



ЗИМИНА АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КОМБИНАЦИИ С ДРУГИМИ
АНТИПИРЕНАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ СИЛОКСАНОВЫХ
РЕЗИН**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Хакимуллин Юрий Нуриевич

Официальные оппоненты: **Кейбал Наталья Александровна**
доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» Волжский политехнический институт (филиал), зав. кафедрой «Химическая технология полимеров и промышленная экология»

Резниченко Дмитрий Сергеевич
кандидат технических наук, ООО "Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий", генеральный директор

Ведущая организация: Акционерное общество «Казанский химический научно-исследовательский институт» (г. Казань)

Защита состоится «24» декабря 2025 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.09 при ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Зал заседаний Ученого совета А- 330).

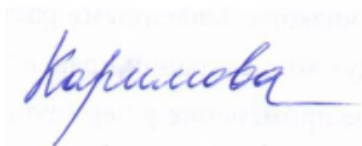
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=558835>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, ул. К. Маркса, д.68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, предоставившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученой степени).

Автореферат разослан « » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.09



Каримова Лиана
Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Известно, что при сгорании кремнийорганической резины образуется порошок диоксида кремния, который в течение некоторого времени сохраняет теплоизоляционные свойства, при этом практически не образуются токсичные и коррозионно-активные продукты. Тем не менее, при особо жестких требованиях к огнестойкости материалов, силоксановые резины нуждаются в защите антипиренами, которые замедляют или предотвращают их горение. 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, боросиликаты, и методах их диспергирования в матрице.

Ведущие зарубежные специалисты (Mark S. Michielsens, Richard G. Jones, Satoshi Yamaguchi, Helmut Bogen, Zhen-Xing Xu и др.) за последние 15 лет сосредоточились на создании сложных нанокompозитных 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 силиконовых резин. Показано, что добавление 30 мас. ч. гидроксида алюминия в состав с терморасширяющимся графитом существенно усиливает термо- и огнестойкость резин. Это обусловлено 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 силиконовых 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 силиконовых резин после горения при сохранении прочностных характеристик.

3. Установлена возможность применения гексабромбензола в качестве антипирена для силиконовых 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 силиконового деструктата способствует увеличению пластичности силиконовой 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 силиконовых 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту. Определены объект исследования, цель и задачи работы, оценена степень научной новизны, теоретической и практической значимости работы, изложены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личное участие автора, степень достоверности, апробация и публикации результатов исследования.

В первой главе проведен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы и выявлены основные возможности повышения огнестойкости резин и механизмы их действия. Рассматриваются также основные компоненты и различные области применения силиконовых резин. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2025 г. включительно.

Во второй главе рассмотрены исходные материалы для исследований и методы экспериментальных исследований, которые были использованы автором при разработке рецептур силиконовых резин с повышенной термо- и огнестойкостью. Все испытания выполнены в соответствии с ГОСТ и ASTM.

Базовая рецептура, применяемая во всей работе, представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Базовая рецептура резин на основе силоксанового каучука

Ингредиенты		Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
СКТВ-1	диметилметилвинилсилоксановый каучук	100
Аэросил А-300	дисперсный порошкообразный наполнитель	40
НД-8	α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксан, антиструктурирующая добавка	8
Паста ДХБ	Ди-(2,4-дихлорбензоил) пероксид, вулканизирующий агент	1,5

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 и относительное удлинение после воздействия открытого пламени оценивались после поджигания образца (лопатки) в течении 15 секунд по ГОСТ 270-75.

В третьей главе изучено влияние различных типов антипиренов на физико-механические, термо- и огнестойкие свойства силоксановых резин, а также подобран оптимальный пластификатор, который значительно повышает технологичность резиновых смесей на основе силоксанового каучука.

Известно, что **дисперсность гидроксида алюминия** сказывается на физико-механических свойствах резин. В силоксановых герметиках прослеживается четкая зависимость влияния размера частиц гидроксида алюминия на их свойства. Изучено влияние гидроксида алюминия (100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) различной дисперсности от 2,3 мкм до 57 мкм на физико-механические и огнестойкие свойства резин на основе силоксанового каучука.

Увеличение размера частиц гидроксида алюминия снижает площадь взаимодействия удельной поверхности наполнителя с полимерной матрицей, чтоо приводит к снижению физико-механических показателей резин на основе силоксанового каучука. Однако, по рисунку 1 можно сделать вывод, что применение гидроксида алюминия с размером частиц 5-6 мкм позволяет повысить показатели силоксановых 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 склоны к агломерации.

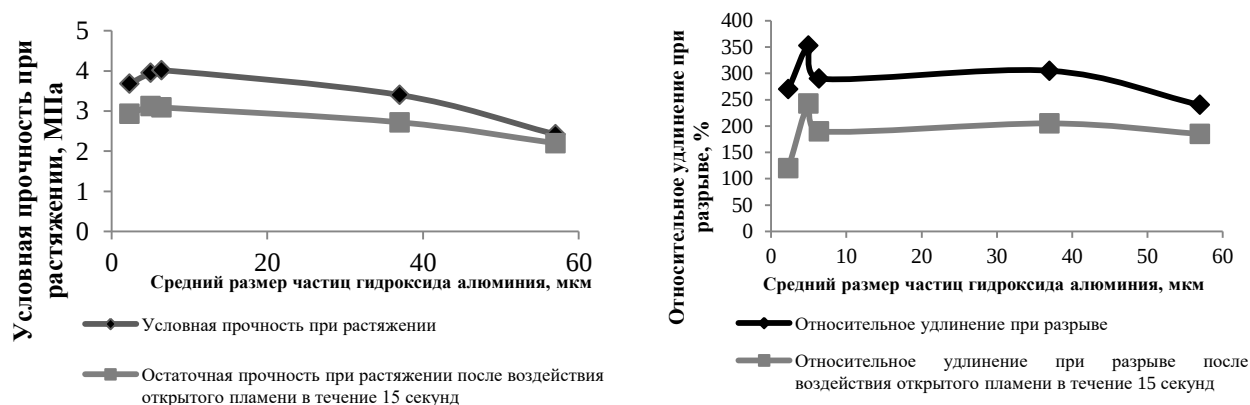


Рис.1. Влияние дисперсности гидроксида алюминия на физико-механические свойства силиконовых резин до и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд

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:

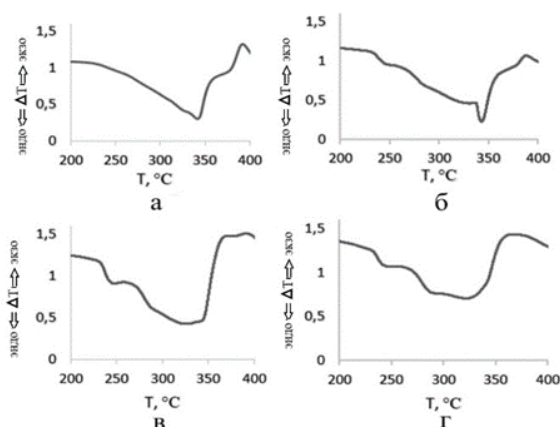
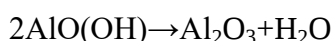


Рис. 2. Влияние размера частиц гидроксида алюминия на характер кривой ДСК (а- 2,3 мкм, б – 6,4 мкм, в- 37 мкм, г- 57 мкм)

Основной эндотермический пик на кривой ДСК (рисунок 2) 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. Силиконовые резины не воспламеняются при воздействии пламени в течение 10

секунд независимо от дисперсности. Образцы с гидроксидом алюминия размером 5 и 6,4 мкм начинают гореть и разрушаются за 55 секунд. Это объясняется тем, что частицы выбранной дисперсности равномерно распределяются, способствуя быстрому выделению воды и эффективному охлаждению, и разбавлению горючих газов.

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.

Известно, что одним из возможных путей повышения огнестойкости полимерных материалов является введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, таких как монтмориллонит, вермикулит и др. **Органоглины** представляют собой Na⁺-монтмориллонит, модифицированный различными солями аммония с громоздкими органическими радикалами. При высоких температурах органоглина способствует образованию термоустойчивого, неорганического слоя на поверхности резины. Этот слой защищает внутренние слои от тепла и ограничивает испарение горючих газов. Исследовано влияние органоглин фирмы Rockwood (США) Cloisite 10A, Cloisite 15A, Cloisite 20A и Cloisite 30B в количестве 5 мас.ч. в комбинации с гидроксидом алюминия на физико-механические свойства, термо- и огнестойкость силиконовых резин.

Установлено, что с увеличением содержания гидроксида алюминия условная прочность силиконовых резин падает. Введение Cloisite марок 15A и 20A приводит к небольшому увеличению прочностных показателей. Остаточная прочность после воздействия открытого пламени для всех образцов сохраняется на удовлетворительном уровне. Введение всех марок органоглины приводит к увеличению относительного удлинения силиконовых резин. Модификация органоглин разными четвертичными аммониевыми солями меняет межслоевые расстояния, характер поверхности и степень совместимости с силиконовыми цепями.

По результатам исследования резин на огнестойкость (рисунок 3) установлено, что введение всех органоглин приводит к существенному увеличению огнестойкости резин при содержании гидроксида алюминия 100 мас.ч. 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.

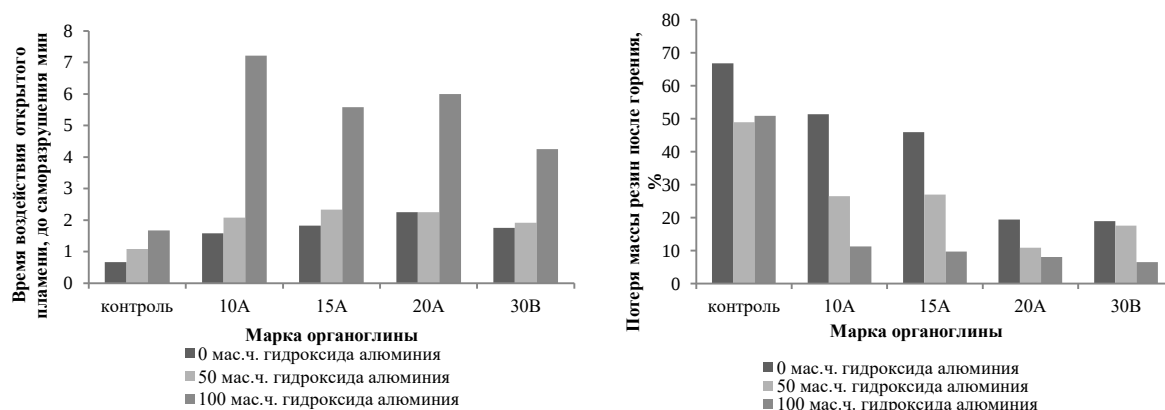


Рис. 3. Влияние марки органоглины и содержания гидроксида алюминия на огнестойкость и потерю массы после горения силиконовых резин

Можно сделать вывод, что эффективность применения органоглин есть при любом содержании гидроксида алюминия, что связано с известными механизмами действия обоих антипиренов. При горении резины гидроксид алюминия выделяет воду, охлаждает материал и разбавляет горючие газы, в это же время органоглина создает физический барьер, который препятствует проникновению кислорода и тепла, совместное действие этих антипиренов образует эффектный защитный слой, экранируя материал от воздействия пламени.

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.

Галогенсодержащие антипирены эффективно подавляют распространение пламени и совместимы со многими полимерами. Самым распространённым является декабромдифенилоксид (ДБДФО), широко применяемый в силиконовых резинах. При нагреве он выделяет бромсодержащие радикалы, что препятствует горению, однако образует более токсичные продукты, поэтому в ряде стран его использование запрещено. Гексабромбензол (ГББ) обладает схожим механизмом действия, более высокой температурой разложения (340 °С против 304 °С у ДБДФО) и меньшей токсичностью продуктов, но используется реже.

Проводились исследования по замене ДБДФО на ГББ в силиконовых резинах, в том числе с добавками органоглин Cloisite 15A и 30B, а также гидроксида алюминия. Установлено, что образцы с ДБДФО прочнее на 13 % по сравнению с ГББ, но оба антипирена обеспечивают сходный уровень огнестойкости. Максимальное улучшение огнестойкости достигается при сочетании ДБДФО с Cloisite 15A и ГББ с Cloisite 30B, что связано с различием в их полярности и особенностями модификаторов в органоглинах.

Применение гексабромбензола взамен декабромдифенилоксида возможно, так как огнестойкость силиконовых резин при использовании данных антипиренов оказывается на одном уровне, а снижение физико-механических свойств не критическая. 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. Строение ГББ и ДБДФО влияет на реакцию образования защитного слоя. В случае комбинации гексабромбензола с органоглиной марки Cloisite 30B благодаря их близкой полярности формируется устойчивый барьер, уменьшается образование дыма, поэтому огнестойкость резин увеличивается.

Поиск комплексов **добавок**, повышающих эффективность гидроксида алюминия без ухудшения физико-механических свойств силиконовых резин, особенно актуален, поскольку увеличение дозировки этого антипирена обычно снижает прочность и эластичность материалов. Применение синергетических комбинаций позволяет достичь нужной огнестойкости при меньшем содержании гидроксида алюминия, сохраняя или улучшая эксплуатационные качества, что важно для разработки конкурентоспособных полимерных материалов, отвечающих современным требованиям безопасности и долговечности.

Оксид цинка, каолин, оксид магния были использованы в качестве неорганических добавок, повышающих антипиренирующий эффект гидроксида алюминия. MgO связывает водородные ионные примеси и продукты гидролиза, ZnO обеспечивает нейтрализацию слабых кислотных примесей, стабилизируя матрицу силиконового полимера. Они выступают в качестве термостабилизаторов. Каолин — это тонкодисперсный слоистый алюмосиликат. Он не является щёлочью, скорее это амфотерный гидроксид, однако может адсорбировать (поглощать) кислоты и продукты разложения, действуя как «губка» для вредных соединений.

Установлено, что оптимальным содержанием гидроксида алюминия является 30 мас. ч., так как введение добавок позволяет даже повысить прочностные свойства силиконовых

резин как до, так и после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд. Относительное удлинение при разрыве находится на оптимальном уровне при содержании от 30 до 50 мас. ч. гидроксида алюминия, введение добавок незначительно снижают этот показатель.

Результаты испытаний силиконовых резин на огнестойкость представлены на рисунке 4. Установлено, что введение добавок даже без гидроксида алюминия приводит к небольшому увеличению огнестойкости. С увеличением содержания гидроксида алюминия удастся добиться существенного увеличения огнестойкости в комбинации с предложенным комплексом добавок. Потеря массы резин после горения сохраняется на низком уровне, что также свидетельствует об эффективности предлагаемой комбинации.

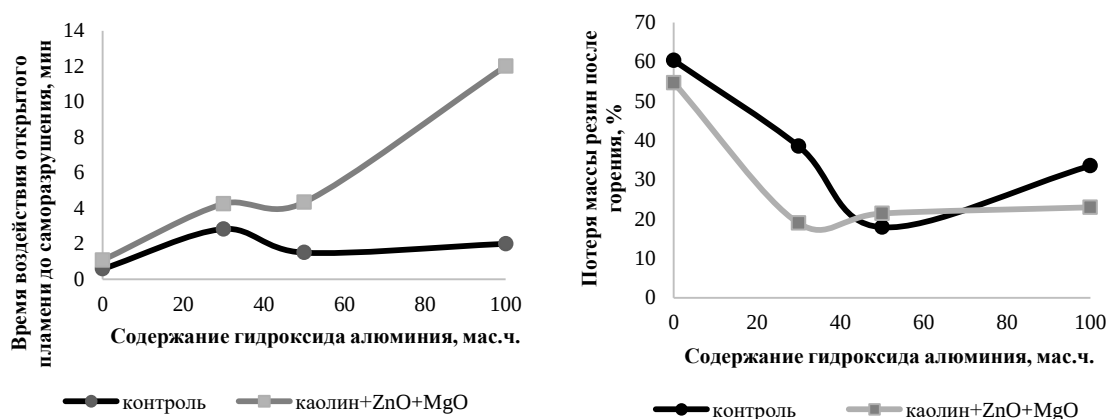
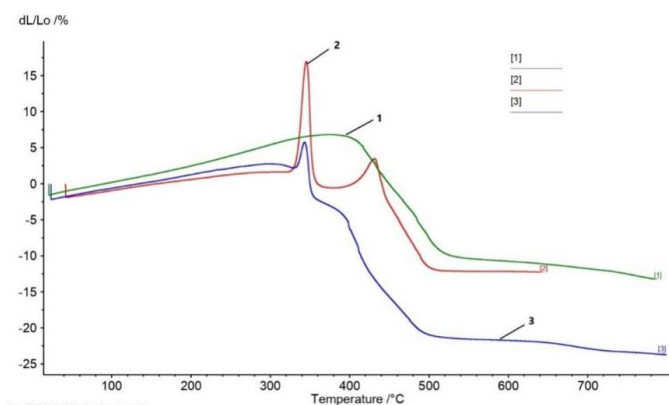


Рис. 4. Влияние содержания гидроксида алюминия на потерю массы силиконовых резин после горения



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

Рис. 5. Результаты термомеханического анализа силиконовых резин

Результаты

термомеханического анализа (рисунок 5) позволяют сделать вывод, что введение добавок меняет механизм горения силиконовых резин. Пик на кривой 3 связан с разложением гидроксида алюминия и коррелируются с результатами ДСК (рисунок 2). На кривой 2 с введением добавок пик становится интенсивнее, что

объясняет результаты по огнестойкости. Оксиды металлов могут создавать активные центры

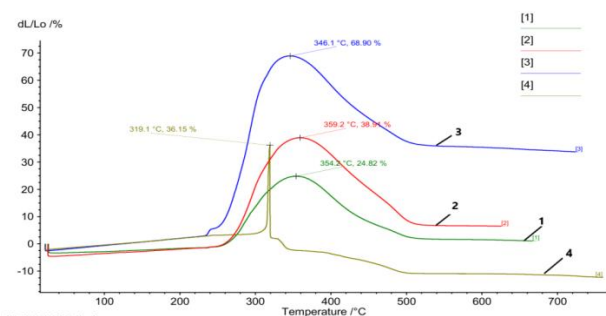
для разложения гидроксида алюминия, фактически катализируя реакцию его дегидратации. Изменение на кривой ТМА при введении комплекса добавок позволяет сделать вывод, о том, что каолин и оксиды металлов активируют механизм разложения гидроксида алюминия в первой стадии, он протекает более интенсивно и позволяет сохранить большую часть полимерной матрицы, что коррелируется с результатами по потере массы резин после горения.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что применение добавок позволяет действительно повысить антипиреющий эффект гидроксида алюминия и за счет этого снизить его содержание, сохранив физико-механические свойства и повысить огнестойкость силиконовых резин

Известно, что **терморасширяющийся графит** (ТРГ) является эффективным антипиреном для вспучивающихся огнезащитных красок, покрытий и уплотнителей, для придания огнезащитных свойств полимерным материалам. Однако, в настоящее время ТРГ практически не применяется в резинах. Рассмотрена возможность снижения содержания гидроксида алюминия с 100 до 50 мас.ч. в сочетании с терморасширяющимся графитом (ТРГ, 0–15 мас.ч.) для улучшения физико-механических свойств силиконовых резин. По предварительно проведенным исследованиям по комплексу свойств в комбинации с ТРГ применяется гидроксид алюминия марки TS 330SH.

Установлено, что увеличение количества ТРГ уменьшает прочностные характеристики, особенно при высоком содержании гидроксида алюминия. При этом введение уже 5 мас.ч. ТРГ повышает стойкость к открытому пламени (15 секунд воздействия) и улучшает свойства после термостарения (250 °С, 72 часа) при содержании ТРГ 0–5 мас.ч. Испытания на огнестойкость показали, что значимый эффект наблюдается при добавлении 5 мас.ч. ТРГ.

На рисунке 6 представлены результаты исследования резин на основе силиконового каучука методом термомеханического анализа. Температурный пик у кривой 4 связан с разложением гидроксида алюминия и выделением воды. 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.



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
 Рис. 6. Результаты термомеханического анализа

процент изменения линейного размера образца увеличивается, что связано со способностью терморасширяющегося графита вспучиваться. Поэтому процент вспучивания прямо пропорционален количеству введенного ТРГ.



Рис. 7. Структура поверхности образца с содержанием ТРГ 15 мас. ч. после горения (увеличение $\times 100$)

высокопористой структуры материала в виде характерных «червячков», слабо связанных между собой (рисунок 7).

Деинтеркаляция происходит как через торцы, так и через дефекты графитовых слоев, способствуя их разрыву и смещению, а при быстрых темпах нагрева приводит к образованию пеноподобных структур.

По результатам предыдущих исследований установлено, что введение уже 5 мас. ч. ТРГ позволяет повысить огнестойкость силиконовых резин, однако, дальнейшее увеличение содержания приводит к снижению показателей резин. Поэтому было решено снизить содержание терморасширяющегося графита от 0 до 2 мас. ч. при содержании гидроксида алюминия от 0 до 50 мас. ч.

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что введение терморасширяющегося графита позволяет сместить температурный пик начала разрушения силиконовых резин, что позволяет расширить их температурный диапазон эксплуатации. С увеличением содержания ТРГ по рисунку видно, что

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,

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при увеличении содержания ТРГ условная прочность при растяжении и остаточная прочность после воздействия открытого пламени в течение 15 секунд остаются приблизительно на одном уровне. Наиболее высокие значения относительного удлинения показали образцы, содержащие 1 мас. ч. ТРГ. Установлено, что оптимальные значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве после термостарения при 250 °С 72 часа имеют образцы с содержанием 30 мас. ч. гидроксида алюминия и 0,5 и 1 мас. ч. ТРГ.

По результатам испытаний на огнестойкость можно сделать вывод, что повышение содержания ТРГ до 2 мас. ч. приводит к существенному увеличению огнестойкости (рисунок 8) и снижению потери массы резин после горения.

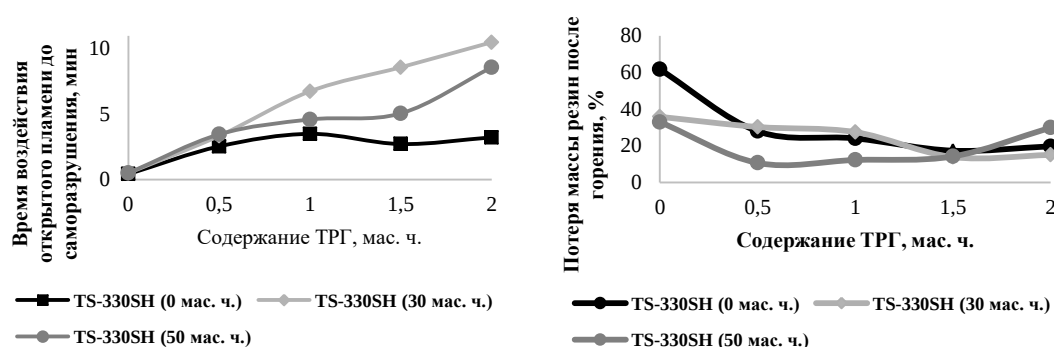


Рис. 8. Влияние содержания терморасширяющегося графита на огнестойкость силиконовых резин

На основании комплексного анализа физико-механических и огнезащитных характеристик композиция, содержащая 30 мас. ч. гидроксида алюминия и 1 мас. ч. терморасширяющегося графита, была признана оптимальной.

Из-за высокой стоимости и дефицита силиконового каучука резины на его основе обычно сильно наполнены. Для повышения огнестойкости часто добавляют до 50% гидроксида алюминия, поэтому важно сохранить технологические свойства резины, что достигается использованием пластификаторов. Однако подобрать подходящий пластификатор сложно, поскольку стандартные из-за особенностей полярности каучука малоэффективны, их working зависит от совместимости с основой.

Установлено, что эффективным пластификатором служат деструктаты силиконовых резин, представляющие собой жидкость с определённой вязкостью, хорошо совместимую 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.

В работе использовался пластификатор, произведённый ООО «Весто», содержащий деструктат силоксановых резин и 5% стеклянных микросфер. Такой состав улучшает перерабатываемость смесей. Введение пластификатора не ухудшает, а немного повышает термо- и огнестойкость продукта.

Проведено исследование пластификаторов с разным соотношением деструктата силоксановых резин и нефтепродукта (40:60, 50:50, 60:40) в количестве 2–5 мас. ч. Все варианты повышают пластичность резины, особенно композиций 60:40 (пластичность возрастает более чем вдвое). Прочность при разрыве снижается не критично, относительное удлинение увеличивается. Более высокий процент нефтепродукта в составе незначительно увеличивает огнестойкость и заметно снижает потерю массы после горения.

Таким образом, пластификаторы на основе деструктатов силоксановых резин позволяют эффективно регулировать свойства силоксановых резин за счёт изменения компонентного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

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.

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.

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).

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.

Изучено повышение антипирирующего 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.

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.

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.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

1. Табельчук Е. А. Влияние наполнителей на свойства силоксановых герметиков / Е.А. Табельчук, А.С. Зими́на, А.И. Хакимова, А.Р. Курбангалеева, П.В. Пономарев, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 10. – С. 96–100.

2. **Зими́на А. С.** Влияние гидроксида алюминия на свойства силиконовых герметиков / А.С. Зими́на, Е.А. Табельчук, А.С. Егоров, А.Р. Курбангалеева, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 1. – С. 63–66.

3. **Зими́на А.С.** Влияние гидроксида алюминия на свойства силиконовых резин / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин, Е.С. Нефедьев // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 5. – С. 49–52.

4. **Зими́на А.С.** Влияние пластификаторов на основе деструктатов силиконовых резин на свойства резин / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин, В. М. Войлошников // Вестник Казанского технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 11. – С. 59-62.

Статьи в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских конференций

1. **Зими́на А. С.** Изучение влияния антипиренов на свойства силиконовых резин / А.С. Зими́на, Л. И. Нургалеева, Е.А. Табельчук, А.Р. Курбангалеева, Ю.Н. Хакимуллин // Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов / Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань. – 2020. – С. 140.

2. **Зими́на А.С.** Влияние стеклосфер на свойства силиконовых резин / А. С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин, В.М. Войлошников // Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов / отв. ред. Н. Е. Темникова. – Казань. – 2021. – С. 82.

3. **Зими́на А.С.** Влияние пластификаторов на основе органосилоксанов на свойства силиконовых резин / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы: материалы всероссийской научной конференции и молодежного конкурса научных докладов. – Санкт-Петербург. – 2022. – С. 29–30.

4. **Зими́на А.С.** Исследование влияния гидроксидов металлов на свойства резин на основе силиконового каучука / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин // Каучук и резина – 2023: традиции и новации: материалы XI Всероссийской конференции. – [Б. м.]. – 2023. – С. 85.

5. **Зими́на А.С.** Исследование влияния гексабромбензола на свойства силиконовых резин / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин // Каучук и резина – 2023: традиции и новации: материалы XI Всероссийской конференции. – [Б. м.] . – 2023. – С. 84.

6. **Зими́на А.С.** Влияние галогенсодержащих антипиренов на свойства силиконовых резин / А.С. Зими́на, Ю.Н. Хакимуллин // Химические проблемы

современности 2023: сборник материалов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / редкол.: А. В. Белый (отв. ред.) [и др.]. – Донецк. – 2023. – С. 327–328.

7. **Зими́на А.С.** Влияние органоги́лин на свойства силико́сановых рези́н / А.С. Зими́на, Ю.Е. Миронова, Ю.Н. Хаки́муллин // Технология органических веществ: материалы 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) [Электронный ресурс] / отв. за изд. И. В. Войтов. – Минск: БГТУ. – 2024. – С. 148–150.

8. **Зими́на А.С.** Влияние органоги́лин на свойства огнестойких силико́сановых рези́н / А.С. Зими́на, Ю.Е. Миронова, Ю.Н. Хаки́муллин // Актуальные проблемы науки о полимерах: материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, 23–26 сентября 2024 г. / под ред. Ю. М. Казакова [и др.]; Минобрнауки России; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Изд-во КНИТУ. – 2024. – С. 631-633.

9. **Зими́на А.С.** Изучение возможности пластификации силико́сановых рези́н / А.С. Зими́на, Ю.Е. Миронова, Ю.Н. Хаки́муллин, В.М. Войлошников // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов в 7 томах, 7–12 октября 2024 г., Федеральная территория «Сириус», Россия. – М.: ООО «Буки Веди». – 2024. – Т. 7. – 276 с.

10. **Зими́на А.С.** Пластификация силико́сановых рези́н органосилико́ксанами / А.С. Зими́на, Ю.Е. Миронова, Ю.Н. Хаки́муллин, В. М. Войлошников // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал. – 2024. – № 1 (12). – С. 129-130.