

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Зими́на Анастасия Серге́евна

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КОМБИНАЦИИ
С ДРУГИМИ АНТИПИРЕНАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙ-
КОСТИ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Хакимуллин Ю.Н.

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	4
1 Аналитический обзор	10
1.1 Силоксановые резины	10
1.2 Вулканизирующие агенты	13
1.3 Наполнители	15
1.4 Антиструктурирующие добавки	18
1.5 Антипирены	19
1.6 Пластификаторы	30
1.7 Свойства и применение резин на основе силоксановых каучуков	32
2 Экспериментальная часть	40
2.1 Выбор объектов и методов исследования	40
2.1.1 Характеристики объектов исследования	40
2.1.2 Методы исследования	46
3 Обсуждение результатов эксперимента	51
3.1 Изучение влияния гидроксида алюминия в комбинации с антипиренами различных типов на свойства силоксановых резин на основе СКТВ-1:	52
3.1.1 Изучение влияние содержания гидроксидов металлов на свойства силоксановых резин на основе СКТВ-1	52
3.1.2 Изучение влияния слоистых силикатов на свойства высоконаполненных силоксановых резин на основе СКТВ-1	64

3.1.3 Изучение влияния галогенсодержащих антипиренов на свойства силоксановых резин на основе СКТВ-1	74
3.1.4 Силоксановые резины с добавками, повышающими эффектив- ность гидроксида алюминия	87
3.1.5 Изучение влияния терморасширяющегося графита на свойства силоксановых резин на основе СКТВ-1	104
3.2 Изучение влияния вида и содержания пластификаторов на свойства высоконаполненных силоксановых резин на основе СКТВ-1	123
3.2.1 Исследование влияния пластификатора со стеклосферами на свойства силоксановых резин	123
3.2.2 Исследование пластификаторов на основе деструктатов на совей- ства силоксановых резин	129
4 Заключение по работе	137
5 Список литературы	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Резины на основе силоксановых каучуков обладают повышенной термостойкостью – рабочая температура изделия при эксплуатации может достигать 250 °С, а кратковременно могут выдерживать и большие температуры, а также хорошими электростатическими свойствами. Благодаря этому такие резины используются для изготовления кабелей и проводов, а также в авиационной промышленности в качестве уплотнителей, изоляции и демпфирующих элементов. В последние годы проблема повышения термо- и огнестойкости изделий из силоксановых резин актуализировалась в связи с возрастающими требованиями к безопасности и надежности материалов, используемых в авиационно-космической, автомобильной, строительной, электронной и других высокотехнологичных отраслях, где экстремальные температуры и воздействие открытого огня могут привести к выходу изделий из строя, угрозе для жизни и значительным материальным потерям. В связи с ужесточением стандартов пожарной безопасности и увеличением доли энергонасыщенных и сложных объектов использование силоксановых резин с улучшенными характеристиками становится необходимым условием для их дальнейшего применения.

При термическом разложении кремнийорганической резины образуется порошкообразный диоксид кремния, какое-то время сохраняющий теплоизоляционные характеристики. При этом практически не выделяются токсичные или вызывающие коррозию вещества. Однако, в условиях повышенных требований к огнестойкости, силиконовые резины требуют введения антипиренов, способных замедлить или предотвратить процесс их горения. Соответственно исследования по изучению влияния различных типов антипиренов и разработка их оптимальной комбинации, которая позволит при повышении термо- и огнестойкости сохранить высокий уровень физико-механических свойств, представляет научный интерес и практическую значимость.

Известно, что при производстве силоксановых резин почти не применяются пластификаторы, так как в настоящее время практически нет таких пластификаторов, которые были бы хорошо совместимы с силоксановым каучуком. Однако, для повышения термо- и огнестойкости такие резины часто бывают высоконаполненными, что осложняет их хранение и переработку. Нахождение пластификаторов, совместимых с силоксановыми каучуками, является актуальной проблемой, поскольку именно они позволяют регулировать эластичность, технологичность и эксплуатационные свойства материалов без ухудшения их химической и термической устойчивости. Кроме того, совместимые пластификаторы предотвращают миграцию и вымывание компонентов, что обеспечивает долговечность и стабильность характеристик готовых изделий.

Степень разработанности.

Тема детально развита в России и других странах СНГ. В последние 10–15 лет российские учёные активно развивали все ключевые направления в области силоксановых резин с повышенной термо- и огнестойкостью. В начале 2010-х годов (2010–2015) основной акцент был сделан на изучение влияния неорганических и нанонаполнителей в комбинации с гидроксидом алюминия (Гадельшин Р.Н., Ибрагимов М.А.). В этот период появились публикации о новых типах наполнителей, включая наноглины, кремнезёмы, бори-силикаты, и методах их диспергирования в матрице.

Ведущие зарубежные специалисты (Nazir M.T., Khalid A., Wang C. и др.) за последние 15 лет сосредоточились на создании сложных нанокомпозитных систем, разработке синергетических антипиренов и экологически чистых рецептур.

Цель работы:

Разработать композиции для силиконовых резин с использованием гидроксида алюминия и других антипиренов и исследовать их совместное влияние на термо- и огнестойкость полимерного материала.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- Проанализировать влияние гидроксида алюминия на термо- и огнестойкость силиконовых резин.
- Исследовать эффект совместного применения гидроксида алюминия с органоглинами, галогенсодержащими антипиренами, комбинированными минеральными добавками (оксид цинка, оксид магния, каолин), а также с терморасширяющимся графитом.
- Определить оптимальные составы антипиреновых систем, обеспечивающие максимальную термо- и огнестойкость без существенного ухудшения физико-механических свойств материала.
- Изучить механизмы повышения огнестойкости в присутствии гидроксида алюминия и других антипиренов.

Соответствие паспорту специальности.

Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов», а именно п. 1,2, 6 области исследований.

Научная новизна. Установлена возможность интенсифицировать процесс разложения гидроксида алюминия путем введения комбинации добавок, что позволяет существенно снизить содержание гидроксида алюминия. Механизм действия комплекса добавок заключается в том, что они способствуют более быстрому разложению гидроксида алюминия на первой стадии, за счет чего происходит более интенсивное охлаждение зоны горения, что приводит к существенному повышению огнестойкости полученных резин. Подтверждение данному механизму получено с помощью метода термомеханического анализа.

Изучено влияние терморасширяющегося графита на физико-механические, термо- и огнестойкость силоксановых резин. Показано, что добавление 30 мас. ч. гидроксида алюминия в состав с терморасширяющимся графитом существенно усиливает термо- и огнестойкость резин. Это обу-

словлено выделением молекул воды при разложении гидроксида алюминия, что способствует активации механизма вспучивания терморасширяющегося графита, что подтверждено результатами термомеханического анализа.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Выполненное исследование вносит вклад в развитие научных представлений о механизмах повышения огнестойкости силиконовых резин при совместном использовании гидроксида алюминия и антипиренов различной природы. Получены новые данные о синергетических эффектах между компонентами антипиреновых систем, а также о влиянии состава и структуры композиций на процессы ингибирования горения, защитного вспучивания и формирования барьерного слоя.

Результаты исследования позволяют разрабатывать эффективные рецептуры полимерных композиций с повышенной огнестойкостью для применения в различных отраслях промышленности (электротехника, строительство, транспорт и др.). Разработанные подходы и оптимизированные антипиреновые системы могут быть использованы при производстве современных силиконовых резин, что способствует повышению их эксплуатационной надежности, долговечности и безопасности.

Положения, выносимые на защиту.

1. Установлено влияние дисперсности гидроксида алюминия на физико-механические свойства и огнестойкость силоксановых резин; оптимальная дисперсность составляет 5–6 мкм, что обеспечивает наилучшее сочетание свойств.
2. Выявлен синергетический эффект совместного применения гидроксида алюминия и органоглин, обработанных четвертичными аммониевыми солями, увеличивающий огнестойкость и снижающий потерю массы силоксановых резин после горения при сохранении прочностных характеристик.
3. Установлена возможность применения гексабромбензола в качестве антипирена для силоксановых резин.

4. Выявлено, что гидроксид алюминия, выделяя воду при разложении, способствует активации вспучивания терморасширяющегося графита и росту защитных структур в массе резины.

5. Подтверждено участие каолина и оксидов металлов в связывании продуктов разложения, а также их влияние на интенсивность разложения гидроксида алюминия, что приводит к сохранению структуры полимерной матрицы.

6. Показано, что использование пластификатора на основе продукта нефтепереработки и силоксанового деструктата способствует увеличению пластичности силоксановой резины, повышает огнестойкость и существенно уменьшает потерю массы после горения.

Методология и методы исследований.

Методологию исследований составили положения технологических основ получения композиционных материалов. Исследования физико-механических свойств, термо- и огнестойкости проведены на базе кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» и учебно-научной комплексной лаборатории института полимеров ФГБОУ ВО «КНИТУ». Все испытания выполнены в соответствии с ГОСТ.

Степень достоверности результатов.

При проведении исследования использовались сертифицированные методики на современном высокочувствительном оборудовании и средствах измерения (термоанализатор SDT Q600, универсальный цифровой микроскоп Keyence VHX-1000, термомеханический анализатор TMA 402 F1 Hyperion NETZSCH, лазерный анализатор размеров частиц HORIBA LA-960). Результаты экспериментальных исследований получены методом многократных измерений и статистически обработаны, рассчитан доверительный интервал для всех полученных результатов. Основная часть результатов исследования опубликована в рецензируемых российских изданиях.

Личный вклад автора. Личное участие автора заключается в обсуждении идеи работы, составлении целей и задач научной работы, выполнении

задач, получении результатов исследований на основе экспериментальных работ, анализе физико-механических, термо- и огнестойких показателей силосановых резин, публикации результатов исследований по диссертационной работе и апробации результатов.

Апробация результатов.

Результаты настоящей работы докладывались на всероссийских научных конференциях «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2020, 2021, 2024 г.), на всероссийской научной конференции «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (г. Санкт-Петербург, 2022), на XI всероссийской конференции «Каучук и резина - 2023: традиции и новации» (г. Москва, 2023), на международной научно-практической конференции «Полимеры в строительстве» - Стройполимеры – 24 (г. Казань, 2024), на 88-й науч.-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (г. Минск, 2024).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 14 научные работы, из них 4 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности, 10 публикаций в сборниках материалов и тезисов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 119 наименований. Диссертация включает 24 таблицы и 98 рисунков.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Силиконовые каучуки благодаря своей высокой термостойкости и устойчивости к огню нашли широкое применение в производстве кабелей, где они гарантируют надежную работу изделий при температурах до 250 °С, а также в условиях короткого замыкания. Однако с развитием технологий к такой продукции предъявляются все более строгие требования, особенно для эксплуатации в сложных условиях. Среди приоритетных задач сегодня – обеспечение стабильной работы в расширенном температурном диапазоне, повышение огнестойкости материалов и соблюдение экологических стандартов. Учитывая вышесказанное, перспективным направлением является разработка огнестойких резин на основе силоксанового каучука. Наиболее эффективным методом решения данной задачи является использование таких наполнителей, как антипирены. Ввиду большого количества комбинаций различных видов данных антипиренов является практически значимым поиск их оптимального сочетания.

Резины на основе силоксанового каучука часто бывают высоконаполненными, что осложняет процесс их переработки. Применение пластификатора для силоксановых резин осложнено тем, что в настоящее время практически нет пластификаторов, совместимых с силоксановым каучуком. Соответственно, нахождение пластификаторов, совместимых с силоксановым каучуком и не ухудшающих огнестойкость, представляется необходимым.

1.1 Силоксановые каучуки

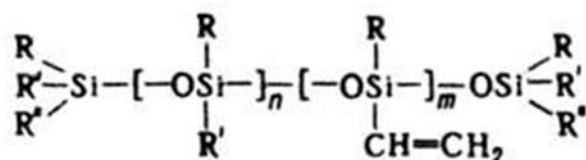
Наиболее горючей частью резин является каучук, так как при горении он выделяет большое количество тепла (до 44 МДж/кг). В процессе разложения натурального каучука выделяются токсичные газы, такие как изопрен, дипентен и другие. С переходом к использованию синтетических каучуков появилась возможность применять материалы с меньшей горючестью. Галогенсодержащие и кремнийорганические каучуки, как правило, прекращают гореть после устранения источника пламени. Например, полихлоропреновый

и этиленхлоргидриновый каучуки воспламеняются существенно труднее по сравнению с натуральным каучуком, поскольку при их горении образуется хлороводород, являющийся ингибитором горения. Также широко применяются полимеры на основе хлорвинила – благодаря высокому содержанию хлора, они хуже воспламеняются и при этом сохраняют необходимые эластические качества. Смеси, созданные на базе силоксановых каучуков и содержащие коллоидную кремниевую кислоту, обладают еще большей огнестойкостью, также пониженной горючестью отличаются резина на основе фторкаучуков [1].

Являясь классом кремнийорганических полимеров, силоксановые эластомеры выделяются среди других каучуков своей основной цепью, построенной из чередующихся атомов кремния и кислорода. Это обуславливает их ключевые свойства: химическую инертность, нетоксичность, отсутствие запаха и вкуса. Кроме того, полностью вулканизированные силиконовые резины обладают биостойкостью, препятствуя развитию микроорганизмов, грибов, бактерий и плесени. Силиконовые резины проявляют высокую устойчивость к действию озона, ультрафиолета, влаги, большинства кислот и щелочей, а также органических растворителей, что обуславливает их долгий срок службы в агрессивных средах. Высокая стабильность электроизоляционных свойств силиконовых эластомеров при переменных температурах и влажности, а также их малая диэлектрическая проницаемость и низкий коэффициент потерь делают их незаменимыми в электро- и радиотехнике [2-3]. Одной из ключевых особенностей силиконовых эластомеров является их выраженная гидрофобность: поверхности деталей на их основе практически не смачиваются водой, что препятствует образованию водяных плёнок и набуханию [4-5]. Силиконовые полимеры обладают исключительной физиологической инертностью, не вызывают токсических и аллергических реакций, что позволяет широко использовать их в медицинской технике [4].

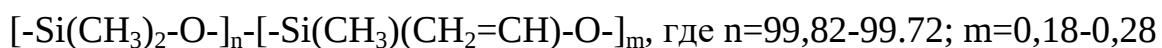
Главное преимущество данных эластомеров заключается в их способности выдерживать высокие температуры. Обычно их применяют при темпе-

ратуре около 180 °С, однако они способны кратковременно функционировать и при еще большей термической нагрузке. В отличие от органических материалов, свойства силоксановых резин существенно меньше зависят от изменений температуры. Кроме того, такие эластомеры сохраняют эластичность даже при понижении температуры до –60 °С, а некоторые их специализированные виды остаются эластичными при температурах до –90 °С [6]. При температуре около –30 °С наблюдается постепенное увеличение твердости, остаточной деформации и снижение удлинения. Они также обладают хорошей устойчивостью к старению под воздействием внешних факторов, сохраняя около 80 % от начальных механических характеристик при эксплуатации в течение года [7]. Структура большинства силоксановых каучуков может быть описана общей формулой:



где R=H, CH₃, (CH₃)₃Si и т.д.; R', R'' - одинаковые или разные органические радикалы (CH₃, C₆H₅, CF₃CH₂CH₂, NCCH₂CH₂ и др.); n, m – любые числа от 0 до 100.

Наиболее широко используемым является диметилметилвинилсилоксановый каучук СКТВ-1, который имеет химическое строение:



Специфические особенности резин на основе винилсилоксановых каучуков – сочетание высокой термостойкости с низким накоплением остаточной деформации при длительном сжатии и одновременном воздействии высоких температур и хорошее сопротивление деструкции при высоких температурах в системах с ограниченным доступом воздуха. Эти показатели повышаются с увеличением содержания винилсилоксановых звеньев в исходном полимере.

Недостатками резины на основе обычных силоксановых каучуков являются малая стойкость к действию топлив, масел, горячих щелочей и спо-

способность к накоплению больших остаточных деформаций после сжатия при повышенных температурах [8].

Для полимерной основы при разработке термо- и огнестойких резин был выбран силоксановый каучук, так как по сравнению с органическими каучуками он обладает большей термостойкостью. Базовые рецептуры силоксановых резин в основном включают в себя силоксановый каучук в количестве 100 мас. ч., наполнитель (аэросил, белая сажа, росил, каолин) от 0 до 100 мас. ч., антиструктурирующие добавки и термостабилизаторы, а также вулканизирующий агент (в основном пероксиды) от 1 до 2 мас. ч.

1.2 Вулканизирующие агенты

В результате процесса вулканизации (отверждения) линейные невулканизированные полисилоксаны преобразуются в силиконовые резины или трёхмерные эластомерные структуры [9]. Существует несколько методов вулканизации силоксановых каучуков, каждый из которых позволяет получать резины с определёнными характеристиками:

Каталитическое гидросилилирование – этот способ заключается в присоединении кремнегидридных групп к винильным в полисилоксанах с использованием катализаторов на основе соединений платиноидов [10–11].

Радикальный (перекисной) метод основан на взаимодействии боковых винильных или метильных фрагментов силоксановой молекулы с физическими или химическими источниками радикалов [12]. Для запуска этой реакции обычно необходимы органические пероксиды, генерирующие свободные радикалы.

Конденсационная вулканизация происходит за счёт реакции между гидроксильными группами на концах силоксановых цепей и многофункциональными сшивающими агентами. Такие процессы зачастую проводятся при комнатной температуре под воздействием влаги из воздуха. Основным недостатком метода является выделение вредных побочных соединений (спиртов, кислот, аминов и т.п.).

Сера используется для вулканизации полисилоксанов, содержащих более 2–5 % винильных боковых групп, в присутствии ускорителей, однако итоговые вулканизаты имеют низкую термостойкость. В связи с этим данный подход не получил широкого применения [13].

Наиболее широкое применение для вулканизации силоксановых каучуков нашли органические пероксиды. Это объясняется их стабильностью при комнатной температуре в силоксановой среде и лёгкостью распада на радикалы в условиях, соответствующих температуре процесса вулканизации. При использовании органических пероксидов происходит дегидрирование боковых радикалов, что приводит к формированию двууглеродных мостиков между молекулами полимера. В отличие от серной вулканизации, где атомы серы входят непосредственно в поперечные связи, в случае применения пероксидов их остатки и радикалы не участвуют в формировании сшивок. Это принципиально важно, поскольку уровень термостойкости материала напрямую связан с минимальным содержанием углерода в поперечных связях.

Разновидность пероксида оказывает значительное влияние на свойства конечного вулканизата, а также определяет параметры приготовления резиновых смесей и режимы вулканизации изделий. Среди органических пероксидов, применяемых для отверждения силиконовых резин, можно выделить: пероксид 2,4-дихлорбензоила, дикумильный пероксид, трет-бутилпербензоат, 2,5-диметил-2,5-дитретбутилпероксигексан, пероксид бензоила, дитретбутилперокси-изопропилбензол и другие аналоги.

Вулканизация силоксановых каучуков, как правило, проводится одним из двух основных способов: с применением пероксидов или без их использования. Пероксидная вулканизация происходит в два этапа: сначала осуществляется предварительное сшивание (возможна как под давлением, так и без него), после чего проводится горячевоздушная обработка (обычно без давления). На первом этапе разложение органических пероксидов под действием температуры инициирует образование свободных радикалов, которые вступают в реакцию с боковыми группами полимеров. Присутствие винильных

групп способствует повышению эффективности сшивания и позволяет уменьшить количество вводимого пероксида. Время и температура процесса определяют скорость вулканизации.

После завершения процесса изделие проходит термообработку при температуре порядка 200 °С, что способствует удалению летучих соединений – продуктов разложения пероксидов и низкомолекулярных фракций полимера, что в результате позволяет улучшить физико-механические свойства готового материала. Беспероксидная вулканизация может осуществляться двумя способами:

1. Химический способ - с использованием кремнийгидридных соединений и платиновых катализаторов, которые обеспечивают сшивку винильных групп полимера с полиметилгидридсилоксанами. Платинокатализируемая платиновая аддитивная вулканизация (гидросилилирование), обеспечивает быстрое и контролируемое отверждение, минимальное выделение побочных продуктов и высокие диэлектрические свойства компаундов. Недостатком является короткий срок хранения резиновых смесей из-за самопроизвольного сшивания при комнатной температуре [14-15].

2. Физический способ - с использованием излучения высокой энергии (например, от генератора Ван де Грааффа или радиоактивного кобальта). Образование пространственной сетки происходит за счет рекомбинации радикалов, генерируемых в боковых цепях под действием излучения. Этот метод обеспечивает высокую гидролитическую и термостойкость вулканизата благодаря отсутствию продуктов разложения пероксидов и, предположительно, более стабильным сшивкам.

1.3 Наполнители

Современные исследования показывают, что потенциал внутренней модификации самого силиконового каучука в значительной степени исчерпан. В связи с этим, для дальнейшего повышения эксплуатационных характеристик и снижения стоимости силоксановых резин, приоритетным направ-

лением становится применение наполнителей и модификаторов. Особенность полисилоксановых каучуков, обусловленная слабым межмолекулярным взаимодействием, заключается в качественно ином и гораздо более выраженном влиянии наполнителей на их физико-механические свойства по сравнению с каучуками общего назначения. Например, прочность резины после компаундирования с наполнителями может возрасти в 40 и более раз. Помимо этого, введение наполнителей позволяет значительно улучшить такие важные параметры, как теплопроводность, термостабильность, стойкость к маслам и бензину, а также антипирирующие и электрические свойства. Выбор наполнителей для силоксановых резин ограничен двумя строгими требованиями: их устойчивостью во всем диапазоне условий эксплуатации изделий из силикона и химической инертностью по отношению ко всем другим ингредиентам резиновой смеси. Эти критерии сужают круг применимых материалов до различных видов кремнезёма, а также некоторых неорганических солей и оксидов.

Известно, что механические свойства резины во многом зависят от параметров наполнителя – таких как размер и форма его частиц, склонность к агрегации, степень диспергирования и химические особенности поверхности. Наиболее эффективными наполнителями для силоксановых каучуков считаются пирогенные кремнезёмы (аэросилы) – благодаря их высокой дисперсности, однородности размеров и химической чистоте. Важным фактором для усиления свойств является удельная поверхность частиц, которая у пирогенного диоксида кремния достигает 100–380 м²/г, поскольку он представляет собой порошок из сферических частиц с очень развитой поверхностью.

К характерным достоинствам такого наполнителя можно отнести тиксотропные свойства, способность значительно повышать прочность резин, а также отличную диспергируемость в полимерной матрице. Вместе с тем, слишком высокое содержание пирогенного диоксида кремния может приводить к чрезмерному росту вязкости и снижению текучести композиций на основе силиконовых каучуков.

Взаимодействие между кремнеземными наполнителями и силоксановыми каучуками в основном определяется сорбционными механизмами. Аэросил отличается выраженной способностью адсорбировать полисилоксаны. Усиление эластомеров этим наполнителем связывают с наличием на его поверхности активных силанольных групп и координационно ненасыщенных атомов кремния. Вулканизаты на основе силоксанового каучука и аэросила демонстрируют хорошие электрические свойства, которые сохраняются даже при повышенных температурах [16]. Было доказано, что введение в резиновую смесь, наполненную аэросилом, кварцита в количестве 50-150 мас. ч. позволяет удешевить резину. Также было отмечено, что при введении 100 мас. ч. кварцита происходит увеличение модуля при 100 % удлинения в 4 раза, что хорошо сказывается на эксплуатационных свойствах [17]. Потенциальной эффективностью обладает процесс гидрофобизации поверхности кремнекислотного наполнителя путём силилирования кремнекислоты. Такой наполнитель можно в малых дозировках использовать в качестве разбавителя для силоксановых резин (до 20 мас. ч.), при использовании в резинах неответственного назначения эти дозировки можно увеличить.

В качестве самостоятельных наполнителей, способствующих частичному усилению материала, используют такие вещества, как белая сажа, диоксид титана, а также различные высокодисперсные формы диоксида кремния, например кварциты. Применение недорогих минеральных наполнителей, среди которых можно выделить мел, каолин, доломитовую муку, диатомит, литопон, кизельгур, кварц, волластонит, тальк, слюду и другие, позволяет добиться баланса между снижением себестоимости и сохранением эксплуатационных свойств резины.

Волластонит, также известный как метасиликат кальция, является естественно встречающимся минералом. Он состоит из чисто белых кристаллов в виде игл. Длина частиц обычно больше, чем ширина в один-два раза, но соотношение сторон может быть намного больше. Следовательно, армирующее свойство волластонита может конкурировать или частично заменить другие

армирующие наполнители и волокна, поскольку их стоимость может быть существенно ниже [18-20]. Волластонит используется в композитах для увеличения механические свойства, такие как растяжение, изгиб и ударопрочность, а также для повышения стабильности размеров при повышенных температурах.

В зависимости от специфики применения в состав силиконовых резин могут вводиться дополнительные функциональные добавки разной дисперсности, геометрии и химического состава, которые способны существенно влиять на характеристики конечных вулканизатов. Для материалов, предназначенных для электротехнической отрасли, нередко используются такие электропроводящие наполнители, как технический углерод и короткие углеродные волокна. Эти компоненты не только придают изделиям электропроводимость, но и способствуют повышению их физико-механических свойств, выступая в роли активных наполнителей. К аналогичным усиливающим добавкам можно отнести коллоидный графит, а также порошки на основе различных металлов. Теплопроводность силиконовых резин можно повысить введением нитрида бора и алюминия, данные наполнители также позволяют сохранить упруго-прочностные свойства резин [21-22].

1.4 Антиструктурирующие добавки

Введение аэросила с высокой степенью дисперсии в состав кремнийорганических резиновых смесей обеспечивает получение материалов с превосходными физико-механическими свойствами. Однако на поверхности аэросила присутствуют активные гидроксильные группы, что способствует нежелательному формированию силиконовых связей между наполнителем и каучуком. Это приводит к ускоренному необратимому затвердеванию резиновых смесей уже при недолгом их хранении. Для предотвращения такого преждевременного структурирования в состав вводят специальные антиструктурирующие добавки. Несмотря на существование множества вариантов (например, спирты, эфиры, алкоксисиланы), наиболее предпочтительными и широ-

ко применяемыми являются короткоцепные α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны (продукт НД-8) [23]. Этот продукт обеспечивает смесям стабильные технологические и физико-механические свойства в процессе хранения за счет того, что он блокирует активные силановые группы аэросила, тем самым лишая их возможности взаимодействовать с концевыми силанольными группами макромолекулы. Смеси, не содержащие антиструктурирующих добавок, теряют свойства после нескольких часов; в присутствии этих добавок смеси можно хранить не менее 6 месяцев [24].

1.5 Антипирены

Развитие высокотехнологичных отраслей в настоящее время неразрывно связано с использованием полимерных материалов, в частности, материалов с пониженной горючестью. Огнестойкие и трудновоспламеняемые полимерные композиции находят широкое применение в гражданском и промышленном строительстве, машиностроении, транспортной и аэрокосмической отраслях. К таким материалам предъявляются повышенные требования по сохранению эксплуатационных характеристик в условиях высокотемпературного воздействия (пожара) в течение продолжительного периода. Общеизвестно, что большинство полимеров относятся к горючим веществам, способным поддерживать горение после устранения источника воспламенения. Снижение их горючести достигается преимущественно путем направленной модификации полимерной матрицы или введением специализированных добавок – замедлителей горения [25].

Для того, чтобы спрогнозировать огнестойкость полимеров и полимерных материалов, необходимо связать их тепло-, термо-, термоокислительную устойчивость с горючестью и огнестойкостью. Процесс горения полимера стартует с эндотермического этапа разрушения структуры, в ходе которого формируются остаточные продукты и горючие газы. Затем происходит эндотермическое сгорание этих веществ. Некоторая доля образующегося тепла отводится в окружающую среду, однако основная его часть затрачива-

ется на дальнейшее термическое разложение следующего слоя полимерного материала.

На горючесть полимера большое влияние оказывает как природа основной цепи, так и сгораемые компоненты – наполнители, различные добавки. Пониженная горючесть полимера часто обусловлена обильным выделением негорючих летучих продуктов в газовую фазу или ускоренным протеканием процессов образования твердых конденсированных продуктов (кокса и других) [26].

Для придания резинам огнестойкости в смеси вводят специальные вещества, которые выделяют негорючие газы и пары воды, или вещества, которые при расплавлении образуют покрытие, препятствующее распространению горения. Также в резиновую смесь вводят в большом количестве наполнители с малой теплопроводностью: каолин, молотый асбест, гидроксид алюминия и оксид алюминия, некоторые силикаты.

Вещества, способные замедлять или подавлять процессы горения, называют антипиренами. Существует несколько типов таких соединений: одни работают в газовой фазе (например, сурьмяные галогениды), другие – в твёрдой (например, аммоний фосфат), а есть и те, которые оказывают действие одновременно в обеих фазах. Антипирены могут выполнять различные функции: служить наполнителями, снижать интенсивность образования пламени, модифицировать продукты термического разложения, тормозить образование свободных радикалов либо сочетать сразу несколько из этих эффектов [27].

Процесс горения эластомерных материалов, обладающих теплозащитными свойствами, представляет собой крайне сложный физико-химический механизм. В нем одновременно протекают разнообразные процессы: начиная с химических преобразований самого полимера в конденсированной фазе (к примеру, разрушение, сшивание и карбонизация), заканчивая превращениями и окислением выделяющихся газообразных продуктов, а также интенсивным обменом тепла и вещества [28,29].

В ходе химических реакций в твердой фазе формируются две основные группы продуктов: во-первых, летучие соединения (в том числе горючие и инертные вещества), и во-вторых – твердые остатки (углеродистые и минеральные компоненты). Одновременно, в газовой фазе, особенно перед фронтом пламени, образуются горючие вещества, необходимые для поддержания огня, а также сажа и иные побочные продукты. Материал подвергается множеству физико-химических изменений под воздействием высоких температур на всём протяжении температурного профиля.

В материалах, подвергающихся воздействию высокотемпературного потока, в их поперечном сечении формируется ряд специфических зон, каждая из которых характеризуется особыми процессами [30]:

1. Зона интенсивной термической деструкции слоя кокса (250–400 °С) располагается прямо у поверхности, контактирующей с газовым потоком, где происходит быстрое разрушение коксового слоя.

2. Зона образования пенного кокса и процессы карбонизации. Здесь протекает коксование полимерного материала, проходящего стадию пиролиза, что приводит к появлению пористой структуры кокса.

3. Область термического разложения полимерного связующего (300–400 °С) имеет толщину порядка 1 мм и характеризуется термическим разложением самого полимера, или пиролизом.

4. Предпиролизная зона. При температурах свыше 523 °С запускаются процессы термического разрушения, затрагивающие наименее прочные химические связи. Нагрев до 673 °С вызывает образование пор в частично разрушенном полимере. Параллельно этому, между 523 и 573 °С, в бутадиен-нитрильных и других диеновых каучуках проходят процессы циклизации и структурирования, сопровождающиеся усадкой материала. В то же время, резины на основе СКЭПТ в этом интервале температур переходят в термопластичное состояние.

Схематическое представление всех этих процессов, протекающих в материале, дано на рисунке 1.1 [30].

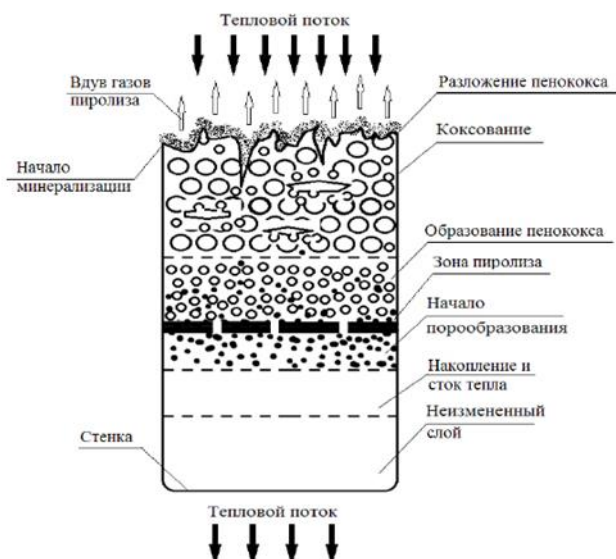


Рисунок 1.1 – Изменения, протекающие в теплозащитном материале в гипертепловом потоке

В данном диапазоне температур запускаются процессы образования и роста пор в материале. Формирование пор связано с появлением зародышевых пузырьков на поверхности частиц наполнителей, а также вследствие выделения микрокапель пластификатора. Первоначальные поры имеют размеры менее 1 микрометра. Их дальнейшее увеличение происходит за счет диффузии в полости пузырьков газообразных продуктов, возникающих при термическом разложении каучука и других компонентов резиновой смеси, а также за счёт поступления растворённой или адсорбированной воды.

Важной характеристикой горения полимерных композиционных материалов является одновременное протекание множества взаимосвязанных – как параллельных, так и последовательных – процессов взаимодействия между продуктами термического разложения, входящими в состав композиции, проявляющихся как в твердой, так и в газовой фазе [30].

В современной практике для защиты полимерных материалов от горения используются разнообразные антипиреновые системы. Обычно они содержат компоненты с галогенами, фосфором, азотом, а также металлические гидроксиды. Классифицировать такие системы можно следующим образом:

1. Неорганические антипирены – к этой группе относятся гидроксид алюминия, гидроксид магния, полифосфат аммония, красный фосфор.

2. Галогенсодержащие антипирены – это вещества, в состав которых входят атомы хлора или брома.

3. Фосфорорганические антипирены – в основном производные эфиров, зачастую включая бром или хлор, которые усиливают действие фосфорсодержащих соединений.

4. Антипирены на основе азота – их использование обычно ограничено определёнными видами полимеров.

5. Реакционноспособные соединения – эти компоненты инициируют процессы, сопровождающиеся поглощением энергии в условиях интенсивного нагрева.

По назначению или фазе действия антипирены делятся следующим образом:

Первичные антипирены – проявляют эффективность в начальные моменты возгорания, предотвращая нагрев полимера до температур его термического разложения (к примеру, фосфор- и галогенсодержащие соединения).

Синергисты и активаторы – такие компоненты замедляют деструктивные процессы внутри полимерной структуры и способствуют ее переходу в более устойчивое или коксообразное состояние (сюда относятся добавки на основе азота, сурьмы, а также интумесцентные вещества).

Модификаторы физических свойств – эти вещества препятствуют взаимодействию агрессивных радикалов с полимером или продуктами его разложения, а также снижают концентрацию легковоспламеняющихся газов в зоне возможного воспламенения (например, гидроксид алюминия, борные соединения, силикаты и карбонаты).

С точки зрения механизма действия, антипирены могут реализовывать огнезащитные функции следующим образом:

1. Ингибиторы процесса горения – наибольшей эффективностью отличаются галогенсодержащие вещества, особенно включающие бром, как тетрафтордибромэтан, декабромдифенилоксид или декабромдифенилэтан.

2. Вещества, уменьшающие количество возвращаемого тепла – выделяют воду, азот или углекислый газ, снижая температуру поверхности материала (примеры: гидроксиды алюминия и магния, цианурат меламина).

3. Добавки, изменяющие состав пиролизных продуктов – снижают горючесть выделяющихся при пиролизе веществ (например, трихлорэтилфосфат, трис-1-бром, трихлорпропилфосфат, октабромдифенилоксид, гексабромбензол, хлорпарафин).

4. Вещества, тормозящие перемещение горючих пиролизных соединений к пламени – например, вспенивающиеся (интумесцентные) добавки, такие как вспучивающийся графит.

К основным требованиям, предъявляемым к антипиренам, относят:

- способность эффективно останавливать процессы горения в газовой фазе либо формировать защитный слой кокса в твёрдой фазе,
- устойчивость к высоким температурам и разложение в пределах температур, соответствующих термодеструкции полимера,
- безопасность для окружающей среды.

На рисунке 1.2 представлены данные о доле, занимаемой каждым видом антипиренов в производстве.

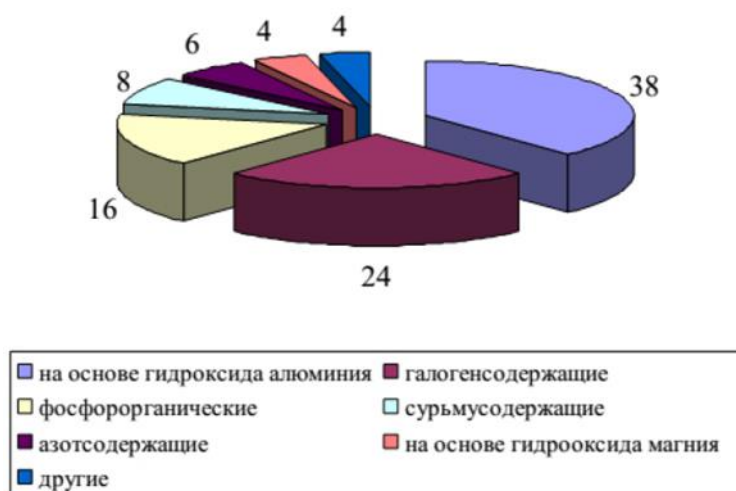


Рисунок 1.2 – Соотношение основных антипиренов в мировом производстве, %

На сегодняшний день антипирены, использующие гидроксид алюминия в качестве активного компонента, получили значительное распространение благодаря своему благоприятному экологическому профилю. Тем не менее, существенным ограничением применения веществ данного класса является требование к их высокой загрузке в композицию, которая должна составлять около 50–70 % для обеспечения адекватной огнезащитной эффективности.

Механизм огнезамедляющего воздействия гидроксидов алюминия и магния связан с комплексом физико-химических превращений. При нагревании такие гидроксиды высвобождают водяной пар, который способствует понижению температуры в полимерной матрице до значений, при которых поддержание горения становится невозможным. Помимо охлаждающего эффекта, выделение паров воды способствует разбавлению газовой фазы и созданию области с дефицитом кислорода. Дополнительно, формирующиеся оксиды выступают катализаторами для образования кокса, способствуя формированию стабильного защитного барьера на поверхности полимерного материала при горении [33-40].

Из галоген- и фосфорсодержащих соединений рекомендуют использовать для силиконовых резин: хлористый дифенил, хлорированный парафин, тетрахлорфталевый ангидрид, три-(бромпропил)-трифенил, триаллилфосфат, спентабромэтилбензол и пентабромтолуол и многие другие. Активным замедлителем горения служат соединения платины в сочетании с газовой сажей. Используют также бикарбонат натрия, карбид кремния, большие дозировки кварца, двуокиси титана, инфузорной земли с небольшими количествами платины и др. Некоторые новые антипирены улучшают переработку, сохраняя термические и прочностные свойства полимеров неизменными. Они же могут выполнять функцию пластификаторов [41-42].

Галогенсодержащие антипирены, которые по популярности следуют за антипиренами на основе гидроксида алюминия, обладают высокой токсичностью, так как хлор, входящий в их состав, выделяется при достаточно широ-

ком диапазоне температур. Бромированные антипирены являются одной из наиболее распространённых групп огнезащитных добавок. Их востребованность, особенно в производстве текстиля, объясняется рядом преимуществ:

Благодаря высокому атомному весу, молекулы бромированных антипиренов могут содержать более 60 % брома, что позволяет сократить общее количество необходимой добавки.

Необходимый уровень огнестойкости достигается при содержании брома на уровне 5–10 % по массе, вследствие чего суммарное количество бромированных антипиренов в материале составляет 9–15 % по массе, что существенно меньше по сравнению со многими аналогами на основе фосфора.

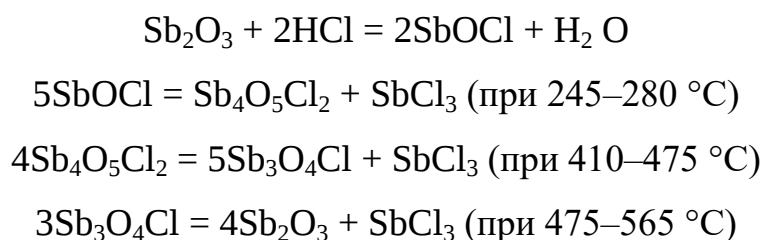
Горение полимерных материалов – это сложный процесс, сочетающий в себе различные физико-химические явления. Он включает химическое разрушение, процессы сшивки и образование углеродистого остатка в твёрдой фазе, а также окислительные и преобразовательные реакции в газовой фазе. Все эти события сопровождаются интенсивным тепло- и массопереносом. В твёрдой фазе образуются два основных типа продуктов: газообразные (воспламеняющиеся и инертные) и твёрдые (углеродистые и минеральные остатки). В газовой фазе, особенно перед фронтом пламени, формируются вещества, поддерживающие горение, а также сажа и прочие побочные продукты.

В процессе термического распада полимеров появляются летучие соединения, содержащие связи C–C и C–H, которые образуют свободные радикалы и вступают в реакцию с кислородом. Считается, что способность материала к возгоранию и скорость распространения огня во многом связаны с интенсивностью образования радикалов OH^* . Формирование углекислого газа и воды сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермические реакции), что ускоряет дальнейшее окисление полимера и распространение горения.

При действии высоких температур антипирены разлагаются с выделением галогенсодержащих радикалов, которые в первую очередь реагируют с

активными радикалами OH^* . Эффективность антипиреновой защиты определяется способностью разрыва связей $\text{C}-\text{X}$ и природой радикала, с которым связан галоген, то есть она зависит не только от содержания галогена, но и структуры соединения. Высокоэнергетические радикалы, например, H^* и OH^* в газовой фазе, расщепляют молекулы, способствуя образованию углерода, который затем взаимодействует с кислородом, образуя CO_2 и H_2O . Таким образом, антипирены предотвращают образование свободных радикалов, уменьшают тепловыделение и сокращают объем горючих газов, что помогает либо предотвратить воспламенение, либо существенно замедлить развитие пламени.

Механизм действия антипиренов является многофакторным и не ограничивается лишь одним эффектом, а представляет собой более сложный процесс. Когда в смеси присутствуют два или более вещества, которые предотвращают воспламенение, их взаимодействие может значительно повысить эффективность по сравнению с использованием каждого вещества по отдельности. Такое совместное действие называется синергизмом. Одним из наиболее эффективных антипиренов на данный момент является оксид сурьмы, который в сочетании с органическими соединениями, содержащими галогены (оптимальное соотношение $\text{Sb}/\text{Cl} = 1/3$), демонстрирует синергический эффект. Предполагаемый механизм действия этой смеси таков: хлористый водород, выделяющийся при горении полимера, взаимодействует с оксидом сурьмы, образуя оксихлорид сурьмы, который может разлагаться с выделением трихлорида сурьмы:



На завершающей стадии образуется окись сурьмы, которая, будучи порошкообразным наполнителем, способствует замедлению горения, создавая дополнительные барьеры для распространения пламени. В то же время газо-

образный трихлорид сурьмы ограничивает доступ кислорода в область горения [43-45].

К экологически безопасным материалам можно отнести не только гидроксиды металлов, но и полимерные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов, прекурсоры керамики, низкотемпературные стекла, интумесцентные (вспучивающиеся) системы и органические коксообразователи [30].

В качестве слоистых силикатов – бентонитов используются, в том числе и подвергнутые модификации различными органическими соединениями для гидрофобизации поверхности с образованием органоглин, например, монтмориллонит (ММТ) [46]. Введение ММТ и различных органоглин на его основе в качестве наполнителей в полимерную матрицу способствует повышению ее термостойкости, улучшению огнестойкости и барьерных свойств силоксанов. Пластинки слоистых силикатов играют роль инициатора коксообразования, вследствие оказываемых ими барьерных и блокирующих эффектов на летучие продукты.

Влияние слоистых силикатов на уменьшение горючести полимеров объясняется двумя основными гипотезами. Одна из них описывает образование карбонизованного слоя, который регулирует перенос массы и тепла между горячей областью и полимерной матрицей. Другая гипотеза подчеркивает каталитические свойства алюмосиликатов во время термического разложения полимера. Это каталитическое действие смещает процесс в сторону уменьшения теплового эффекта и, соответственно, снижает максимальную скорость выделения тепла [47].

Кроме того, органоглины проявляют свойства эффективных термостабилизаторов, что выражается в смещении температуры начала деструкции резин (по данным дифференциальной сканирующей калометрии) и снижении потери массы в условиях динамического нагрева (по данным термогравиметрических исследований). Об этом также свидетельствует сохранение прочности и относительного удлинения силоксановых резин после термостарения [48-51].

Интумесцентные антипирены, называемые также вспучивающимися или терморасширяющимися, отличаются способностью резко увеличивать свой объем под воздействием высоких температур, что происходит за счет ряда химических и физико-химических реакций [52]. Такие антипирены могут быть как отдельными веществами, так и входить в состав сложных многофункциональных систем, позволяя осуществлять следующие задачи: связывание компонентов, замедление процессов окисления, придание необходимой механической прочности, вспенивание, а также стабилизацию образовавшейся пористой структуры [53].

Эти соединения считаются экологически благоприятными, поскольку при их сгорании не образуются токсичные продукты. Их основная функция – создание на поверхности материала защитного коксового слоя, препятствующего проникновению кислорода. Кроме того, при нагреве вспучивающиеся антипирены высвобождают вещества, задерживающие распространение огня (например, фосфорную кислоту), а также газы, такие как азот, углекислый газ, и водяной пар, способствующие дополнительному охлаждению поверхности [5, 33, 47].

Терморасширяющийся графит (ТРГ) широко известен как эффективный антипирен, используемый во вспучивающихся огнезащитных покрытиях, красках, уплотнителях, а также для придания огнезащитных свойств разнообразным резиновым и полимерным материалам и для термоизоляции поверхности жидких металлов в металлургии [54-61].

Применение инертных наполнителей, таких как каолин, способствует увеличению кислородного индекса за счёт снижения количества воспламеняемой части в составе полихлоропрена. В противоположность этому, добавление карбоната кальция, способного поглощать выделяющийся хлороводород, приводит к снижению кислородного индекса [62].

Каолин часто применяется в качестве ингредиента в резиновых смесях благодаря своей доступности и невысокой стоимости. Его рекомендуют использовать в составах резин, которым требуется устойчивость к воздействию

света и погодных факторов [63]. Введение каолина с содержанием влаги 2–3% улучшает его распределение в синтетических каучуках и заметно повышает физико-механические характеристики готовой продукции.

Резиновые изделия с каолином проявляют лучшую устойчивость к разрушению при многократных деформациях. Помимо этого, каолин придаёт материалам специфические свойства: увеличивает маслостойкость и жаропрочность [64], улучшает эластичность при растяжении, положительно влияет на электрические свойства, уменьшает водопоглощение и замедляет процессы старения полимеров [65]. За счёт пластинчатой формы частиц каолин снижает проницаемость материала и повышает его устойчивость к маслам и бензину. Известно также, что добавка каолина повышает устойчивость к соляной кислоте в резинах на основе хлорсульфированного полиэтилена.

1.6 Пластификаторы

Для оптимизации производства резиновых смесей, особенно на основе высокомолекулярных каучуков и с высоким содержанием наполнителей, применяются пластификаторы. Эти органические продукты предназначены для повышения пластичности (уменьшения вязкости) полимерных материалов и расширения их высокоэластического диапазона.

Воздействие пластификаторов многообразно. Они изменяют температуру стеклования эластомеров, корректируют их вязкотекучие свойства и другие параметры, влияющие как на переработку смесей, так и на эластичность вулканизатов. Снижение вязкости резиновой смеси ведет к сокращению энергозатрат на смешивание, улучшению каландрования и возможности снижения температур на всех этапах переработки. Это уменьшает риск преждевременной вулканизации и позволяет увеличить содержание наполнителей, что в итоге удешевляет резины.

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние: они могут повышать клейкость, снижать усадку смесей при формовании и вулканизации, а также улучшать динамическую выносливость, сопротивление ста-

рению, влагостойкость, влиять на горючесть и другие характеристики вулканизатов.

Все пластификаторы классифицируются в зависимости от их воздействия на две основные группы. В первую группу входят вещества, которые хорошо интегрируются с каучуками, понижают температуру стеклования и улучшают эластичность и морозостойкость резин. Эти вещества чаще всего обозначают как пластификаторы. Во вторую группу относятся вещества, облегчающие обработку и уменьшающие вязкость резинокомпозиций, но не оказывающие влияния на морозостойкость резин. Их, в отличие от первой группы, именуют мягчителями.

На сегодняшний день в практике используется более 500 различных продуктов, соответствующих вышеуказанным критериям. Большая часть пластификаторов применяется в резиновых смесях на основе карбоново-цепных полимеров общего назначения, сырьем для которых служит нефть, реже используются продукты переработки угля и другие искусственные и синтетические материалы [66-68].

Результативность применения пластификаторов и мягчителей определяется их степенью совместимости с каучуком, которая может варьироваться от термодинамической до технологической совместимости. Оптимальное количество пластификатора должно соответствовать его реальной растворимости в каучуке, так как избыточное количество приводит к миграции вещества на поверхность изделия и формированию плёнки, что значительно ухудшает способность заготовок склеиваться при сборочных операциях. Установлено, что для достижения эффективного пластицирующего эффекта можно использовать деструктаты силоксановых резин, которые представляют собой жидкости с определённой вязкостью и хорошей совместимостью с силоксановым каучуком. Исследования показали, что даже небольшое количество пластификатора позволяет значительно регулировать вязкость наполненных резиновых смесей, не ухудшая их характеристики. Это открытие даёт возмож-

ность добавлять дополнительные наполнители и перерабатывать системы с высоким содержанием наполнителей [69].

1.7 Свойства и применение резин на основе силоксановых каучуков

Благодаря уникальному комплексу свойств резин на основе силоксанового каучука, эти резины находят широкое применение в самых различных областях. Изначально резины на основе силоксана использовались из-за широкого диапазона рабочих температур, но в процессе эксплуатации стало ясно, что у них есть и другие ценные свойства, что и позволило применять силоксановый каучук в самых разных областях. Такими ценными свойствами каучука являются:

- диапазон рабочих температур от -60 до $+250$ °С;
- высокие диэлектрические свойства;
- химическая стойкость;
- атмосфероподостойкость;
- радиационная стойкость;
- физиологическая инертность.

Благодаря этим свойствам возрастает применение силоксанового каучука для получения резинотехнических изделий методами шприцевания, формования и каландрования; изоляции проводов и кабелей; уплотнений и сальников; амортизаторов; герметизации электрических и электронных аппаратов; прототипных формовых деталей медицинской техники [11].

Силоксановые эластомеры – незаменимый материал в электротехнике и кабельной промышленности. Они надежно защищают электронные компоненты (платы, конденсаторы и др.) от влаги и других неблагоприятных факторов, гарантируя длительную и бесперебойную работу даже при высоких нагрузках.

В кабельной индустрии силоксановые материалы высоко ценятся за свои превосходные теплоизоляционные свойства, огнестойкость и способность к самозатуханию, даже при воздействии температур до 500 °С. В про-

цессе горения образуется нетоксичный порошок диоксида кремния, который сохраняет теплоизоляционную функцию и благодаря специальному конструктивному решению остаётся вокруг токопроводящей жилы кабеля, что обеспечивает его дальнейшую работоспособность.

Созданы огнеупорные резины на основе силоксанового каучука с добавлением тригидрата алюминия и органобентонитов. Установлено, что добавление органобентонитов и ДБДФО значительно улучшает огнестойкость и уменьшает содержание гидроксида алюминия [70-71]. Кроме того, существует композиция на основе силоксанового каучука, способная выдерживать температуры до $+3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях повышенного давления и высокоскоростных потоков газа, благодаря применению активных добавок [72].

На базе силоксановых каучуков производят также электропроводящие резины, которые используют в радиоэлектронике как замыкающие контакты радиосхем, а в электроизмерительных приборах – в роли гибких электродов. Помимо этого, всё большую популярность в качестве замены фарфоровым изделиям приобретают резины с высокой устойчивостью к трекингу и эрозии, применяемые при создании высоковольтных изоляторов.

Изделия из силоксанового каучука широко используются в настоящее время во многих отраслях промышленности благодаря улучшению и разработке новых рецептур.

Силоксановые эластомеры широко применяются в автомобилестроении: в высоковольтных проводах зажигания (включая изоляцию и электропроводящий сердечник), уплотнителях дверей (с конструкцией из изоляционных и электропроводящих материалов, обеспечивающей удобный контроль закрытия), и для соединения элементов оборудования. Кроме того, масло- и бензостойкие резины на основе фторсилоксановых каучуков используются в деталях, работающих в условиях высоких температур и контакта с маслом и топливом (например, герметизирующие прокладки, амортизаторы, сальники, манжеты), при этом срок службы таких деталей часто превышает срок службы автомобиля.

Силоксановые эластомеры широко используются в строительной индустрии благодаря способности длительно сохранять свои свойства в обычных условиях. Чаще всего изделия на основе силоксанового каучука используются в качестве различных уплотнений, а также для изоляции электропроводки в жилых и производственных зданиях. Несмотря на высокую стоимость таких изделий, они сохраняют работоспособность в течение гораздо более длительного времени, чем изделия на основе других эластомеров, что в долгосрочной перспективе делает их экономически более выгодными. Еще одно их преимущество – повышение пожаробезопасности зданий благодаря тепло- и электроизоляционным свойствам.

Силоксановые эластомеры благодаря высокой термостойкости (до 450°C) идеально подходят для создания долговечных эластичных форм (до 1500 отливок) для литья декоративных изделий из легких сплавов (олово, свинец, ЦАМ). Это позволяет быстро производить партии сувениров, фурнитуры, значков и т.п., используя одну мастер-модель. Высокая точность воспроизведения деталей делает их незаменимыми в реставрации, декоративном литье и ювелирном деле. Электропроводящие силоксановые эластомеры находят применение в гальванопластике при производстве металлической фольги и декоративных изделий из таких металлов, как медь, кобальт, никель и серебро. Благодаря низкой адгезии к металлам и высокой проводимости, такие формы можно использовать многократно, при этом отпадает необходимость нанесения электропроводящих покрытий, что значительно повышает производительность.

Силоксановые эластомеры также применяются в изготовлении валов и компонентов для электрографической техники, клавиатурных модулей и оборудования для горячего тиснения с рабочими температурами 180–200 °C.

Одним из значимых преимуществ силоксановых эластомеров является их биологическая инертность, что делает их пригодными для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Например, силиконовые формы для выпечки получили популярность благодаря отличной термостойкости. Эта

инертность обусловила и их широкое применение в медицине – такие материалы используются в хирургии и стоматологии, служат для изготовления компонентов медицинских приборов, в том числе деталей аппаратов «искусственное сердце» и кардиостимуляторов. Популярность таких решений объясняется сочетанием гидрофобности, устойчивости к физическим и химическим воздействиям, а также биологической нейтральности.

Силоксановые имплантаты ежегодно применяются при множестве операций пластической хирургии по всему миру. Эти материалы проявляют устойчивость к воздействию агрессивных сред, таких как желудочный сок, желчь, моча [4]. В офтальмологии силоксановые эластомеры позволяют создавать искусственные хрусталики и контактные линзы, что существенно расширяет лечебные возможности. Также их используют для производства детских сосок [5].

Высокотемпературная силиконовая резина, описанная в работе [73] содержит следующие компоненты в частях по массе: 50-80 частей винилсилоконового каучука, 5-10 частей этилортосиликата, 3-5 частей термореактивной фенольной смолы, 10-15 частей поливинилхлоридной смолы, 5-10 частей три-н-бутилцитрата, 5-8 частей белой сажи, 3-5 частей карбоната кальция, 5-8 частей талька, 2-4 части триоксида железа, 2-4 части оксида магния, 3-4 части оксида цинка, 2-3 части оксида алюминия, 5-10 частей гидроксисилоконового масла, 3-6 частей стеарата цинка, 4-6 частей связующего агента, 3-6 частей сшивающего агента, 4-8 частей вулканизирующего агента и 3-7 частей агента против старения. Резина, полученный в соответствии с настоящим изобретением, обладает лучшими механическими свойствами и устойчивостью к высоким температурам, прочность на разрыв может быть более 9,5 МПа, удлинение может быть более 420%, а температура термического разложения может быть более 450 °С.

Авторы изобретения [74] предложили композицию силиконовой резины, в которой соединения платины и диоксид титана, обработанный органо-

силаном или органосилоксаном, добавляются в обычную силоксановую резиновую композицию для улучшения ее огнестойких свойств.

Азосоединения, наряду с оксидами металлов, активно применяются для увеличения термостойкости силиконовых материалов [75-76]. Термо- и морозостойкие резины, основанные на силоксановых каучуках, демонстрируют надежность в воздухе, а также в среде с высоким содержанием озона и электрических полей. Они находят применение в уплотнителях, работающих при ограниченных перепадах давления в диапазоне температур от -60 до $+250^{\circ}\text{C}$ (кратковременно до $+300^{\circ}\text{C}$) [77].

На сегодняшний день во ФГУП «НИИСК» был синтезирован новый силоксановый каучук – высокомолекулярный блок-сополимер лестничной структуры под маркой Термосил-УП. На его основе во ФГУП «ВИАМ» создана резина, функционирующая в температурном диапазоне от -70 до $+350^{\circ}\text{C}$ (кратковременно до $+500^{\circ}\text{C}$) [78-79].

Силоксановые резины, известные своей воспламеняемостью, становятся нежелательными в свете ужесточения авиационных норм по пожарной безопасности. В связи с этим авторам обзора удалось разработать резины на базе силоксанового каучука с показателями горючести, относящимися к категориям «самозатухающая» и «трудногорящая». Эти материалы могут успешно использоваться для уплотнителей дверей и люков.

Данное изобретение относится к силиконовым огнезащитным составам, предназначенным для защиты людей, а также стационарных и мобильных объектов от воздействия открытого пламени и высоких температур в кислородсодержащей среде. Технология получения огнестойкой силоксановой композиции предусматривает смешение силоксанового каучука с техническим углеродом и химически активной добавкой, последующее нанесение смеси на защищаемую поверхность с дальнейшей вулканизацией при обычной или повышенной температуре. В качестве химически активной добавки используются различные функциональные соединения и их комбинации.

При воздействии огня материал лишь незначительно выгорает вглубь, при этом на поверхности быстро формируется негорючий, пористый, термостойкий и теплоизоляционный слой благодаря выделению кремнийсодержащих летучих соединений из структуры композиции. После завершения воздействия высоких температур покрытие сохраняет эластичность, герметичность, а также высокие показатели теплозащиты и стойкости к прожиганию [80-81].

Исследование [82] демонстрирует синергетический эффект диатомита и вспучивающегося антипирена в улучшении огнезащитных свойств силиконовой резины. Сочетание этих двух материалов привело к значительному снижению воспламеняемости, уменьшению выделения дыма и улучшению механических характеристик композита. Результаты показывают, что диатомит действует как наполнитель, способствующий формированию стабильного коксового слоя, в то время как вспучивающийся антипирен обеспечивает образование изоляционного слоя, совместно повышая общую огнестойкость.

В работе [83] добавление измельченных стеклянных волокон и графеновых нанопластинок в композиты на основе силиконовой резины и тригидрата алюминия значительно улучшает их огнестойкость, диэлектрическую прочность, механические свойства и гидрофобность. Эти добавки синергически воздействуют, создавая более эффективный барьер против огня и повышая общую производительность материала. Полученные композиты обладают потенциалом для применения в тех областях, где важны одновременно пожарная безопасность и хорошие электрические и механические характеристики.

В статье [84] разрабатывается силиконовая резина, обладающей улучшенной огнестойкостью и превосходными электроизоляционными свойствами. Использование специфических добавок позволило достичь высокой устойчивости к возгоранию и сохранять электрические характеристики даже при воздействии огня. Полученные материалы представляют интерес для

применений, где критически важны как пожарная безопасность, так и надежная электроизоляция.

В работе [85] представлены композитные материалы на основе силиконового каучука с повышенной стойкостью к абляции, достигнутой за счет диспергирования наночастиц фенольной смолы. Это новое решение позволяет улучшить термостойкость и механические свойства силиконового каучука, делая его более подходящим для применений, связанных с высокими температурами. Исследования показали, что введение наночастиц фенольной смолы значительно снижает скорость абляции и увеличивает долговечность композита.

В статье [86] представлены новые композиты кремнийорганической резины с керамизирующими свойствами, обладающие повышенной огнестойкостью, благодаря использованию инновационных антипиренов, содержащих фосфор, азот и кремний. Эти новые антипирены способствуют формированию плотной керамической оболочки при горении, что эффективно препятствует распространению пламени и выделению дыма.

Исследование использования гидроксида магния ($Mg(OH)_2$) в сочетании с дифеноксифосфатом в качестве антипирена для силиконовых резин, применяемых в кабельной промышленности, проводится в работе [87]. Комбинация этих двух добавок показала синергетический эффект, значительно улучшая огнестойкость материала, снижая выделение дыма и токсичность. Результаты исследования демонстрируют перспективность данного решения для создания более безопасных и экологичных кабельных материалов.

Аналитический обзор свидетельствует о том, что на сегодняшний день разработано множество рецептур силоксановых резин в зависимости от требований к ним, условий эксплуатации и экономической целесообразности. На сегодняшний день силоксановые резины занимают определенную нишу в кабельной промышленности, при этом важнейшим требованием к ним является надежная и удовлетворительная работа при повышенных температурах. Следовательно, исследования по разработке рецептур резин, позволяющие

обеспечить сохранение свойств таких материалов во время эксплуатации, а также в условиях повышенных температур и возгорания представляются целесообразными и имеют практическую значимость.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор объектов и методов исследования

При выборе объектов для исследований основным критерием были практические задачи, связанные с развитием технологий производства и улучшением свойств силоксановых эластомеров. В качестве основного объекта исследования был выбран каучук СКТВ-1 (ТУ 38.103675-89) – диметилметилвинилсилоксановый каучук, в котором метильные группы в атоме кремния частично заменены на винильные, что облегчает процесс вулканизации при использовании органических перекисей. Этот полимер был выбран не случайно, поскольку он является одним из наиболее распространённых и широко используемых силоксановых каучуков, как в России, так и за рубежом.

2.1.1 Характеристики объектов исследования:

1. Силоксановый каучук (СКТВ-1)

Химическая формула: $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n-[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{O}-]_m$,
где $n=99,82-99,72$; $m=0,18-0,28$

Молекулярная масса от 470 до 720 тыс., не токсичен, не содержит растворителей. Высокая энергия полярных связей $-\text{Si}-\text{O}-$ в основной цепи (450 кДж/моль) определяет высокую термическую стойкость силоксановых полимеров. Большая подвижность цепи и заместителей у атома кремния обуславливает стойкость полиорганосилоксанов к действию низких температур.

2. Вулканизирующий агент (Ди-(2,4-дихлорбензоил) пероксид)

Ди-(2,4-дихлорбензоил) пероксид (ДХБ) представляет собой $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_4$ (50%) в силиконовом масле в виде пасты. ДХБ применяется в качестве сшивающего агента при обработке силиконовых кремнийорганических резиновых смесей и является наиболее распространённым органическим пероксидом, используемым для вулканизации силоксановых каучуков [88]. Плотность 1,18 г/см³.

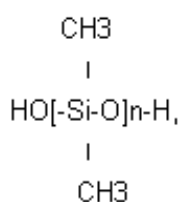
3. **Аэросил А-300 (ГОСТ 14922-77)**

Химическая формула: SiO_2

Аэросил – это дисперсный порошкообразный наполнитель, частицы которого имеют правильную сферическую форму и не превышает 10 нм, максимальная удельная площадь поверхности $300 \text{ м}^2/\text{г}$, что и является его отличительной чертой.

4. **НД-8 (α,ω-дигидроксиполиди-метилсилоксан) (ТУ 38.103648-88)**

Химическая формула:



НД-8 является антиструктурирующей добавкой с массовой долей ОН-групп 8,5-13,5 %.

5. **Оксид цинка БЦ0М (ГОСТ 202-84)**

Химическая формула: ZnO

Белила цинковые БЦ0М – синтетический неорганический пигмент белого цвета, представляющий собой окись цинка, получаемую из металлического цинка муфельным способом. Размер частиц от 0,1 до 1 мкм, плотность $5,7 \text{ г/см}^3$.

6. **Гидроксид магния (ГОСТ 34444-2018)**

Химическая формула: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Гидроксид магния - это неорганическое соединение состава $\text{Mg}(\text{OH})_2$, представляет собой кристаллы белого цвета, получаемые как результат химического соединения путём добавления воды к оксиду магния. Встречается в природе в виде минерала брусита. В промышленных масштабах это соединение получают посредством обработки солёного раствора известью. Температура разложения $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Сфера применения гидроксида магния в промышленности имеет широкий спектр. Гидроксид магния используется в качестве антипирена при производстве термопластов и полимерных композиций. Большую роль гидроксид магния играет в производстве негорючих проводов

и кабелей (автомобильные и безгалогеновые кабели), в производстве кровельных листов. Также гидроксид магния используется в электротехнике и электронике – в производстве корпусов, соединительных элементов, кабельных каналов, профилей, труб, транспортных контейнеров [89].

7. Гидроксид алюминия

Гидроксид алюминия используется в качестве антипирена. Молярная масса: 78 г/моль, плотность 2,4 г/см³. Таблица характеристик используемых гидроксидов алюминия представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики гидроксида алюминия различных марок

Марка гидроксида алюминия	Средний размер частиц, мкм	Обработка поверхности	Производитель, страна
TS-302-SH	2,3	-	ООО, «Функциональные материалы», Россия [90]
TS-305-SH	6,4	-	
TS-330-SH	37	-	
TS-350-SH	57	-	
VOGA	5	-	ООО "РУСАЛ ИТЦ", Россия
Hydrafil 744-300 MST	11	метакрилсилан	«Quarzwerte», Германия
Hydrafil 744-600 MST	6	метакрилсилан	
Hydrafil 744-300 VST	11	винилсилан	

8. Органоглина

Органоглина Cloisite фирмы «Southern Clay Products» (США) представляет собой Na⁺–монтмориллонит, модифицированный четвертичными аммониевыми солями. Таблица характеристик используемых органоглин представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика органоглин

Марка органоглины	Модификатор	Обозначение органической части	Концентрация модификатора мэкв/100 г	Рентгеновская дифракция d_{001} , Å
Cloisite 10A	Диметилалкилбензиламмонийхлорид $[(CH_3)_2-N^+-(R)(C_6H_5)]Cl^-$	2MBHT	125	19,2
Cloisite 15A	Диметилдиалкиламмонийхлорид $[(CH_3)_2-NH^+-(R)_2]Cl^-$	2M2HT	125	31,5
Cloisite 20A	Диметилалкиламмонийхлорид $[(CH_3)_2-N^+-(R)_2]Cl^-$	2M2HT	95	31,5
Cloisite 30B	Метилдиалкиламмонийгидросульфат $[CH_3(R_1)-NH-(C_2H_4OH)_2]Cl^-$	MT2EtOH	90	18,5

Органоглины применяются в качестве антипиренов, представляют собой продукт модификации натурального ионообменного монтмориллонита [91].

9. Каолин (ГОСТ 19608-84)

Химическая формула: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Каолин обладает высокой огнеупорностью и после сушки приобретает высокую прочность, слабо проводит электричество [92].

10. Оксид магния (ГОСТ 4526-75)

Химическая формула: MgO

Оксид магния используется в качестве усиливающего наполнителя для резин, активатора вулканизации, а также для усиления эффекта антипиренов. Магnezия уменьшает липкость, снижает водостойкость, в больших количествах действует как усилитель, снижающий теплообразование резин. Имеет температуру плавления – 2825 °С, температура кипения – 3600 °С [93].

11. Волластонит

Химическая формула: $CaSiO_3$

Волластонит представляет собой коротковолокнистый белый природный силикат кальция. Применяется в качестве минерального наполнителя.

Кроме того, используется как термостабилизатор, для повышения жесткости и теплостойкости [94].

Таблица 2.3 – Характеристика волластонита

Марка	Средний размер частиц, мкм	рН водной вытяжки	Обработка поверхности
Tremin 600 MST	3,5	9-10	метакрилсилан

12. Терморасширенный графит, ТУ 5728-001-74206540-2005.

Полученный из окисленного графита, представляет собой пенистую углеродную структуру свинцово-серого или черного цвета с низкой насыпной плотностью 1,5-5,0 кг/м³, удельной поверхностью до 500 м²/г. Графит при температурах 250-280 °С обладает уникальным свойством терморасширения (вспучивания) – увеличение собственного объема в сотни раз с образованием вспененного графита. Благодаря этому свойству, графит является эффективным антипиреном [95].

13. Гексабромбензол



Химическая формула:



Гексабромбензол представляет собой белый кристаллический порошок и используется в качестве антипирена. Температура плавления 325-326 °С. Молекулярная масса 552 г/моль [96].

14. Декабромдифенилоксид

Химическая формула: $\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$

Декабромдифенилоксид - белое, или почти белое порошкообразное вещество. Практически не растворим в воде; частично растворяется в ацетоне, хлорбензоле, о-ксилоле и некоторых других органических растворителях. Основное назначение декабромдифенилоксида - использование в каче-

стве добавок, затрудняющих горение полимеров (антипирен). Температура разложения 304 °С.

15. Триоксид сурьмы

Химическая формула: Sb_2O_3

Трехокись сурьмы 99,8 % - представляет собой белый кристаллический порошок, с температурой плавления 655 °С и насыпной плотностью 5,2-5,7 г/см³.

Используется в качестве технологической добавки при производстве химикатов, смол, каучуков и пластиков, клея, огнестойкой защитной одежды, керамики, стекла, красок и лаков, эмали, полупроводников, а также в качестве антипирена в кабельной промышленности (в основном в качестве синергиста для галогенсодержащих антипиренов).

16. Кварцит SILBOND 600 MST

Наполнитель на основе измельчённого кварцита с низким содержанием примесей в виде порошков со средними размерами частиц 4 мкм и содержанием SiO_2 не менее 99%. Получают из чистого кварцевого песка или кварцитного песчаника, состоящих из сферических частиц кварцита, соединённых между собой аморфным кремнезёмом, поверхность обрабатывается метакрилсиланом.

17. Пластификатор на основе деструктата силоксановых резин

В состав пластификатора входит два компонента: продукт нефтепереработки (флотореагент оксаль) и деструктат силоксановых резин [97]. Исследован пластификатор с различным соотношением продукта нефтепереработки и деструктата силоксановых резин – 40:60; 50:50; 60:40 соответственно.

18. Стеклосферы

Полые стеклянные микросферы представляют собой белый сыпучий порошок, состоящий из крошечных тонкостенных шариков диаметром 20-160 мкм и толщиной стенки менее 2 мкм. Состав стекла и почти правильная сферическая форма микросфер обеспечивают их очень высокую прочность

при сжатии, низкое водопоглощение, малую теплопроводность, высокую химическую стойкость и радиопрозрачность [98].

19. Пластификатор с стеклосферами

В состав пластификатора входит силоксановый каучук, на 100 мас. ч. каучука входит деструктат силоксановых резин [97] в количестве 2 мас. ч. и стеклосферы в количестве 5 мас. ч.

2.1.2 Методы исследования

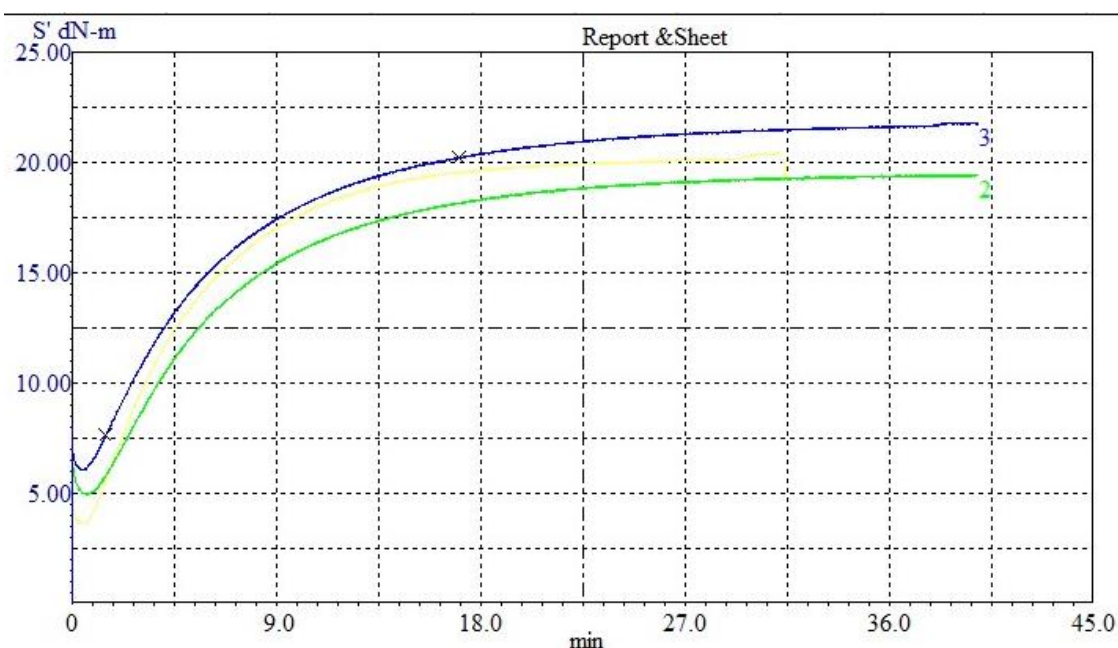
Приготовление резиновой смеси на пластикордере «Brabender». Резиновая смесь изготавливалась на пластикордере «Brabender» при температуре 60 °С в течение 6-10 минут, при скорости вращения роторов 60 об/мин. При приготовлении резиновой смеси первоначально в смесительную камеру загружали силоксановый каучук, далее спустя 15 секунд оксид цинка, затем порционно вводили аэросил и НД-8 в течение 3 минут, затем вводили гидроксид алюминия и другие добавки, перемешивали в течение 2 минут, затем за минуту до окончания смешения вводили вулканизирующий агент – пасту ДХБ. После окончания смешения смесь выгружалась и вальцевалась на лабораторных вальцах в течение 2-3 минут. После вальцевания смесь отлеживалась около суток.

Испытание на пластичность (ГОСТ 415-75). Испытание проводили на пластометре GT-7060-S. Температура испытания 70 °С±2.

Исследование вулканизационных характеристик резиновых смесей (ГОСТ 12535-84). Определение вулканизационных свойств резиновых смесей производили на вибрационном реометре «MD-3000A». Так как в качестве вулканизирующего агента используется ди-(2,4-дихлорбензоил) пероксид, то температура вулканизации – 130 °С. По результатам обработки реометрических кривых (рисунок 2.1) установлено оптимальное время вулканизации – 20 мин (по табл. 2.4).

Таблица 2.4 – Оптимальное время вулканизации силиконовых резин

№ смеси	Рецептура	t_s , мин	t_{90} , мин
1	Контрольная смесь без антипиренов	1,42	12,84
2	50 мас.ч. гидроксида алюминия	1,48	16,18
3	100 мас.ч. гидроксида алюминия	1,52	17,05



1-контроль,
 2-50 мас.ч. гидроксида алюминия,
 3-100 мас.ч. гидроксида алюминия
 Рисунок 2.1 – Реометрические кривые резин на основе силиконового каучука

Вулканизация. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит. Температура вулканизации составляет 130 °С, время 20 минут. Вторая стадия вулканизация проходила в термошкафу 200°С 4 часа.

Перечень показателей, по которому проводилась оценка свойств резин, приведён в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные физико-механические методы испытаний

Методы испытаний	Размерность	ГОСТ
Условная прочность при разрыве (разрывная машина РМИ – 5, скорость перемещения траверсы 100 мм/мин, образец тип «2»)	МПа	270-75
Относительное удлинение при разрыве	%	270-75
Твердость по Шору А	Усл.ед.	263-75
Эластичность по отскоку	%	27110-86
Сопротивление раздиру	кН/м	262-93

Испытание на огнестойкость. Испытание на огнестойкость проводилось путем поджигания образцов на горелке типа «MEGA 1» с пьезоподжигом Kovica KS-1005 Корея. Образцы размерами 2×10 см, толщиной 1 мм подносили к горелке, под углом 90 °С, поджигали по центру, выдержали в открытом пламени в течение различного времени, после определяли характер воспламенения, время горения после выноса из открытого пламени и способность к самозатуханию. Также определяли процент потери массы после горения путем взвешивания образцов резины до испытания и после.

Остаточная прочность, относительное удлинение и остаточное удлинение после горения оценивались после поджигания образца в течении 15 секунд по ГОСТ 270-75.

Испытание на степень набухания (ГОСТ Р ИСО 1817-2009). Испытание на степень набухания проводилось путем погружения образцов в воду и толуол при температуре 23±2 °С. Для каждой серии измерений используют три образца, каждый из которых должен иметь идентификационную метку. Образцы взвешивают перед погружением, затем взвешивание проводится в 1, 3, 4, 7, 10 сутки, либо до выхода на плато и рассчитывается степень набухания образцов.

Изменение массы образца определяют по формуле:

$$\Delta m_{100} = \frac{m_i - m_0}{m_0} 100 ,$$

где m_i – масса образца после погружения, мг;

m_0 – масса образца до испытания, мг.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение показателя трех образцов.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калометрия. Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод термического анализа, при котором измеряется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени, позволяя определить его термическую стабильность, состав (содержание влаги, летучих веществ, остатка наполнителей), а также характер твердогазовых реакций (разложение, окисление).

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) – это метод термического анализа, который измеряет количество теплоты, поглощенное или выделенное материалом при нагревании, охлаждении или поддержании постоянной температуры. Он применяется для определения тепловых эффектов фазовых переходов (например, плавления, стеклования, кристаллизации) и для изучения стабильности материалов, включая полимеры.

Методом ДСК-ТГА, проведенным на термоанализаторе SDT Q600, со скоростью нагрева 10 °С/мин, интервалом температуры 22-800 °С в воздушной среде со скоростью потока воздуха 100 мл/мин, определялась термостабильность резины.

Термостарение. Испытание проводилось в термощкафу на воздухе при температурах 200-300 °С 24-72 часа.

Универсальный цифровой микроскоп Keyence VHX-1000. Исследовались образцы резин после горения при увеличении 100.

Термомеханический анализ. Метод термомеханического анализа (ТМА) – это метод термического анализа, который измеряет изменение размеров образца под воздействием контролируемой температуры, времени и приложенной механической нагрузки. Он используется для определения таких характеристик материалов, как коэффициент теплового расширения, температура стеклования, температура размягчения и усадка. Методом ТМА, проведенным на термомеханическом анализаторе TMA 402 F1 Hyperion

NETZSCH, со скоростью нагрева 10 °С/мин, интервалом температуры 25–800 °С со скоростью потока аргона 50 мл/мин и приложением нагрузки 1 Н, определялись термомеханические свойства резины.

Лазерный микродифракционный анализ. Анализ размера частиц проведен на приборе Horiba LA-960 для лазерного анализа размера частиц – это инструмент, использующий метод лазерной дифракции для определения распределения частиц по размерам в исследуемой пробе. Прибор позволяет установить корреляционные связи таких параметров, как интенсивность и угол рассеянного на частице света. На основании множества дифракционных, полученных за каждый измерительный цикл, компьютерная программа позволила установить распределение размера полной частицы. В результате обработки полученных результатов определяются диапазоны распределения частиц по размерам.

Статистическая обработка данных. Рассчитывался доверительный интервал для всех полученных результатов. Сначала для каждого показателя рассчитывалось среднее значение ($\bar{x}$). Определили уровень доверия (95%) и исходя из этого по таблице стандартного нормального распределения нашли Z-значение. Рассчитали стандартную ошибку среднего – разделили стандартное отклонение на квадратный корень из размера выборки. Вычислили погрешность:

$$\Delta = Z \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Тогда доверительный интервал ($\bar{x} - \Delta$; $\bar{x} + \Delta$).

Доверительный интервал – это диапазон значений, который с определённой вероятностью (уровнем доверия) включает истинное значение неизвестного параметра генеральной совокупности. Он служит для оценки точности результатов измерений, так как показывает, насколько стабильна полученная величина, и помогает делать обоснованные выводы на основе выборочных данных.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Изучение влияния гидроксида алюминия в комбинации с антипиренами различных типов на свойства силоксановых резин на основе СКТВ-1

Резины, изготовленные на основе силоксановых каучуков, характеризуются стабильной работой в широком диапазоне температур – от минус 60 °С до плюс 300 °С, обладают отличными диэлектрическими свойствами, устойчивы к воздействию озона, не токсичны и физиологически инертны. Тем не менее, их огнестойкость оставляет желать лучшего: при контакте с открытым огнём такие материалы способны гореть и полностью прогорать. Поэтому возникает задача по созданию силиконовых резин с улучшенными огнезащитными характеристиками. Достичь этого можно за счёт введения в состав антипиреновых добавок.

Антипирены – это вещества, повышающие огнестойкость резин, т.е. их способность противостоять действию огня. Зачастую термин «огнестойкость» заменяют термином «горючесть» (возгораемость) и по этому признаку полимеры делят на горючие, трудносгораемые и негорючие.

В резиновой промышленности используется широкий спектр антипиренов, позволяющих создавать материалы с высокой термостойкостью и огнестойкостью. Наиболее популярны среди них антипирены на основе гидроксида алюминия, что объясняется их экологической безопасностью. Кроме того, неорганические гидроксиды алюминия и магния являются более доступными и простыми в применении по сравнению с антипиренами на базе галогенов или фосфора. Основным недостатком таких средств является необходимость их введения в больших количествах – порядка 50–70% от массы композиции для достижения выраженного эффекта. К числу экологически безопасных антипиренов также относят полимерные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов, керамические прекурсоры, низкотемпературные стекла, вспучивающиеся (интумесцентные) композиции и органические вещества, способствующие образованию коксового слоя.

Для разработки термо- и огнестойких композиций на основе силоксановых каучуков были проведены исследования, направленные на оценку влияния различных антипиренов и их сочетаний с гидроксидом алюминия на физико-механические, а также термо- и огнестойкие характеристики силиконовых резин.

Базовая рецептура, применяемая во всей работе, представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Базовая рецептура резин на основе силоксанового каучука

Ингредиенты	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
СКТВ-1	100
Аэросил А-300	40
НД-8	8
Паста ДХБ	1,5

3.1.1 Исследование влияния гидроксидов металлов на свойства силоксановых резин

Гидроксид алюминия широко применяется в качестве антипиреновой добавки в силиконовых резинах. На начальном этапе воспламенения его введение в значительных количествах способствует снижению скорости проникновения кислорода, а также затрудняет процесс горения благодаря эндотермическим реакциям дегидратации и испарению выделяющейся воды. Обычно для образования достаточного количества защитного слоя паров воды, способного эффективно препятствовать распространению огня по резине, требуется, чтобы содержание гидроксида алюминия достигало 50% – это примерно 150 массовых частей на 100 массовых частей каучука. Однако такие высокие концентрации этой добавки вызывают сложности при переработке и хранении резиновых смесей, а также существенно ухудшают эксплуатационные свойства материалов.

Известно, что дисперсность гидроксида алюминия сказывается на физико-механических свойствах резин [16]. В силиконовых герметиках прослеживается четкая зависимость влияния размера частиц гидроксида алюминия на их свойства [99].

Изучено влияние гидроксида алюминия (100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) различной дисперсности от 1,6 мкм до 57 мкм и обработки поверхности на физико-механические (рисунки 3.1-3.5) и огнестойкие свойства (таблица 3.2) резин на основе силиконового каучука. Использованы следующие марки гидроксида алюминия TS-302 SH, TS-330 SH, TS-350 SH (ООО «Функциональные материалы», Россия) и Hydrafil 744-300 MST, Hydrafil 744-600 MST, Hydrafil 744-300 VST («Quarzwerte», Германия), VOGA (ООО, «Русал», Россия) основные характеристики которых приведены в таблице 2.1.

Увеличение размера частиц гидроксида алюминия снижает площадь взаимодействия удельной поверхности наполнителя с полимерной матрицей, что приводит к снижению физико-механических показателей резин на основе силиконового каучука. Однако, по рисунку 3.1 можно сделать вывод, что применение гидроксида алюминия с размером частиц 5-6 мкм позволяет повысить показатели силиконовых резин, особенно относительное удлинение после разрыва. Такая тенденция сохраняется и для физико-механических показателей после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (что имитирует кратковременную вспышку). Это может быть связано с тем, что такой размер частиц гидроксида алюминия является оптимальным, так как они равномерно распределяются в полимерной матрице, создавая эффективное покрытие, за счет того, что в отличие от более мелких частиц не склонны к агломерации, и в отличие от более крупных имеют более высокую удельную поверхность.

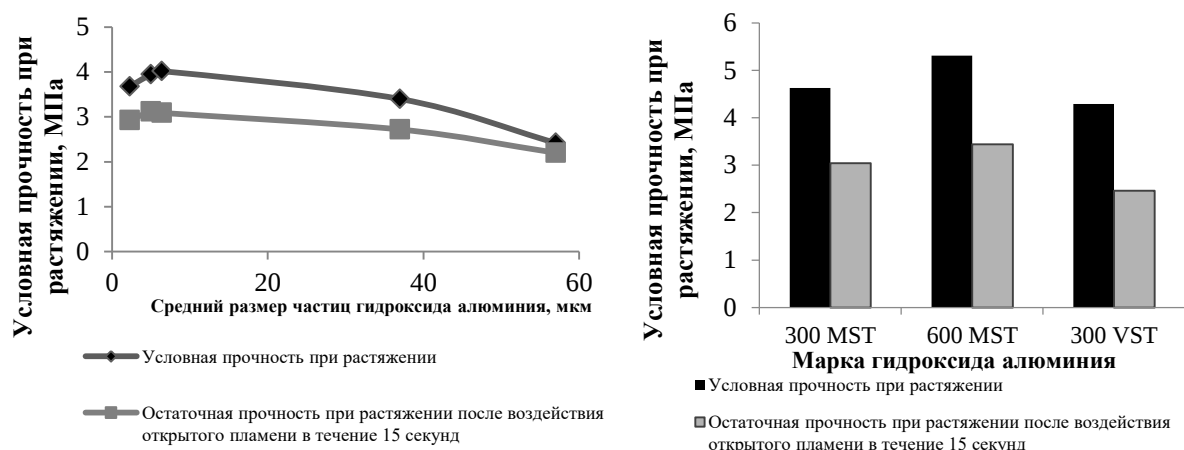


Рисунок 3.1 – Влияние дисперсности и обработки гидроксида алюминия на условную прочность при разрыве и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

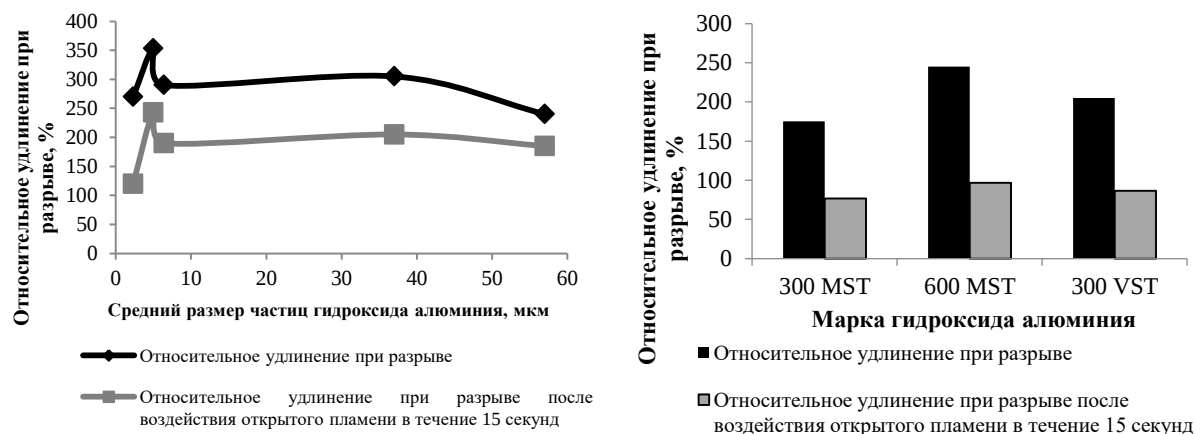


Рисунок 3.2 – Влияние дисперсности и обработки гидроксида алюминия на относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

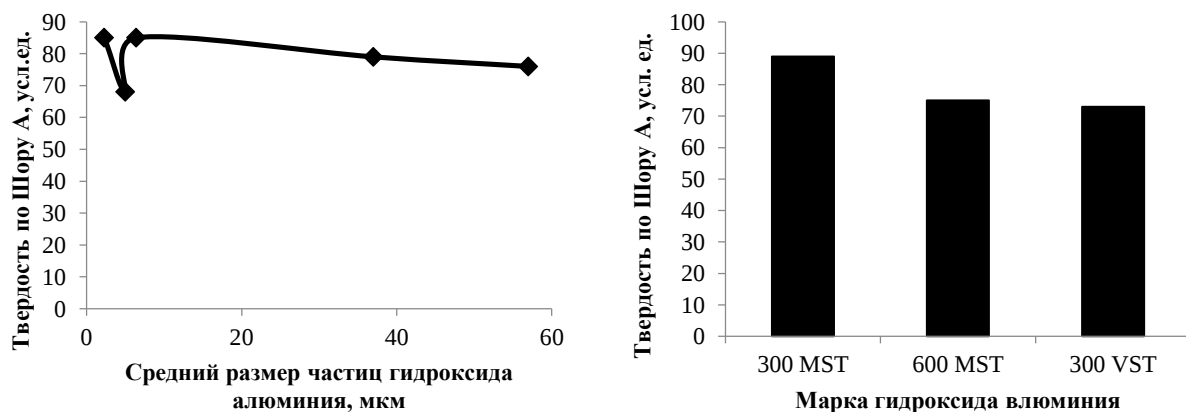


Рисунок 3.3 – Влияние дисперсности и обработки гидроксида алюминия на твердость по Шору А силиконовых резин

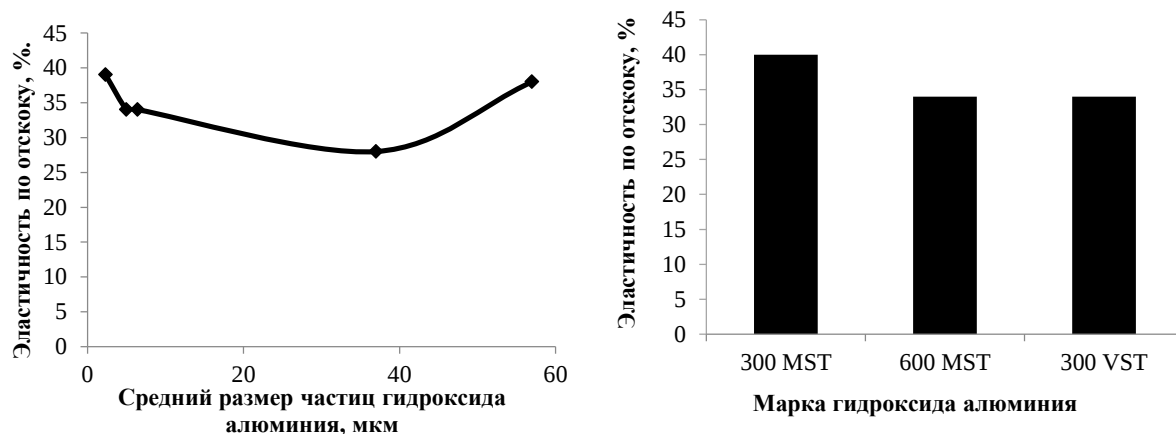


Рисунок 3.4 – Влияние дисперсности и обработки гидроксида алюминия на эластичность по ококу силиконовых резин

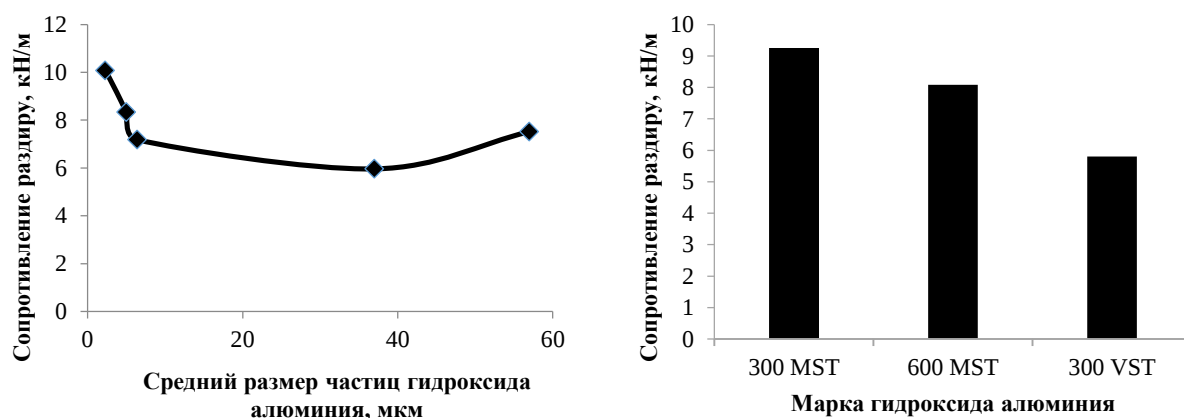


Рисунок 3.5 – Влияние дисперсности и обработки гидроксида алюминия на сопротивление раздиру силиконовых резин

Твердость силиконовых резин (рисунок 3.3), содержащих 100 мас. ч. гидроксида алюминия российских марок без обработки, снижается с увеличением размера частиц. Однако, для размера частиц 5 мкм наблюдается резкое снижение твердости силиконовых резин. Применение обработанного гидроксида алюминия приводит к обратному эффекту – образцы, содержащие гидроксид алюминия с размером частиц 11 мкм, обладают большей твердостью, чем образцы с размером частиц 6 мкм. Дисперсность гидроксида алюминия оказывает не слишком сильное влияние на эластичность по отскоку силиконовых резин (рисунок 3.4) – с увеличением размера частиц эластичность немного падает. Обработка поверхности гидроксида алюминия приводит к увеличению уровня эластичности силиконовых резин. Сопро-

тивление раздиру силиконовых резин при увеличении дисперсности гидроксида алюминия падает, а обработка поверхности не повышает данный показатель (рисунок 3.5). С точки зрения дисперсности наиболее оптимальным для использования в силиконовых резинах является гидроксид алюминия с размером частиц 5-6 мкм.

Таблица 3.2 – Обработанные данные по распределению частиц по размерам

Марка гид- роксида алюминия	До ультразвукового воздействия				После ультразвукового воздействия (3 мин)			
	D ₅₀ , мкм	D ₁₀ /D ₉₀ , мкм	M, мкм	S _{пан} , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₁₀ /D ₉₀ , мкм	M, мкм	S _{пан} , мкм
TS-302-SH	9,95	5,33/134,43	9,43	12,97	6,56	3,73/11,32	6,31	1,16
TS-305-SH	8,91	5,30/14,74	9,40	1,06	8,30	4,93/13,54	8,25	1,04
VOGA	7,25	2,68/103,89	6,28	13,69	6,19	1,65/112,98	94,72	17,98
TS-330-SH	30,7	14,89/55,26	36,44	1,31	29,75	14,33/53,76	32,11	1,33
TS-350-SH	92,16	59,84/140,57	94,07	0,88	88,35	55,98/131,4	93,36	0,85

Примечание: D₅₀ – медианный (срединный) размер частиц; M – размер частиц (мода), которые в исследуемом распределении представлены в наибольшем количестве; S_{пан} = (D₉₀ - D₁₀) / D₅₀ – ширина распределения частиц по размерам.

Проведенный анализ размера частиц гидроксидов алюминия (таблица 3.2) позволяет сделать следующие выводы:

1. Для большинства марок после ультразвукового воздействия (УЗ) изменения медианного размера частиц незначительные. Исключение – марка TS-302-SH: после УЗ сильно уменьшается медианный размер (D₅₀), то есть становится заметно более мелкодисперсной.

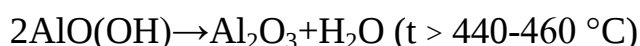
2. Для марки TS-302-SH после УЗ ширина распределения частиц по размерам (S_{пан}) снижается почти в 10 раз (с 12,97 до 1,16), то есть частицы становятся не только мельче, но и распределены по размеру гораздо равно-

мернее. Для большинства других марок показатели почти не меняются. Для VOGA после УЗ $S_{\text{пан}}$ даже увеличился – то есть стало больше разных по размеру частиц; это обычно отрицательно влияет на свойства материала.

3. Мелкие частицы с узким распределением равномерно распределяются в матрице резины, препятствуют распространению пламени, улучшают образование защитного слоя и высвобождение воды. Для образца с маркой TS-302-SH УЗ приводит именно к такому эффекту – значит, антипиреновая эффективность у измельчённого материала будет существенно выше. Для других марок влияние УЗ практически отсутствует, а для VOGA – даже негативное, потому что увеличивается разброс по размерам, ухудшая однородность и эффективность защиты.

Ультразвук действительно может быть полезен для "разбивания" крупных агломератов у определённых марок (например, TS-302-SH), при этом конечная мелкодисперсность и равномерность обеспечивают максимальную эффективность гидроксида алюминия как антипирена. В остальных случаях (если изначально частицы однородны и их средний размер оптимален) УЗ значимой роли не играет или может даже ухудшить распределение.

Разложение гидроксида алюминия при нагревании – это двухстадийный процесс, который приводит к образованию оксидов алюминия. На первой стадии при умеренном нагревании гидроксид алюминия разлагается с образованием оксигидроксида алюминия (бёмит) и выделяется вода. При дальнейшем повышении температуры оксигидроксид алюминия разлагается полностью до оксида алюминия также с выделением воды:



При нагревании гидроксиды выделяют пары воды, которые охлаждают полимерную матрицу до температуры ниже, чем требуется для поддержания процессов горения. Выделение паров воды также приводит к эффекту разбавления газовой фазы и образования кислород-дефицитной зоны. В допол-

нение оксиды катализируют процессы коксообразования и помогают формировать защитный слой на поверхности горящего полимера.

По литературным данным [100] известно, что в реальных условиях образование бёмита происходит при температуре выше 250 °С. Основной эндотермический пик на кривой дифференциальной сканирующей калометрии (ДСК) (рисунок 3.6) приходится на разложение гиббсита с образованием переходной формы оксигидроксида алюминия. Самый интенсивный эндотермический пик наблюдается у образца с размером частиц 6,4 мкм, что коррелируется и с данными по огнестойкости силиконовых резин (таблица. 3.3).

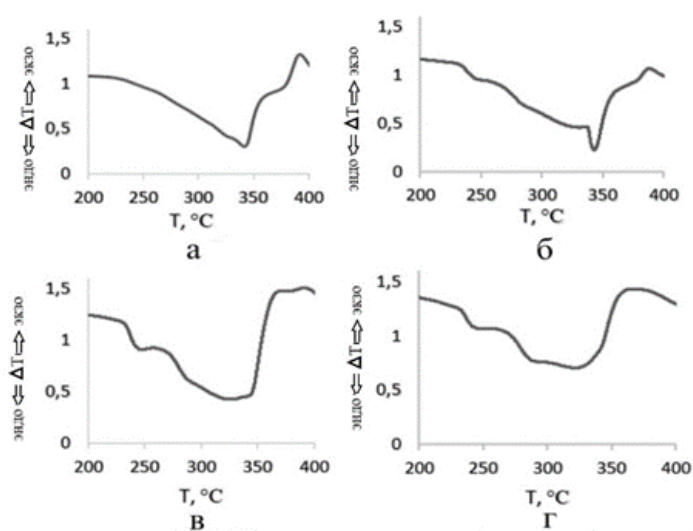


Рисунок 3.6 – Влияние размера частиц гидроксида алюминия на характер кривой ДСК (а- 2,3 мкм, б – 6,4 мкм, в- 37 мкм, г- 57 мкм)

На кривой термогравиметрического анализа (ТГА) (рисунок 3.7) видно, что разложение для гидроксидов алюминия с мелким размером частиц (2,3-6,4 мкм) идет более равномерно, вероятно, из-за высокой удельной поверхности. Для гидроксида алюминия с размерами частиц 37 и 57 мкм характерны более выраженные ступени разложения гидроксида алюминия. После второй стадии отмечено резкое снижение массы – это свидетельство того, что разложение крупных частиц идёт менее плавно, и процессы идут внутри частиц, иногда с формированием пустот. Суммарная потеря массы (по стадиям) у образца с размером частиц 6,4 мкм больше, чем у остальных, что говорит о полноте реакции.

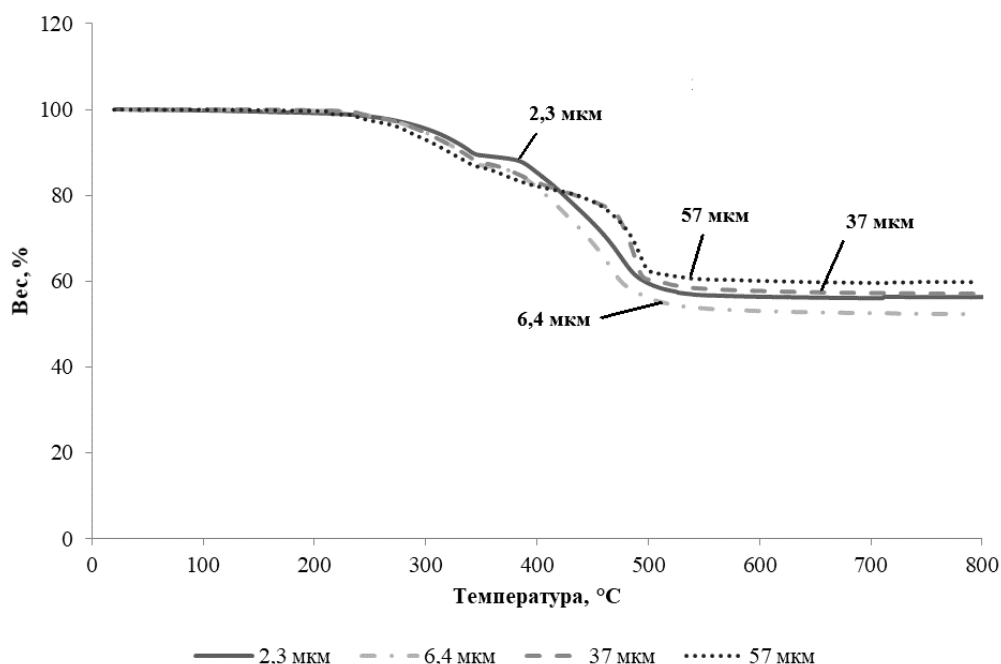


Рисунок 3.7 – Влияние размера частиц гидроксида алюминия на характер кривой ТГА

Результаты испытания на огнестойкость представлены в таблице 3.2. Силоксановые резины при воздействии открытого пламени в течении 10 секунд вне зависимости от дисперсности и обработки не воспламеняются. После воздействия открытого пламени в течении 20 секунд все образцы воспламеняются, однако сразу после отведения пламени самозатухают, кроме образца, содержащего 100 мас.ч. гидроксида алюминия марки TS-350SH. Этот образец горит до разрушения после воздействия пламени в течение 25 секунд. Все остальные образцы, кроме содержащих гидроксиды алюминия марки TS-305SH и VOGA, после 35-40 секунд воздействия открытого пламени горят до разрушения. Образцы, которые содержат гидроксид алюминия с размером частиц 6,4 мкм и 5 мкм, горят до саморазрушения после 55 секунд воздействия открытого пламени. Обработка гидроксида алюминия силанами не приводит к повышению уровня огнестойкости силоксановых резин, однако позволяет снизить потерю массы образцов после горения. Это также свидетельствует о снижении диффузии кислорода в структуру.

Таблица 3.3 – Результаты испытаний силиконовых резин на огнестойкость

Наименование марки гидроксида алюминия	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения	Потеря массы резин после горения, %
TS-302SH	35 секунд	32,65
VOGA	55 секунд	48,24
TS-305SH	55 секунд	40,73
TS-330SH	35 секунд	53,82
TS-350SH	25 секунд	39,42
Hydrafil 744-300 MST	35 секунд	29,51
Hydrafil 744-600 MST	40 секунд	34,88
Hydrafil 744-300 VST	35 секунд	30,17

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод, что оптимальными свойствами обладает резина, содержащая гидроксид алюминия с размером частиц 5-6 мкм. Установлено, что для силиконовых резин нет четкой зависимости свойств от размера частиц гидроксида алюминия, в отличие от силиконовых герметиков. Размер частиц гидроксида алюминия 5-6 мкм позволяет обеспечить лучшее диспергирование наполнителя в матрицу силиконового каучука, его более однородное распределение по всему объему, так как имеют узкое распределение частиц без значимых агломератов, что и обеспечивает повышение физико-механических и огнестойких свойств. Это подтверждается анализом размера частиц – гидроксид алюминия с размером частиц 5-6 мкм имеет малую ширину распределения частиц по размерам, стабильный медианный размер частиц и средний размер до и после обработки ультразвуком. Обработка поверхности гидроксида алюминия силанами позволяет повысить прочность и значительно увеличить газобарьерные свойства силиконовых резин, а также снизить уровень потери массы после горения.

По литературным данным [102] известно, что температура разложения гидроксида магния, выше температуры разложения гидроксида алюминия.

Для проявления антипирирующего эффекта содержание гидроксидов металлов в резиновой смеси должно составлять 100 мас. ч. и более, однако, это приводит к существенному снижению физико-механических показателей силиконовых резин. В связи с этим, изучено влияние гидроксида алюминия и гидроксида магния в количестве 100 и 50 мас. ч. Волластонит использовался в качестве минерального наполнителя и должен выполнять роль термостабилизатора [18]. Также в качестве термостабилизатора использовался оксид цинка. Рецептура резиновых смесей представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Рецептура резиновой смеси на основе силиконового каучука с гидроксидами металлов

Ингредиент	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука							
	1	2	3	4	5	6	7	8
СКТВ-1	100	100	100	100	100	100	100	100
Аэросил	40	40	40	40	40	40	40	40
НД-8	8	8	8	8	8	8	8	8
Гидроксид алюминия Hydrafil 744-600 MST	50	50	100	100	-	-	-	-
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Оксид цинка	-	5	-	5	-	5	-	5
Волластонит Tremin 600 MST	-	50	-	50	-	50	-	50
Гидроксид магния	-	-	-	-	50	50	100	100

На рисунках 3.8-3.9 представлены результаты физико-механических испытаний силиконовых резин. Установлено, что силиконовая резина, содержащая гидроксид магния, обладает существенно меньшей прочностью, чем образцы с гидроксидом алюминия. Увеличение содержания гидроксидов металлов приводит к снижению прочностных показателей (рисунок 3.8). Введение волластонита и оксида цинка в комбинации с гидроксидом алюминия приводит к небольшому снижению условной прочности, а в случае комбинации с гидроксидом магния – к небольшому увеличению показателя. Результаты испытаний относительного удлинения коррелируются с результатами прочностных показателей (рисунок 3.8). Относительное удлинение больше

для образцов, содержащих гидроксид магния. Твердость по Шору А (рисунок 3.9) при увеличении содержания гидроксида алюминия увеличивается. Однако, увеличения содержания гидроксида магния практически не влияет на твердость силиконовых резин, для данных образцов твердость увеличивает введение волластонита и оксида цинка. На эластичность по отскоку (рисунок 3.9) существенного влияния не оказывает увеличение содержания гидроксидов металлов, ни введение добавок.

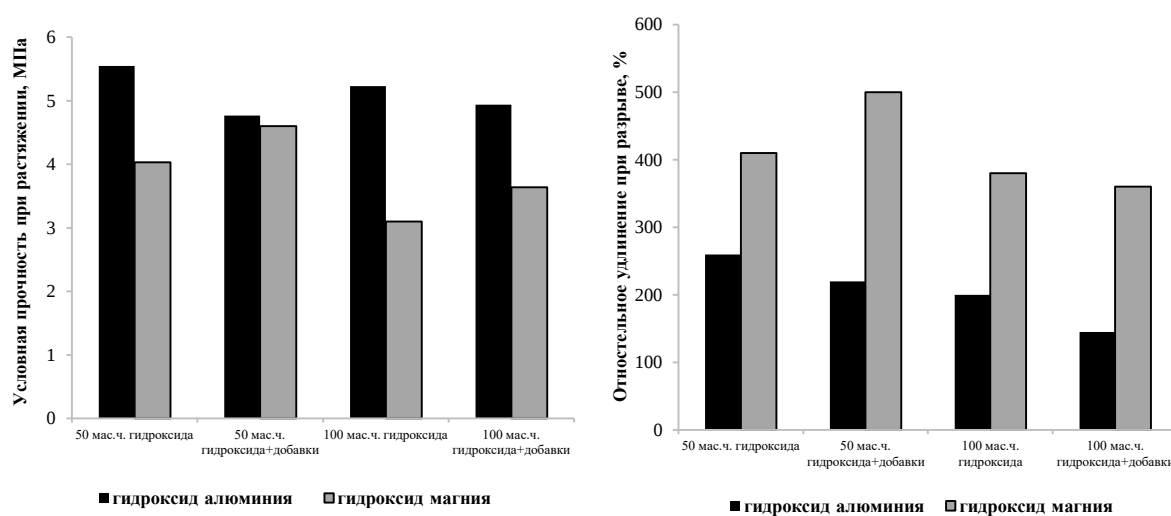


Рисунок 3.8 - Влияние содержания гидроксидов металлов на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве силиконовых резин

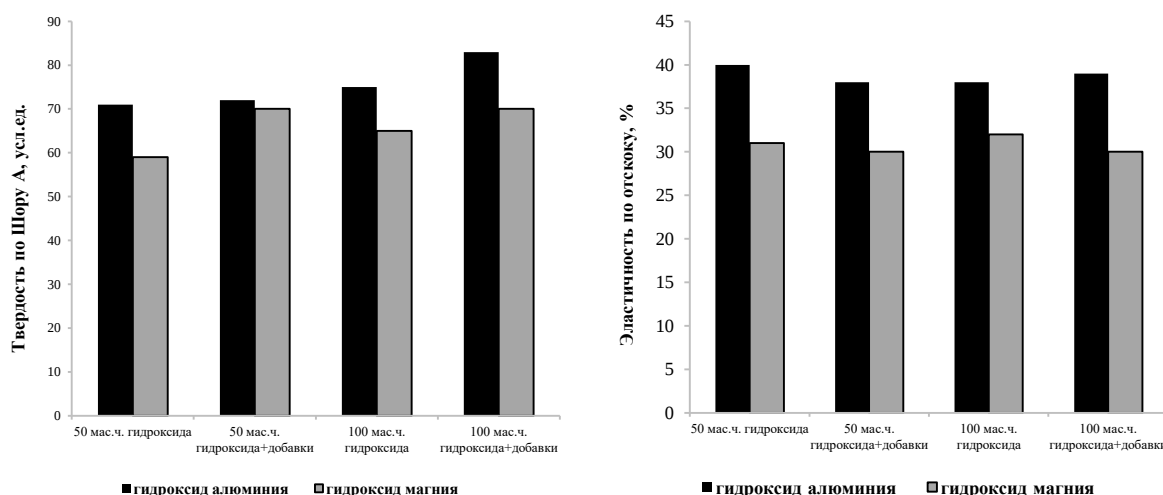


Рисунок 3.9 - Влияние содержания гидроксидов металлов на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

Результаты по огнестойкости силиконовых резин представлены в таблице 3.4. По результатам испытаний на огнестойкость видно, что введение комбинации добавок не приводит к увеличению огнестойкости силиконовых резин, поэтому в дальнейших исследованиях было решено отказаться от использования волластонита.

Таблица 3.4 – Влияние гидроксидов металлов на огнестойкость силиконовых резин

Рецептуры	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения	Потеря массы, %
50 мас.ч. гидроксида алюминия	25 секунд	31,5
50 мас.ч. гидроксида алюминия+добавки	25 секунд	50,58
100 мас.ч. гидроксида алюминия	40 секунд	39,99
100 мас.ч. гидроксида алюминия+добавки	35 секунд	46,07
50 мас.ч. гидроксида магния	35 секунд	45,36
50 мас.ч. гидроксида магния+добавки	25 секунд	45,77
100 мас.ч. гидроксида магния	35 секунд	44,83
100 мас.ч. гидроксида магния+добавки	25 секунд	44,05

Исходя из выше представленных результатов, было решено исследовать на термостарение 350 °С 8 часов образцы, содержащие 100 мас.ч. гидроксидов алюминия и магния. По литературным данным [92] температура разложения гидроксида магния (около 300 °С) выше температуры разложения гидроксида алюминия (около 230 °С), в связи с чем изначально предполагалось, что при термостарении образцы с гидроксидом магния будут лучше. Однако, по результатам исследования (таблица 3.6) видно, что образец, содержащий гидроксид магния полностью разрушился. Возможно, это связано с тем, что при разложении гидроксида алюминия выделяется большее количество воды, чем при разложении гидроксида магния.

Таблица 3.6 – Результаты исследования резин на основе силоксанового каучука на термостарение 350 °С 8 часов

	контроль	100 мас.ч. гидрок- сида алюминия	100 мас.ч. гидрок- сида магния
Прочность при растяже- нии, МПа	0,89	2,59	Разрушился
Относительное удлине- ние при разрыве, %	40	43,3	
Сопротивление раздиру, кН/м	5,55	4,17	
Твердость по Шору А, усл. Ед.	55	82	
Эластичность по отско- ку, %	10	10	

По результатам проведенных исследований установлено, что применение гидроксида магния в силоксановых резинах не целесообразно, поэтому в качестве основного антипирена был выбран гидроксид алюминия с размером частиц 5-6 мкм.

3.1.2 Изучение влияние органоглин на свойства силоксановых резин

Одним из эффективных способов улучшения огнестойкости полимерных материалов является введение в их состав слоистых природных неорганических соединений, например, монтмориллонита или вермикулита [103-106]. Для этих целей монтмориллонит обычно подвергается модификации: его слои раздвигают с помощью аммониевых солей, содержащих объемные органические заместители. Такая обработка необходима для облегчения проникновения макромолекул эластомера в межслоевые пространства [48].

Однако не всегда смешивание полимера со слоистым силикатом приводит к формированию нанокомпозита. Если проникать внутрь слоёв термодинамически невыгодно, образуется микрокомпозит, в котором размер фазовых частиц достигает микрометровых величин – по сути, такой материал не отличается от обычных микрокомпозитов. В случаях, когда макромолекулы полимеров способны проникать между слоями силиката, получают нано-

композиты, структура которых может быть, как интеркалированной, так и эксфолиированной.

В процессе интеркаляции полимерные цепи внедряются в межслоевые пространства силиката, что вызывает увеличение расстояния между слоями при сохранении их параллельного расположения в пачке. Такой тип структурирования определяется взаимодействием функциональных групп полимера с поверхностью слоистого силиката либо с поверхностно-активными катионами на межфазной границе.

Иногда стадия смешивания заканчивается интеркаляцией, однако возможен и переход к следующей фазе – эксфолиации, характеризующейся увеличением межслоевого расстояния до 2–4 нм и утратой относительной ориентации слоев [47].

Добавление монтмориллонита или производных органических глин в качестве наполнителя способствует улучшению газобарьерных характеристик полимерных матриц, а также повышает термическую и огневую устойчивость [47, 48]. Нанопластины монтмориллонита в составе нанокомпозитов формируют извилистые диффузионные пути (эффект лабиринта), что обеспечивает дополнительную огнестойкость благодаря формированию в начальной фазе горения специального слоя – карбонизованных наноуглеродных объединений, обладающих низкой теплопроводностью и способных ограничивать поступление кислорода, а это позволяет снизить дозировку традиционных антипиренов [105–107].

Что касается галогенсодержащих антипиренов, включая декабромдифенилоксид, то их действие наиболее выражено в предпламенной и поверхностной областях горения, и в меньшей степени сказывается в зоне пиролиза. В предпламенной области продукты распада антипиренов эффективно ингибируют процессы горения, снижают степень сгорания и формируют защитный барьер, препятствующий проникновению кислорода и тепла к полимеру.

Исследовано влияние содержания органоглин фирмы Rockwood (США) Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на физико-механические свойства, термо- и огнестойкость высоконаполненных силиконовых резин. Органоглины представляют собой Na^+ -монтмориллонит, модифицированный различными солями аммония. Основные характеристики используемых органоглин приведены в таблице 2.2. Рецепттура резины на основе силиконового каучука с различным содержанием органоглины Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B представлена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Рецепттура резины на основе силиконового каучука с различным содержанием органоглины

Ингредиенты	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
СКТВ-1	100
Аэросил	40
НД-8	8
ZnO	5
Гидроксид алюминия Hydrafil 744-600 MST	50
ДБДФО	15
Кварцит	40
Органоглина	0-5
ДХБ	1,5

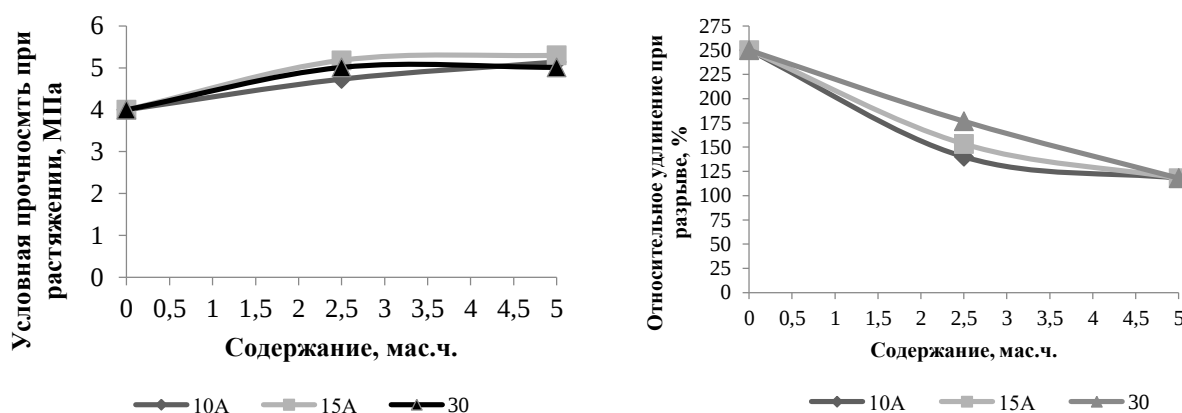
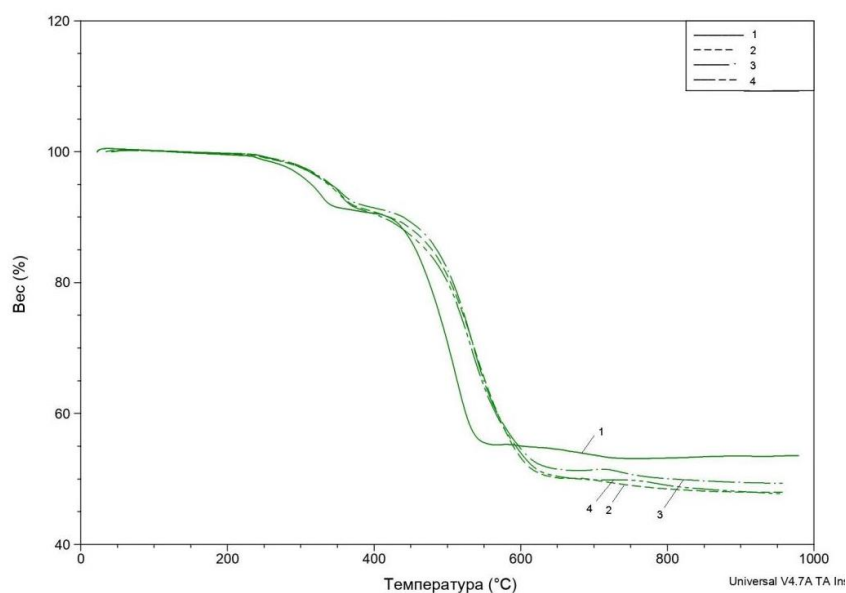


Рисунок 3.10 – Влияние содержания органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на условную прочность и относительное удлинение при разрыве высоконаполненных силиконовых резин

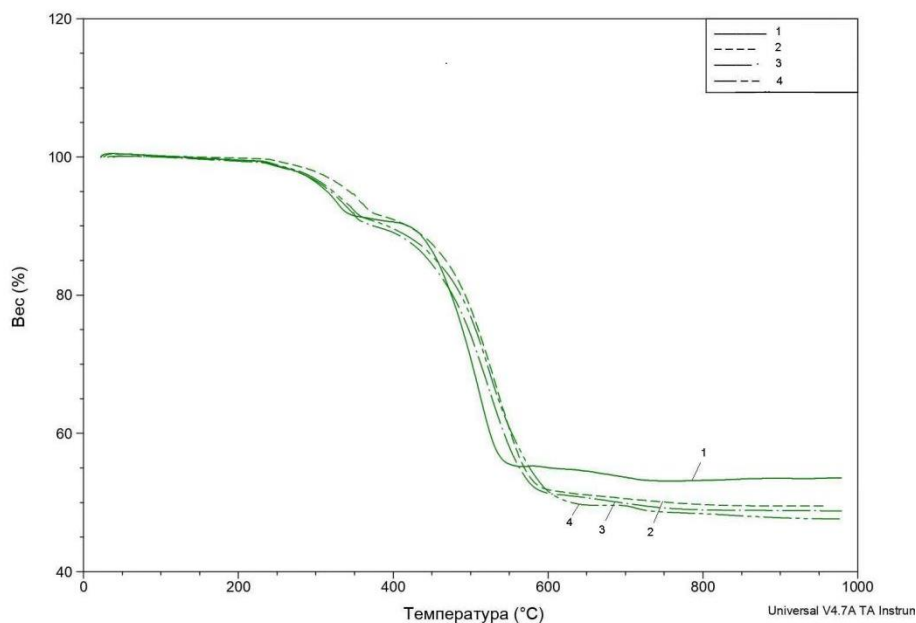
Введение органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B ведет к увеличению условной прочности при растяжении, при этом увеличение содержания органоглин существенно не влияет на данный показатель (рисунок 3.10). Полученные результаты коррелируют с изменением относительного удлинения при разрыве силиконовых резин (рисунок 3.10).

Кроме изучения влияния содержания органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на физико-механические свойства силиконовых резин, было изучено их влияние на термо- (рисунок 3.11 а и б) и огнестойкость силиконовых резин (таблица 3.7).



кривая 1 – без органоглины; кривая 2 – содержание органоглины Cloisite 10A (2,5 мас.ч.); кривая 3 – содержание органоглины Cloisite 15A (2,5 мас.ч);
кривая 4 - содержание органоглины Cloisite 30B (2,5 мас.ч).

(а)



(6)

кривая 1 – без органоглины; кривая 2 – содержание органоглины Cloisite 10A (5,0 мас.ч.); кривая 3 – содержание органоглины Cloisite 15A (5,0 мас.ч.); кривая 4 - содержание органоглины Cloisite 30B (5,0 мас.ч.).

Рисунок 3.11 – Влияние органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на термоокислительную стабильность высоконаполненных силиконовых резин

Методом термогравиметрического анализа была изучена термостойкость высоконаполненных силиконовых резин (рисунок 3.11). Потеря массы в количестве 45 % силиконовой резины (без содержания органоглины) происходит при температуре 530 °С, содержащей 2,5 мас.ч. органоглины Cloisite 10A происходит при температуре 597 °С, Cloisite 15A при температуре 602 °С, Cloisite 30B – 600 °С; содержащей 5 мас.ч. органоглины Cloisite 10A происходит при температуре 570 °С, Cloisite 15A при температуре 565 °С, Cloisite 30B – 575 °С. Это свидетельствует о том, что введение органоглин незначительно повышает термостойкость силиконовой резины, но для этой цели лучше использовать 2,5 мас.ч. органоглин.

Таблица 3.8 – Результаты испытания силиконовых резин на огнестойкость

Марка органоглины	Содержание, мас.ч.	Воздействие открытого пламени в течение времени, секунд	
		10	20
—	0	Самозатухает	Горит до разрушения
Cloisite 10A	2,5	Самозатухает	Горит до разрушения
	5	Самозатухает	Самозатухает (через 15 с)
Cloisite 15A	2,5	Самозатухает	Горит до разрушения
	5	Самозатухает	Самозатухает (через 5 с)
Cloisite 30B	2,5	Самозатухает	Горит до разрушения
	5	Самозатухает	Самозатухает (через 5 с)

Таблица 3.8 свидетельствует о том, что введение органоглин повышает огнестойкость резин, при этом вулканизаты, содержащие 5 мас.ч. органоглин сохраняют способность к самозатуханию после воздействия открытого пламени в течение 20 секунд, по сравнению с вулканизатами, содержащими 2,5 мас.ч. органоглин.

Оценивалось набухание модифицированных органобентонитами силиконовых резин в толуоле (рисунок 3.12) и в воде (рисунок 3.13).

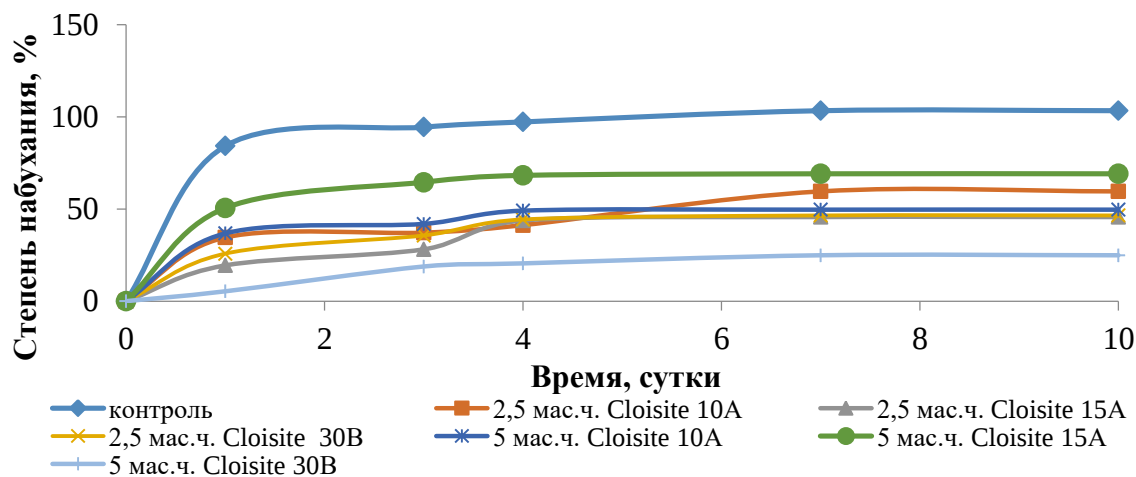


Рисунок 3.12 – Влияние содержания органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на степень набухания высоконаполненных силиконовых резин в толуоле ($T = 23 \pm 2$ °C)

Анализ полученных данных (рисунок 3.12) позволяет заключить, что добавление органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B значительно уменьшает степень набухания высоконаполненных силиконовых резин в то-

луоле. Эти результаты косвенно свидетельствуют о том, что в материале происходят процессы эксфолиации и интеркаляции макромолекул каучука между слоями силикатов. Нанопластины органоглин формируют запутанные пути для прохождения молекул растворителя к каучуку, обеспечивая так называемый «лабиринтный эффект».

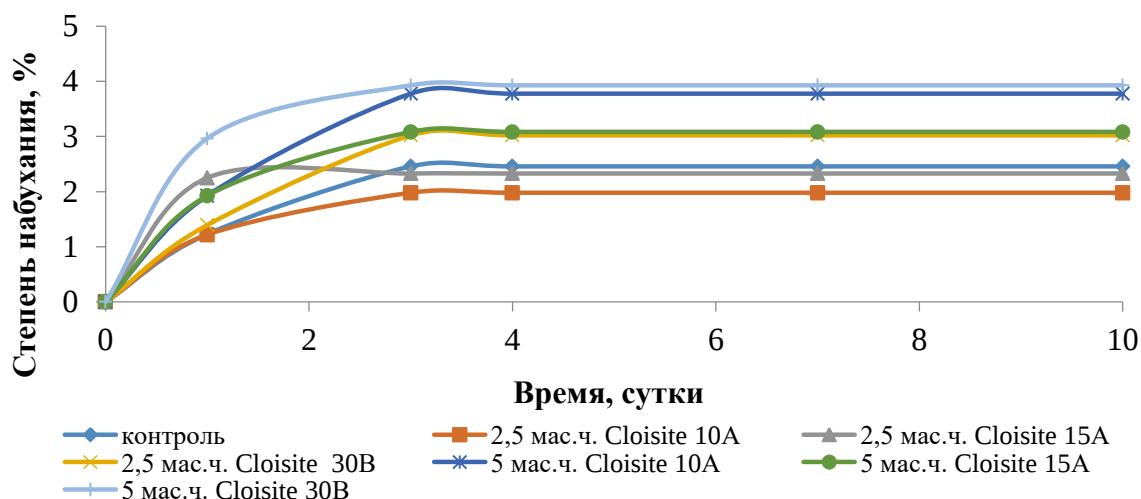


Рисунок 3.13 – Влияние содержания органоглин Cloisite 10A, Cloisite 15A и Cloisite 30B на степень набухания высоконаполненных силиконовых резин в воде ($T = 23 \pm 2$ °C)

Таким образом, установлено, что оптимальное содержание органоглины, которое позволяет максимально увеличить огнестойкость является 5 мас. ч.

Вышеизложенные результаты были основаны на ранее проведенных исследованиях [106-107] и выбор рецептуры обосновывался этими исследованиями. Чтобы достоверно утверждать, какая марка органоглины лучше всего подходит для применения в силиконовых резинах, было решено исследовать влияние марок органоглины в комбинации только с гидроксидом алюминия в количестве от 0 до 100 мас.ч. на физико-механические свойства (рисунки 3.14-3.17) и огнестойкость (рисунок 3.18) силиконовых резин в базовой рецептуре.

Установлено, что с увеличением содержания гидроксида алюминия условная прочность силиконовых резин падает (рисунок 3.14). Введение

Cloisite марок 15А и 20А приводит к небольшому увеличению прочностных показателей. У органоглин этих марок модификатор средней и большой длины цепи обеспечивает хорошую совместимость с органической (силоксановой) матрицей, а также умеренную межслоевую дистанцию между глинистыми слоями. Остаточная прочность после воздействия открытого пламени (рисунок 3.14) для всех образцов сохраняется на удовлетворительном уровне. После воздействия открытого пламени в течение 15 секунд функционал заключается уже не только в армировании матрицы, а в способности оставлять прочный неорганический слой. У Cloisite 20А – гидрофобная, длинноцепная органика хорошо защищает структуру глины от преждевременного разрушения, что способствует сохранению прочности после воздействия открытого пламени. У Cloisite 30В, благодаря этоксилированной цепи, сочетает умеренную совместимость с высоким содержанием оксида в остатке – образуется прочная структура после выгорания органики. Такая структура облегчает дезагрегацию пластинок и их равномерное распределение в полимере, а это даёт "армирование" и рост прочности.

Введение всех марок органоглины приводит к увеличению относительного удлинения силоксановых резин (рисунок 3.15). Введение органоглин увеличивает гибкость структуры за счёт разобщения цепей силоксана ("зацепление" полимера за глину), а деламинация пластин даёт "микроамортизаторы". При содержании гидроксида алюминия до 50 мас.ч. относительное удлинение после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд остаётся высоким (рисунок 3.15). Установлено, что сопротивление раздиру (рисунок 3.17) растёт при введении всех марок органоглины в композиции без гидроксида алюминия. Эластичность по отскоку (рисунок 3.16) не изменяется в случае введения Cloisite 10А и немного растёт при введении других марок. Твёрдость (рисунок 3.16) образцов снижается при введении органоглин всех марок.

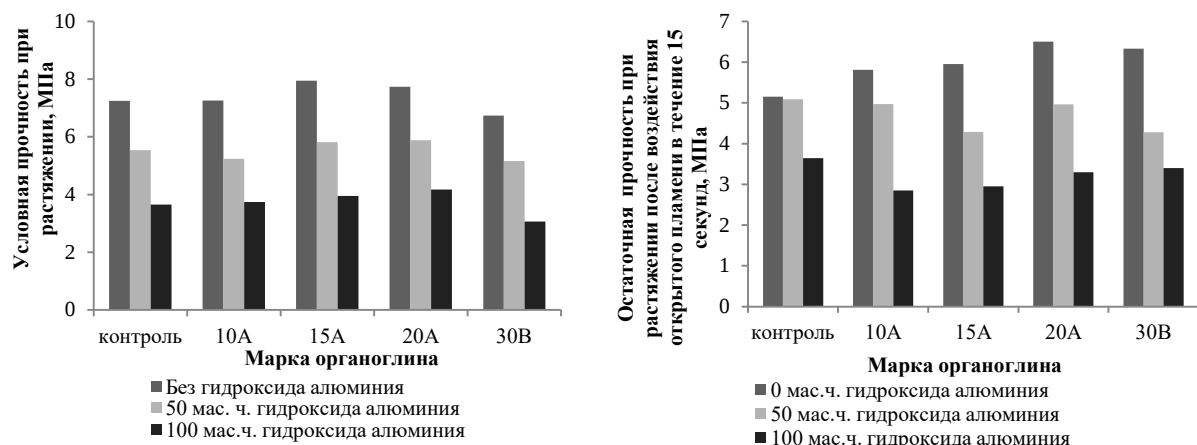


Рисунок 3.14 – Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на условную прочность при растяжении и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

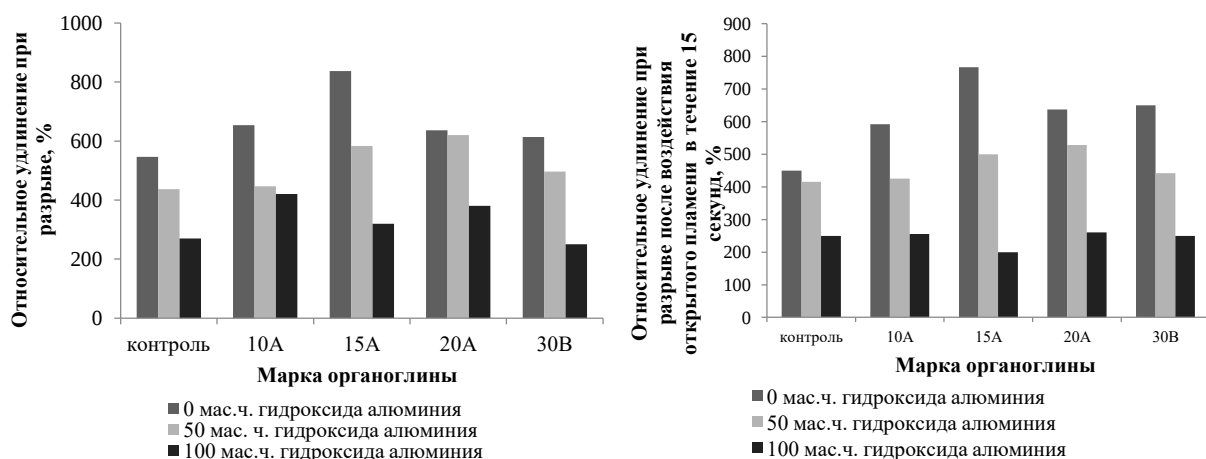


Рисунок 3.15 – Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

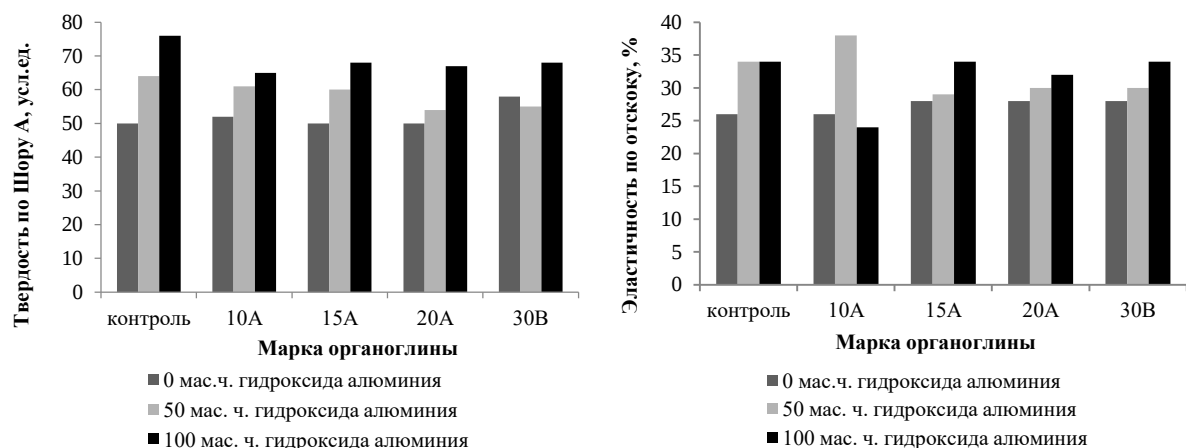


Рисунок 3.16 – Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

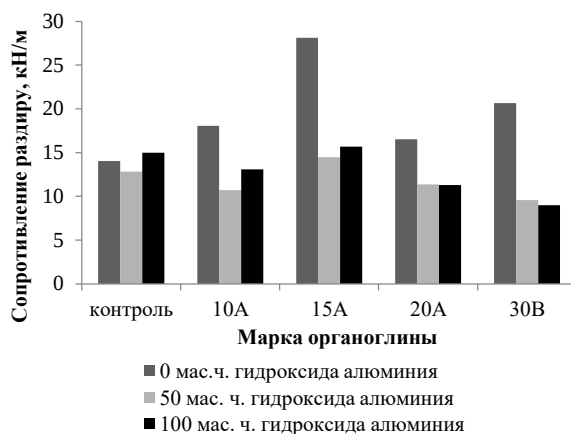


Рисунок 3.17 – Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на сопротивление раздиру силиконовых резин

По результатам исследования резин на огнестойкость (рисунок 3.18) установлено, что введение всех органоглин приводит к существенному увеличению огнестойкости резин при содержании гидроксида алюминия 100 мас.ч. Комбинированное использование даёт больший эффект, чем по отдельности: каждый компонент усиливает антипиреновые свойства другого. Органоглина создает физический барьер, который препятствует проникновению кислорода и тепла. Гидроксид алюминия при нагревании выделяет воду, охлаждая материал и разбавляя горючие газы. Когда их используют вместе, образующаяся смесь не только запечатывает поверхность (барьер), но и удлиняет «путь» для газов и летучих продуктов разложения – монтмориллоновые пластины вставлены в оксидную матрицу, что затрудняет выход горючих продуктов и замедляет процесс горения.

В присутствии органоглин для достижения того же уровня огнестойкости требуется меньше гидроксида алюминия, что позволяет сохранять механические свойства материала и снижает стоимость. Введение органоглин в композиции, содержащие до 50 мас.ч. гидроксида алюминия также приводит к увеличению огнестойкости в 1,5-2 раза. Потеря массы резин после горения существенно снижается при вводе органоглин всех марок (рисунок 3.18).

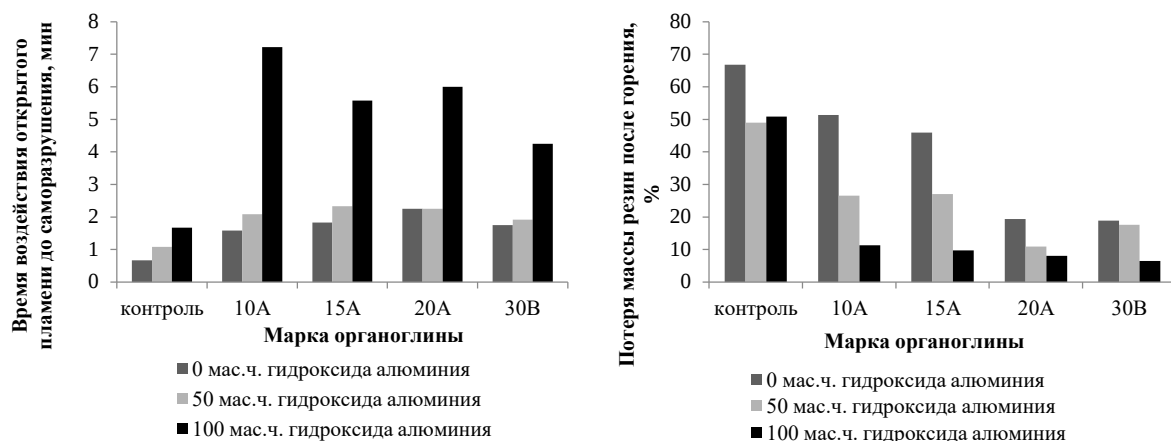


Рисунок 3.18 – Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на огнестойкость силиконовых резин

Можно сделать вывод, что эффективность применения органоглин есть при любом содержании гидроксида алюминия. Структура органоглины и природа модификатора напрямую определяют распределение частиц в полимере и характер остаточного слоя – отсюда разница в прочности, эластичности и огнестойкости. Самых высоких показателей огнестойкости удастся добиться при содержании гидроксида алюминия 100 мас.ч., однако при этом существенно снижаются физико-механические показатели. Соответственно, целесообразно использовать органоглины в комбинации с гидроксидом алюминия до 50 мас.ч., так как это позволяет сохранять прочностные показатели и увеличивать огнестойкость в 1,5-2 раза, при этом существенно снижая потерю массу после горения.

3.1.3 Изучение влияния галогенсодержащих антипиренов на свойства силиконовых резин на основе СКТВ-1

Эффективность галогенсодержащих антипиренов увеличивается в ряду: фтор < хлор < бром < йод. На практике чаще всего используют хлор- и броморганические соединения, поскольку они обладают оптимальным соотношением стоимости и эффективности. Бромсодержащие антипирены применяются шире, чем хлорсодержащие, а их огнезащитные свойства значительно выше, так как продукты горения этих соединений менее летучи. Важно отметить, что хлор высвобождается из антипиренов в широком интервале

температур, в то время как бром – в более узком температурном диапазоне, что способствует поддержанию оптимальной концентрации брома в газовой фазе во время горения.

Фтор- и йодсодержащие соединения не нашли применения в роли антипиренов: продукты на основе фтора демонстрируют низкую эффективность, а йодсодержащие соединения термически нестабильны при переработке материалов. За последние годы заметно сократилось применение хлорсодержащих антипиренов из-за их экологической опасности. Исследования показали, что при сгорании бромсодержащих антипиренов не образуются опасные диоксины и фураны, а их безопасность была подтверждена рядом крупных организаций, включая Агентство по охране окружающей среды США, ООН, ВОЗ и Европейскую организацию экономического сотрудничества и развития.

Отдельное внимание уделяется вторичной переработке пластмасс с огнезащитными добавками. Согласно последним исследованиям, материалы с бромсодержащими антипиренами легко подвергаются повторной переработке благодаря их высокой термической стабильности. Броморганические антипирены бывают как ароматическими, так и алифатическими; последние проявляют большую активность, однако хуже выдерживают температурные нагрузки, поэтому основной рынок занимают именно ароматические бромсодержащие соединения [108-113].

В таблице 3.9 представлены рецептуры с содержанием гексабромбензола (ГББ) от 10 до 50 мас.ч. Эффективность комбинаций галогенсодержащих антипиренов с гидроксидом алюминия (рецептура 2), с триоксидом сурьмы (рецептуры 3 и 4) установлена по литературным данным [112]. Соотношение ГББ к триоксиду сурьмы использовалось 2 к 1.

Таблица 3.9 – Рецептатура резиновой смеси на основе силоксанового каучука с разной комбинацией антипиренов в сочетании с гексабромбензолом

Ингредиент	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука			
	1	2	3	4
СКТВ-1	100	100	100	100
Аэросил	40	40	40	40
НД-8	8	8	8	8
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5	1,5
Гексабромбензол	0-50	0-50	0-50	0-50
Триоксид сурьмы	-	-	5-25	5-25
Гидроксид алюминия VOGA	-	100	-	100

Результаты физико-механических показателей представлены на рисунках 3.19-3.22. Установлено, что увеличение содержания гексабромбензола приводит к снижению прочностных свойств силоксановых резин (рисунок 3.19). Комбинация гексабромбензола с триоксидом сурьмы по результатам остаточной прочности (рисунок 3.19) показывает, что данная комбинация в силоксановых резинах не проявляет известный по литературным данным [112] синергизм. Увеличение содержания гексабромбензола в остальных композициях также приводит к существенному снижению остаточной прочности после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд. Результаты относительного удлинения до и после воздействия открытого пламени через 15 секунд (рисунки 3.20) коррелируются с результатами прочностных показателей. Твердость силоксановых резин (рисунок 3.21) при увеличении содержания ГББ незначительно растет, а эластичность по отскоку падает (рисунок 3.21). Введение гексабромбензола приводит к увеличению сопротивления раздиру (рисунок 3.22) при содержании до 30 мас.ч.

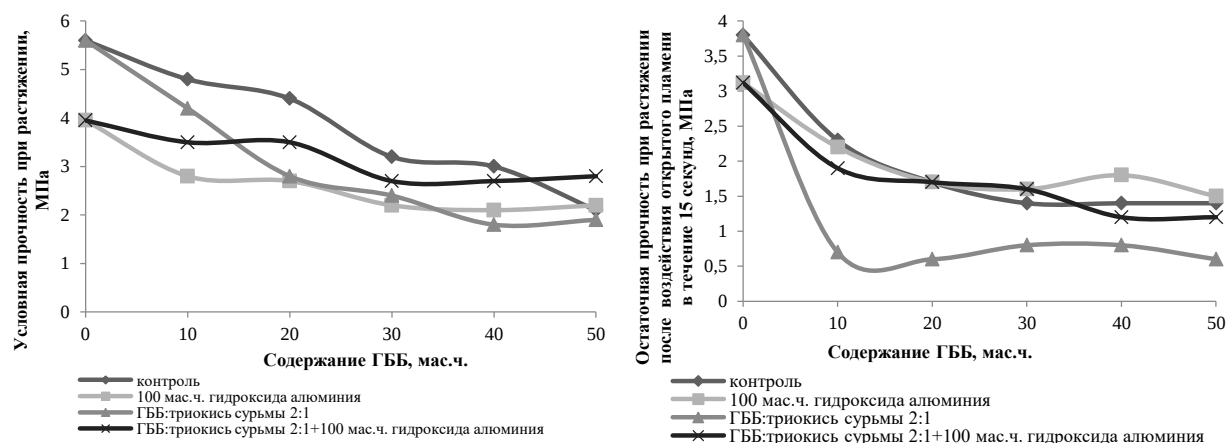


Рисунок 3.19 – Влияние содержания гексабромбензола на условную прочность при растяжении и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

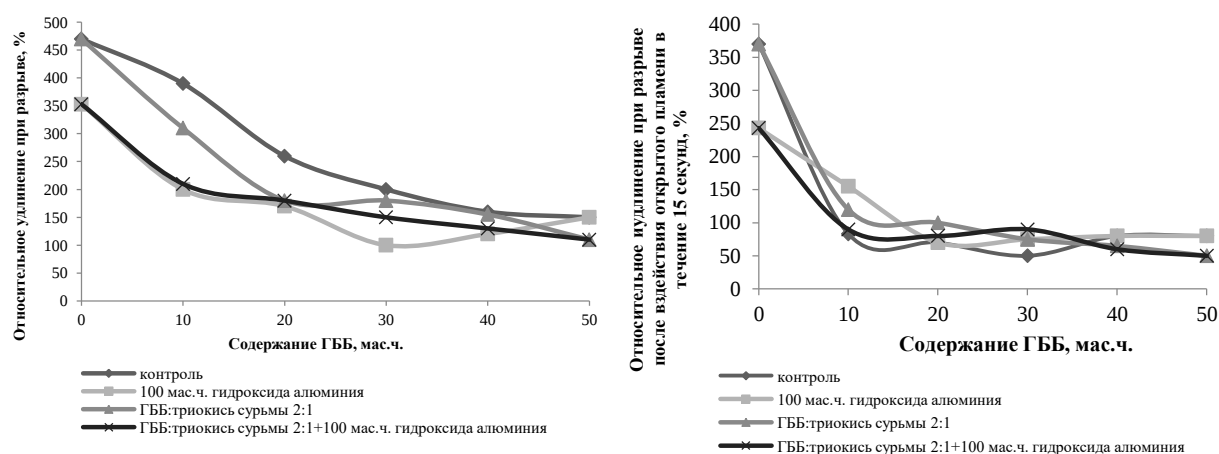


Рисунок 3.20 – Влияние содержания гексабромбензола на относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

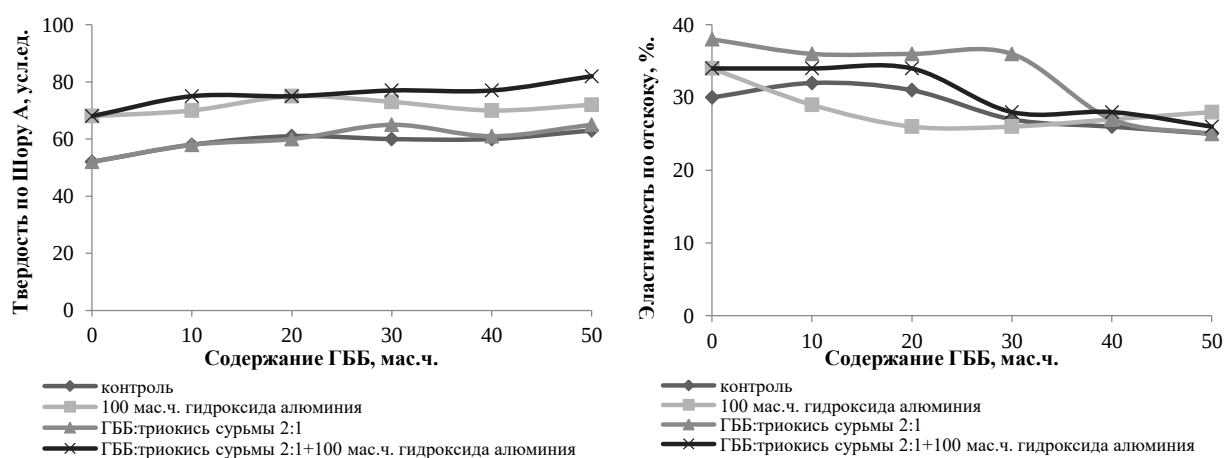


Рисунок 3.21 – Влияние содержания гексабромбензола на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

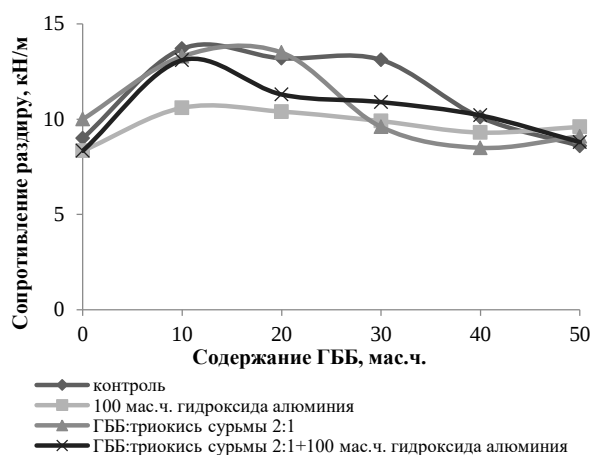


Рисунок 3.22 – Влияние содержания гексабромбензола на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунке 3.23. Установлено, что огнестойкость увеличивается при увеличении содержания гексабромбензола для контрольного образца (рисунок 3.23), однако наибольший эффект наблюдается при содержании гексабромбензола до 30 мас.ч. в комбинации с гидроксидом алюминия. Потеря массы резин после горения падает при увеличении содержания ГББ для всех комбинаций (рисунок 3.23).

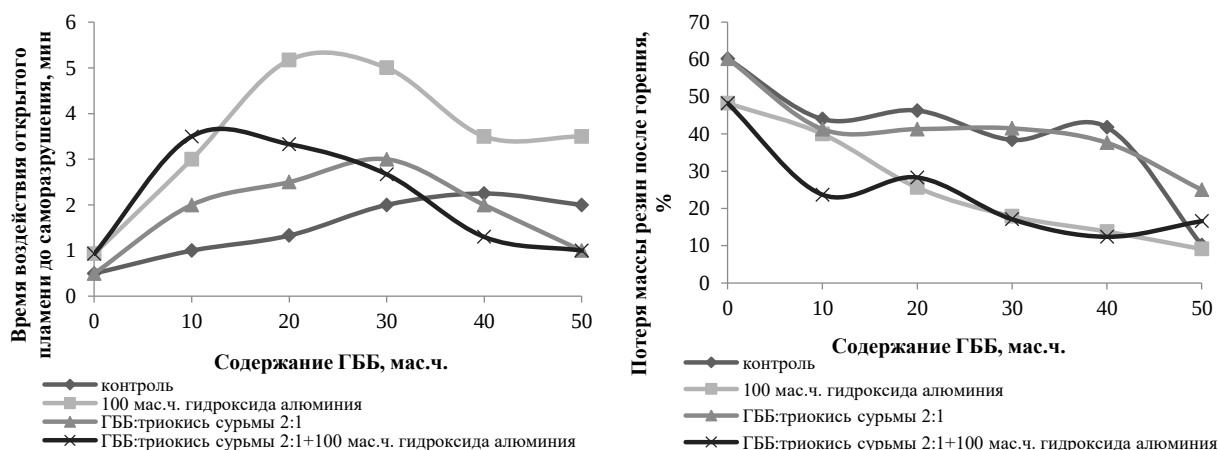


Рисунок 3.23 – Влияние содержания гексабромбензола на время воздействия открытого пламени до саморазрушения и потерю массы резин после горения силиконовых резин

Анализ вышепредставленных результатов исследований показывает, что эффективно применение гексабромбензола до 30 мас.ч. в комбинации с гидроксидом алюминия, так как дальнейшее увеличение содержания приво-

дит к существенному снижению физико-механических свойств. Синергизм гексабромбензола с триоксидом сурьмы для силоксановых резин не проявляется.

Декабромдифенилоксид (ДБДФО) нашел свое широкое распространение, в том числе, и в силоксановых резинах, при нагревании высвобождает бромсодержащие радикалы, которые тормозят реакции горения в газовой фазе и замедляют распространение огня. Гексабромбензол (ГББ) также, как и ДБДФО отличается высокой термической стабильностью и имеет аналогичный механизм работы в качестве антипирена, однако используется несколько реже, в силоксановых резинах по литературным данным не используется. Однако, при нагреве ДБДФО выделяет более токсичные продукты горения, из-за чего в некоторых странах (ЕС, США) является запрещенным к применению в качестве антипирена. У ГББ риск образования токсичных продуктов гораздо ниже. Изучалась возможность замены в силоксановых резинах декабромдифенилоксида на гексабромбензол, так как предполагалось, что благодаря более высокой температуре разложения гексабромбензола, его введение в композицию позволит повысить огнестойкие свойства резин. Начальная температура разложения ДБДФО 304 °С, а температура разложения гексабромбензола около 340 °С.

При совместном применении многослойного монтмориллонита и галогенсодержащих антипиренов часто наблюдается синергетический эффект - эффективность огнезащиты выше, чем от каждого компонента по отдельности. Это происходит за счет того, что органоглина создает дополнительный барьер, который препятствует проникновению кислорода и усложняет выход летучих галогенсодержащих продуктов, что замедляет горение и снижает дымообразование. Это также позволяет снизить содержание гидроксида алюминия в композиции. Исследовалось влияние декабромдифенилоксид до 30 мас.ч. и гексабромбензол до 30 мас.ч., в комбинациях с органоглинами Cloisite 15A и 30B и гидроксидом алюминия.

Результаты физико-механических испытаний представлены на рисунках 3.24-3.25. Результаты испытаний на условную прочность позволяют сделать вывод, что увеличение содержания ДБДФО не приводит к снижению прочностных свойств. Введение органоглины марки Cloisite 15A приводит к увеличению прочности как до (рисунок 3.24), так и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (рисунок 3.25). Увеличение содержания гексабромбензола до 30 мас.ч. приводит к снижению прочности на 20%, для образцов, содержащих органоглины обеих марок, снижение прочности незначительное. По сравнению с контрольными образцами, введение 5 мас.ч. органоглин приводит к увеличению условной прочности (рисунок 3.24). Остаточная прочность после горения образцов, содержащих только декабромдифенилоксид и его комбинация с органоглиной Cloisite 30B и гидроксидом алюминия, при увеличении содержания ДБДФО остается на неудовлетворительном уровне. Для контрольных образцов при увеличении содержания ГББ остаточная прочность также, как и для смесей, содержащих ДБДФО, остаются на низком уровне (рисунок 3.25). Анализ результатов показывает, что по уровню прочности образцы с декабромдифенилоксидом на 13 % выше, чем содержащие гексабромбензол.

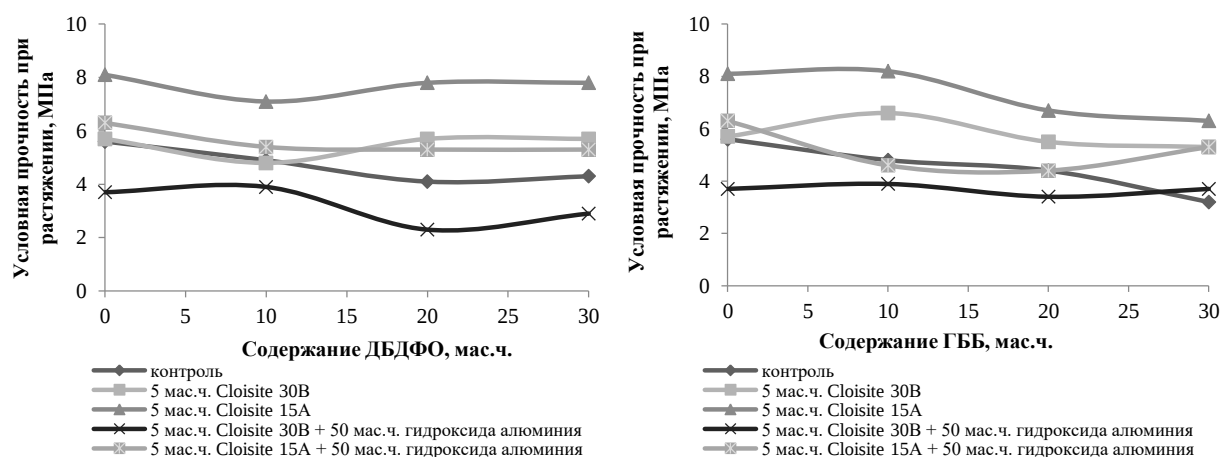


Рисунок 3.24— Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на условную прочность при растяжении силиконовых резин

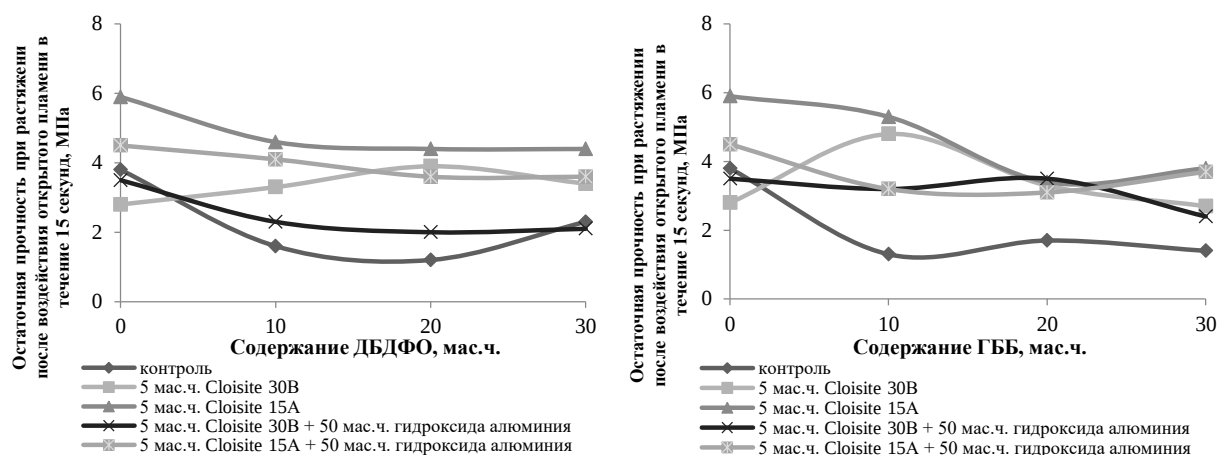


Рисунок 3.25 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

Относительное удлинение при разрыве до (рисунок 3.26) и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (рисунок 3.27) коррелирует с результатами по условной прочности при увеличении содержания ДБДФО. Введение органоглин обеих марок при увеличении содержания гексабромбензола позволяет повысить относительное удлинение (рисунок 3.26) и сохраняет высокий уровень данного показателя после воздействия открытого пламени (рисунок 3.27).

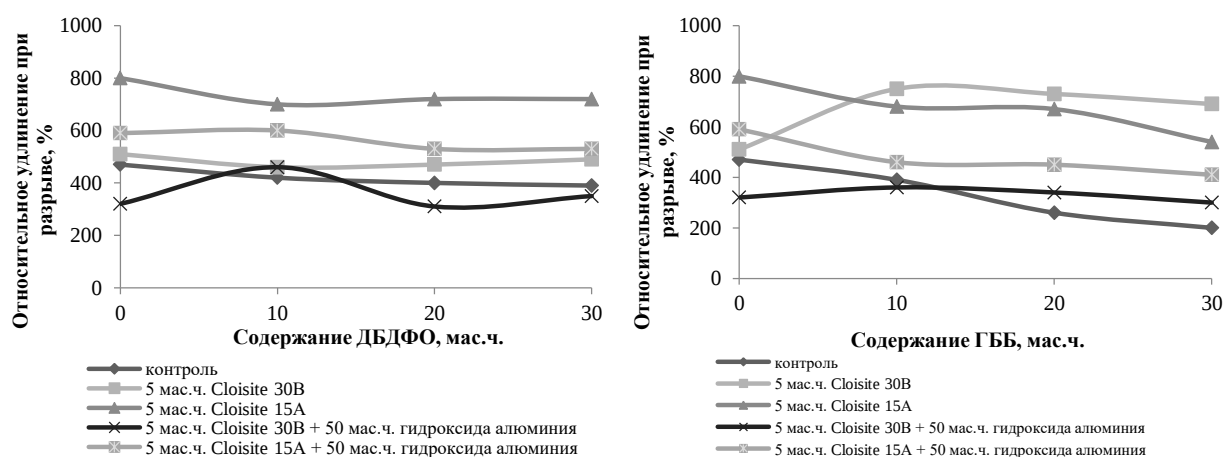


Рисунок 3.26 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на относительное удлинение при разрыве силиконовых резин

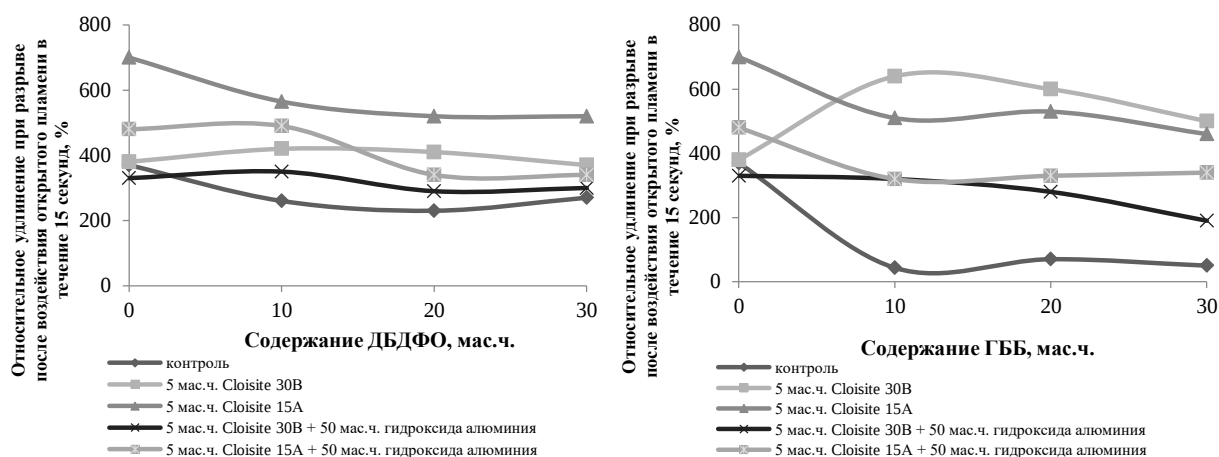


Рисунок 3.27 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на относительное удлинение при разрыве после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

Твердость по Шору А для всех силиконовых резин при повышении наполненности растет (рисунки 3.28). Эластичность по отскоку для образцов, содержащих декабромдифенолоксид (рисунок 3.29), при комбинации с органоглинами марок Cloisite 15A и 30B и гидроксидом алюминия, снижается. Увеличение содержания гексабромбензола для образцов, содержащих органоглину марки Cloisite 30B, приводит к снижению эластичности по отскоку (рисунок 3.29). Сопротивление раздиру при увеличении содержания ДБДФО практически не меняется, как и при увеличении содержания ГББ (рисунок 3.30)

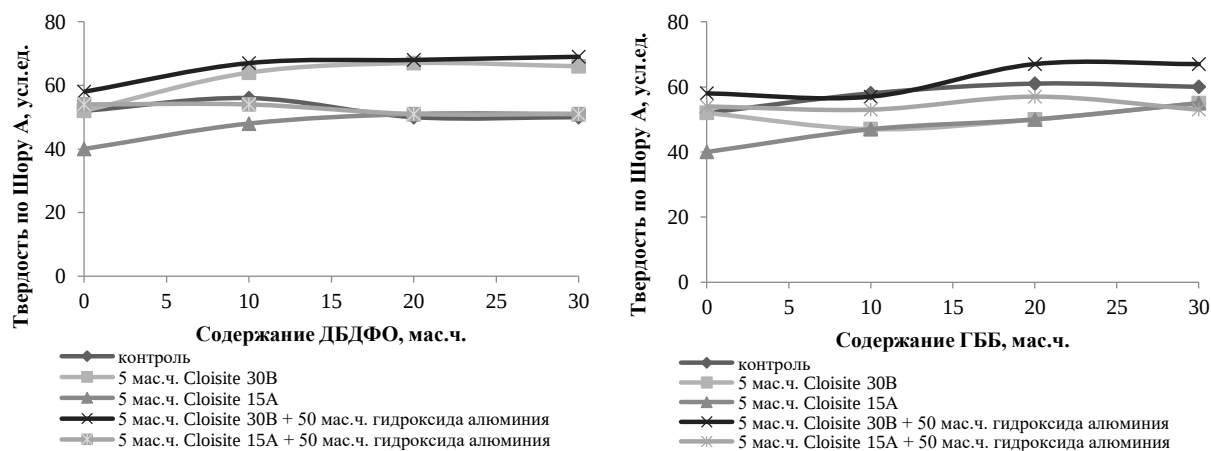


Рисунок 3.28 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на твердость по Шору А силиконовых резин

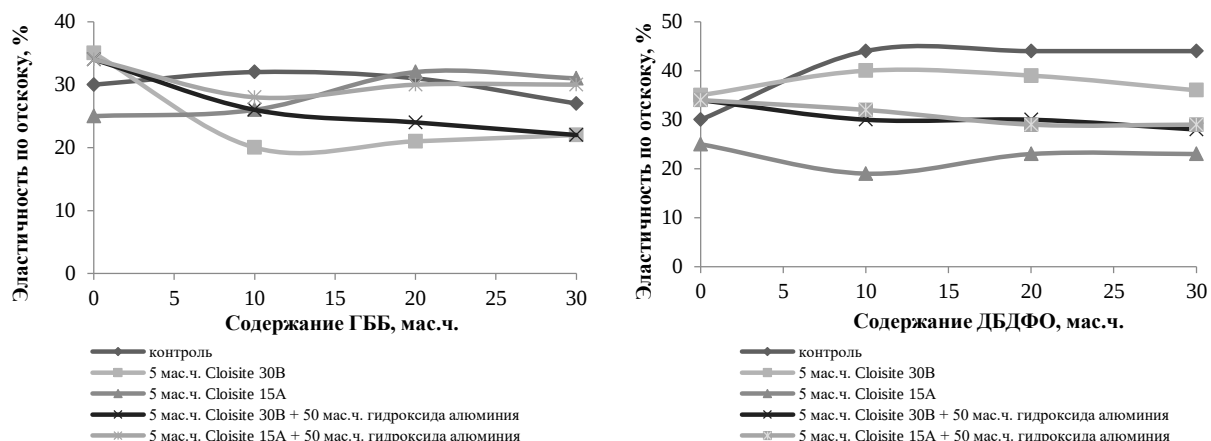


Рисунок 3.29 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на эластичность по отскоку силиконовых резин

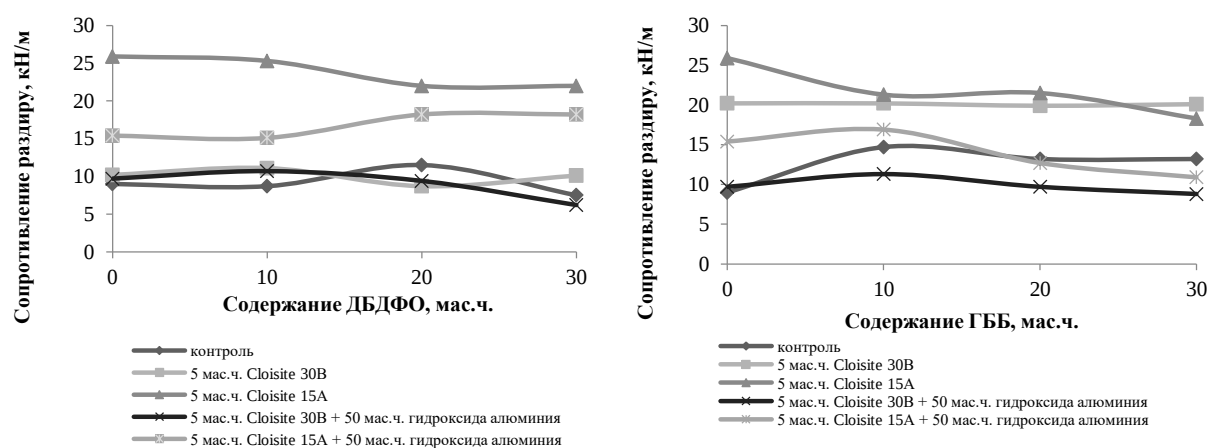


Рисунок 3.30 – Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты по огнестойкости представлены на графиках 3.31-3.32. По результатам испытаний на огнестойкость можно сделать вывод, что увеличение содержания декабромдифенилоксида в комбинации с органоглиной марки Cloisite 15A, позволяет существенно повысить время воздействия открытого пламени до саморазрушения (рисунок 3.31), тогда как введение Cloisite 30B практически не влияет как на время воздействия открытого пламени, так и на потерю массы резин после горения (рисунок 3.32). Введение органоглины Cloisite 30B существенно увеличивает огнестойкость силиконовых резин (рисунок 3.31), содержащих гексабромбензол. Потеря массы силиконовых резин после горения при увеличении содержания гексабромбензола снижает

ся, при этом все комбинации с органоглинами обеих марок позволяют снизить данный показатель по сравнению с контрольным образцом.

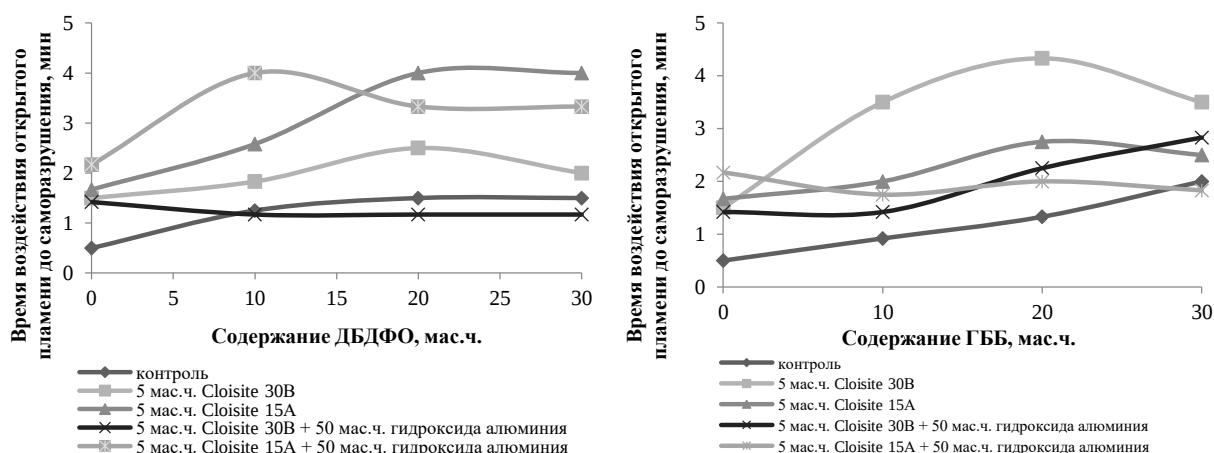


Рисунок 3.31– Влияние содержания декабромдифенилоксида и гексабромбензола на время воздействия открытого пламени до саморазрушения силиконовых резин

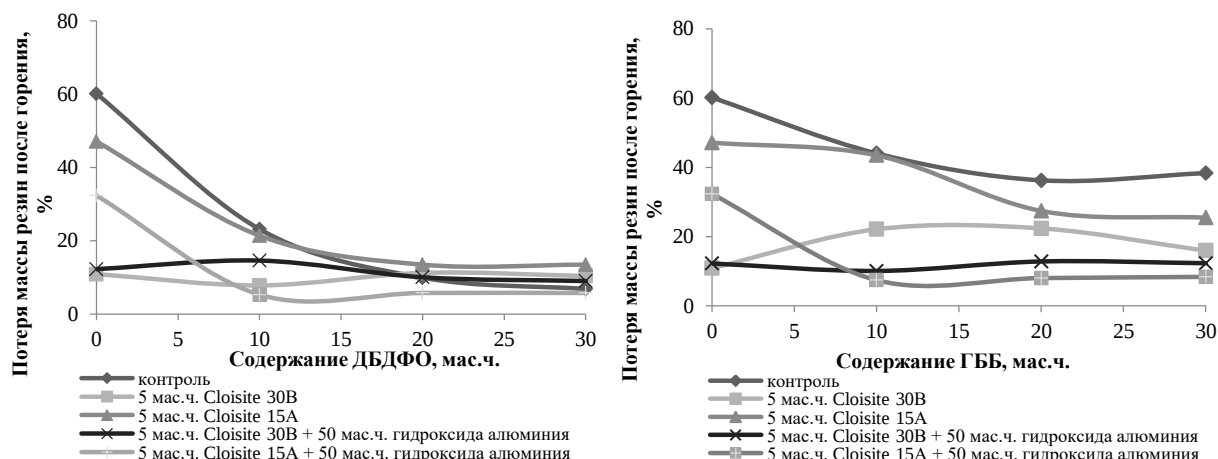


Рисунок 3.32 – Влияние содержания декабромдифенилоксида на потерю массы силиконовых резин после горения

Существенное отличие взаимодействия галогенсодержащих антипиренов с разными марками органоглин, модифицированных различными четвертичными солями аммония, связано со следующими причинами:

1. **Структура и поверхность органоглин.** Совместимость органоглин с полимерами и антипиренами определяет модификатор (четвертичная соль аммония). Разные соли формируют разную длину и структуру органических

"хвостов" на поверхности глины, меняя: межслоевые расстояния, гидрофобность/гидрофильность поверхности.

2. **ГББ и ДБДФО** отличаются по строению, растворимости и взаимодействию с органическими слоями. ГББ - более гидрофобный, плохо диспергируется в некоторых марках органофицированного монтмориллонита. ДБДФО - более крупная молекула с высокой поверхностной активностью, легче "встраивается" между слоями монтмориллонита, особенно если органо-модификатор подобран правильно. Соответственно, с одними марками органо-монтмориллонита ГББ может формировать стабильные композиции, дающие выраженный синергизм по огнестойкости, с другими марками - эффективность низкая, т.к. монтмориллонит мешает диспергированию ГББ или не способствует совместному образованию защитного слоя.

3. Влияние на морфологию. Разные модификаторы по-разному влияют на расслоение (эксфолиацию) и дисперсию глины в полимерной матрице, а значит – на общее распределение антипирена и глубину защитного слоя.

Причина, по которой гексабромбензол лучше проявляет себя в комбинации с органоглиной марки 30В, а декабромдифенилоксид - с 15А, объясняется главным образом совместимостью по полярности и особенностями структуры этих компонентов.

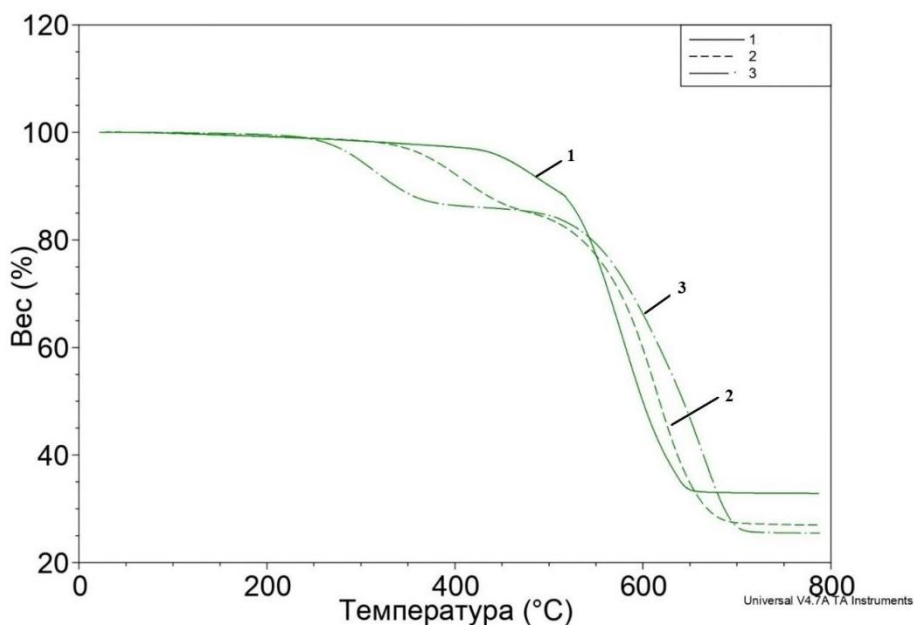
ГББ - компактная, слабо полярная молекула. Органоглина Cloisite 30В модифицирована длинноцепочечным четвертичным аммонием и лучше диспергируется в малополярных средах, что способствует равномерному распределению ГББ и формированию эффективного барьерного слоя внутри резины. Это обеспечивает максимальный огнезащитный эффект и хорошие физико-механические свойства.

ДБДФО - более массивная, полярная из-за фенильных групп молекула. Cloisite 15А содержит укороченный аммонийный модификатор, обладает чуть большей полярностью, поэтому оптимально смешивается именно с таким типом антипирена. Благодаря этому ДБДФО лучше распределяется в си-

ликоновой матрице с 15А и формирует устойчивый защитный слой при нагревании.

Каждая пара (органоглина + антипирен) проявляет максимальную эффективность при оптимальном соответствии их структуры и полярности. Так, ГББ более эффективен с 30В, а ДБДФО - с 15А за счёт лучшей совместимости, барьерных и синергетических эффектов, а также формирования огнестойкой фазы в силиконовой резине.

Исходя из этого решено проверить термические свойства полученных силоксановых резин. Результаты представлены на рисунке 3.33. Гексабромбензол судя по результатам термомеханического анализа разлагается в две стадии, начальная температура разложения 260 °С. Введение как гексабромбензола, так и декабромдифенилоксида, приводит к небольшому смещению термостабильности силоксановых резин. Из-за разложения в две стадии термостабильность резин с гексабромбензолом лучше, чем с ДБДФО, что коррелирует с результатами по огнестойкости данных композиций.



*1-контроль без антипиренов, 2 – 20 мас.ч. декабромдифенилоксида,
3- 20 мас.ч. гексабромбензола*

Рисунок 3.33 – Результаты термогравиметрического анализа

Анализ всех полученных данных позволяет сделать вывод, что применение гексабромбензола взамен декабромдифенилоксида возможно, так как

огнестойкость силоксановых резин при использовании данных антипиренов оказывается на одном уровне, а снижение физико-механических свойств не критическое. Резины, содержащие декабромдифенилоксид, показывают лучшие результаты в комбинации с органоглиной марки Cloisite 15A, тогда как образцы, содержащие гексабромбензол – в комбинации с Cloisite 30B, что связано с тем, что разные марки органоглин обработаны разными модификаторами.

3.1.4 Силоксановые резины с добавками, повышающими эффективность гидроксида алюминия

Известно, что снижение содержания гидроксида алюминия приводит к существенному повышению уровня физико-механических показателей, однако пропорционально содержанию снижается огнестойкость силоксановых резин. Соответственно, нахождение комплекса добавок, которые бы повышали эффективность гидроксида алюминия, позволяя сохранить физико-механические свойства, представляет научный интерес и практическую значимость.

В качестве комплекса добавок использовались оксид цинка, оксид магния и каолин. ZnO увеличивает образование защитного остатка при термическом разложении, усиливая барьерную функцию. MgO при нагревании способствует формированию плотных неорганических остатков, которые ограничивают проникновение тепла. MgO также, как и гидроксид алюминия, расходует тепло на разложение (реакция эндотермическая), замедляя нагрев композиции. Пластинчатая структура каолина создает физический барьер, препятствуя распространению пламени и выделению горючих газов, он способствует лучшей фиксации остатка после разложения, препятствуя рыхлению материала, а также усиливает общую термическую стабильность композиции. ZnO, MgO и каолин считаются малоопасными для окружающей среды и пригодны для массового производства [115-117].

В работах [106-107] исследовано влияние монтмориллонитов на свойства силоксановых резин в комбинации с гидроксидом алюминия и декабромдифенилоксидом. Установлена эффективность этих комбинаций. Исходя из этого была выбрана органоглина марки Cloisite 15A в количестве 5 мас.ч., характеристики которой представлены в таблице. 2.2. Большой интерес представляет исследование эффективности антипиренов в комбинации без декабромдифенилоксида в связи с уменьшением стоимости резин с сохранением высокого уровня огнестойкости, а также увеличения экологичности резины. Исходя из этого появилась необходимость повышения эффективности гидроксида алюминия как антипирена. Оксид цинка, каолин, оксид магния, были использованы в качестве неорганических добавок, повышающих антипирирующий эффект гидроксида алюминия в комбинации с органоглиной [106].

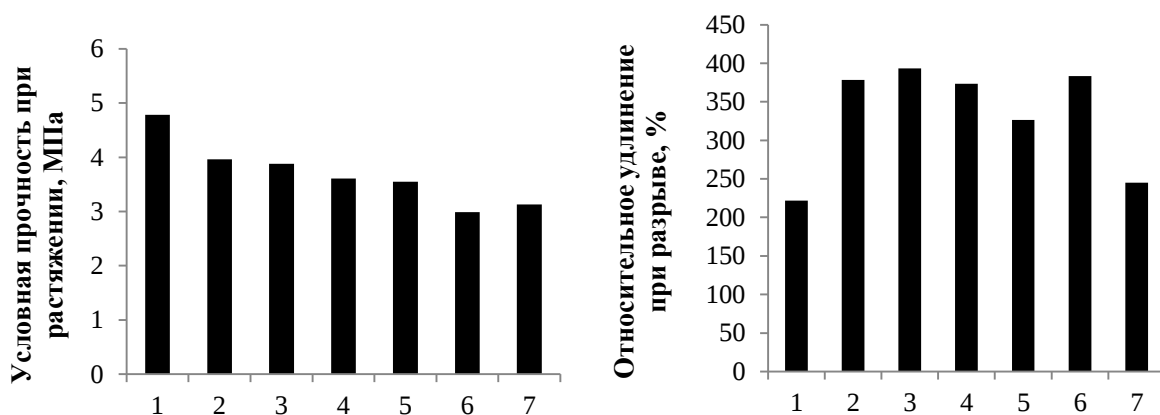
Рецептура силоксановой резины представлена в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Рецептuru резины на основе силоксанового каучука

Ингредиент	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука						
	1	2	3	4	5	6	7
СКТВ-1	100	100	100	100	100	100	100
Аэросил	40	40	40	40	40	40	40
НД-8	8	8	8	8	8	8	8
Гидроксид алюминия Hydrafil 744-300 MST	100	100	100	100	100	100	100
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	-	-	5	5	5	-	5
Каолин	-	-	-	10	10	-	10
MgO	-	-	-	-	5	-	5
Cloisite 15A	-	5	5	5	5	5	5
Волластонит	-	-	-	-	-	50	-

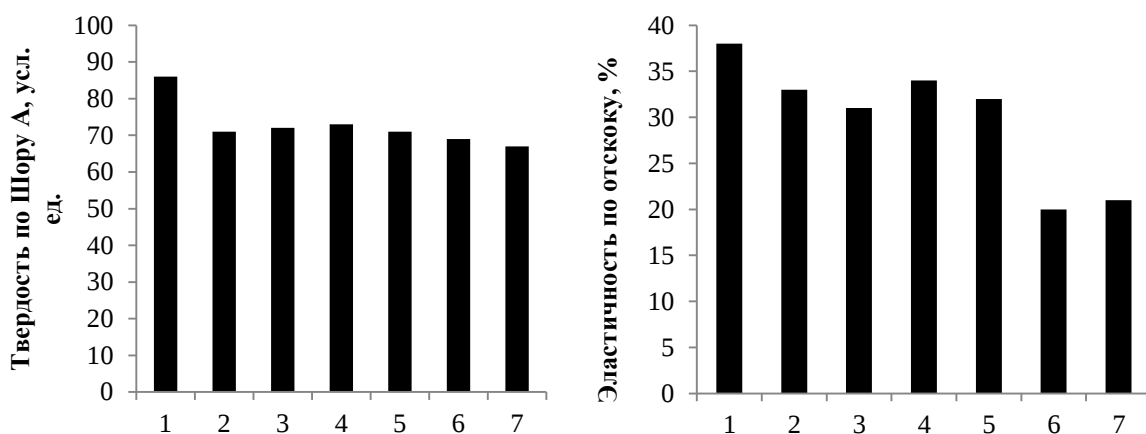
Анализ физико-механических свойств показал, что введение всех добавок приводит к снижению условной прочности (рисунок 3.34), однако также к существенному увеличению относительного удлинения при разрыве (рисунок 3.34). Твердость всех образцов падает по сравнению с контрольным об-

разцом (рисунок 3.35). Эластичность по отскоку сильно падает при добавлении волластонита, однако остальные добавки снижают уровень свойств не так сильно (рисунок 3.35).



1 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия, 2 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A, 3 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка, 4 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина, 5 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина+5 мас.ч. оксида магния, 6 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+50 мас.ч. волластонита, 7 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+50 мас.ч. волластонита+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина+5 мас.ч. оксида магния

Рисунок 3.34 – Условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве силиконовых резин



1 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия, 2 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A, 3 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка, 4 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина, 5 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина+5 мас.ч. оксида магния, 6 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+50 мас.ч. волластонита, 7 – 100 мас.ч. гидроксида алюминия+5 мас.ч. Cloisite 15A+50 мас.ч. волластонита+5 мас.ч. оксида цинка+10 мас.ч. каолина+5 мас.ч. оксида магния

Рисунок 3.35 – Твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

Анализ результатов испытаний на огнестойкость (таблица 3.11) показывает, что добавки действительно помогают увеличить эффективность антипиренов, увеличить время воздействия открытого пламени и снизить процент потери массы после горения почти на 15 %. Рецептуры 6 и 7, содержащие волластонит, показывают неудовлетворительные результаты по огнестойкости.

Таблица 3.11 – Влияние рецептур на огнестойкость резины на основе силиконового каучука

Рецептуры	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения, мин	Потеря массы, %
1	0,6	38,9
2	0,67	36,3
3	0,67	32,7
4	1	29,5
5	2	23,4
6	0,5	40,4
7	1	39,9

Исходя из выше представленных результатов, можно сделать вывод, что комбинация добавок для повышения эффективности антипиренов несмотря на небольшое снижение уровня прочности, приводит к хорошим результатам по огнестойкости и потере массы резин после горения.

Исследовано влияние гидроксида алюминия трех марок в комбинации с каолином, оксидом цинка и оксидом магния с органоглиной и без нее, чтобы определить какая из добавок повышает эффективность антипирирующего эффекта гидроксида алюминия. Рецептуры резиновых смесей представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Рецептура резиновой смеси на основе силоксанового каучка с вариацией добавок

Ингредиент	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука		
	2	3	4
СКТВ-1	100	100	100
Аэросил	40	40	40
НД-8	8	8	8
Гидроксид алюминия	100	100	100
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5
Каолин	-	10	10
Оксид цинка	-	5	5
Оксид магния	-	5	5
Органоглина Cloisite15A	-	-	5

Результаты физико-механических испытаний представлены на рисунках 3.36-3.41. Установлено, что введение добавок во всех случаях приводит к небольшому снижению прочностных свойств силоксановых резин (рисунок 3.36). Введение добавок в силоксановую резину с гидроксидом алюминия 305SH приводит к повышению как относительного удлинения (рисунок 3.37) так и остаточного относительного удлинения после горения (рисунок 3.39). Остаточная прочность после горения (рисунок 3.38) при введении добавок немного снижается, что коррелирует с результатами по условной прочности. Твердость по Шору А (рисунок 3.40) меняется в пределах 10 %.

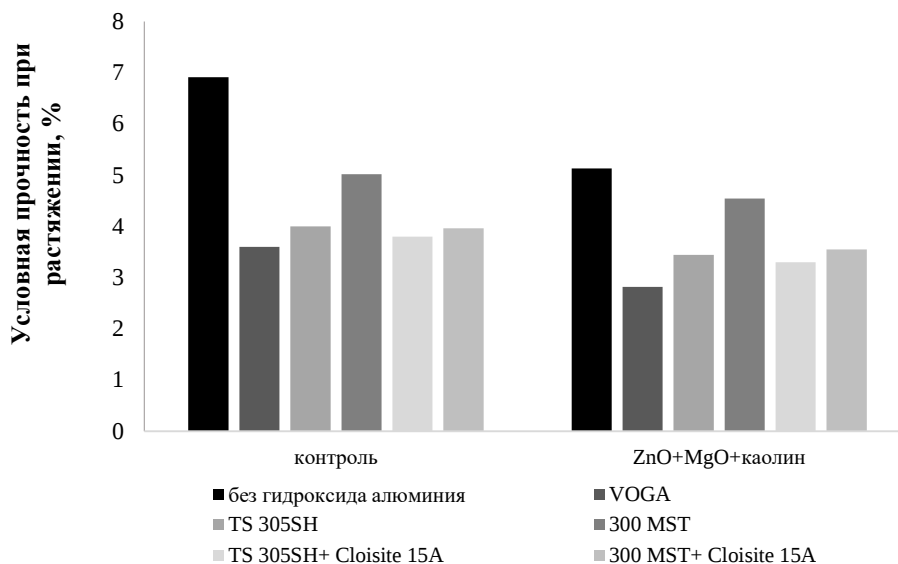


Рисунок 3.36 – Влияние состава силиконовых резин на условную прочность при растяжении

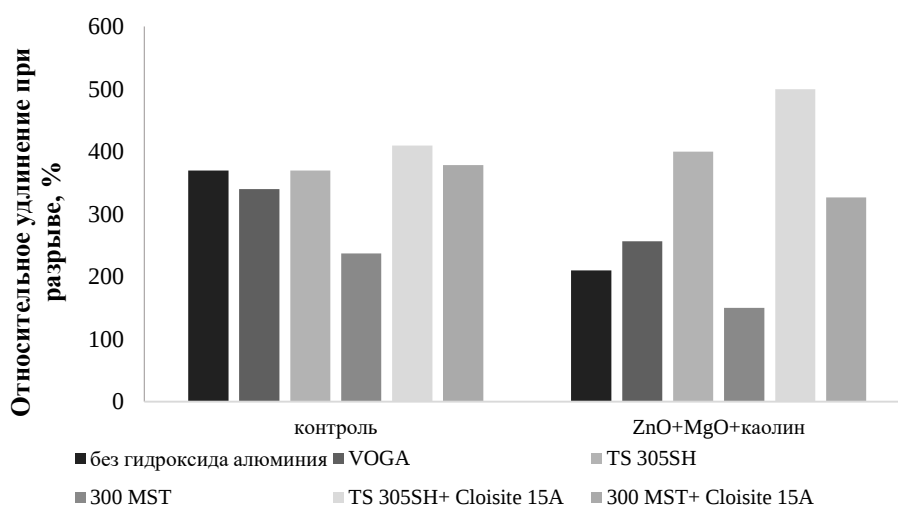


Рисунок 3.37 – Влияние состава силиконовых резин на относительное удлинение при разрыве

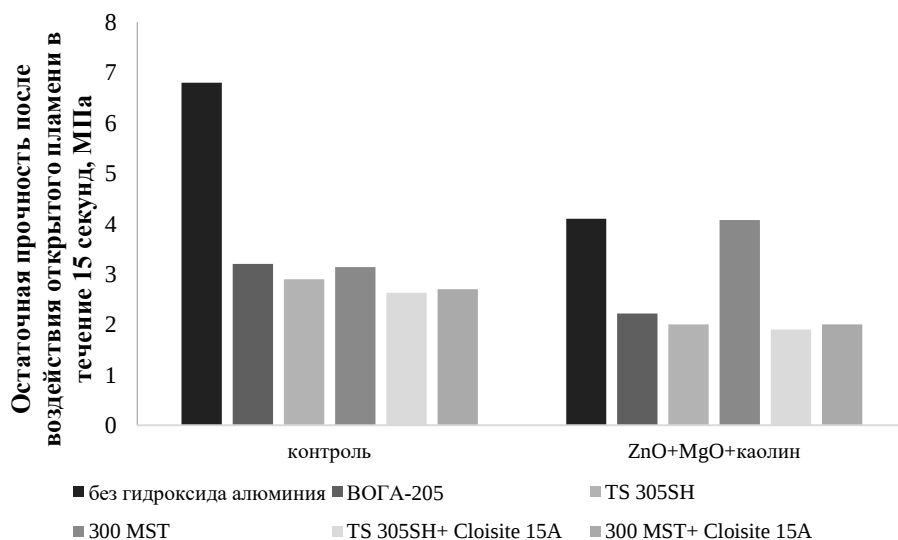


Рисунок 3.38 – Влияние состава силиконовых резин на остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд

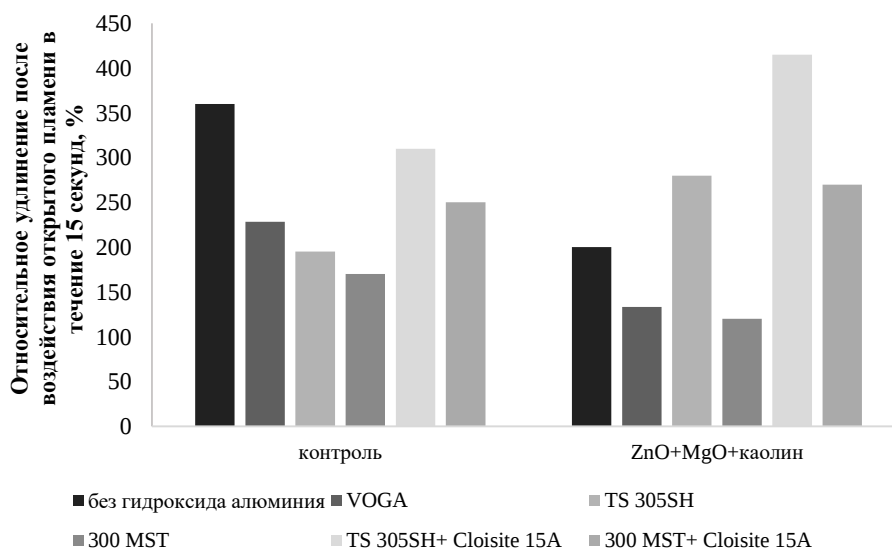


Рисунок 3.39 – Влияние состава силиконовых резин на относительное удлинение при разрыве после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд

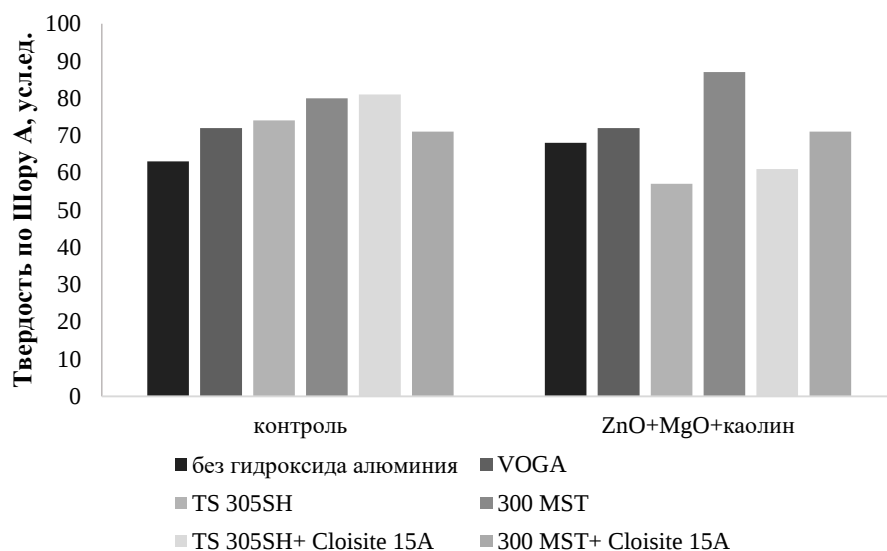


Рисунок 3.40 – Влияние состава силиконовых резин на твердость по Шору А

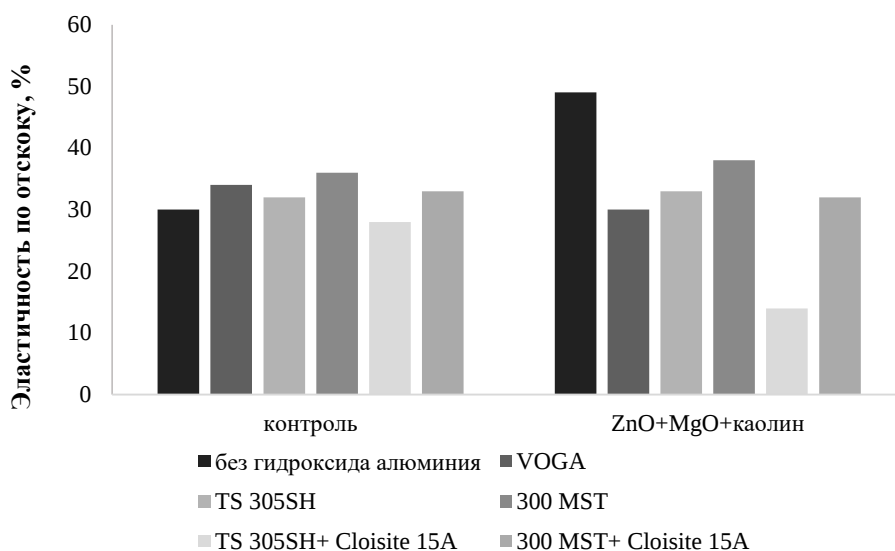


Рисунок 3.41 – Влияние состава силиконовых резин на эластичность по отскоку

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунках 3.42-3.43. Введение добавок приводит к увеличению огнестойкости силиконовых резин во всех случаях. Однако, резина с содержанием 100 мас. ч. гидроксида алюминия марки 305SH, (рисунок 3.42) увеличивает огнестойкость более чем в 10 раз при введении комплекса добавок. Именно совокупность физико-химических характеристик марки гидроксида алюминия (размер, чистота, модифицированность, реакционная способность) определяет, насколько комплекс добавок реализует синергетический огнезащитный эффект. Потеря массы резин после горения существенно снижается при введении добавок (рисунок 3.43), кроме контрольного образца без антипиренов, что подтверждает, что добавки играют роль усилителя эффективности антипиревающего действия гидроксида алюминия. Совместно с комплексом добавок введение органоглин не приводит к существенному увеличению огнестойкости. Механизм действия органоглины основан на расслоении этим веществом полимерной матрицы и создании барьерного эффекта за счет пластинчатой нано-структуры. В присутствии крупных частиц неорганических добавок (ZnO, MgO, каолин) возможна агрегация частиц, органоглина не способна полностью раскрыться и равномерно распределиться по матрице. Оксиды металлов также могут деактивировать (абсорбировать или разру-

шать) модификаторы органоглины, тем самым снижая ее эффективность. Соответственно, применение органоглин в совместном комплексе добавок не целесообразно. Результаты по огнестойкости для резин на основе Hydrafil 744-300 MST являются неудовлетворительными, что связано с обработкой поверхности гидроксида алюминия. Силановая обработка уменьшает гидрофильность и реакционную способность поверхности гидроксида алюминия. В результате ослабляются процессы дегидратации и взаимодействия с другими неорганическими добавками при нагреве, снижается формирование плотного барьерного остатка. Это мешает реализации синергетического эффекта между компонентами и ограничивает рост огнестойкости по сравнению с не-модифицированным гидроксидом алюминия.

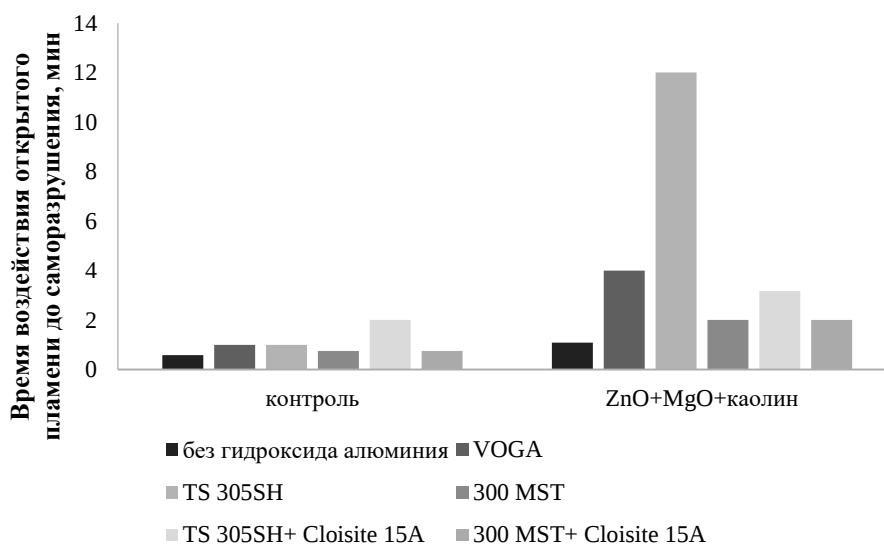


Рисунок 3.42 – Влияние состава силиконовых резин на время воздействия открытого пламени до саморазрушения

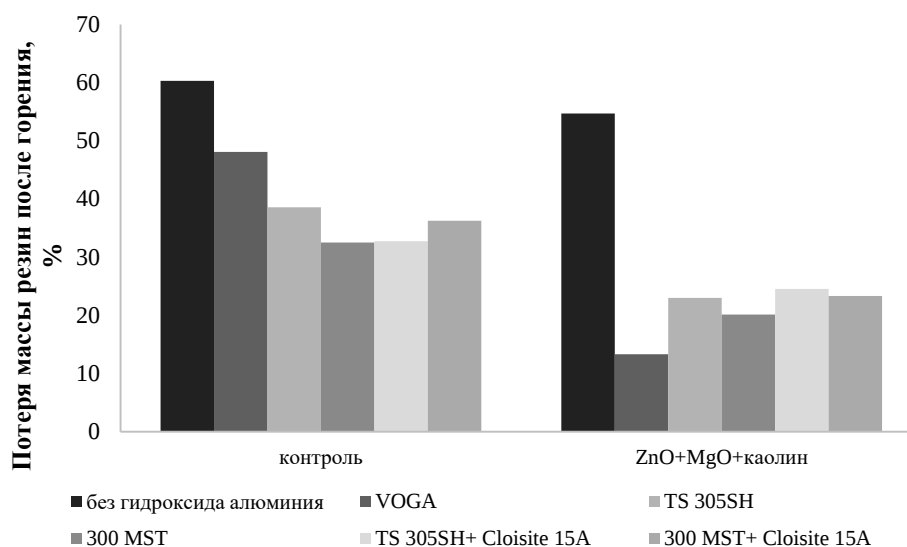


Рисунок 3.43 – Влияние состава силиконовых резин на потерю массы резин после горения

Для оценки влияния добавок проведено исследование по исследованию физико-механических, термо- и огнестойкости силиконовых резин при различных вариациях добавок и содержании гидроксида алюминия. Рецепттура представлена в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Рецепттура резиновой смеси на основе силиконового каучука с различными вариациями добавок и содержанием гидроксида алюминия

Ингредиент	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука							
	1	2	3	4	5	6	7	8
СКТВ-1	100	100	100	100	100	100	100	100
Аэросил	40	40	40	40	40	40	40	40
НД-8	8	8	8	8	8	8	8	8
Гидроксид алюминия 305SH	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Каолин	-	10	10	10	-	10	-	-
Оксид цинка	-	5	-	5	5	-	5	-
Оксид магния	-	5	5	-	5	-	-	5

Результаты физико-механических испытаний представлены на рисунках 3.44-3.50. Установлено, что оптимальным содержанием гидроксида алю-

миния является 30 мас. ч., так как введение добавок позволяет даже повысить прочностные свойства силиконовых резин как до (рисунок 3.44), так и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (рисунок 3.45). Относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд находится на оптимальном уровне при содержании от 30 до 50 мас. ч. гидроксида алюминия, введение добавок, как и в предыдущих случаях, снижают этот показатель (рисунок 3.46-3.47). Твердость образцов растет при увеличении содержания гидроксида алюминия (рисунок 3.48). введение добавок приводит к небольшому увеличению эластичности по отскоку (рисунок 3.49) и к падению сопротивления раздиру (рисунок 3.50). Можно сделать вывод, что добавки (ZnO, MgO, каолин) при количестве гидроксида алюминия 30 мас.ч. способствуют лучшей адгезии между наполнителем и полимером или повышают сшивку, что улучшает физико-механические свойства (прочность, относительное удлинение).

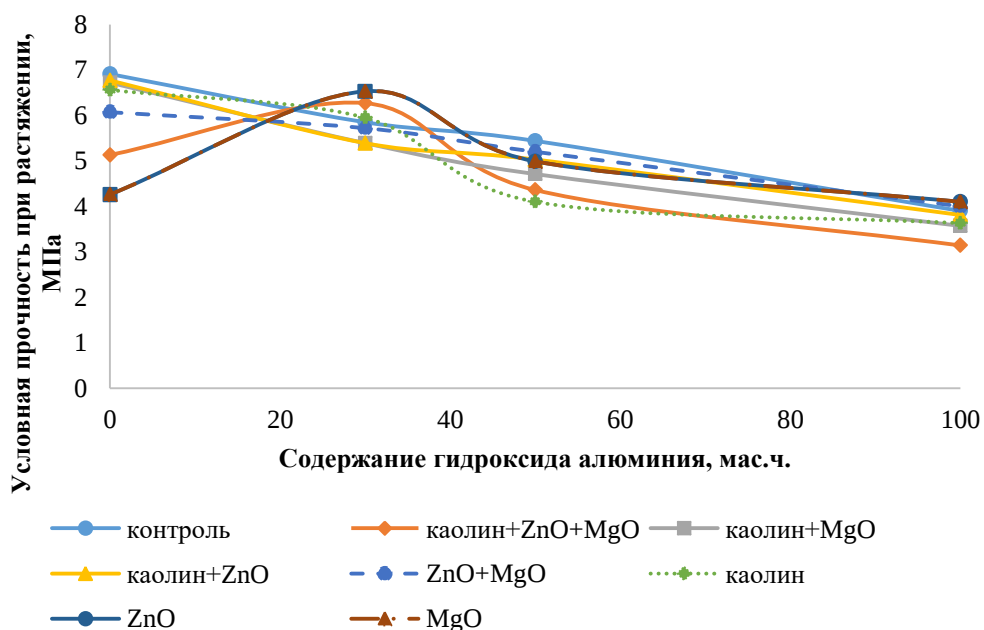


Рисунок 3.44 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на условную прочность при растяжении

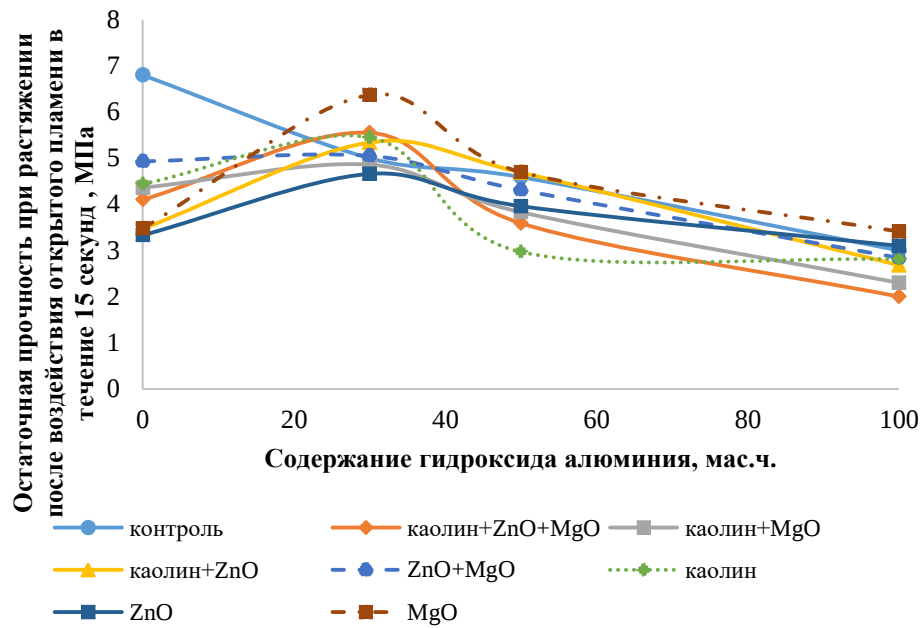


Рисунок 3.45 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд

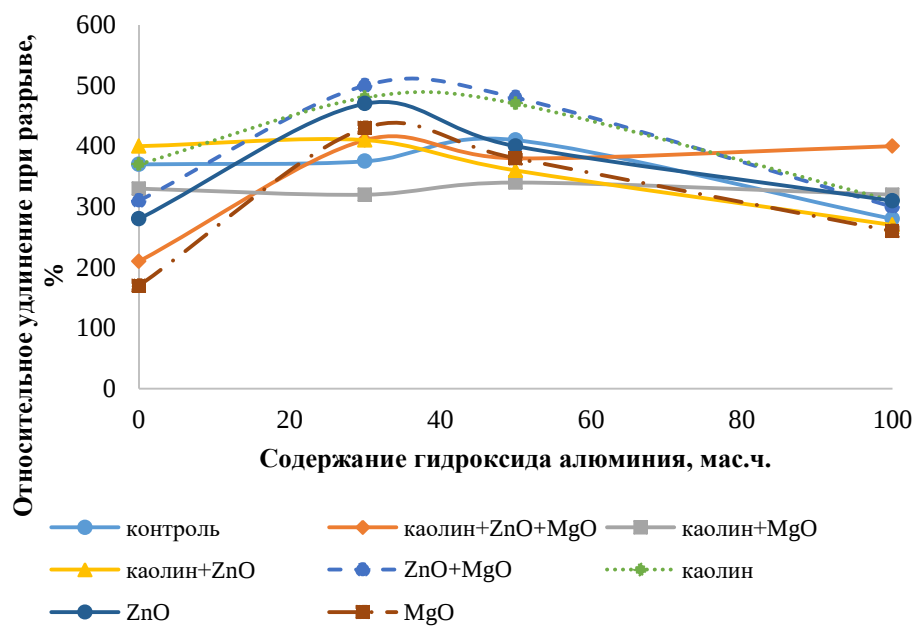


Рисунок 3.46 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на относительное удлинение при разрыве

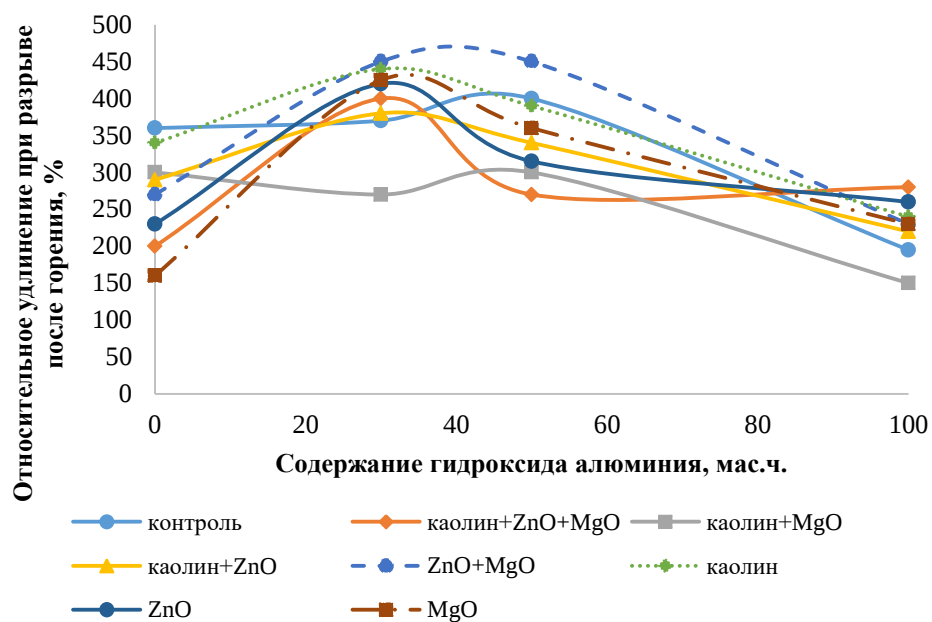


Рисунок 3.47 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на относительное удлинение при разрыве после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд

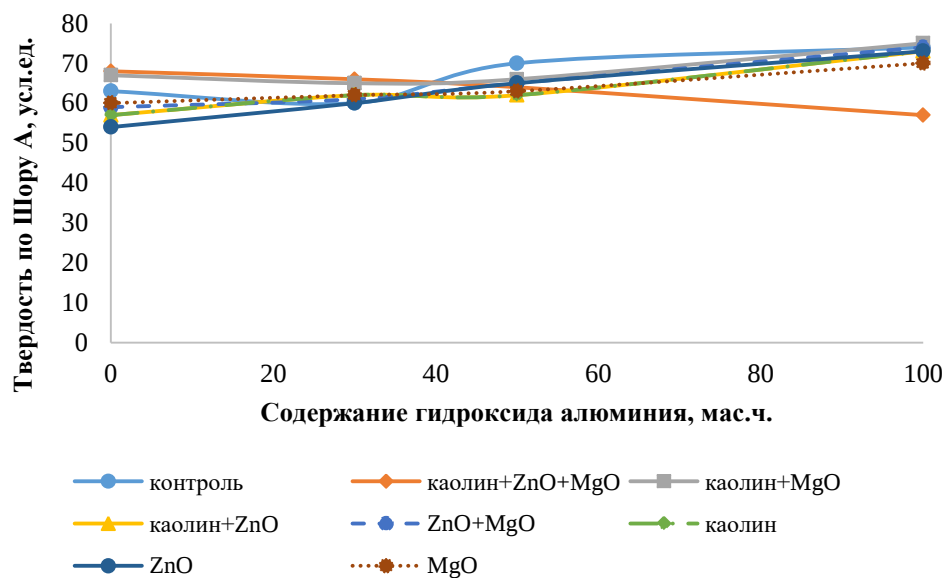


Рисунок 3.48 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на твердость по Шору А

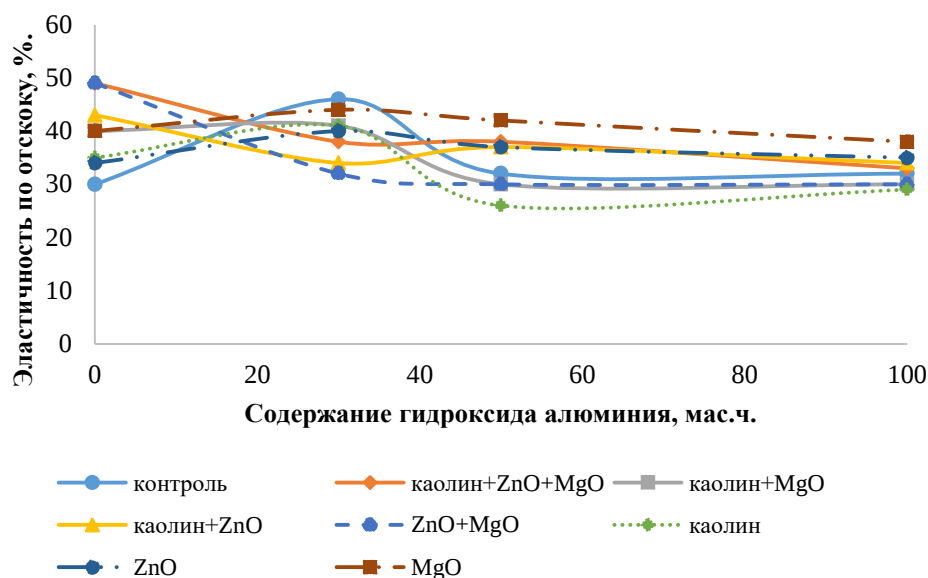


Рисунок 3.49 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на эластичность по отскоку

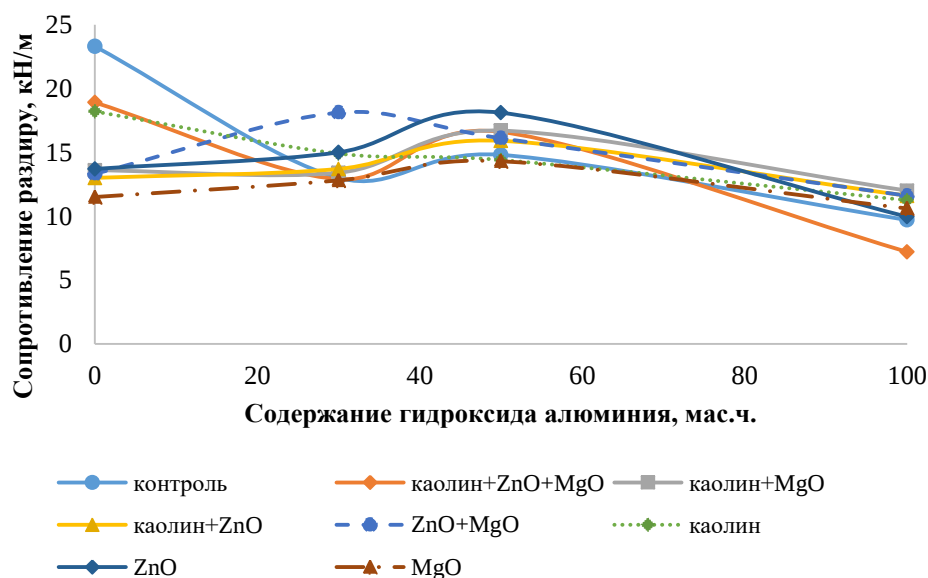


Рисунок 3.50 – Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на сопротивление раздиру

Результаты испытаний силиконовых резин на огнестойкость представлены на рисунках 3.51-3.52. Установлено, что введение добавок даже без гидроксида алюминия приводит к небольшому увеличению огнестойкости. Исходя из представленных на рисунке 3.51 данных видно, что с увеличением содержания гидроксида алюминия удастся добиться существенного увеличения огнестойкости. Также можно заметить, что почти также эффективно на огнестойкость действует комбинация каолина и оксида цинка. Потеря массы

резин после горения (рисунок 3.52) наглядно демонстрирует снижение данного показателя при увеличении содержания гидроксида алюминия. Однако, для всех образцов при увеличении содержания до 100 мас. ч. потеря массы резин после горения увеличивается, кроме образца с добавками. Несмотря на повышенную огнестойкость данного образца потеря массы резин после горения сохраняется на низком уровне, что также свидетельствует об эффективности предлагаемой комбинации.

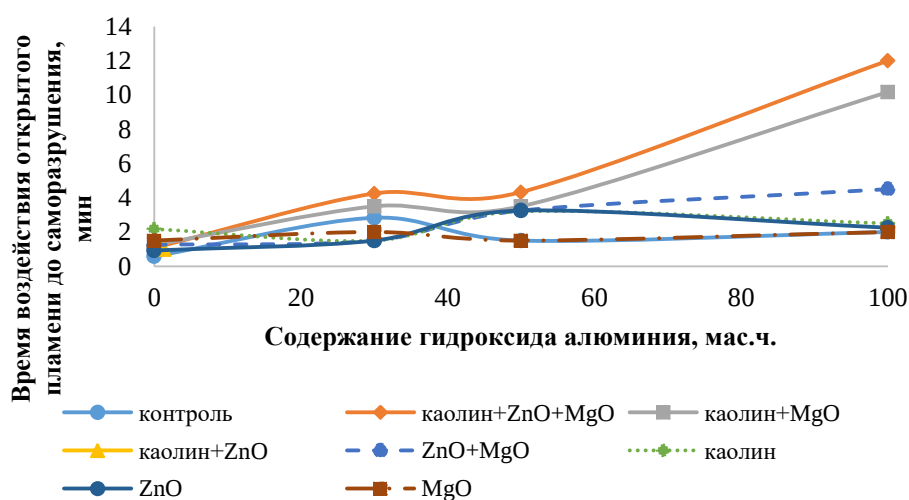


Рисунок 3.51— Влияние содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками на время воздействия открытого пламени до саморазрушения силиконовых резин

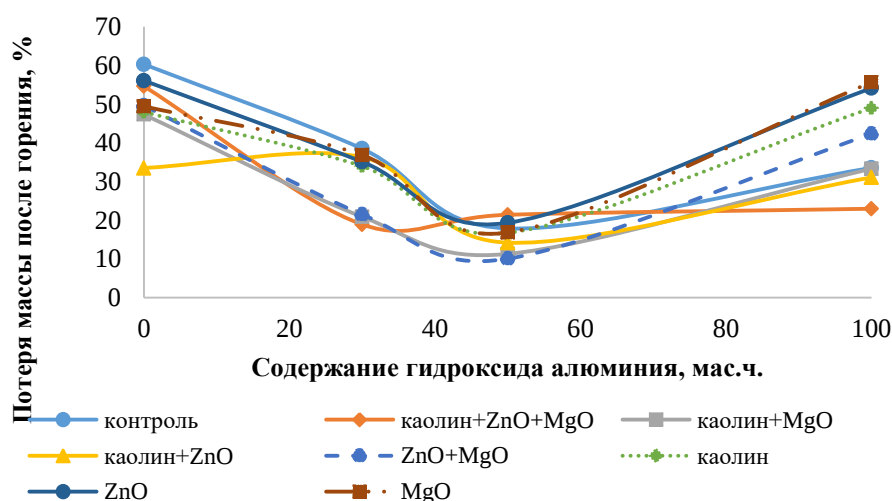


Рисунок 3.52 — Влияние содержания гидроксида алюминия после в комбинации с добавками на потерю массы силиконовых резин после горения

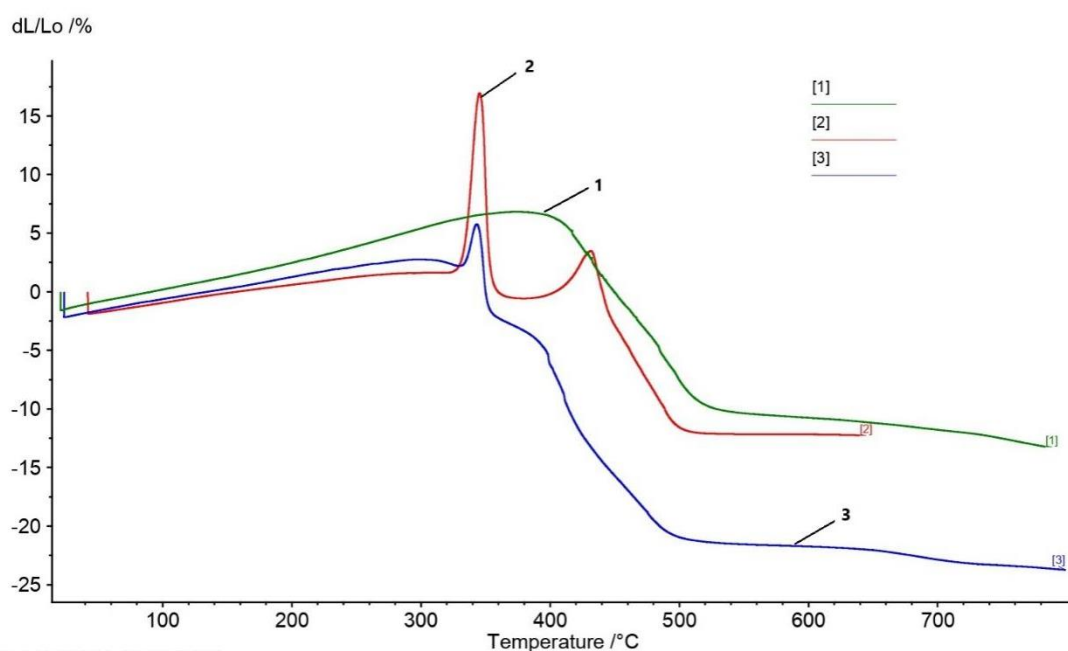
Результаты испытаний на термостарение 250 °С 72 часа представлены в таблице 3.14. Установлено, что введение комплекса добавок позволяет существенно повысить относительное удлинение при разрыве после термостарения, что позволяет расширить границы применения силоксановых резин. Остальные физико-механические показатели остаются близкими к результатам испытания резины без добавок.

Таблица 3.14 – Влияние добавок на свойства силоксановых резин после термостарения 250 °С 72 часа

	До термостарения		После термостарения	
	Без добавок	Оксид цинка, каолин, оксид магния	Без добавок	Оксид цинка, каолин, оксид магния
Содержание гидроксида алюминия 30 мас.ч.				
Условная прочность при растяжении, МПа	5,9	6,3	3,1	3,6
Относительное удлинение при разрыве, %	475	510	155	230
Твердость по Шору А, усл. Ед.	62	65	86	87
Эластичность по отскоку, %	42	34	32	30

Результаты термомеханического анализа, представленные на рисунке 3.53 позволяют сделать вывод, что введение добавок меняет механизм горения силоксановых резин. Пик на кривой 3 связан с разложением гидроксида алюминия и коррелируются с результатами ДСК (рисунок 3.1.8). На кривой 2 с введением добавок пик становится интенсивнее, что объясняет результаты по огнестойкости. Оксиды металлов могут создавать активные центры для разложения гидроксида алюминия, фактически катализируя реакцию его дегидратации. В присутствии этих добавок гидроксид алюминия, находясь на их поверхности, разлагается более эффективно – выделение воды становится более быстрым и массивным. Быстрое массовое выделение воды в начальной

стадии нагрева резко снижает локальную температуру в зоне огневого воздействия (эффект эндотермического охлаждения более выражен), что позволяет сохранить большую часть полимерной матрицы, что коррелируется с результатами по потере массы резин после горения. Каолин при нагреве дегидратируется, превращаясь в метакаолин, а впоследствии в муллит и другие нерастворимые алюмосиликаты. Эти продукты формируют плотный и прочный неорганический остаток (корку), который защищает нижележащие слои материала от воздействия пламени.



1-контроль, 2-30 мас.ч. гидроксида алюминия+добавки (оксид цинка, оксид магния, каолин), 3- 30 мас.ч. гидроксида алюминия

Рисунок 3.53— Результаты термомеханического анализа силиконовых резин

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что применение добавок позволяет снизить содержание гидроксида алюминия, сохранив за счет этого физико-механические свойства и повысить огнестойкость силиконовых резин, за счет того, что ускоряют и делают более интенсивным и полным процесс разложения гидроксида алюминия.

3.1.5 Исследование влияния терморасширяющегося графита в комбинации с гидроксидом алюминия на свойства силиконовых резин

Горючесть полимерных материалов является серьезной проблемой, ограничивающей их применение в ряде областей. В связи с этим актуальной задачей является разработка эффективных методов повышения огнестойкости силиконовых резин. В данной работе рассматривается возможность использования терморасширяющегося графита (ТРГ) в качестве антипирена для силиконовых резин.

Терморасширяющийся графит (ТРГ) широко применяется в качестве антипирена благодаря своей способности при нагревании резко увеличивать объём, образуя теплоизоляционный и защитный слой на поверхности материала. Его антипиреновое действие заключается в том, что при воздействии высокой температуры из межслоевых соединений графита выделяются газы, вызывая вспучивание и формируя непроницаемую пористую структуру, которая препятствует проникновению кислорода и распространению пламени.

ТРГ применяется в строительстве, металлургии (для термоизоляции металла), производстве огнезащитных красок, покрытий, кабелей и различных полимерных и резиновых изделий, где требуется повысить огнестойкость. Свое название графит получил из-за способности "расширяться" или "вспучиваться" – превращаться при нагреве в объемный, рыхлый материал, многократно увеличивающий исходный размер [118-119].

В главе 3.1. изучено влияние дисперсности гидроксида алюминия и установлено, что размер частиц гидроксида алюминия оказывает существенное влияние на свойства силиконовых резин. Изучено влияние гидроксида алюминия различной дисперсности от 2,3 мкм до 57 мкм и обработки поверхности в комбинации с терморасширяющимся графитом с содержанием от 0 до 15 мас. ч. на физико-механические (рисунки 3.54–3.57) и огнестойкие свойства (рисунок 3.58–3.59) резин на основе силиконового каучука, чтобы установить какой гидроксид алюминия эффективно проявляет себя в комбинации с ТРГ. Используются следующие марки гидроксида алюминия

TS-302SH, TS-305SH, TS-330SH, TS-350SH (ООО «Функциональные материалы», Россия), VOGA (РУСАЛ, Россия), Hydrafil 744-300 VST («Quarzwерke», Германия) в количестве 100 мас.ч., основные характеристики которых приведены в таблице 2.1.

По результатам физико-механических испытаний, представленных на рисунках 3.54–3.57 можно сделать вывод, что увеличение содержания терморасширяющегося графита приводит к существенному снижению упруго-прочностных свойств. Это связано с тем, что увеличение количества ТРГ приводит к разрыву непрерывности полимерной фазы: частицы графита «раздвигают» макромолекулы, формируют участки, где цепи не могут свободно растягиваться под нагрузкой, что приводит к существенному снижению показателей силиконовых резин. Установлено, что оптимальным уровнем прочности (рисунок 3.54) и относительным удлинением (рисунок 3.55) обладают резины, содержащие гидроксиды алюминия марок VOGA и TS-330SH. Остаточная прочность после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (рисунок 3.54) для данных образцов также остается на удовлетворительном уровне при содержании ТРГ до 10 мас. ч. Твердость (рисунок 3.56) при увеличении содержания ТРГ практически не меняется, а эластичность (рисунок 3.56) и сопротивление раздиру (рисунок 3.57) падают.

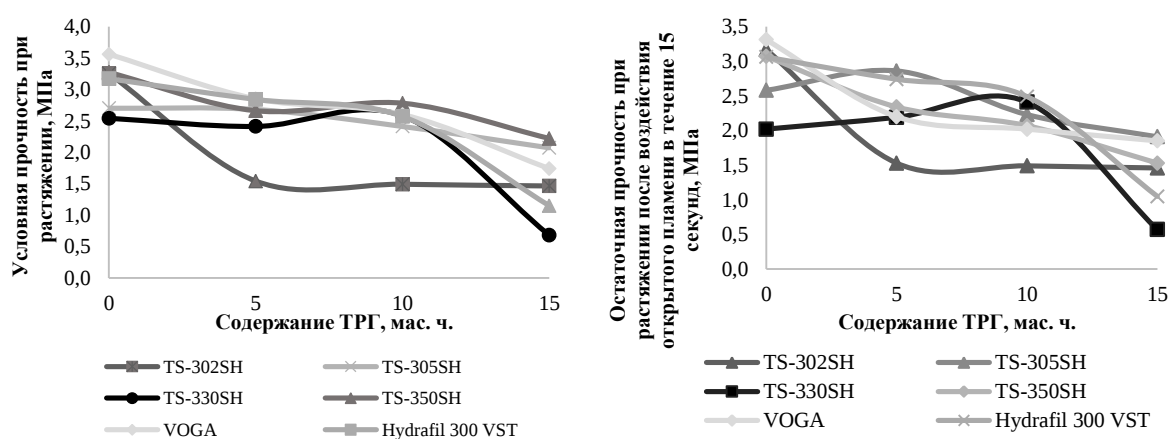


Рисунок 3.54 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

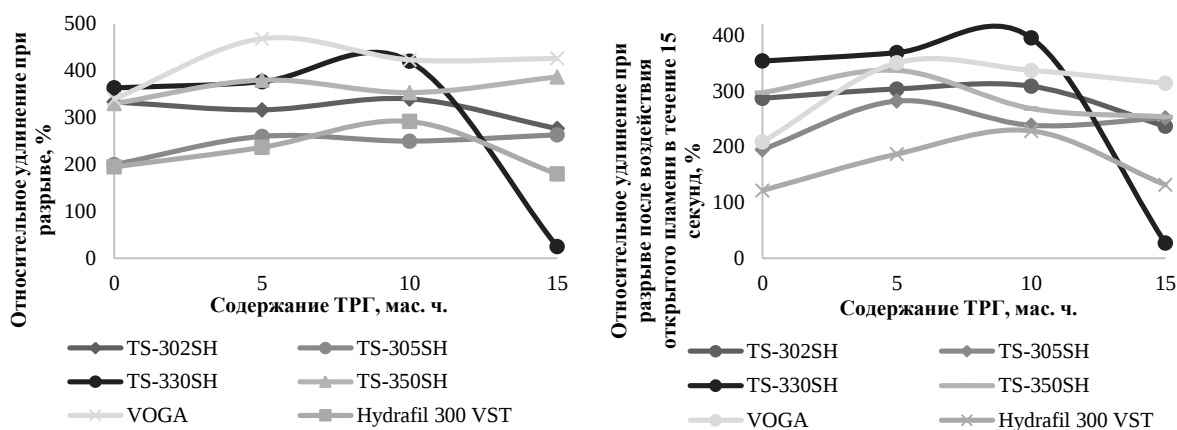


Рисунок 3.55 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на относительное удлинение силиконовых до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд резин

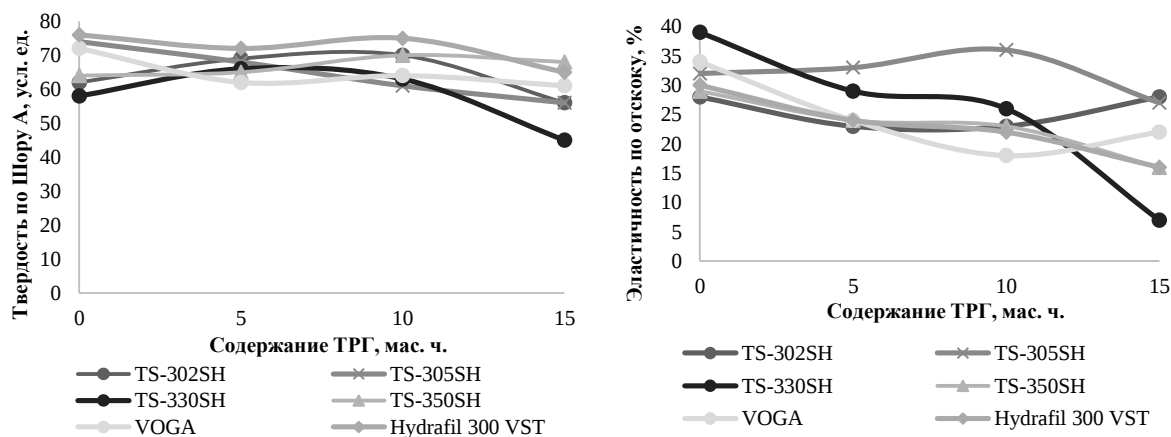


Рисунок 3.56 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

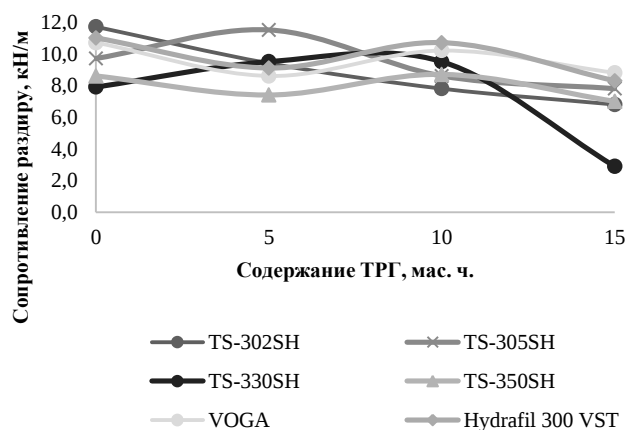


Рисунок 3.57 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунках 3.58–3.59.

По результатам испытаний на огнестойкость можно сделать вывод, что введение уже 5 мас. ч. ТРГ приводит к существенному увеличению огнестойкости (рисунок 3.58) и снижению потери массы резин после горения (рисунок 3.59). Однако дальнейшее увеличение содержания терморасширяющегося графита не всегда приводит к улучшению показателей. Высокие результаты по огнестойкости показывают резины, содержащие гидроксиды алюминия марок TS-330SH и Hydrafil 300 VST. Обработка гидроксида алюминия винилсиланом (Hydrafil 300 VST) улучшает его совместимость с полимерной матрицей, способствуя формированию защитного слоя при термическом воздействии и, соответственно, повышая огнестойкость.

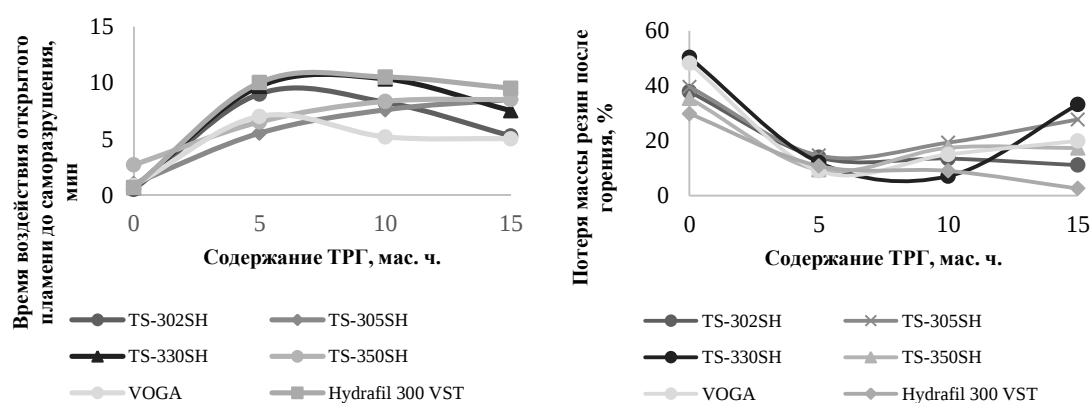


Рисунок 3.58 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на огнестойкость силиконовых резин

ТРГ – пластинчатый материал с крупными частицами, он сам по себе склонен к укладке крупными агрегатами. При совмещении терморасширяющегося графита с более мелкодисперсными гидроксидами алюминия мелкие частицы могут ложиться между пластинами ТРГ, ухудшая контакт между графитовыми листами и разрывая их армирующую сетку – барьерный эффект ТРГ снижается. С крупными частицами гидроксида алюминия (37 мкм) нет "забивания" пластин ТРГ микроскопической фракцией, и оба антипирена формируют совместный барьер – графитовые пластины располагаются между и вокруг частиц гидроксида алюминия, а не внутри их крошки. За счет

этого и достигается лучшая совместимость и усиление антипиреновых свойств. Более крупные частицы (57 мкм) хуже диспергируются, между ними и ТРГ образуются пустоты, что снижает общую плотность и эффективность защитного слоя.

Таким образом, по комплексу свойств для дальнейших исследований был выбран гидроксид алюминия марки TS-330SH с размером частиц 37 мкм.

Установлено, что введение уже 5 мас. ч. терморасширяющегося графита позволяет существенно повысить огнестойкость силиконовых резин, соответственно, есть возможность снизить содержание гидроксида алюминия до 50 мас. ч., что должно предположительно повысить физико-механические свойства силиконовых резин.

Результаты физико-механических испытаний представлены на рисунках 3.59–3.62. Наибольшие значения прочности (рисунок 3.59) и относительного удлинения (рисунок 3.60) демонстрируют образцы с содержанием гидроксида алюминия 50 мас. ч. Кроме того, остаточная прочность (рисунок 3.59) для указанных образцов сохраняется на приемлемом уровне при содержании ТРГ до 5 мас. ч. Твердость (рисунок 3.61) при увеличении содержания ТРГ практически не меняется. Эластичность (рисунок 3.61) и сопротивление раздиру (рисунок 3.62) при увеличении содержания ТРГ падают.

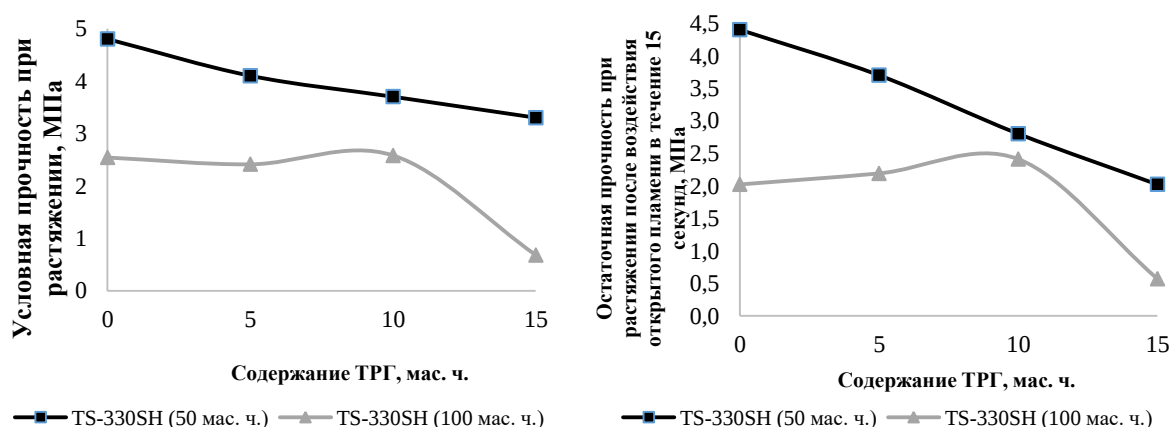


Рисунок 3.59 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

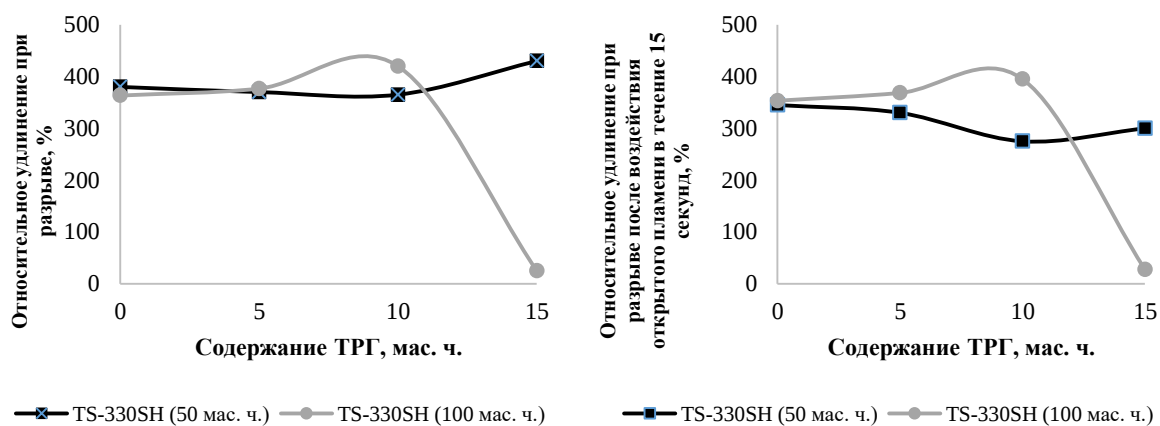


Рисунок 3.60 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на относительное удлинение до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

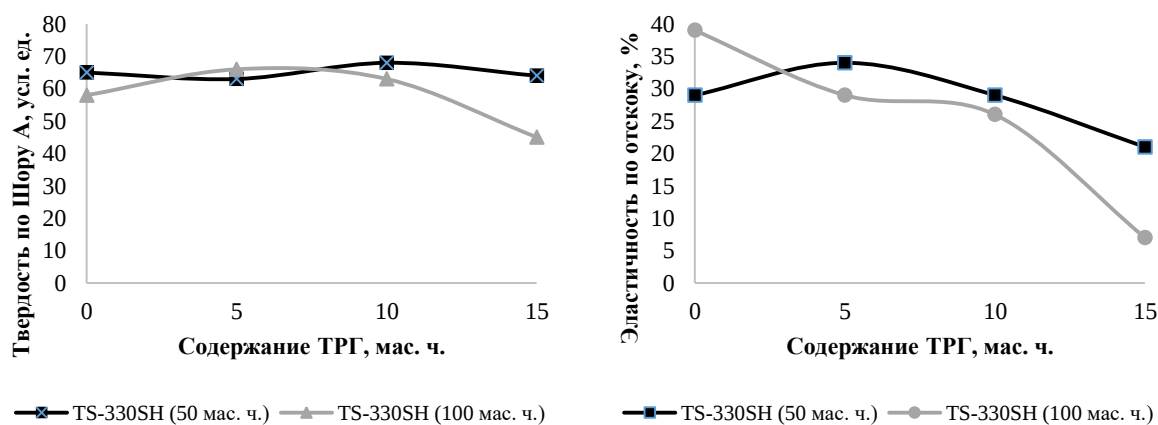


Рисунок 3.61 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

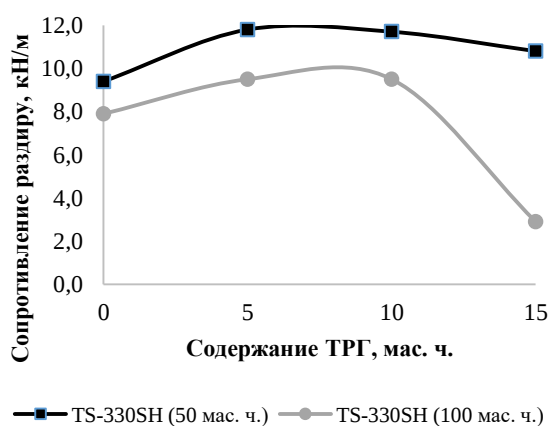


Рисунок 3.62 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунке 3.63.

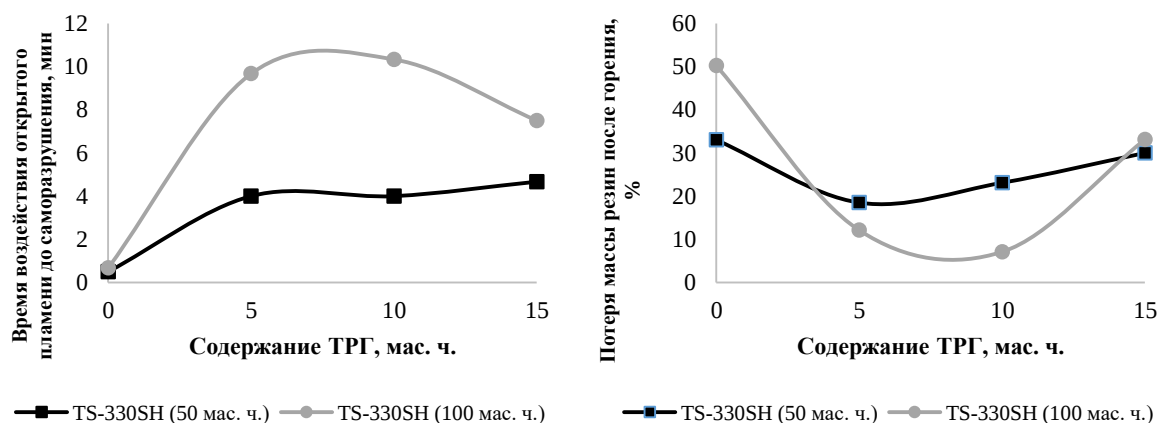


Рисунок 3.63 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на время воздействия открытого пламени до саморазрушения и потерю массы резин после горения силиконовых резин

Проведенные испытания на огнестойкость позволяют сделать вывод, что терморасширяющийся графит проявляет значимый эффект при содержании до 5 мас. ч. в композиции. Это подтверждается экспериментальными данными, демонстрирующими снижение времени воздействия открытого пламени до саморазрушения при воздействии открытого пламени (рисунок 3.63), увеличение потери массы образцов после горения (рисунок 3.63) при содержании ТРГ более 5 мас. ч.

Изделия из силиконовых резин часто эксплуатируются при повышенных температурах. Исследовалось влияние содержания терморасширяющегося графита на термостарение резин на основе силиконового каучука при содержании гидроксида алюминия 50 мас. ч. (рисунки 3.64–3.65). Оптимальные результаты физико-механических показателей после термостарения при 250 °С в течение 72 часов также показали образцы с содержанием 0–5 мас. ч. ТРГ.

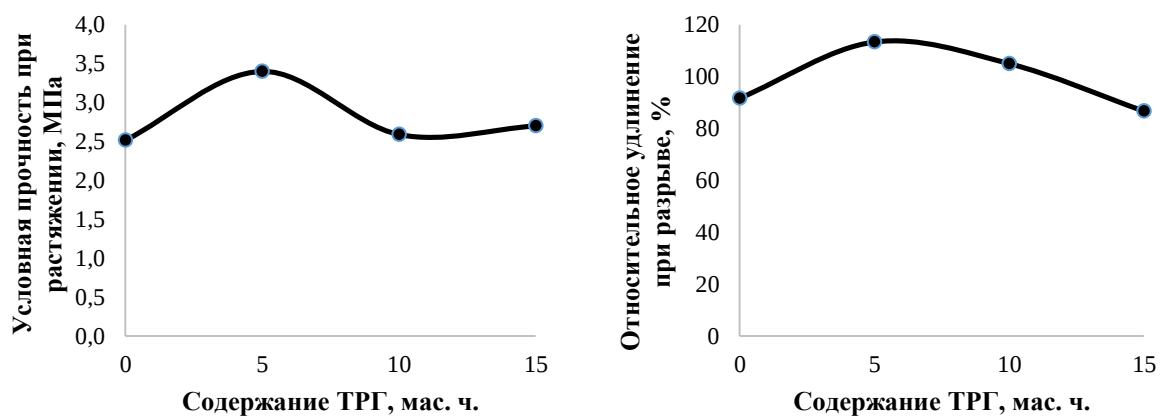


Рисунок 3.64 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве силиконовых резин после термостарения 250°C 72 часа

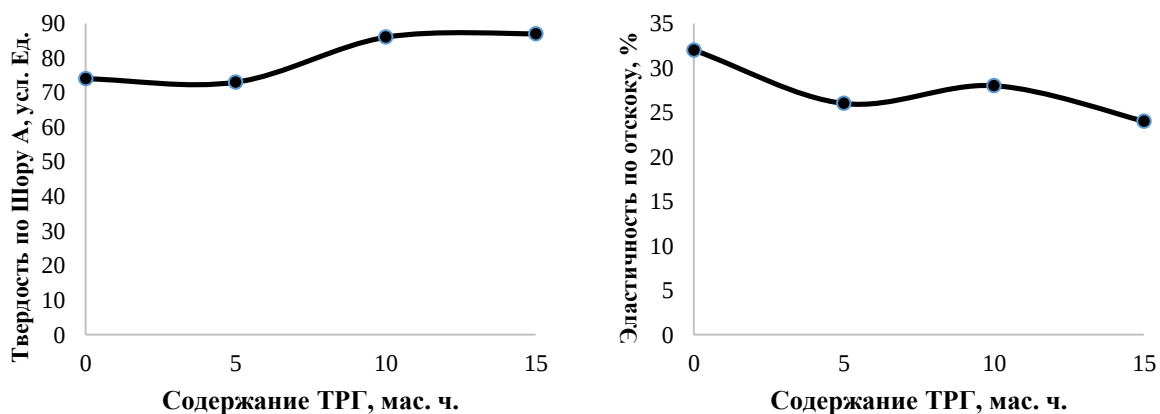
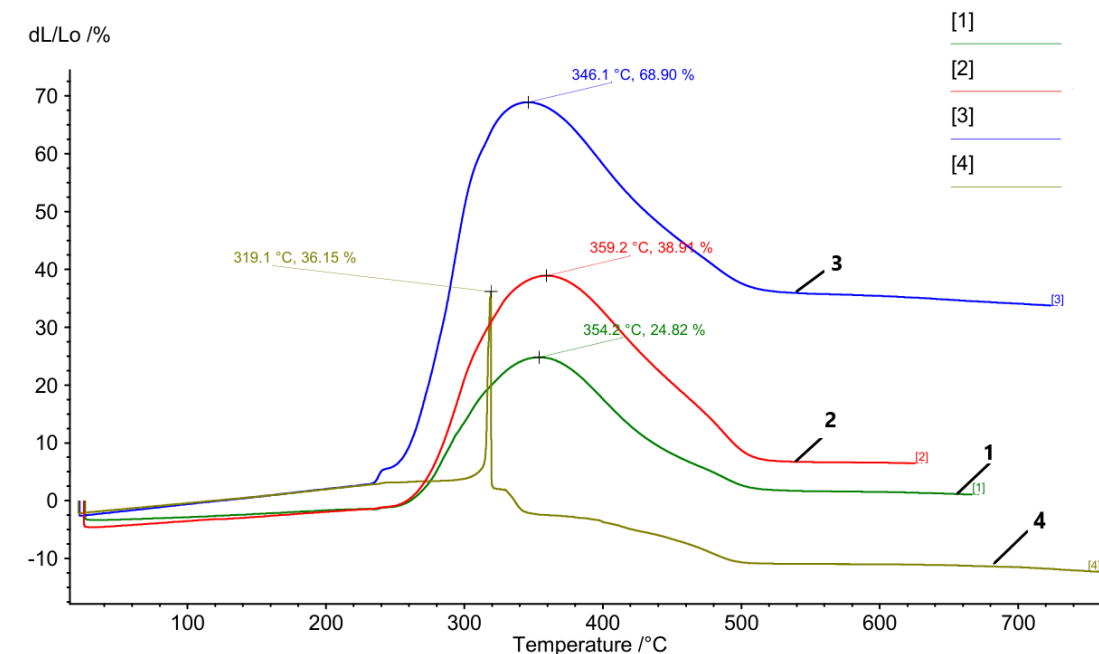


Рисунок 3.65 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин после термостарения 250°C 72 часа



- 1 – 50 мас. ч. гидроксида алюминия, 5 мас. ч. ТРГ
 2 – 50 мас. ч. гидроксида алюминия, 10 мас. ч. ТРГ
 3 – 50 мас. ч. гидроксида алюминия, 15 мас. ч. ТРГ
 4 – 50 мас. ч. гидроксида алюминия, 0 мас. ч. ТРГ

Рисунок 3.66 – Результаты термомеханического анализа

На рисунке 3.66 представлены результаты исследования резин на основе силоксанового каучука методом термомеханического анализа. Температурный пик у кривой 4 связан с разложением гидроксида алюминия и выделением воды [101]. Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что введение терморасширяющегося графита позволяет сместить температурный пик начала разрушения силоксановых резин, что позволяет расширить их температурный диапазон эксплуатации. Это связано с тем, что совместное применение этих двух антипиренов позволяет за счет выделения молекул воды на первом этапе разложения гидроксида алюминия активировать механизм вспучивания терморасширяющегося графита, что обеспечивает существенное увеличение огнестойкости резин. С увеличением содержания ТРГ по рисунку 3.66 видно, что процент изменения линейного размера образца увеличивается, что связано со способностью терморасширяющегося графита вспучиваться. Поэтому процент вспучивания прямо пропорционален количеству введенного ТРГ.

Полученные данные позволяют перейти к рассмотрению ключевого механизма, обеспечивающего огнезащитное действие ТРГ. При термическом воздействии объем терморасширяющегося графита увеличивается вследствие испарения интеркалированных соединений и воды, что приводит к раздвижению графитовых слоев и формированию многослойной, высокопористой структуры материала в виде характерных «червячков», слабо связанных между собой (рисунок 3.67). Деинтеркаляция из графитовой матрицы осуществляется как через торцы слоев, так и через имеющиеся дефекты, вызывая разрыв и подвижку слоев. При высоких скоростях нагрева это приводит к образованию пеноподобных структур [118].



Рисунок 3.67 – Структура поверхности образца с содержанием ТРГ 15 мас. ч. после горения (увеличение $\times 100$)

Как отмечается в работе [119], в начале процесса расширения кристаллическая структура графита расщепляется вдоль оси, перпендикулярной слоям углерода с гексагональной решёткой, образуя тонкие лентообразные пачки из нескольких атомных плоскостей, при этом происходит их деформация и формируется объёмная складчатая структура. Частицы терморасширяющегося графита приобретают червеобразную форму – это замкнутые полости, внутри которых остаются остаточные продукты разложения. Такая «червеобразность» объясняется тем, что плоские углеродные слои разворачиваются, а расщепление происходит по торцевым поверхностям кристаллитов благодаря воздействию поверхностных групп.

По результатам предыдущих исследований установлено, что введение уже 5 мас. ч. ТРГ позволяет повысить огнестойкость силиконовых резин, однако, дальнейшее увеличение содержания приводит к снижению физико-механических показателей резин. Поэтому было решено снизить содержание терморасширяющегося графита от 0 до 5 мас. ч. при содержании гидроксида алюминия 50 мас. ч. Исследовано влияние содержания ТРГ от 0 до 5 мас. ч. на физико-механические (рисунки 3.68–3.71) и огнестойкие свойства (рисунок 3.72) резин на основе силиконового каучука.

Установлено, что увеличение содержания терморасширяющегося графита не приводит к существенному изменению условной прочности при растяжении, твердости по Шору А и эластичности по отскоку (рисунок 3.68, 3.70). Оптимальные значения условной прочности при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд обладают образцы, содержащие ТРГ до 2 мас. ч. (рисунок 3.68). Наиболее высокие значения относительного удлинения при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд, сопротивления раздиру (рисунок 3.71) показывают образцы, содержащие 1,5 и 2 мас. ч. ТРГ.

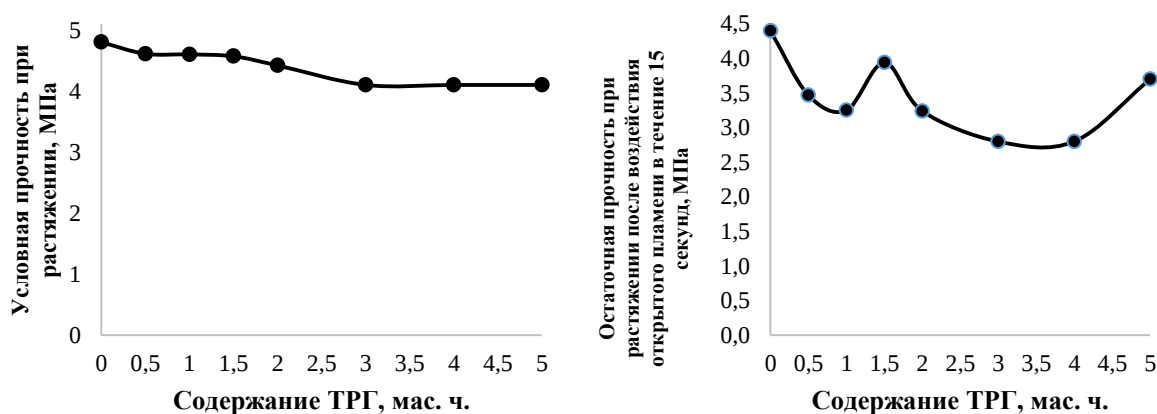


Рисунок 3.68 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и остаточную прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

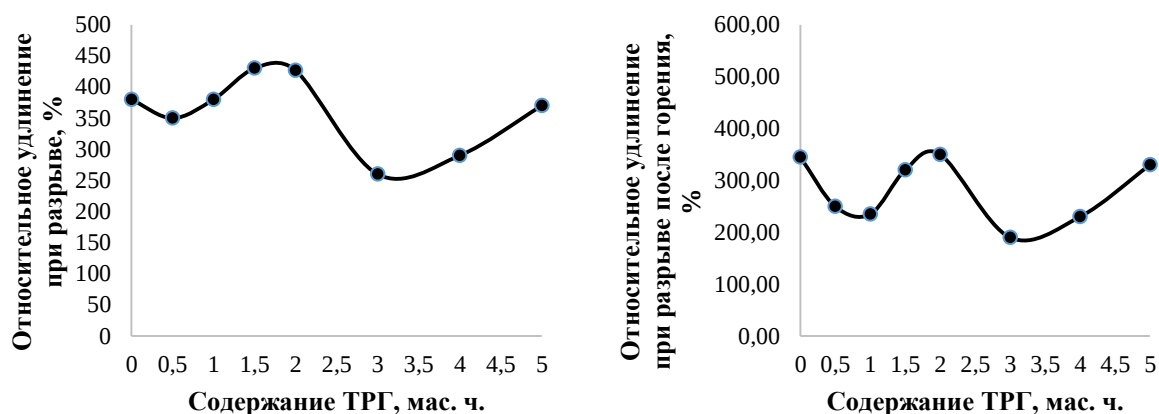


Рисунок 3.69 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течении 15 секунд силиконовых резин

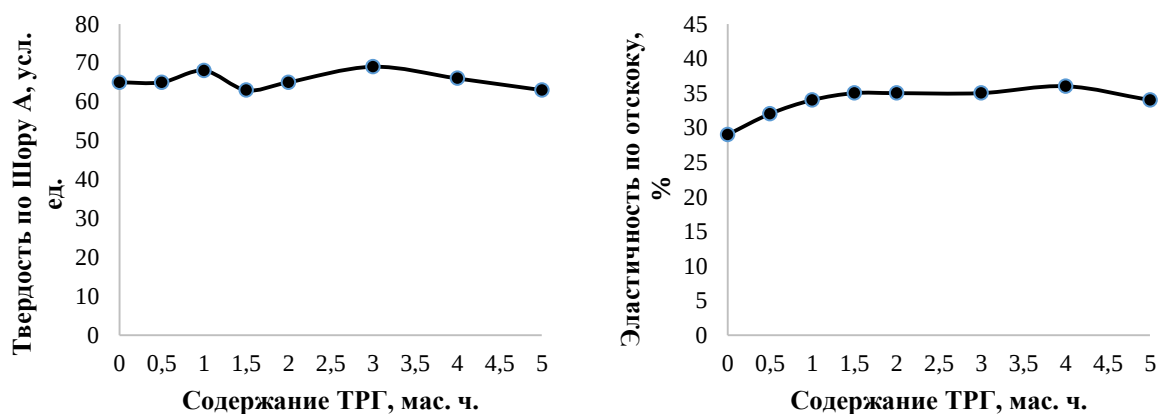


Рисунок 3.70 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

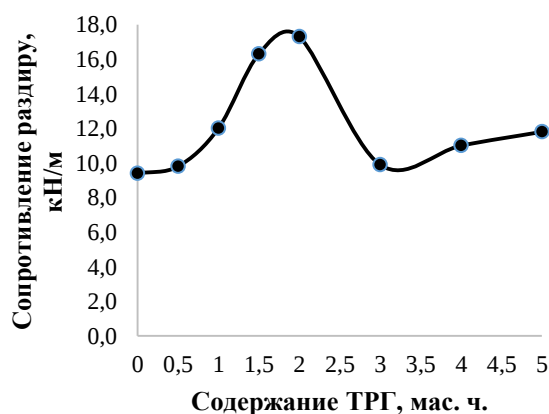


Рисунок 3.71 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунке 3.72.

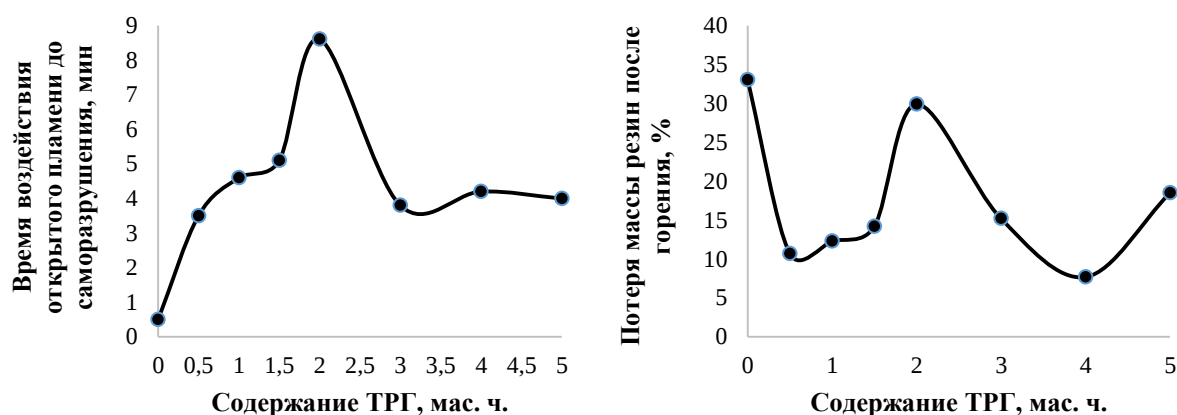


Рисунок 3.72 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на время воздействия открытого пламени до саморазрушения и потерю массы после горения силиконовых резин

Установлено, что оптимальными результатами по огнестойкости (рисунок 3.72) обладают образцы, содержащие до 2 мас. ч. ТРГ, поэтому для дальнейших исследований использовали терморасширяющийся графит в содержании от 0 до 2 мас. ч. ТРГ способен формировать тонкую, но очень плотную графитовую барьерную пленку на поверхности при контакте с пламенем или высокой температурой. Эта пленка удерживает разлагающиеся продукты внутри, предотвращая быстрое распространение пламени и ограничивая приток кислорода. В малых дозировках (2 мас.ч.) ТРГ равномерно распределяется и работает в паре с гидроксидом алюминия, эффективно усиливая его действие: гидроксид алюминия выделяет воду, охлаждает поверхность, а графитовая пленка поддерживает и защищает этот слой, формируя непрерывный барьер.

При дальнейшем увеличении содержания ТРГ возможна агрегация – графитовые частицы слипаются между собой, образуются “островки” или даже мелкие агрегаты, барьер становится менее равномерным и пористым. Это может приводить к локальным “прорывам” через барьер, снижая его изолирующую эффективность. При большем количестве ТРГ (более 5 мас.ч.) формируется толстый графитовый слой, который механически изолирует

композит от жара и огня. Такой слой сам по себе становится основным барьером и даже при меньшей однородности начинает доминировать в обеспечении защитного эффекта, что приводит к возобновленному росту огнестойкости. Однако, это приводит к снижению физико-механических свойств резин.

Исходя из вышепредставленных результатов, был сделан вывод, что возможно дальнейшее снижение содержания гидроксида алюминия в силиконовых резинах при содержании терморасширяющегося графита от 0 до 2 мас. ч. Исследовалось влияние содержания гидроксида алюминия от 0 до 50 мас. ч.

Исследовано влияние ТРГ от 0 до 2 мас. ч. на физико-механические (рисунки 3.4.34–3.4.40) и огнестойкие свойства (таблица 3.4.9, рисунок 3.4.41, 3.4.42) резин на основе силиконового каучука при содержании гидроксида алюминия 0, 30, 50 мас. ч.

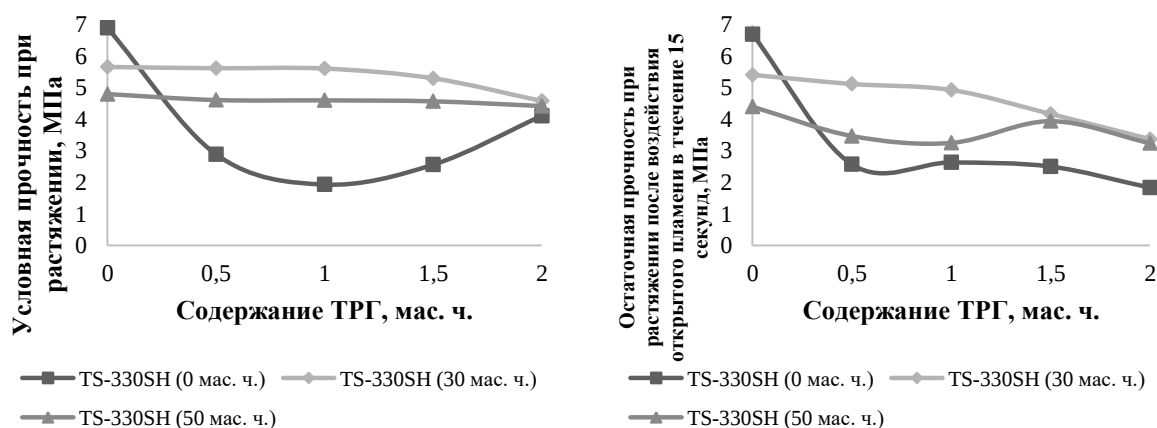


Рисунок 3.73 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и остаточную прочность после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

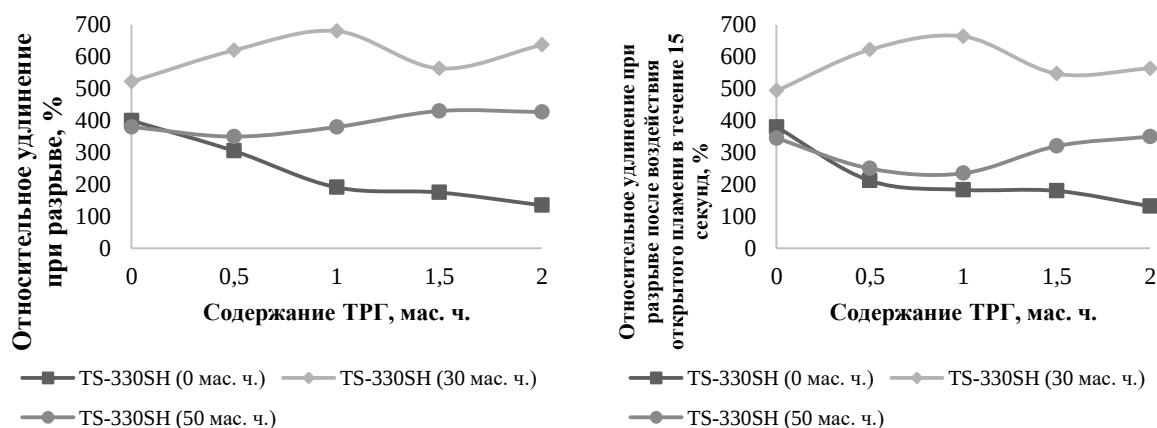


Рисунок 3.74 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на относительное удлинение при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд силиконовых резин

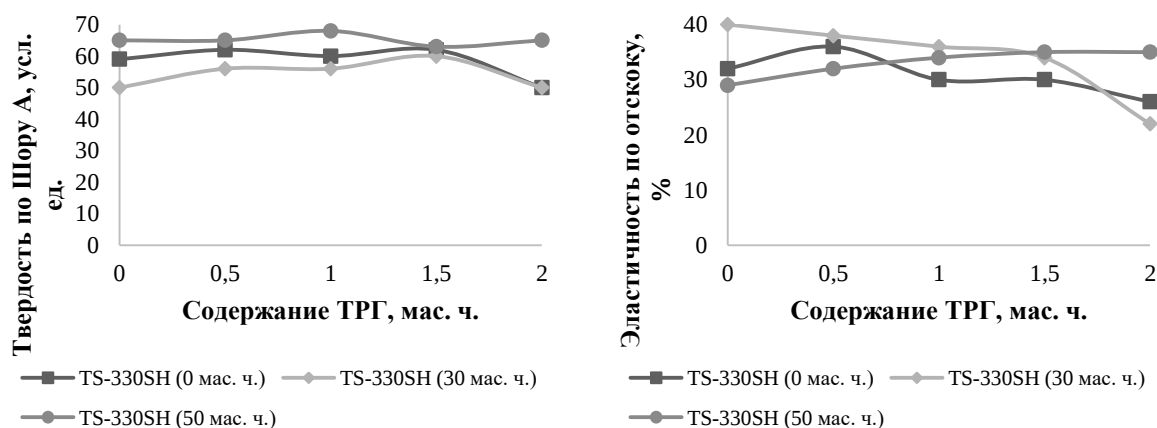


Рисунок 3.75 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин

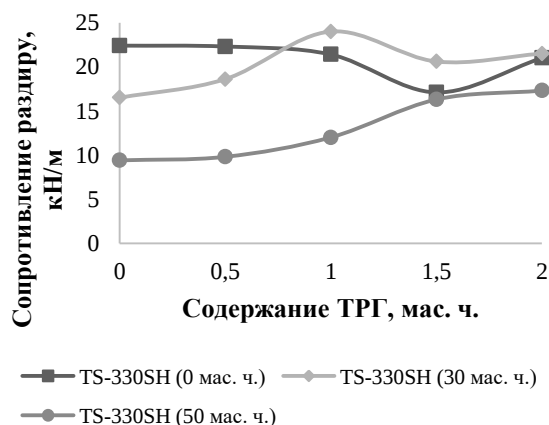


Рисунок 3.76 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на сопротивление раздиру силиконовых резин

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что оптимальным уровнем практически всех показателей (рисунок 3.73–3.76) обладают образцы, содержащие гидроксид алюминия в количестве 30 мас. ч. При увеличении содержания ТРГ условная прочность при растяжении и остаточная прочность после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд (рисунок 3.73) остаются приблизительно на одном уровне. Наиболее высокие значения относительного удлинения при разрыве до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд, сопротивления раздиру (рисунок 3.74, 3.76) показали образцы, содержащие 1 мас. ч. ТРГ.

Результаты испытаний на огнестойкость представлены на рисунке 3.77.

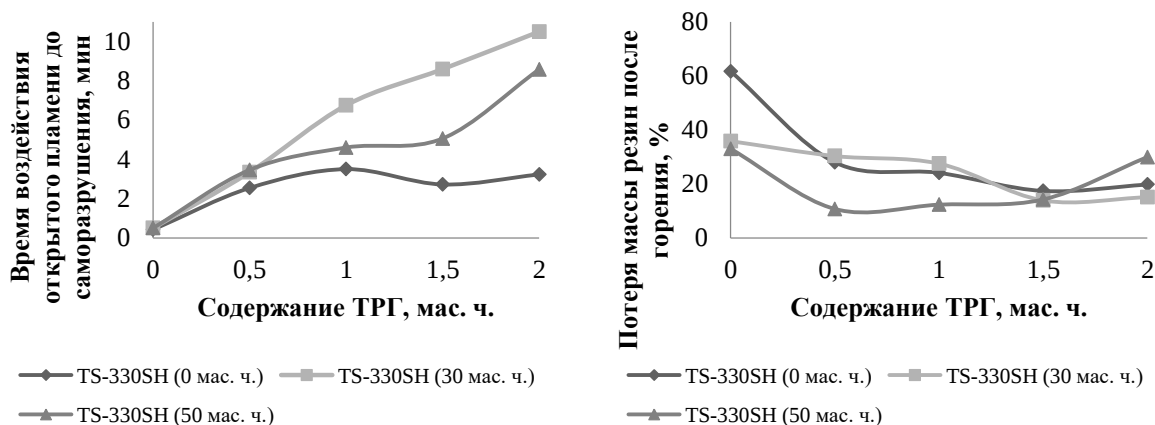


Рисунок 3.77– Влияние содержания терморасширяющегося графита на время огнестойкость силиконовых резин

По результатам испытаний на огнестойкость можно сделать вывод, что повышение содержания ТРГ до 2 мас. ч. приводит к существенному увеличению огнестойкости (рисунок 3.77) и снижению потери массы резин после горения (рисунок 3.77).

Были исследованы физико-механические свойства резин после термостарения при 250 °С 72 часа (рисунок 3.78–3.79). Установлено, что оптимальные значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве (рисунок 3.78) имеют образцы с содержанием 30 мас. ч. гидроксида алюминия и 0,5 и 1 мас. ч. ТРГ. Твердость по Шору А (рисунок 3.79) практически не изменяется. Наиболее высокие значения эластично-

сти по отскоку (рисунок 3.79) показывают образцы с содержанием гидроксида алюминия 30 мас. ч.

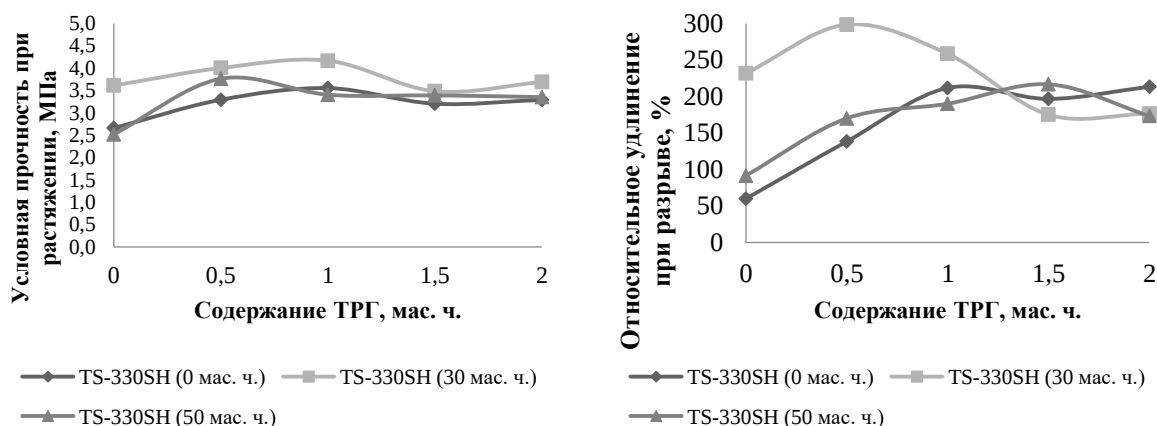


Рисунок 3.78 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве силиконовых резин после термостарения 250°C 72 часа

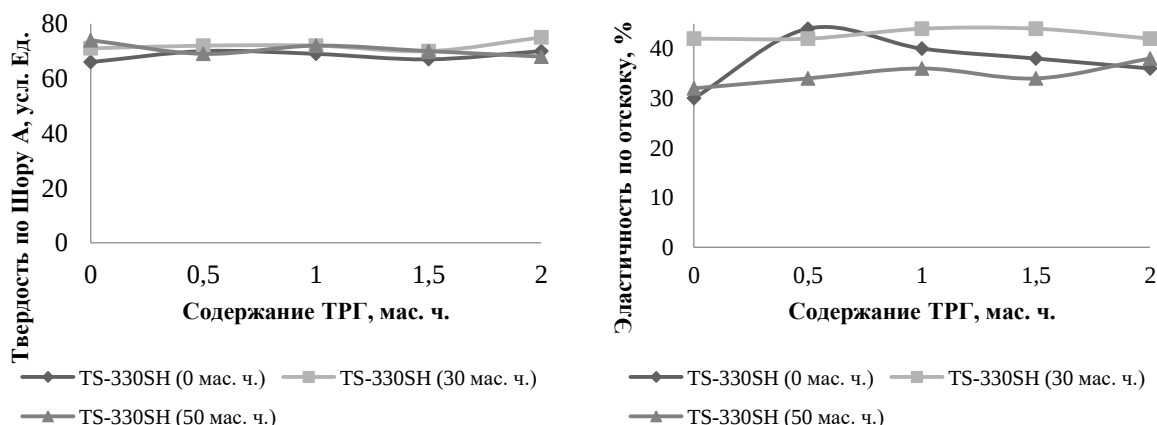
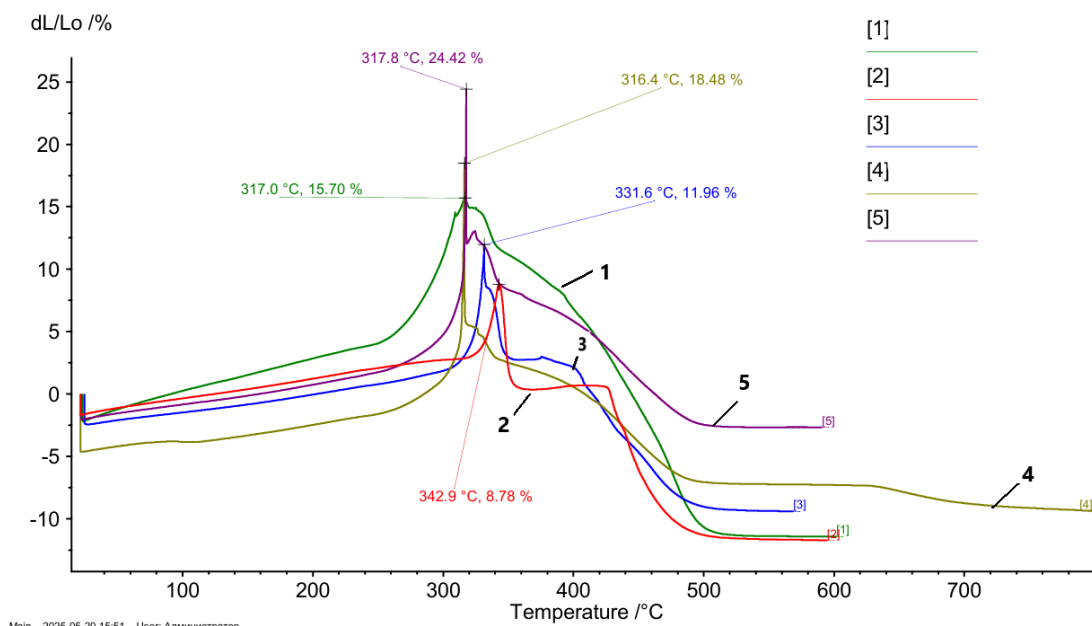


Рисунок 3.79 – Влияние содержания терморасширяющегося графита на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силиконовых резин после термостарения 250°C 72 часа



1 – 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 1 мас. ч. ТРГ,
 2 – 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 0 мас. ч. ТРГ,
 3 – 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 0,5 мас. ч. ТРГ,
 4 – 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 1,5 мас. ч. ТРГ,
 5 – 30 мас. ч. гидроксида алюминия, 2 мас. ч. ТРГ
 Рисунок 3.80 – Результаты термомеханического анализа

На рисунке 3.80 наглядно продемонстрированы результаты термомеханического анализа образцов резин на основе силоксанового каучука. Анализ полученных данных позволяет констатировать, что модификация терморасширяющимся графитом приводит к небольшому смещению температурного максимума. Это связано с тем, что при малом содержании терморасширяющегося графита механизм вспучивания при совместном использовании гидроксида алюминия активируется раньше. Небольшое смещение температурного максимума все равно позволяет сохранить температурные границы практического применения рассматриваемых материалов – до 300 °С. Увеличение процента изменения линейных размеров образцов при увеличении содержания ТРГ свидетельствует о проявлении вспучивающихся свойств терморасширяющегося графита.

На рисунке 3.81 приведена структура поверхности образца с содержанием ТРГ 1 мас. ч. и 30 мас. ч. гидроксида алюминия после горения при увеличении $\times 100$.



Рисунок 3.81 – Структура поверхности образца с содержанием ТРГ 1 мас. ч. и 30 мас. ч. гидроксида алюминия после горения (увеличение $\times 100$)

На рисунках 3.82 приведена структура поверхности образцов с содержанием 0 мас. ч. гидроксида алюминия и 1 мас. ч. ТРГ после горения при увеличении $\times 100$.

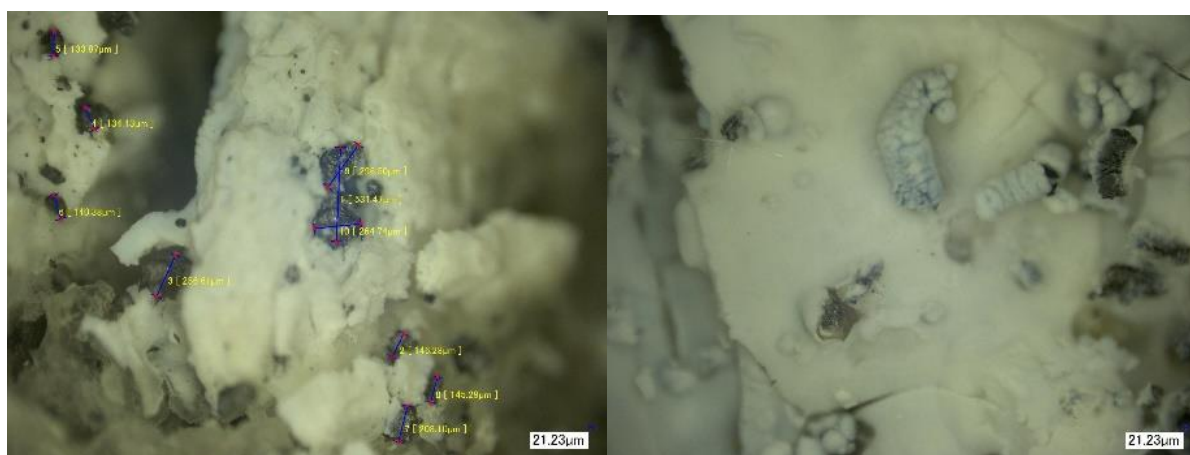


Рисунок 3.82 – Структура поверхности образца с содержанием ТРГ 1 мас. ч. и без содержания гидроксида алюминия после горения (увеличение $\times 100$)

Исходя из представленных на рисунках 3.81-3.82 результатов, можно сделать вывод, что малое количество терморасширяющегося графита (1 мас. ч.) после горения также образует «червячков», которые лучше видно в образцах без гидроксида алюминия (рисунок 3.82), так как структура образцов при содержании гидроксида алюминия выглядит по-другому из-за разного механизма горения.

3.2 Изучение влияния вида и содержания пластификаторов на свойства высоконаполненных силиконовых резин на основе СКТВ-1

Использование пластификаторов позволяет с одной стороны снизить вязкость резиновой смеси, а с другой стороны повысить эластические свойства резин, несмотря на небольшое падение уровня прочности.

Чаще всего в качестве пластификаторов используют различные органические продукты, основное предназначение которых – повысить пластичность резиновой смеси. Однако, действие пластификаторов многообразно. Они могут влиять на температуру стеклования и те свойства резиновой смеси, которые определяют процесс переработки. Также снижение вязкости ведет к снижению энергозатрат при смешении, улучшению каландрования и шприцевания резиновых смесей и снижению температур на всех стадиях их переработки. Благодаря этому не только снижается риск преждевременной подвулканизации, но и появляется возможность увеличить содержание наполнителя и, соответственно, снизить стоимость резин.

Основным критерием для выбора пластификатора является его совместимость с выбранным типом каучука. Обычно в качестве критерия совместимости следует использовать параметры растворимости каучука и пластификатора. Для силиконовых каучуков практически не применяют пластификаторы из-за того, что они сильно снижают теплостойкость резин.

Учитывая высокую стоимость и дефицитность силиконового каучука, резины на его основе, как правило, являются высоконаполненными. Для таких резин особенно важно сохранить свойства и технологичность при переработке, именно для этого используются пластификаторы. Из-за природы силиконового каучука (его полярность) возникает сложность с подбором пластификатора (стандартные оказываются не эффективными), так как пластификаторы проявляют свою эффективность только, как правило, в условиях совместимости с каучуком.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что нахождение пластификатора, совместимого с силиконовым каучуком, а также не влияющего негативно

на огнестойкость резин, является перспективным направлением для исследований.

3.2.1 Исследование влияния пластификатора со стеклосферами на свойства силиконовых резин

Установлено, что удастся добиться хорошего пластицирующего эффекта при использовании деструктатов силиконовых резин, представляющих собой жидкость определенной вязкости, которая хорошо совместима с силиконовым каучуком. Их низкомолекулярные фрагменты проникают между макромолекулами, повышая пластичность и эластичность материала без фазового расслоения и ухудшения основных свойств даже в небольших количествах. Благодаря этому использование пластификатора позволяет дополнительно вводить наполнители и перерабатывать высоконаполненные системы.

Использовался пластификатор, произведенный ООО «Весто», представляющий собой жидкость серого цвета совместимую с силиконовым каучуком, благодаря их одинаковой природе. Комбинация стеклянных микросфер с традиционными пластификаторами является одним из методов улучшения перерабатываемости резиновых смесей на основе различных каучуков. В состав пластификатора входит деструктат силиконовых резин в количестве и стеклосферы в количестве 5 мас.ч. Изучалось влияние стеклянных микросфер диаметром 20-160 мкм (ООО «Производство стеклянных микросфер Стеклопластик»), входящих в состав вводимого кремнийорганического пластификатора, на свойства силиконовых резин. Пластификатор вводился в резину в количестве от 2 до 5 мас.ч.

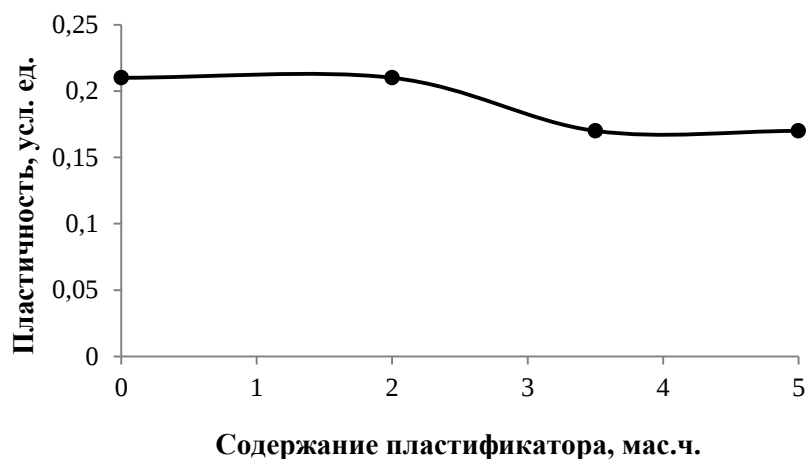


Рисунок 3.83 – Влияние содержания пластификатора на пластичность силоксановых резин

Результаты испытаний резиновой смеси на пластичность (рисунок 3.83) показывают, что при введении 2 мас. ч. пластификатора пластичность повышается, однако при дальнейшем увеличении содержания пластификатора, этот показатель падает. Возможно, снижение пластичности при увеличении содержания пластификатора связано с содержанием в пластификаторе кроме силоксанового каучука стеклосфер. Из-за этого происходит противостояние двух эффектов: пластифицирующего эффекта и эффекта повышения вязкости, что и проявляется в такой зависимости.

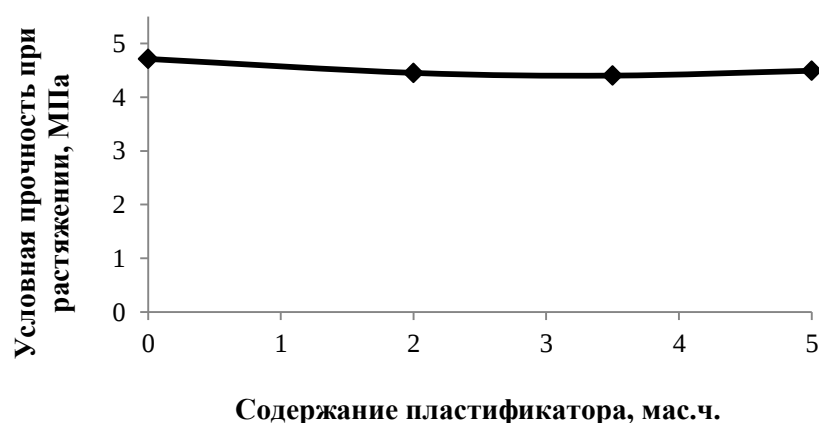


Рисунок 3.84 – Влияние содержания пластификатора на условную прочность при растяжении силоксановых резин

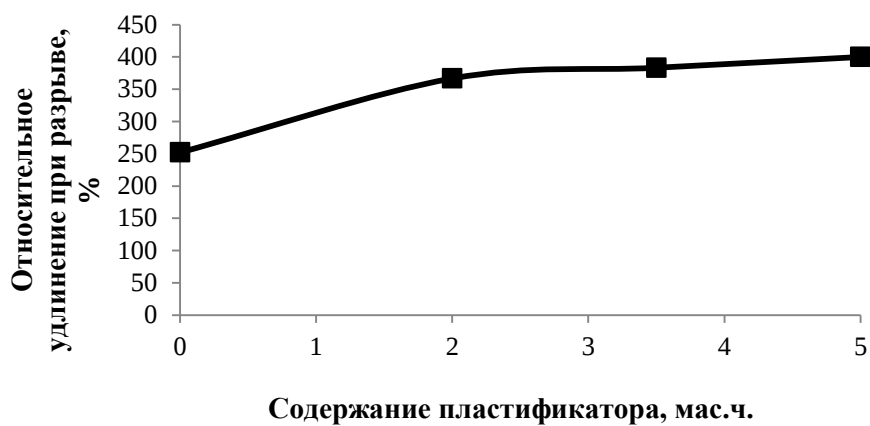


Рисунок 3.85 – Влияние содержания пластификатора на относительное удлинение при разрыве силиконовых резин

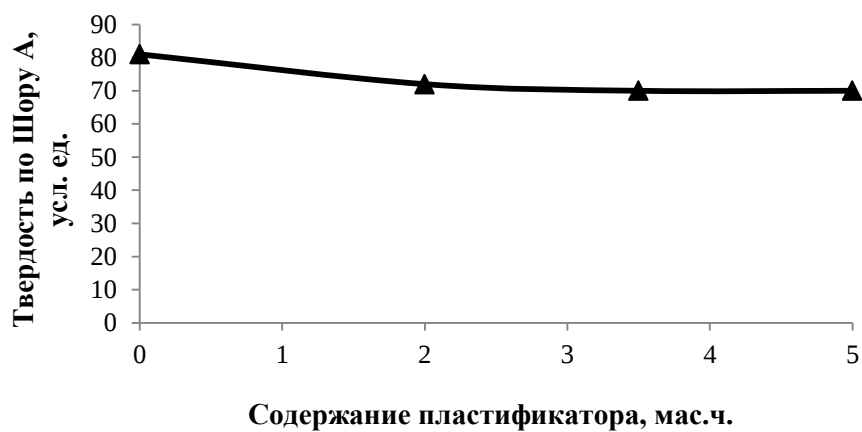


Рисунок 3.86 – Влияние содержания пластификатора на твердость по Шору А силиконовых резин

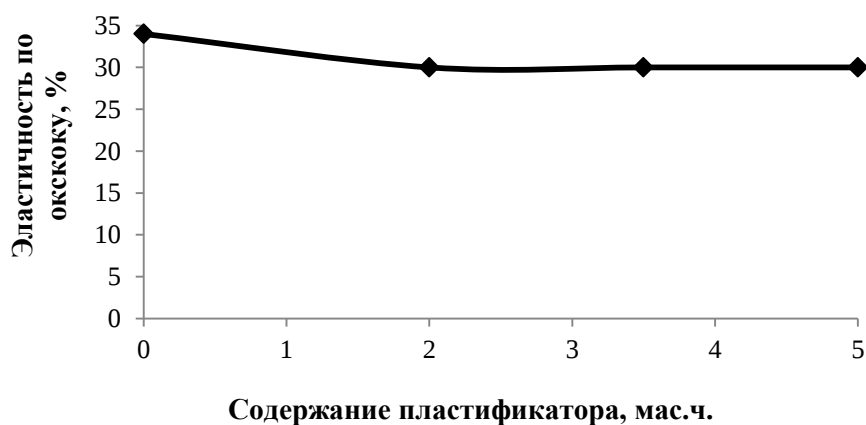


Рисунок 3.87 – Влияние содержания пластификатора на эластичность по отскоку силиконовых резин

Анализ влияния пластификатора на физико-механические свойства силиконовых резин (рисунки 3.84-3.87) показывает, что прочность вулканизата падает при увеличении содержания пластификатора, однако при вводе 5 мас. ч. немного растет. Это может быть связано с содержанием в пластификаторе стеклосфер. Относительное удлинение при разрыве растет с увеличением содержания пластификатора, что тоже свидетельствует о проявлении пластифицирующего эффекта, а вот твердость и эластичность по отскоку падают.

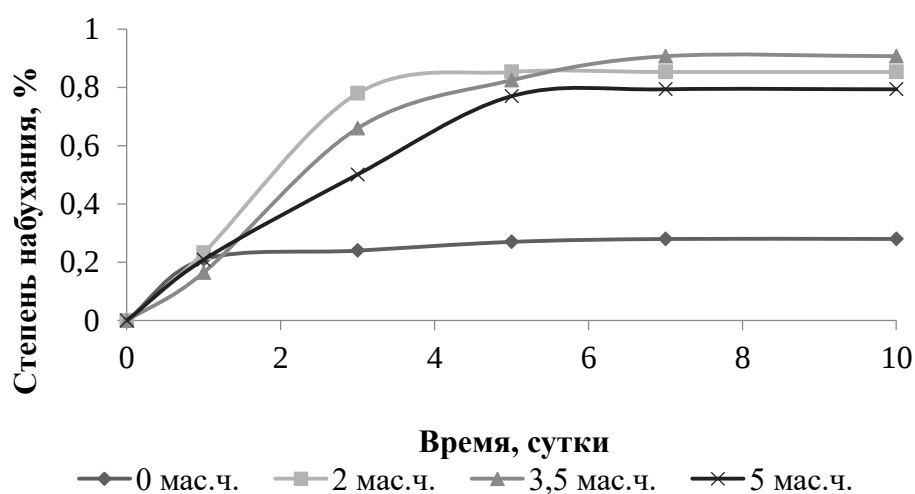


Рисунок 3.88 – Влияние содержания пластификатора на степень набухания силиконовых резин в воде ($T = 23 \pm 2$ °C)

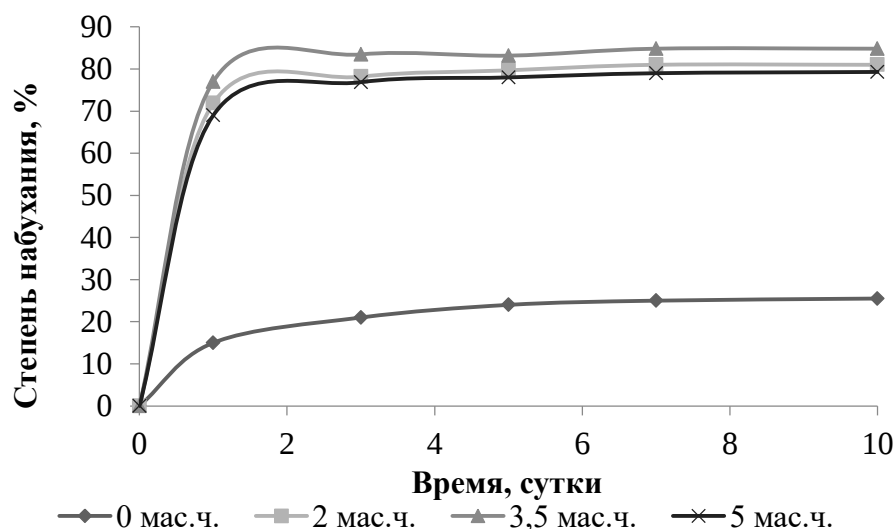


Рисунок 3.89 – Влияние содержания пластификатора на степень набухания силиконовых резин в толуоле ($T = 23 \pm 2$ °C)

Влияние содержания пластификатора на стойкость силоксановых резин к агрессивным средам представлено на рисунке 3.88-3.89. Введение пластификатора приводит к увеличению степени набухания в воде и в толуоле, причем повышение содержания не сильно влияет.

Таблица 3.15 – Влияние содержания пластификатора на огнестойкость силоксановых резин

Содержание пластификатора, мас.ч.	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения	Потеря массы резин после горения, %
0	35 секунд	38,79
2	35 секунд	31,45
3,5	40 секунд	34,25
5	45 секунд	39,55

Результаты испытаний на огнестойкость представлены в таблице 3.15. Увеличение содержания пластификатора приводит к небольшому увеличению уровня огнестойкости. Потеря массы резины после горения при введении 2 мас. ч. пластификатора падает почти на 7%, но при дальнейшем увеличении содержания потеря массы после горения опять растет. Возможно, это связано со способностью стеклосфер поглощать тепло.

Таблица 3.16 – Влияние содержания пластификатора на термостойкость силоксановых резин

Содержание пластификатора, мас.ч.	0	2	3,5	5
Температура начала деструкции, °C	424	425	425,4	427

Исходя из результатов термогравиметрического анализа, представленных в таблице 3.16, можно сделать вывод о том, что данный пластификатор не влияет негативно на термостойкость силоксановых резин, из-за чего

обычно отказываются от пластификаторов при производстве силиконовых резин.

Таким образом, можно сделать вывод, что данный пластификатор совместим с силиконовым каучуком, за счет чего удастся не допустить сильного ухудшения физико-механических свойств и достичь небольшого увеличения уровня огнестойкости и отсутствия снижения уровня термостойкости.

3.2.2 Исследование пластификатора на основе силиконовых деструктатов на свойства силиконовых резин

Исследовано влияние пластификатора на основе деструктатов силиконовых резин. Использовался пластификатор с разным соотношением компонентов, произведенный ООО «Весто» и представляющий собой жидкость серого цвета совместимую с силиконовым каучуком. В состав пластификатора входит продукт нефтепереработки и деструктат силиконовых резин в соотношениях 40:60, 50:50, 60:40. Пластификатор вводился в количестве 2 и 5 мас.ч. и было оценено влияние соотношения компонентов пластификатора в указанных пределах и содержания пластификатора.

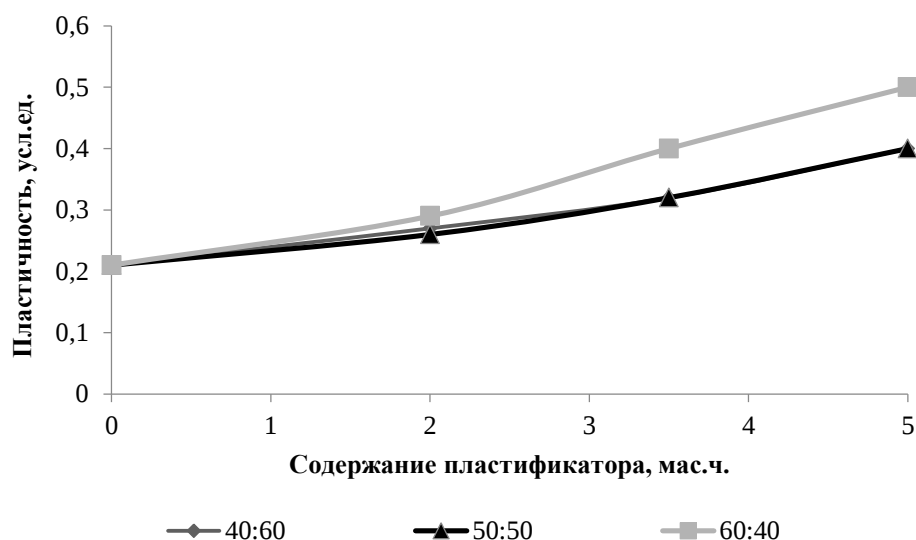


Рисунок 3.90— Влияние соотношения компонентов пластификатора на пластичность силиконовых резин

Оценка влияния пластификаторов на вязкостные свойства силоксановых резин (рисунок 3.90) показывает, что введение всех пластификаторов приводит к увеличению пластичности силоксановых резин. Наибольшее влияние оказывает пластификатор с соотношением компонентов 60:40, позволяет увеличить пластичность больше, чем в 2 раза.

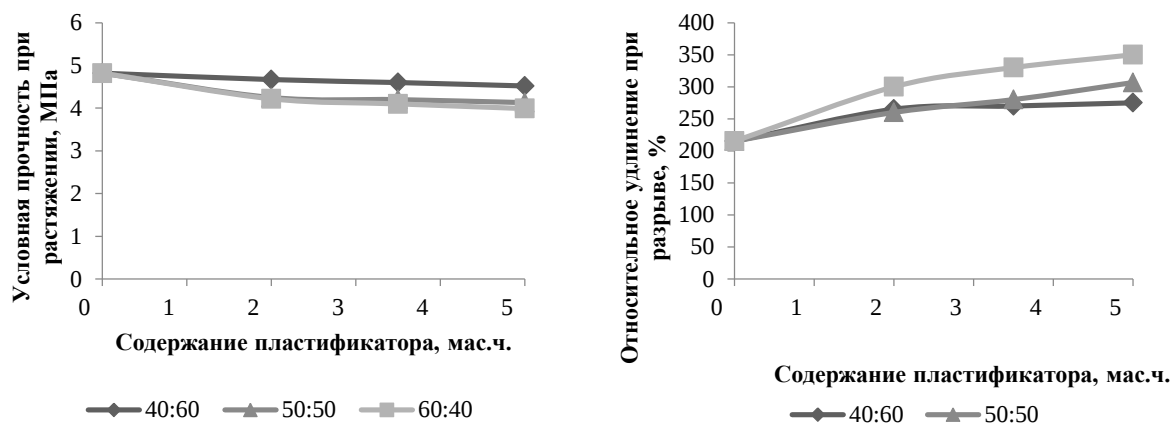


Рисунок 3.91– Влияние пластификатора на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве силоксановых резин

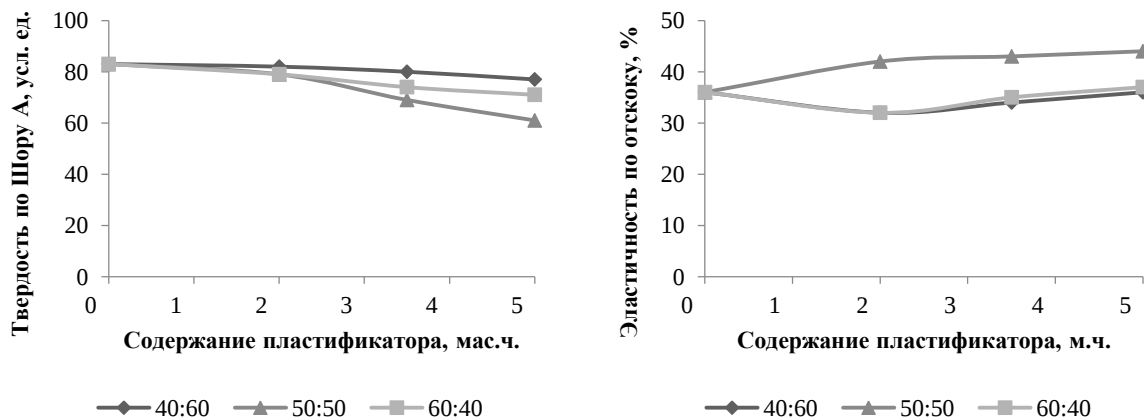


Рисунок 3.92 – Влияние пластификатора на твердость по Шору А и эластичность по отскоку силоксановых резин

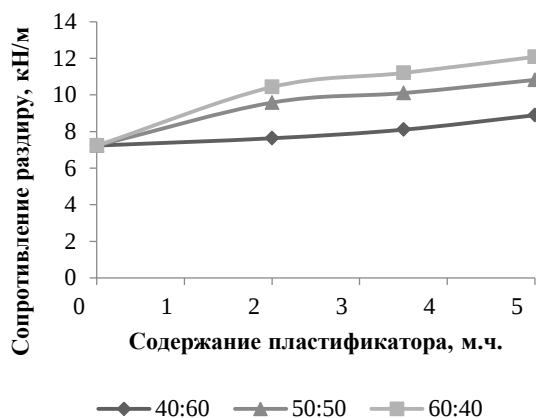


Рисунок 3.93 – Влияние пластификатора на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты испытаний на физико-механические свойства представлены на рисунках 3.92-3.93. Прочность при разрыве падает для всех соотношений компонентов, однако снижение показателя не критичное. Увеличение содержания пластификаторов для всех изученных соотношений компонентов приводит к повышению уровня относительного удлинения. Твердость силиконовых резин с увеличением содержания пластификаторов падает, а на уровень эластичности по отскоку соотношения компонентов 40:60 и 60:40 практически не влияет. Введение пластификатора приводит к увеличению сопротивлению раздиру (рисунок 3.93).

Анализ данных результатов испытаний на огнестойкость (таблица 3.17) показывает, что увеличение в пластификаторе содержания продукта нефтепереработки приводит к небольшому росту огнестойкости и существенному снижению уровня потери массы резины после горения. Продукт нефтепереработки может способствовать образованию на поверхности резины углеродистой/коксованной пленки либо взаимодействовать с компонентами матрицы так, что при горении часть материала карбонизируется и не сгорает полностью. С увеличением доли деструктата в пластификаторе больше кремнийорганических соединений преобразуется в такой остаток, который затрудняет распространение пламени и защищает нижележащие слои резины.

Это приводит к росту огнестойкости: материал выдерживает воздействие пламени дольше.

Таблица 3.17 – Влияние содержания и типа пластификаторов на огнестойкость силиконовых резин

Содержание и тип пластификатора	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения	Потеря массы, %
0 мас.ч.	40 секунд	38,8
2 мас.ч. 40:60	60 секунд	34,7
3,5 мас.ч. 40:60	65 секунд	32,1
5 мас.ч. 40:60	70 секунд	29,2
2 мас.ч. 50:50	45 секунд	33,0
3,5 мас.ч. 50:50	55 секунд	25,67
5 мас.ч. 50:50	65 секунд	17,7
2 мас.ч. 60:40	45 секунд	16,45
3,5 мас.ч. 60:40	50 секунд	15,55
5 мас.ч. 60:40	55 секунд	14,7

Таким образом, данный пластификатор очень перспективен в производстве силиконовых резин. В связи с этим было проведено исследование для оценки влияния термостарения на свойства силиконовых резин. Термостарение проводили в термошкафу при температуре 300 °С 24 часа. В качестве пластификатора выбрали пластификатор с соотношением компонентов 50:50.

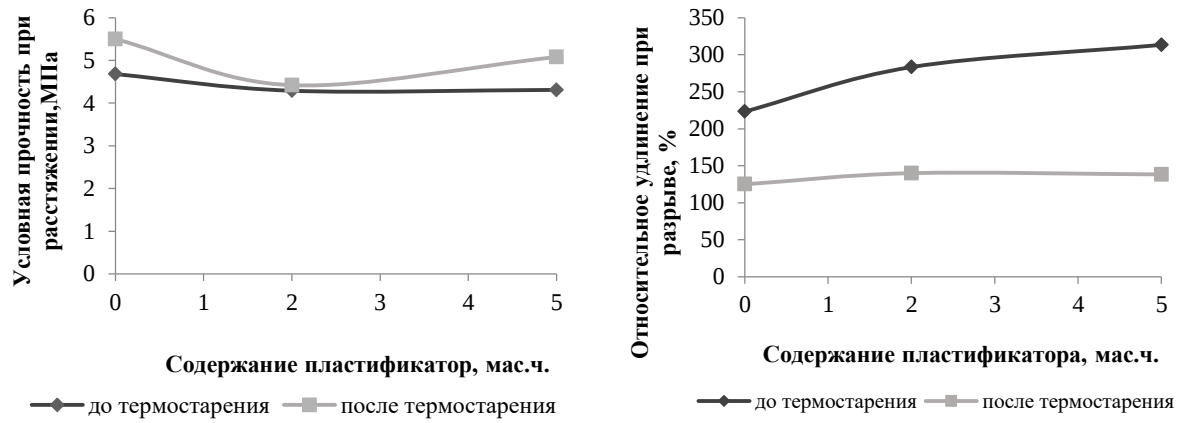


Рисунок 3.94 – Влияние пластификатора на условную прочность при растяжении силиконовых резин

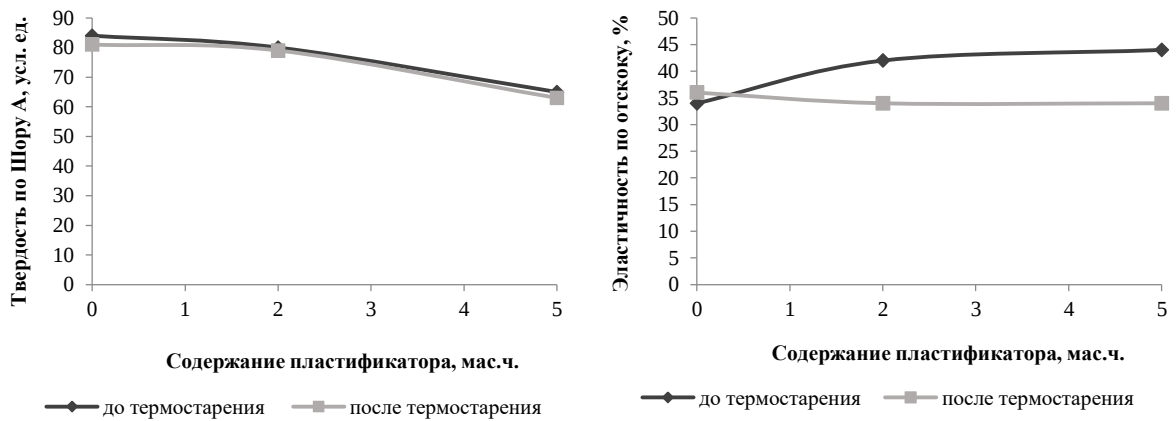


Рисунок 3.95 – Влияние пластификатора на твердость по Шору А силиконовых резин

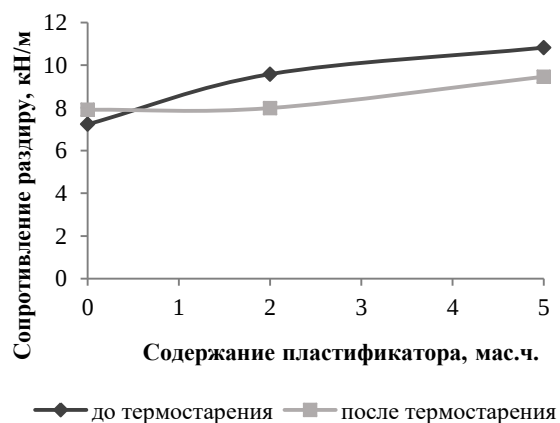


Рисунок 3.96– Влияние пластификатора на сопротивление раздиру силиконовых резин

Результаты физико-механических испытаний до и после термостарения (300 °С 24 часа) представлены на рисунках 3.94-3.96. Значения прочности после термостатирования немного повышается, однако, уровень относительного удлинения падает после термостарения. Твердость до и после выдержки в термошкафу практически не изменилась, а вот эластичность по отскоку после термостарения упала на 10 %. Сопротивление раздиру после термостатирования немного падает.

Таким образом, можно сделать вывод, что пластификатор на основе силоксанового деструктата очень перспективен для использования, так как изменение соотношения компонентов в пластификаторе позволяет довольно сильно варьировать свойства силоксановых резин. Для существенного увеличения относительного удлинения силоксановых резин и пластичности резиновых смесей необходимо увеличить содержание в пластификаторе продукта нефтепереработки.

Исследовано влияние пластификатора с соотношением компонентов 50:50 в количестве до 5 мас.ч. на свойства высоконаполненных силоксановых резин. Рецептúra представлена в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Влияние пластификатора на свойства высоконаполненной силоксановой резины

Ингредиент	Содержание ингредиентов на 100 мас.ч. каучука, мас.ч.		
	контроль	50:50	50:50
СКТВ-1	100	100	100
Аэросил	40	40	40
НД-8	8	8	8
Гидроксид алюминия	100	100	100
Паста ДХБ	1,5	1,5	1,5
Пластификатор	-	2	5
Каолин	10	10	10
Оксид цинка	5	5	5
Оксид магния	5	5	5

Результаты испытаний на пластичность представлены в таблице 3.19. Установлено, что введение уже 2 мас.ч. пластификатора приводит к существенному увеличению пластичности и мягкости высоконаполненных резин на основе силоксанового каучука.

Таблица 3.19 – Влияние пластификатора на пластичность высоконаполненных силоксановых резин

Показатели	контроль	50:50 2 мас.ч.	50:50 5 мас.ч.
Пластичность, усл.ед.	0,27	0,39	0,42
Мягкость, усл.ед.	0,29	0,4	0,42

Анализ физико-механических показателей силоксановых резин (табл. 3.20) позволяет сделать вывод, что при увеличении пластичности резиновых смесей, введение пластификатора практически не влияет на прочностные показатели резин как до, так и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд, и на эластичность по отскоку. Увеличение содержания пластификатора позволяет повысить относительное удлинение и сопротивление раздиру.

Таблица 3.20 – Результаты испытаний физико-механических характеристик:

	контроль	50:50 2 мас.ч.	50:50 5 мас.ч.
Условная прочность при растяжении, МПа	3,17	3,01	3,18
Относительное удлинение при разрыве, %	270	360	390
Остаточная прочность при растяжении после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд, МПа	1,71	1,83	1,8
Относительное удлинение при разрыве после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд, %	180	230	300
Сопротивление раздиру, кН/м	8,85	9,23	9,93
Твердость по Шору А, усл. Ед.	67	59	56
Эластичность по отскоку, %	32	33	31

По результатам на огнестойкость (таблица 3.21) можно сделать вывод, что Введение пластификатора позволяет повысить огнестойкость практически в 2 раза. Это связано с тем, что благодаря применению пластификатора добавки равномернее распределяются по всему объему материала, что и обеспечивает более плотный защитный слой при воздействии открытого пламени.

Таблица 3.21 – Влияние пластификатора на огнестойкость высоконаполненных силиконовых резин

Содержание пласти- фикатора	Время воздействия открытого пламени до саморазрушения, мин	Потеря массы после горения, %
контроль	1,5	15,46
50:50 2 мас.ч.	2,5	13,08
50:50 5 мас.ч.	3	12,48

Таким образом, можно сделать вывод, что подобранный пластификатор помогает не только улучшить технологичность высоконаполненных силиконовых резин, но и помогает более равномерно распределить антипирены в материале, что приводит к повышению огнестойкости резин.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

1. Изучено влияние дисперсности (от 2,3 мкм до 57 мкм) гидроксида алюминия на физико-механические свойства и огнестойкость резин на основе силоксанового каучука. Оптимальная дисперсность гидроксида алюминия (5-6 мкм) обеспечивает лучшее диспергирование в матрице, что значительно улучшает физико-механические свойства и огнестойкость силоксановых резин.

2. Изучено влияние органоглин, обработанных различными четвертичными солями аммония, в комбинации с гидроксидом алюминия. Органоглины эффективно дополняют гидроксид алюминия, создавая совместный огнезащитный эффект (гидроксид алюминия охлаждает и разбавляет газы, органоглина формирует барьер). Комбинация органоглин с гидроксидом алюминия до 50 мас.ч. оптимальна: она позволяет в 1,5-2 раза повысить огнестойкость и снизить потерю массы после горения, сохраняя прочностные характеристики.

3. Изучено возможность применения гексабромбензола в качестве антипирена для силоксановых резин. ГББ может заменить ДБДФО, обеспечивая сопоставимую огнестойкость при приемлемом снижении физико-механических свойств. Эффективность комбинации этих антипиренов с органоглинами зависит от их строения и модификатора глины (ДБДФО с Cloisite 15A, ГББ с Cloisite 30B).

4. Изучено влияние содержания терморасширенного графита на физико-механические свойства и огнестойкость силоксановых резин. Небольшое количество ТРГ (1-2 мас.ч.) в комбинации с гидроксидом алюминия существенно повышает огнестойкость и снижает потерю массы силоксановых резин, при этом физико-механические свойства практически не снижаются. Вода, выделяемая гидроксидом алюминия при разложении на первой стадии, активирует механизм вспучивания ТРГ.

5. Изучено повышение антипиряющего эффекта гидроксида алюминия с помощью комбинации оксидов цинка, магния и каолина. Установлено, что эти добавки значительно повышают огнестойкость и снижают потерю массы резины после горения. ТМА-анализ подтвердил их влияние на термоповедение силоксановых резин: каолин и оксиды металлов связывают продукты разложения, уменьшая их участие в горении, и активируют более интенсивное разложение гидроксида алюминия на первой стадии, способствуя сохранению полимерной матрицы, что коррелирует с меньшей потерей массы.

6. Исследовано влияние пластификатора на основе деструктата силоксановых резин со стеклосферами на технологические, физико-механические свойства и огнестойкость силоксановых резин. Установлено, что введение данного пластификатора не ухудшает термо- и огнестойкость силоксановых резин и приводит к небольшому увеличению огнестойкости.

7. Изучено влияние пластификатора, в состав которого входит продукт нефтепереработки и силоксановый деструктат, с различным содержанием этих компонентов. Установлено, что данный пластификатор существенно увеличивает пластичность, причем чем больше в пластификаторе содержание продукта нефтепереработки, тем больше увеличивается пластичность. Также пластификатор позволяет добиться повышения огнестойкости силоксановых резин.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Результаты диссертационного исследования могут быть рекомендованы для внедрения на предприятиях по производству резиновых смесей с повышенной термо- и огнестойкостью.

Дальнейшие научные исследования целесообразно продолжить в направлении оценки стойкости разработанных композиций к атмосферным воздействиям, а также электроизоляционных свойств.

5 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
2. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. –2018. – С. 211.
3. Clarson S.J., Semlyen J.A. Siloxane Polymers. – Prentice Hall, 1993. – 320 p.
4. Марычев С.Н., Калинин Б.А. М25 Полимеры в медицине: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001. – 68 с.
5. Резины со специальными свойствами [Электронный ресурс]: учебное пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, М. П. Спиридонова, Д. А. Крюкова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 445 КБ). – Волжский, 2020. – С. 185. Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.
6. Милс Р.Н., Льюс Ф.М. Силиконы. – М.: Химия, 1964. – 255 с.
7. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. – М.: Госхимиздат, 1960. – 710 с.
8. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – 744 с.
9. Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – P. 2–22.
10. Marciniak B. Hydrosilylation. In: Springer Science / ed. Marciniak B. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. – Vol. 1. – 408 p.
11. Шетц М. Силиконовый каучук. – Прага: Издательство “Химия”, 1975. – С. 39–47.

12. Хакимуллин, Ю. Н. Основы технологии и переработки силиконовых эластомеров : учебное пособие / Ю. Н. Хакимуллин, А. Д. Хусаинов. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 164 с.
13. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофман. – Ленинград : Химия, 1968. – 464 с.
14. Неорганические полимеры / под ред. Ф. Стоуна, В. Грехема. – Москва : Мир, 1965. – 437 с.
15. Мартин, Дж. М. Производство и применение резинотехнических изделий / Дж. М. Мартин, У. К. Смит ; под ред. В. Н. Красовского. – Санкт-Петербург : ЦОП «Профессия», 2013. – 480 с.
16. Кац, Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочное пособие / Г. С. Кац, Д. В. Милевски ; пер. с англ. – Москва : Химия, 1981. – 736 с. : ил., табл.
17. Гадельшин, Р. Н. Влияние вида и содержания наполнителей на свойства высоконаполненных силиконовых резин / Р. Н. Гадельшин, Ю. Н. Хакимуллин, А. Д. Хусаинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – С. 59–63.
18. Волластонит – эффективный наполнитель резин и композиционных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров / Е. М. Готлиб [и др.]. – Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2017. – 161 с.
19. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / под ред. В. О. Рейхсфельда. – Ленинград : Химия, 1973. – 176 с. : ил., табл. – Библиогр.: 913 назв.
20. Общая химическая технология органических веществ : учебное пособие для химических техникумов / Д. Д. Зыков, В. А. Деревицкая, Е. Б. Тростянская ; под ред. Д. Д. Зыкова. – 2-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1966. – 605 с. : ил.
21. Silicones and Silicone-Modified Materials / J. A. Ally [et al.], eds. – Washington : American Chemical Society, 2000. – P. 210.

22. Калейник, А. С., Вишневский, К. В. Влияние содержания наполнителя на свойства резин на основе силоксанового каучука / А. С. Калейник, К. В. Вишневский // Нефтегазохимия - 2022 : материалы V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 111-113.

23. Антиструктурирующая добавка НД-8: новая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1540. (Дата обращения: 13.04.2019).

24. Справочник химика: справочник в 6 т. Т. 1 / под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1960. – С. 1071.

25. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. . – С. 158.

26. Михайлин, Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов: научные основы и технологии. СПб, 2011. . – С. 416, ил.

27. Марк, Дж., Эрман, Б., Эйрич, Ф. Каучук и резина: наука и технология / пер. с англ.: научное издание. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. . – С. 768.

28. Bleuel, E., Boehme, P., Rotermund, U. Fundamentals of flame retardation: The burning process and mode of action of flame retardants. Washington: American Plastics Council, 2002. . – С. 234.

29. Берлин, А. А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. – № 9. . – С. 57-63.

30. Каблов, В. Ф., Новопольцева, О. М., Кочетков, В. Г., Лапина, А. Г. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. Волгоград, 2016. (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 46–60.

31. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / Ed. by T. Richard Hull, Baljinder K. Kandola. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. . – С. 454.

32. Потапова А.И., Боброва И.И., Евдокимов А.А., Венидиктова М.А. Рецептурные приемы создания эластомерных композиций с пониженной горючестью // Труды ВИАМ. 2024. Т. 131, № 1. – С. 60–77.

33. Ломакин С.Н., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Замедлители горения для полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 7. – С. 71–87.

34. Дегтярев В.В. О специализированных гидроксидных антипиренах // Полимерные материалы. 2008. № 2. . – С. 34–39.

35. Влияние модификации гидроксида алюминия на свойства натурального каучука [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.alpapowder.com/ru/119373/> (дата обращения: 01.02.2022).

36. Беспалов П.М., Гайдарова Л.Л., Андрианова Г.П., Топоров Ю.П. Сравнительная оценка различных видов гидроксида алюминия как антипирена в поливинилхлоридном покрытии искусственной кожи // Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17, № 1. – С. 17–19.

37. Нечаева Н.Н., Гайдарова Л.Л., Андрианова Г.П., Топоров Ю.П. Влияние различных модификаций гидроксида алюминия на свойства поливинилхлоридного покрытия искусственной кожи, пониженной пожароопасности // Пожаровзрывобезопасность. 2009. № 3. – С. 49–51.

38. Никитина А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Безгалогенные антипирены – наполнители на основе смеси гидромагнезит+хантит для полимерных материалов // Пластические массы. 2018. № 7–8. – С.37–41.

39. Петрова Н.М., Тарасов Н.А., Ушмарин Н.Ф. Влияние антипиренов на кинетику горения резины на основе каучуков СКИ-3 и СКД // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 2. – С.104–107.

40. Tang, Y.-H., Liu, J., Chen, Z.-Y., Li, Y., Cao, C.-F., Zhang, G.-D., Tang, L.-C. Recent Advances in Fire-Retardant Silicone Rubber Composites // *Polymers*. 2024. Vol. 16.

41. Гринблат, М. П., Деминская, Н. Ф., Кузьминова, Н. М. Силиконовые каучуки и резиновые смеси на их основе. – М.: ЦЕЖИТЭ Нефтехим, 1979. – 56 с.

42. The synergetic effect of antimony (Sb_2O_3) and melamine cyanurate (MCA) on the flame-retardant behavior of silicon rubber / Huang X. [et al.] // *Polymer Bulletin*. 2021. Vol. 78, No. 1. – P. 185–202.

43. Исследование причин различной эффективности антипиренов на основе Sb_2O_3 и галогенсодержащих органических соединений при горении полиолефинов / В. В. Богданова, И. А. Климовцева, С. С. Федеев, А. И. Лесникович // *Химическая физика*. – 1990. – Т. 9, № 12. – С. 1678-1681.

44. Кузнецов, А. Г., Николаева, М. Ю., Панова, В. И. Галогенсодержащие антипирены: применение, эффективность, экологические аспекты // *Химическая промышленность сегодня*. – 2015. – № 1. – С. 42–49.

45. Лепешкин, Р. Н., Вершинин, В. Г., Нефедов, С. А. Антипирены для полимерных материалов // *Пластические массы*. – 2011. – № 4. – С. 20–27.

46. Хакимуллин, Ю. Н., Гадельшин, Р. Н., Пухачева, Э. Н. Нанокompозиты силоксановых резин с повышенной термо- и огнестойкостью и защитные прорезиненные материалы на их основе // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. № 26. – С. 89-93.

47. Ломакин, С. М., Заиков, Г. Е. Замедлители горения для полимеров // *Энциклопедия инженера-химика*. 2011. № 9. – С. 52–56.

48. Керамообразующие силоксановые резины со слоистыми силикатами / М. А. Ибрагимов, Б. Б. Бахтиеров, Ф. Б. Уразов, А. М. Г. Хасан // *Инновации и инвестиции*. – 2021. – № 8. – С. 152-156.

49. Flame retardancy of silicone-based materials / Hamdani S., Longuet C., Perrin D. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. No. 4. – P. 465–495.

50. Петрова, Н. В., 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. – № 2. – С. 104–107.

51. 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). – С. 09.

52. Кропачев Р.В., Новокшенов В.В., Вольфсон С.И., Михайлова С.Н. Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 5 (18). – С. 60–63.

53. Калмагамбетова А.Ш., Аяпбергенова Б.Е., Дивак Л.А., Тамабаева А.А. Исследование огнезащитных свойств полимерных вспучивающихся покрытий // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – С. 255.

54. Зимина А.С., Хакимуллин Ю.Н. Изучение влияния терморасширенного графита на свойства силоксановых резин // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – 2021. – С. 235–236.

55. Финаенова А.И., Трифонов А.И., Журавлев А.М., Яковлев А.В. Области применения и получение терморасширенного графита // Вестник СГТУ. – 2004. – № 1 (2) – С. 77–78.

56. Графит окисленный терморасширяющийся [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.chempack.ru/img/doc/Expandable_Graphite.pdf (Дата обращения: 03.04.2022).

57. 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.

58. Yeoh G.H., De Cachinho Cordeiro I.M., Wang W., Wang C., Yuen A.C.Y., Chen T.B.Y., Vargas J.B., Mao G., Garbe U., Chua H.T. Carbon-based Flame Retardants for Polymers: A Bottom-up Review // *Adv. Mater.* 2024. Т. 36 – С. 240.

59. Lee S., Kim H.M., Seong D.G., Lee D. Synergistic improvement of flame retardant properties of expandable graphite and multi-walled carbon nanotube reinforced intumescent polyketone nanocomposites // *Carbon.* 2019. Т. 143– С. 650–659.

60. Mochane M., Luyt A. The effect of expanded graphite on the flammability and thermal conductivity properties of phase change material based on PP/wax blends // **Polymer Bulletin.** 2015. Т. 72.

61. Шафигуллин Л.Н., Романова Н.В., Шафигуллина Г.Р. Исследования влияния терморасширяющегося графита на свойства пенополиуретана // *Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация.* 2021. № 2 (88). – С.158–167.

62. Потапова А. И., Боброва И. И., Евдокимов А. А., Венедиктова М. Ан. Рецептурные приемы создания эластомерных композиций с пониженной горючестью // *Труды ВИАМ.* 2024. № 1.

63. Гончаров В.М. Принципы составления и оптимизации рецептур резиновых смесей / В.М. Гончаров [и др.]. Красноярск: СибГТУ, 2002. – С. 84.

64. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: ВГТА, 2003 – С. 871.

65. Дик, Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Дж. С. Дик; под ред. Дж. С. Дика. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – С. 620.

66. Охотина, Н. А., Курбангалеева, А. Р., Панфилова, О. А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – Казань: Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета, 2014. – С. 112.

67. Козлов, П. В., Папков, С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – Москва: Химия, 1982. – С. 224.

68. Теоретические основы переработки эластомеров, термо- и реактопластов [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3 МБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

69. Садыков, Р. А., Бескровный, Д. В., Рахматуллина, А. П., Войлошников, В. М. Исследование деструкции отходов силоксановых резин и свойств полученных деструктатов // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – № 21. – С. 45-48.

70. Гадельшин, Р. Н., [и др.]. Силоксановые резины с повышенной термо- и огнестойкостью // Каучук и резина. – 2018. – № 3. – С. 188–191.

71. Гадельшин, Р. Н., Пономарев, П. В., Бирюков, А. А., [и др.] Влияние органобентонитов на свойства силоксановых резин на основе диметилфенилвинилсилоксанового каучука // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 12. – С. 52-55.

72. Пат. RU 2655901 C2. Способ создания огнестойкой силоксановой композиции и композиции, полученные этим способом / Субботин А.С.; заявитель и патентообладатель Субботин А.С. – № RU 02655901 C2; заявл. 15.06.2016; опубл. 20.12.2017.

73. Novel high-temperature-resistant silicon rubber and preparation method thereof: пат. CN 111040454A; подан 30.12.2019; опубл. 21.04.2020.

74. US 3862082A. Flame retardant silicone rubber compositions; filed 31.10.1973; publ. 21.01.1975.

75. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 11. – С. 93.

76. Огнестойкие кабели: специальные силиконы сохраняют изоляционные свойства даже в случае пожара [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

https://www.ruscable.ru/article/cable/ognestoykie_kabeli_spetsialnye_silikony/
(Дата обращения: 05.04.2022).

77. Чайкун А.М., Наумов И.С., Алифанов Е.В. Резиновые уплотнительные материалы (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 1.

78. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л. Повышение пожарной безопасности резины на основе силоксанового каучука // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 3. – С. 30–35.

79. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Елисеев О.А. Резины с пониженной горючестью // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. – С. 27–33.

80. Чайкун А.М., Венидиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от -60 до +500°C // Труды ВИАМ. 2019. № 1.

81. Южелевский, Ю. А. Силоксановые каучуки и материалы на их основе медицинского назначения / Ю. А. Южелевский, Л. И. Бурмистрова. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 70 с.

82. Song, W. Synergistic effect of diatomite and intumescent flame retardant on flame retardant properties of silicone rubber composites / W. Song, Y. Lan, J. Wang [et al.] // J Rubber Res. – 2021. – Vol. 24. – P. 489–499.

83. Nazir, M. T. Enhanced fire retardancy with excellent electrical breakdown voltage, mechanical and hydrophobicity of silicone rubber/aluminium trihydroxide composites by milled glass fibres and graphene nanoplatelets / M. T. Nazir, A. Khalid, C. Wang, J.-C. Baena, B. T. Phung, S. Akram, K. L. Wong, G. H. Yeoh // Surfaces and Interfaces. – 2022. – Vol. 35. – Article ID 102494. – (ISSN 2468-0230). – DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102494.

84. Nazir, M. T. Flame Retardancy and Excellent Electrical Insulation Performance of RTV Silicone Rubber / M. T. Nazir, A. Khalid, I. Kabir, C. Wang, J.-C. Baena, S. Akram, M. S. Bhutta, G. Yasin, B. T. Phung, G. H. Yeoh // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – Article ID 2854. – DOI: 10.3390/polym13172854.

85. Miao, L. High ablation-resistant silicone rubber composites via nanoscale phenolic resin dispersion / L. Miao, Y. Li, T. Hong, Y. Zhao, S. Wang, X. Jing // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 472. – Article ID 145132. – (ISSN 1385-8947). – DOI: 10.1016/j.cej.2023.145132.

86. Song, J. Ceramifiable Flame-Retarded Silicone Rubber Composites Based on Novel Phosphorus/Nitrogen/Silicon-Containing Flame Retardants / J. Song, X. Zhang, J. Wang [et al.] // Silicon. – 2023. – Vol. 15. – P. 5001–5011.

87. Wang, W. Application of Magnesium Hydroxide/Diphenoxy Phosphate in Silicone Rubber Flame Retardant Cable Material / W. Wang, F. Yang, Y. Lu, Z. Luo, F. Li, Y. Wu, X. Zhang, Z. Xiao, W. Li, C. Qin // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – Article ID 934. – DOI: 10.3390/coatings13050934.

88. Вулканизатор 2,4-Дихлорбензоила пероксид 50% паста [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://prom.ua/p1264179205-vulkanizator-dihlorbenzoila-peroksid.html> (дата обращения: 12.05.2023).

89. Гидроксид магния [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://uzpm.ru/catalog/gidroksid-magniya/> (дата обращения: 14.01.2023).

90. HYDRAFIL® 744 Aluminiumtrihydrat [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.hpfminerals.kr/images/uploads/Datenblaeter/Aluminium_hydroxide/3201-HYDRAFIL-744-ATH-de-en.pdf (дата обращения: 15.01.2023).

91. Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) : учебное пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

92. Каолин (белая глина) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.rsk-mtk.ru/product/8-caolin> (дата обращения: 08.04.2023).

93. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). В 2 ч. Ч. 1 / Б. С. Гришин. – Казань : КГТУ, 2010. – 506 с.

94. Волластонит [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/dobavka.php?id=11> (дата обращения: 14.03.2023).

95. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита / К. Е. Махорин, Н. Н. Заяц, С. С. Дончак, А. С. Сидоренко, И. Я. Пищай // Хим. технология. – 1990. – С. 47.

96. Эффективность броморганических антипиренов в эпоксидных композиционных материалах / В. А. Ушков, А. В. Копытин, В. А. Селезнев, В. А. Смирнов // Пожаровзрывобезопасность. – 2017. – № 7.

97. Пат. 2572786С2 Российская Федерация, МПК С07F 7/21. Способ получения циклосилоксанов и низкомолекулярного полидиметилсилоксана / В. М. Войлошников, Д. Р. Тарамасова, М. В. Ежов, И. Г. Шмелёв, А. В. Войлошников ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Весто». – № 2013152311/04А ; заявл. 25.11.2013 ; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.

98. Стеклосферы микросферы полые [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lassospb.ru/products/steklosfery-mikrosfery-napolnitel-plastikov-smol> (дата обращения: 23.10.2022).

99. Зими́на А. С., Табелъчук Е. А., Егоров А. С., Курбангалеева А. Р., Хакимуллин Ю. Н., Вольфсон С. И. Влияние гидроксида алюминия на свойства силоксановых герметиков // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 1. – С. 63–67.

100. Егорова С. Р., Ламберов А. А. Особенности формирования и распределения фаз при дегидратации крупных флокул гиббсита // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 12. . – С. 1942–1953.

101. Зими́на А. С., Хакимуллин Ю. Н., Нефедьев Е. С. Влияние гидроксида алюминия на свойства силоксановых резин // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 5. . – С. 49–53.

102. Харламова К. И., Селезнева Л. Д., Симонов-Емельянов И. Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. 2020. № 9–10. . – С. 13–18.

103. Заиков Г. Е., Ломакин С. М. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Конструкции из композиционных материалов. 2005. № 1. . – С. 17–36.

104. Зими́на А. С., Табельчук Е. А., Егоров А. С., Пономарев П. В., Курбангалеева А. Р., Хакимуллин Ю. Н. Исследование влияния органоглин на свойства силоксановых резин // Сборник тезисов докладов всероссийского фестиваля студентов и молодежи «Человек. Гражданин. Ученый». 25-30 октября 2021 года, г. Чебоксары. 2022. – С. 101–102.

105. Архиреев В. П., Ибрагимов М. А., Трофимова Ф. А., Демидова М. И. Влияние состава слоистых силикатов типа бентонитов на термостойкость резин из силоксанового каучука // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. – С. 60–63.

106. Gadelshin, R.N., Ponomarev, P.V., Kurbangaleeva, A.R., Khakimullin, Y.N., Volfson, S.I. Effect of organoclay on the properties of vulcanized siloxane rubber of the brand SKTFV-803 // 15th International Scientific and Practical Conference on New Polymer Composite Materials. Key Engineering Materials. 2019. Vol. 816. – P. 114–118.

107. Хакимуллин, Ю.Н., Гадельшин, Р.Н., Пухачева, Э.Н. Нанокompозиты силоксановых резин с повышенной термо- и огнестойкостью и защитные прорезиненные материалы на их основе // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 1. – С. 89–93.

108. Плешакова, Е.В., Гусев, Ю.С. Бромированные антипирены, их воздействие на окружающую среду и человека. Саратов: ООО «Амирит», 2024. – 196 с.

109. Полимерные строительные материалы с пониженной пожарной опасностью / В.А. Ушков, А.М. Орлова, А.М. Славин, В.А. Тарасов // Промышленное и гражданское строительство. 2011. № 9. – С. 40–42.

110. Чи́жова, М.А., Хайруллин, Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении их в состав антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 9. – С.139-140.

111. Буравов, Б.А., Бочкарев, Е.С., Аль-Хамзави, А., [и др.]. Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. № 12(247). – С. 7–24.

112. Богданова, В.В., Климовцова, И.А., Федеев, С.С., Лесникович, А.И. Об эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов // ВМС. Серия А. 1992. № 7.

113. Богданова В. В., Климовцова И. А., Гусев Е. А. Влияние природы полимерной матрицы на характер химических превращений в конденсированной фазе компонентов огнегасящих сурьма-галогенсодержащих синергических смесей // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1993. – Т. 35, № 9. – С. 1527–1530.

114. Гадельшин Р. Н., Хакимуллин Ю. Н., Хусаинов А. Д., Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В. Влияние наноразмерного оксида цинка на свойства силоксановых резин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 12. – С. 80-82.

115. Ghazali A., Hadi A. Metal Additives Influence in the Storing Stability Degradation of Biodiesel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 864.

116. Шапоров В. П., Сердюков О. Э., Макки А. Ф., Нечипоренко Д. Д. О некоторых нерешенных проблемах в области производства и применения активных оксида и гидроксида магния // ВЕЖПТ. – 2008. – № 4 (36).

117. Wu Y., Zheng W., Xiao Y. [и др.]. Multifunctional, Robust, and Porous PHBV–GO/MXene Composite Membranes with Good Hydrophilicity, Antibacterial Activity, and Platelet Adsorption Performance // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 3748.

118. Ханов А. М., Макарова Л. Е., Дегтярев А. И. [и др.]. Особенности строения и использования терморасширенного графита // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета: Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т. 14, № 1. – С. 96.

119. Юрковский И. М., Смирнова Т. Ю., Малей Л. С. Структурные особенности расширенного графита // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С. 127–131.