаробезопасность, стойкость к агрессивным жидким средам.

Введение

В последние годы ускоренное развитие получили различные методы модификации полимеров и эластомеров. Это объясняется тем, что модификация позволяет на основе многотоннажных промышленных полимеров получать изделия, работающие в жестких условиях эксплуатации. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом и интересной в фундаментальном аспектах является обработка их поверхности [1 – 3]. Это интенсивно развивающееся многоуровневое научное направление, основным объектом которого является трансформация структуры поверхностного и переходного слоев полимера, позволяющая на основе известных полимеров разрабатывать технологии получения качественно иных материалов с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств [4 – 14]. Одним из наиболее эффективных и перспективных способом химической модификации полимерных поверхностей является их фторирование [15 – 17]. Этот метод позволяет получать полимерные материалы с химической устойчивостью, близкой к фторопластам. Процесс прямого фторирования полимеров обладает рядом важных преимуществ с точки зрения практических приложений — процесс протекает при комнатной температуре с приемлемой скоростью и является “сухой” технологией поверхностного модифицирования полимеров. После обработки образуется слой, в котором атомы водорода в макромолекуле исходного полимера замещены атомами фтора, толщина слоя может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Разработанный метод нашел успешное применение для модификации широкого круга термопластов и эластомеров. В этой связи представлялось интересным исследование возможности поверхностного фторирования термоэластопластов (ТЭП), к которым в настоящее время проявляется повы-

шенное внимание. Интерес обусловлен тем, что ТЭП обладают в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров, а при повышенных температурах обратимо переходят в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываются подобно термопластам [18 – 21].

Цель настоящей работы — изучение поверхностного фторирования ТЭП на основе полиуретанов и его влияния на свойства ТЭП.

Методики экспериментальных исследований

В качестве объектов исследований использовали ТЭП на основе полиуретана производства ОАО "НПФ ВИТУР" (образец ТЭП) и композитный материал на основе ТЭП с добавлением 3 % фосфорсодержащего антипирена (АП) (образец ТЭП + АП). Фторирование образцов ТЭП и ТЭП + АП проводили по ранее разработанной методике [14] элементарным фтором в смеси с инертным газом при температуре 20°С в течение 0,5, 1 и 3 ч. Степень фторирования (C_A^F, кг/м^2) оценивали гравиметрическим способом по отношению разности масс образцов после и до фторирования к площади поверхности фторируемого образца. Изготовление композиций осуществляли на линии гранулирования композиционных материалов ЛГКМ 34/34. Образцы для испытаний отливали на термопластавтомате со шнековой пластикацией фирмы "Arburg" (Германия) при температуре литья 175±10 °С. В соответствии с ГОСТ 11262, ГОСТ 265 и ОСТ 1 90094 были получены три вида образцов — в виде стандартных лопаток, дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм и пластин размером 2 × 50 × 290 мм. Кроме того, некоторые пластины были изготовлены методом прямого прессования на лабораторном прессе при температуре 180 ± 2 °С, давлении 10 – 15 кг/см^2 и времени прессования 1 мин. Оценку прочностных, деформационных свойств, химической стойкости (стойкости к ГСМ) и горючести осуществляли по стандартным методикам в соответствии со следующей нормативной документацией: прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 265 на разрывной машине с программным обеспечением марки "ИР 5040-5", набухание после выдержки в ГСМ по СТП 1-595-328-98, горючесть в соответствии с Авиационными правилами АП-25, приложение F, часть 1 (ОСТ 1 90094-79) в камере горючести. Содержание элементов в поверхностном слое полимера определяли на двухкамерном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре JPS-9200 (JEOL, Япония) с полусферическим анализатором и двуханодной рентгеновской пушкой. Глубина анализа составляла 2 – 3 нм, диаметр круга при анализе поверхности — ~ 1 мм. Исследование морфологических изменений поверхностных структур проводили с помощью мультимикроскопа СММ-2000 (изготовитель ОАО "Завод Протон-МИЭТ", г. Зеленоград) с кантилевером Veeco SCM-PIT (США).

Результаты и обсуждение

Как известно [14, 15], реакции фтора с полимерами реализуются путем замещения атомов водорода, присоединения по кратной связи, в том числе и по сопряженным связям ароматического кольца, или деструкцией основной цепи макромолекулы полимера. Большинство из этих реакций протекает по цепному свободнорадикальному механизму. По мере насыщения макромолекул полимера фтором в поверхностном слое фторирование распространяется на нижележащие слои за счет диффузии фтора в глубь полимера. Суммарный результат фторирования характеризуется степенью фторирования, рассчитываемой по отношению массы введенного фтора к площади поверхности полимера.

Результаты исследований зависимости степени фторирования образцов ТЭП и ТЭП + АП от продолжительности модификации представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что зависимости степени фторирования образцов ТЭП и ТЭП + АП от времени обработки имеют вид восходящих кривых с перегибом. Фторирование в течение 0,5 и 1 ч идет достаточно интенсивно, в дальнейшем скорость его снижается. Такой вид кривых характерен для фторирования других полимеров, например, поэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата [15] и обусловлен тем, что на первой стадии процесс контролируется быстрым взаимодействием фтора с поверхностными

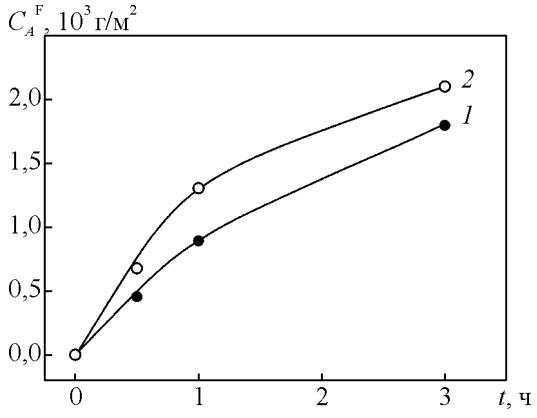


Рис. 1. Зависимости степени фторирования образцов ТЭП (*1*) и ТЭП+АП (*2*) от продолжительности их модификации.

слоями полимера, а на второй — замедлением реакций, обусловленным процессом диффузии фтора вглубь полимера. Необходимо также отметить, что образцы ТЭП + АП фторируются до более высоких степеней фторирования, чем образцы ТЭП. Можно предположить, что антипирен как более реакционноспособный компонент активнее взаимодействует с фтором, увеличивая тем самым общую степень фторирования образца.

Замещение атомов водорода на атомы фтора и присоединение по кратным связям в макромолекулах поверхностного слоя полимера подтверждается данными фотоэлектронной рентгеновской спектрометрии. Атомный состав поверхностного слоя полимера до и после фторирования в течение 3 ч образца ТЭП представлен в табл. 1.

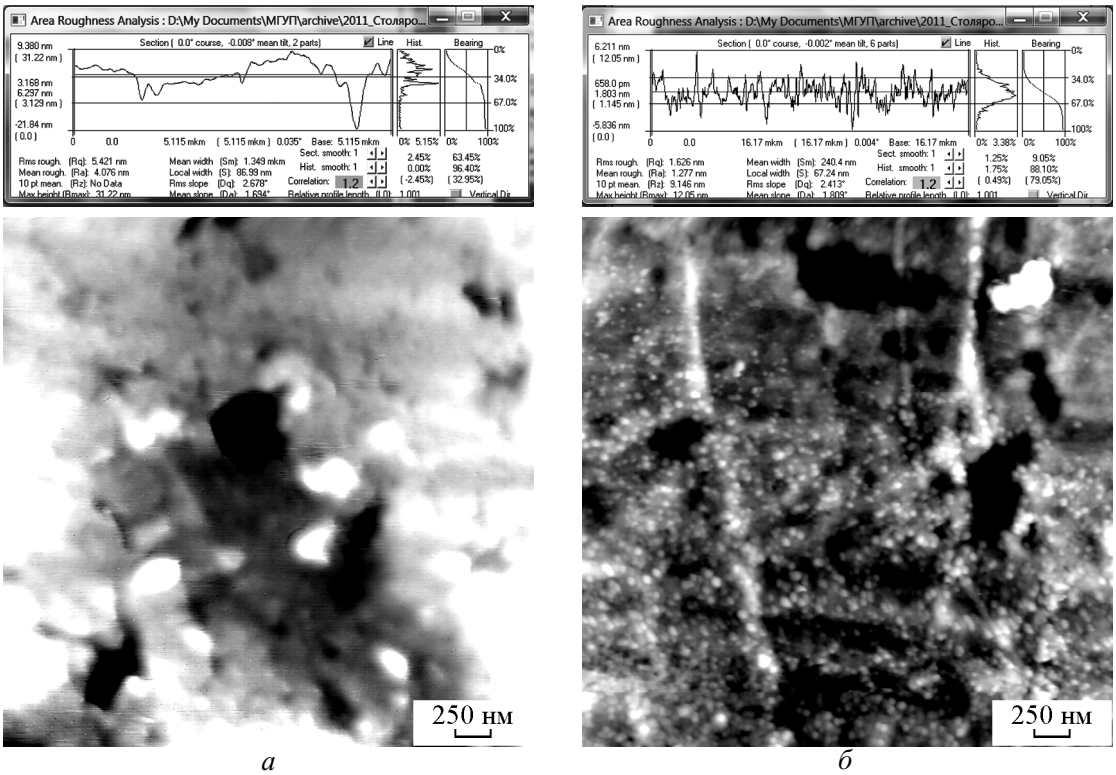
Из табл. 1 видно, что в поверхностном слое фторированного ТЭП при глубине анализа 2 – 3 нм содержание фтора составляет 33,8 ат. %, то есть примерно 5 атомов фтора на 6 – 7 атомов углерода. Его содержание существенно ниже, чем теоретически возможное (~ 50 – 55 ат. % фтора), при отсутствии деструкции полимера. Кроме того, во фторированном слое ТЭП наблюдается снижение процентного содержания атомов кислорода и увеличение атомов азота. Это может быть связано с тем,

Таблица 1

Химический состав поверхностного слоя ТЭП до и после фторирования в течение 3 ч

Химический элемент	Химический состав, ат. %	
	ТЭП исходный	ТЭП, фторирированный 3 ч
C	74,0	43,5
O	19,7	14,9
F	0	33,8
N	2,1	5,0
Si	4,2	1,9

что в условиях фторирования имеет место частичная деструкция макромолекул с образованием низкомолекулярных продуктов. Исходя из особенностей строения полиуретановых ТЭП, которые представляют собой блоксополимеры с чередующимися блоками из сегментов сложных или простых полиэфиров (эластичная составляющая) и продуктов взаимодействия диизоцианата и диола (жесткие блоки) [18, 19], можно полагать, что малоустойчивым к деструкции звеном в ТЭП является полиэфирная часть макромолекулы. Известно, что простые алифатические полиэфиры легко окисляются; их эфирная связь нестойка к действию кислотных агентов (HC1, HBr, BF_3), они разрушаются под действием окислителей (H_2O_2, органические пероксиды, гало-



а *б*

Рис. 2. Морфология и профилограммы поверхности образцов ТЭП: *а* — контрольного, *б* — фторированного. Размер области сканирования — 3,4 × 3,4 мкм.

Таблица 2

Прочностные и деформационные характеристики контрольных и фторированных образцов ТЭП

№ п/п	Образец, время фторирования, ч	Напряжение при разрыве, МПа	Относительная деформация при разрыве, %	Относительная остаточная деформация, %
1	ТЭП, контрольный	26,5 ± 2,5	340 ± 10	40 ± 1,0
2	ТЭП, 0,5	22,2 ± 2,1	360 ± 11	40 ± 1,0
3	ТЭП, 1	26,0 ± 2,4	360 ± 14	40 ± 1,0
4	ТЭП, 3	26,5 ± 2,2	400 ± 12	40 ± 1,0
5	ТЭП + АП, контрольный	25,4 ± 2,9	550 ± 10	90 ± 2,0
6	ТЭП + АП, 0,5	24,6 ± 2,0	530 ± 9	90 ± 2,0
7	ТЭП + АП, 1	27,8 ± 2,1	520 ± 10	90 ± 2,0
8	ТЭП + АП, 3	24,2 ± 2,3	530 ± 11	90 ± 2,0

гены) [22, 23]. Это предположение подтверждается данными, полученными при изучении морфологии поверхностного фторированного слоя ТЭП методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющим определить рельеф поверхности образца с разрешением от десятков ангстрем и выше. Фторирование ТЭП, так же как и резин [24], сопровождается изменением морфологии поверхности (рис. 2).

Из приведенных на рис. 2 микроструктур и профилограмм можно сделать следующие выводы: морфология поверхности модифицированного образца (*б*) по сравнению с необработанным (*а*) представляется более развитой за счет появления высочастотной составляющей профилограмм. Появление такой структуры можно объяснить тем, что эластичные области ТЭП, как менее плотные, фторируются более интенсивно и на большую глубину с частичной деструкцией. В то же время, в отличие от резин, волнистость поверхностей контрольного и фторированного образцов ТЭП — практически одинаковая, возможно, из-за более низкой концентрации вводимого в полимер фтора.

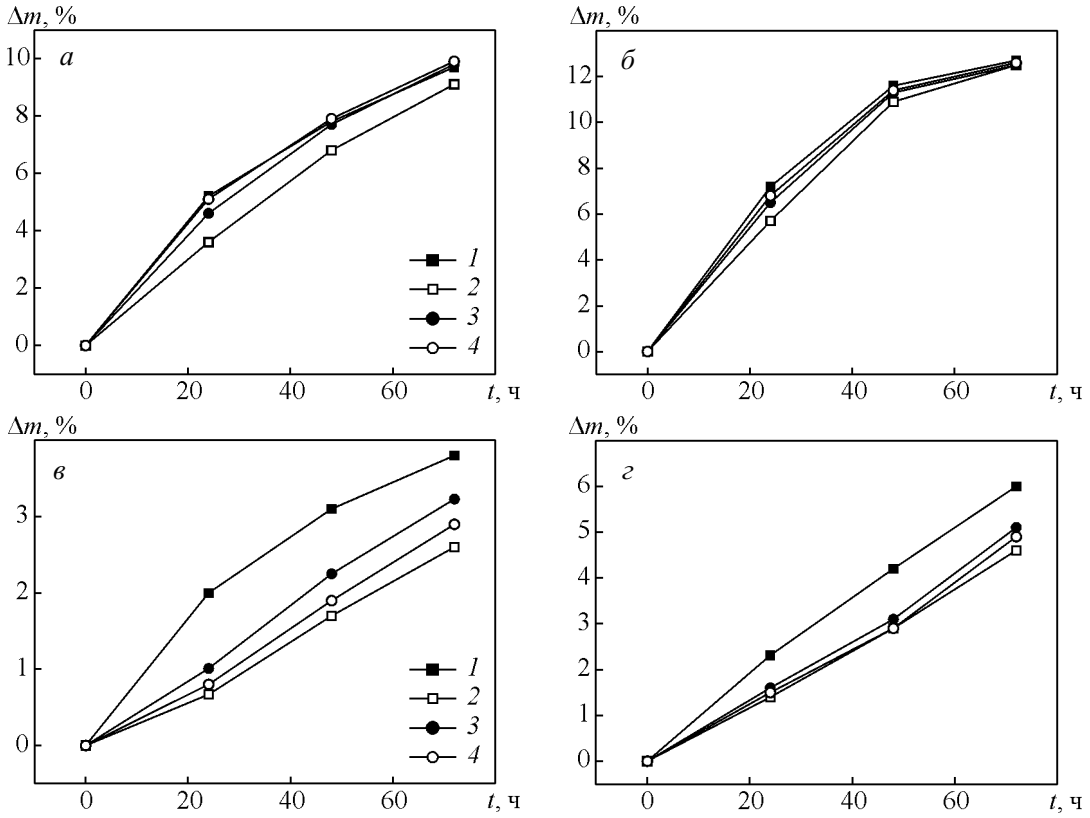


Рис. 3. Кинетические зависимости массы образцов: *а*, *в* — ТЭП; *б*, *г* — ТЭП + АП, при выдержке в топливе ТС-1 (*а*, *б*) и масле АМГ-10 (*в*, *г*). Время фторирования образцы, ч: *1* — контрольный, *2* — 0,5, *3* — 1, *4* — 3.

Таблица 3

Прочностные и деформационные характеристики исходных и фторированных образцов ТЭП после выдержки в топливе и масле при 20 °С в течение 250 ч

Образец, время фторирования, ч	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная деформация после разрыва, %
После выдержки в керосине ТС-1			
ТЭП, контрольный	15,4 ± 0,1	465 ± 15	156 ± 4
ТЭП, 0,5	17,7 ± 0,3	445 ± 5	152 ± 3
ТЭП, 1	18,2 ± 1,2	420 ± 10	144 ± 3
ТЭП, 3	17,6 ± 1,1	435 ± 5	148 ± 4
После выдержки в масле АМГ-10			
ТЭП, контрольный	19,9 ± 0,7	445 ± 10	154 ± 2
ТЭП, 0,5	20,0 ± 0,7	450 ± 7	150 ± 2
ТЭП, 1	20,8 ± 1,2	445 ± 7	146 ± 2
ТЭП, 3	20,9 ± 1,2	465 ± 20	150 ± 6

Таблица 4

Зависимость горючести ТЭП от их состава и поверхностного фторирования*

Образец, время фторирования, ч	Время воспламенения образца, с	Время остаточного горения и тления, с	Высота прогорания, мм	Максимальная высота пламени, мм	Уменьшение массы, %	Категория горючести по АП-25
ТЭП, контрольный	3	20	16	45	4,37	Сгорающий
	3	16	13	30	3,38	Сгорающий
ТЭП, 3	3	8	5	25	1,49	Самозатухающий
	3	8	5	30	1,49	Самозатухающий
ТЭП + АП,	3	5	5	30	0,41	Самозатухающий
контрольный	3	2	5	20	0,41	Самозатухающий
ТЭП + АП, 3	4	8	5	27	1,28	Самозатухающий
	4	7	10	25	1,28	Самозатухающий

* Способ испытания — вертикальный, время экспозиции — 12 с.

Изучены прочностные и деформационные характеристики фторированных образцов ТЭП (табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что, несмотря на деструктивные процессы, сопровождающие поверхностное фторирование исследуемых ТЭП, прочностные и деформационные характеристики модифицированных образцов остаются на уровне контрольных. Кроме того, введение в ТЭП фосфорсодержащего антипирена в количестве 3% практически не влияет на прочностные показатели полимера и увеличивает относительную деформацию при разрыве, что обусловлено пластифицирующим действием антипирена.

Для ТЭП, используемых в различных уплотнительных узлах, важной характеристикой является их устойчивость к ГСМ. Влияние режима фторирования на изменение массы образцов ТЭП и ТЭП + АП при выдержке в течение 72 ч в авиационном керосине ТС-1 и масле АМГ-10 характеризуется зависимостями, приведенными на рис. 3.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что фторирование снижает скорость набухания образцов, как в авиационном керосине, так и в масле. Наиболее существенно этот эффект проявляется при контакте ТЭП с маслом. Так, за 72 ч выдержки ТЭП и ТЭП + АП в масле АМГ-10 исходные образцы набухают на 4,7 и 6,0 %, а фторированные — на 2,5 и 4,7 %, соответственно, а скорость набухания ТЭП в масле после фторирования снижается примерно в 1,5 – 2 раза. В керосине, как в жидкости с меньшей молекулярной массой, поверхностный модифицированный слой, сформированный в результате фторирования полимера, в меньшей степени проявляет свои барьерные свойства. Более высокого снижения скорости набухания можно было бы ожидать с увеличением времени фторирования, однако этого не происходит, по-видимому, из-за деструктивных процессов в ходе фторирования, которые снижают барьерные свойства модифицированного слоя. В целом, степени набухания исследованных ТЭП в ГСМ не велики и не превышают 13,5 % при выдержке образцов в этих средах до 250 ч при 20 °С. Вместе с тем, и такое набухание может привести к снижению прочностных показателей полимера. Изучение подобного влияния на основные физико-механические характеристики полимера было проведено на примере ТЭП. В табл. 3 представлены прочностные и деформационные

характеристики образцов ТЭП после выдержки в авиационном керосине и масле при 20 °С в течение 250 ч (аналогичные значения для ТЭП до выдержки в топливе и масле представлены в табл. 2).

Из экспериментальных данных следует, что даже после длительной выдержки в топливе и масле физико-механические свойства фторированных образцов практически соответствуют аналогичным показателям для контрольных образцов после их выдержки в этих же жидкостях.

Снижение горючести полимерных материалов, используемых в авиационной технике, является важной задачей [25]. В этой связи была проведена сравнительная оценка влияния антипирена и поверхностного фторирования на горючесть ТЭП (табл. 4).

Полученные результаты позволяют сравнить влияние поверхностного фторирования и введение антипирена на горючесть ТЭП. Из табл. 4 видно, что по таким показателям, как время воспламенения, высота прогорания и максимальная высота пламени фторированные образцы и образцы с антипиреном дают одинаковое их уменьшение по сравнению с контрольными образцами. Снижение времени остаточного горения и тления, а также уменьшение массы образца после испытания в случае фторированных образцов ТЭП несколько меньше, чем для ТЭП с антипиреном. В целом, по классификации АП-25 и фторирование ТЭП, и введение антипирена переводит этот материал из “сгорающих” в “самозатухающие”. В то же время фторирование образцов ТЭП с антипиреном не приводит к дальнейшему снижению показателей горючести, то есть синергетического эффекта не наблюдается.

Выводы

Изучено поверхностное фторирование термоэластопласта на основе полиуретана, а также композита на его основе с добавлением фосфорсодержащего антипирена. Показано, что с увеличением времени фторирования в обоих случаях закономерно возрастает степень фторирования полимера.

При фторировании исследованных термоэластопластов имеет место частичная деструкция макромолекул полимера. В тоже время показано, что прочностные и деформационные характеристики модифицированных образцов остаются на уровне контрольных.

Изучено влияние поверхностного фторирования образцов термоэластопластов на некоторые их свойства. Установлено, что фторирование снижает скорость набухания образцов в авиационном керосине и в масле АМГ-10. Наиболее существенно этот эффект проявляется при контакте термоэластопластов с маслом АМГ-10.

Проведена сравнительная оценка влияния антипирена и поверхностного фторирования на горючесть термоэластопласта. По таким показателям, как время воспламенения, высота прогорания и максимальная высота пламени фторированные образцы и образцы с антипиреном дают одинаковое снижение этих показателей по сравнению с контрольными образцами.

В целом, по классификации АП-25 фторирование термоэластопласта переводит этот материал из категории горючести “сгорающий” в категорию “самозатухающий”.

Авторы статьи выражают благодарность за помощь в экспериментальной работе ведущим инженерам Д.Н. Перфиловой и Т.В.Румянцевой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 13-03-00734а и 13-03-12017 офи_м).

Литература

1. Jagur-Grodzinski J. Modification of polymers under heterogeneous conditions, Progress in Polymer Science, 1992, v. 17, p. 361 – 415.
2. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Качекьян А.С., Бакеев Н.Ф. Структурные особенности формирования стеклообразных полимеров. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2003, т. 45, № 3, с. 449 – 459.
3. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 3, с. 58 – 63.
4. Ise N., Tabushi I. Chemical Polymers, Tokyo, Iwanami Shoten, 1980, 450 p.
5. Абдель-Бари Е.М. Полимерные пленки. СПб.: Профессия, 2006, 352 с.
6. Yasuda H. Plasma Polymerization. Orlando-Tokyo, Academic Press Inc., 1985, 367 p.
7. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986, 294 с.
8. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980, 224 с.
9. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984, 190 с.
10. Назаров В.Г., Денисов Е.И., Громов А.Н., Клепиков Е.С., Бантыш А.Н. Температурные зависимости химического строения и структуры модифицированной поверхности и проницаемости полиэтиленовых пленок. Пластические массы, 1993, № 5, с. 31 – 33.
11. Tsuda M., Carraher C., Modification of polymers. Washington, ACS Symposium Series, 1980, 500 p.

12. Коршак В.В. Синтез полимеров методами модификации. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2286 – 2313.
13. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1997, 238 с.
14. Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Фокин А.В. Гетерофазное фторирование полимеров. Доклады РАН, 1996, т. 350, № 5, с. 639 – 641.
15. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008, 474 с.
16. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Gagarin M.V. Simulation of chemical modification of polymer surface. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, v. 161, pp. 120 – 127.
17. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers. Journal of Fluorine Chemistry. 2000, v. 103, p. 123 – 127.
18. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, 478 с.
19. Моисеева В.В. Термоэластопласты, М.: Химия, 1985, 183 с.
20. Новокшонов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций. Пластические массы, 2009, № 3, с. 24 – 26.
21. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты — новый класс полимерных материалов. Авиационные материалы и технологии, 2010, № 4, с. 20 – 25.
22. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. М.: Советская Энциклопедия, 1977, т. 3. с. 1032.
23. Molyneux P. Water-soluble synthetic polymers: properties and behaviour. Florida, CRC Press. Inc., 1985, v. 1, 527 p.
24. Назаров В.Г., Столяров В.П., Пятов И.С., Максимова Ю.А., Васильева С.Н., Михалева Л.А. Исследование модификации эластомеров газообразным фтором и ее влияния на фрикционные свойства и морфологию поверхности. Каучук и резина, 2013, № 5, с. 12 – 15.
25. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Самозатухающие термоэластопласты. Пластические массы, 2013, № 2, с. 5 – 7.

References

1. Jagur-Grodzinski J. Modification of polymers under heterogeneous conditions. Progress in Polymer Science, 1992, vol. 17, pp. 361 – 415.
2. Volynskij A.L., Grohovskaja T.E., Kachek'jan A.C., Bakeev N.F. Strukturnye osoben-nosti formirovanija stekloobraznyh polimerov[Structural features of formation of vitreous polymers]. *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serya A — Polymer Science Series A*, 2003, vol. 45, no. 3, pp. 449 – 459.
3. Rybkin V.V. Nizkotemperaturnaja plazma kak instrument modifikacii poverhnosti polimernyh materialov [The low-temperature plasma as instrument of modification of a surface of polymeric materials]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal — Soros educational journal* (in Rus), 2000, vol. 6, no. 3, pp. 58 – 63.
4. Ise N., Tabushi I. Chemical Polymers, Tokyo, Iwanami Shoten, 1980, 450 p.
5. Abdel'-Bari E.M. *Polimernye plenki*[Polymer films]. St-Petersburg, Profession Publ., 352 p.
6. Yasuda H. Plasma Polymerization. Orlando-Tokyo, Academic Press Inc., 1985, 367 p.
7. Platje N. A., Vasil'ev A.E. *Fiziologicheski aktivnye polimery* [Physiologically functional polymers], Moscow, Khimiya Publ., 1986, 294 p.
8. Kestel'man V.N. *Fizicheskie metody modifikacii polimernyh materialov* [Physical methods of modification of polymer materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, 224 p.
9. Volynskij A.L., Bakeev N.F., *Vysokodispersnoe orientirovannoe sostojanie polimerov* [Highly dispersed oriented state of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 190 p.
10. Nazarov V.G., Denisov E.I., Gromov A.N., Klepikov E.S., Bantysh A.N. Temperaturnye zavisimosti himicheskogo stroenija i struktury modificirovannoj poverhno-sti i pronicaemosti polijetilenovyh plenok[Temperature dependences of chemical constitution and structure of the modified surface and transmittivity of polyethylene films]. *Plasticheskye Massy — Plastic material*, 1993, no. 5, pp. 31 – 33.
11. Tsuda M., Carraher C. Modification of polymers. Washington, ACS Symposium Series, 1980, 500 p.
12. Korshak V.B. Sintez polimerov metodami modifikacii [Synthesis of polymers by modification methods]. *Uspekhi himii —Russian Chemical Reviews*, 1980, vol. 49, no. 12, pp. 2286 – 2313.
13. Marihin V.A., Mjasnikova L.P. *Nadmolekuljarnaja struktura polimerov*[The supermolecular structure of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1997, 238 p.
14. Nazarov V.G., Stoljarov V.P., Evlampieva L.A., Fokin A.V. Geterofaznoe ftorirovanie polimerov [Heterophase fluorination of polymers]. *Doklady RAN — Doklady Chemistry*, 1996, vol. 350, no. 5, pp. 639 – 641.
15. Nazarov V.G. *Poverhnostnaja modifikacija polimerov*[The surface modification of polymers]. Moscow, MGUP Publ., 2008, 474 p.
16. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Gagarin M.V. Simulation of chemical modification of polymer surface. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, vol. 161, pp. 120 – 127.
17. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers. Journal of Fluorine Chemistry. 2000, vol. 103, pp. 123 – 127.
18. Noshej A., Mak-Grat Dzh. *Blok-sopolimery* [Block copolymers].Moscow, Mir Publ., 1980, 478 p.
19. Moiseeva V.V. *Termojelastoplasty* [Thermoelastoplastics]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 183 p.
20. Novokshonov V.V., Musin I.N., Kimel'blat V.I. Optimizacija svojstv maslostojkih termoplastichnyh jelastomernyh kompozicij [Optimization of properties of oil-insoluble thermoplastic elastomeric compositions]. *Plasticheskye Massy — Plastic material*, 2009, no. 3, pp. 24 – 26.
21. PetrovaG.N., RumjancevaT.V. Termoelastoplasty — novyiklasspolimernykhmaterialov. [Thermoplastic elastomers — a new class of polymeric materials]. *Aviatcionnye materialy i tekhnologii — Aviation materials and technologies*, 2010, pp. 20 – 25.

22. Kabanov V.A. *Entciklopediia polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1977, 1032 p.
23. Molyneux P. Water-soluble synthetic polymers: properties and behaviour. Florida, CRCPress. Inc., 1985, vol. 1, 527 p.
24. Nazarov V.G., Stoljarov V.P., Pjatov I.S., Maksimova Ju.A., Vasil'eva S.N., Mihaleva L.A. Issledovanie modifikacii jelastomerov gazoobraznym ftorom i ee vlijanija na frikcionnye svojstva i morfologiju poverhnosti [Research of modification of elastoplastics gaseous fluorine and its influences on frictional properties and morphology of a surface]. *Kauchuk i rezina — Elastomer and rubber*, 2013, no. 5, pp. 12 – 15.
25. Petrova G.N., Perfilova D.N., Rumjanceva T.V., Bejder Je.Ja. Samozatuhajushhie termojelastoplasty [Self-extinguishing thermoelastoplastics]. *Plasticheskye Massy — Plasticmaterial*, 2013, no. 2, pp. 5 – 7.

Статья поступила в редакцию 30.06.2015 г.

Назаров Виктор Геннадьевич *— Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова (127550, Москва, ул. Прянишникова, д. 2А), доктор технических наук, профессор, проректор по научно-исследовательской работе, специалист в области полимерных и композиционных наноматериалов, объемной и поверхностной модификации, структуры и свойств полимеров. E-mail: 110505n@gmail.com.*

Столяров Виктор Петрович *— Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова (127550, Москва, ул. Прянишникова, д. 2А), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области фторирования эластомеров, модификации, морфологии и физико-механических свойства полимеров. E-mail: vpstol@mail.ru.*

Петрова Галина Николаевна *— Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), кандидат технических наук, руководитель отдела, специалист в области термопласты, термоэластопласты, термопластичные композиционные материалы, литье под давлением, экструзия, термостойкость, пожаробезопасность. E-mail: admin@viam.ru., petrovagn@viam.ru.*

Грязнов Владимир Игоревич *— Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), инженер 2-ой категории, специалист в области: каучуки, резины, термоэластопласты, фторполимеры, фторирование. E-mail: admin@viam.ru.*

Бузник Вячеслав Михайлович *— Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") (105005, Москва, ул. Радио, 17), начальник лаборатории, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119991 ГСП-1, г.Москва, Ленинский проспект, 49), Академик РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области создания и изучения фторполимерных материалов. E-mail: bouznik@ngs.ru.*

Features of superficial fluoration of termoelastoplast on the basis of polyurethane and its influence on properties of polymer

V. G. Nazarov, V. P. Stolyarov, G. N. Petrova, V. I. Gryaznov, V. M. Buznik

In article features of fluoration of termoelastoplast on the basis of polyurethane are considered. Nature of change of extent of fluoration of a termoelastoplast from time of fluoration and nuclear structure of the modified blanket is revealed.We investigated and found a significant effect of fluorination on the morphology of the surface thermoplastic polyurethane, its physical and mechanical properties, flammability and resistance to fuels and lubricants. The morphology of the surface of the fluorinated sample compared to the initial sample becomes more developed due to the appearance of high frequency component. Formation of such a structure is due to more intense fields fluorination of elastic parts of polymer, which are less dense, and at greater depth with partial destruction. We showed a decrease in the rate of swelling of samples in jet fuel and motor oil. It was found that the surface fluoridation reduces the flammability of thermoplastic elastomer on indicators such as the time of ignition, burning, and the maximum height of the flame height. In general, the classification of the AP-25 the fluoridation translates the thermoplastic material from the category of “burn” in the category of “self-extinguishing”.

***Keywords**:* termoelastoplastics, molding under pressure, fluoration, surface morphology, fire-retarding agents, combustibility, fire safety, firmness by hostile liquid environment.

***Nazarov Victor** — Moscow State University of the press of Ivan Fedorov (Russia, 127550, Moscow, ulitsa Pryanishnikova, 2A), DrSci (Eng), professor, vice rector for research work. Expert in the field of polymeric and composite nanomaterials, volume and superficial modification, structure and properties of polymers. E-mail: 110505n@gmail.com*

***Stolyarov Victor** — Moscow State University of the press of Ivan Fedorov (Russia, 127550, Moscow, ulitsa Pryanishnikova, 2A), PhD (Chem), senior research associate. Expert in the field of fluoration of elastomers, modification, morphology and physicomechanical properties of polymers. E-mail: vpstol@mail.ru.*

***Petrova Galina** — All-Russian Research Institute of Aviation Materials (105005, Moscow, Radio St., 17), PhD (Eng), head of department, expert in thermolayers, termoelastoplasta, thermoplastic composite materials, molding under pressure, extrusion, thermal stability, fire safety. E-mail: admin@viam.ru., petrovagn@viam.ru.*

***Gryaznov Vladimir** — All-Russian Research Institute of Aviation Materials (105005, Moscow, Radio St., 17), engineer of the 2nd category, expert in rubbers, termoelastoplastics, fluorine-polymer, fluoration. E-mail: admin@viam.ru.*

***Bouznik Vyacheslav** — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material science of Russian Academy of Sciences (119991 GSP-1, Moscow, Leninsky prospect, 49), chief scientist of laboratory new technology of ceramics, All-Russian scientific research institute of aviation materials, VIAM, (105005, Moscow, Radio St., 17) head of the laboratory “Materials for Arctic climate”. Academician of RAS, Dr.Sci. (chem.), specialist in obtaining and studying fluoropolymer materials. E-mail: bouznik@ngs.ru.*