

0. 773239

На правах рукописи

**Михайлова Галина Анатольевна**

**Разработка силиконовых резин с повышенной  
масло-, огнестойкостью и трекингоэрозионной устойчивостью**

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань - 2008

Работа выполнена на ОАО «Казанский завод синтетического каучука» и  
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Кутырев Геннадий Андреевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Хакимуллин Юрий Нуриевич**

кандидат технических наук  
**Сафина Нина Павловна**

Ведущая организация: Российский химико-технологический  
университет им.Д.И. Менделеева, г.Москва

Защита диссертации состоится 17 декабря 2008 года в 10 часов на  
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском  
государственном технологическом университете по адресу: 420015,  
г.Казань, ул.К.Маркса, д.68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 15.11 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439000

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова*

Е.Н.Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последнее время проявляется повышенный интерес к силоксановым эластомерам и расширению области их применения. Силоксановые эластомеры выгодно отличаются от своих органических аналогов сохранением эластичности и длительным ресурсом эксплуатации в широком интервале температур (от  $-60$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ ). Кроме того, они стойки к действию УФ-облучения, озона, не вызывают коррозии металлов, являются хорошими диэлектриками, гидрофобны и газопроницаемы. Однако это является недостаточным для многих отраслей промышленности, которые предъявляют повышенные требования к стойкости силоксановых резин к различным маслам и растворителям, треку и эрозии, обладанию самозатухающими свойствами и стойкостью к воспламенению. Анализ литературных и патентных данных показал, что возможности улучшения свойств силоксановых эластомеров за счёт модификации полимерной основы или углеводородного обрамления главной цепи уже во многом исчерпаны. В этой связи важная роль в создании новых материалов принадлежит наполнителям и различным модифицирующим добавкам. Такой путь направленного изменения свойств является наиболее экономичным и приемлемым для существующего промышленного производства. Поэтому актуальной задачей данной работы является исследование влияния различных наполнителей и модифицирующих добавок на свойства силоксановых резиновых смесей, что позволит существенно улучшить качество и расширить ассортимент выпускаемой продукции и, соответственно, удовлетворить потребности нефтехимической, автомобильной, электротехнической, кабельной и других отраслей промышленности.

**Целью работы** является комплексное исследование влияния антиструктурирующей добавки, модифицирующего винилсодержащего кремнийорганического олигомера и различных наполнителей на повышение масло-, бензо-, огнестойкости и трекингоэрозионной устойчивости силоксановых резин.

**Научная новизна.** Разработана новая технология получения антиструктурирующей добавки –  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксана для резиновых смесей на основе силоксанового каучука с заданным содержанием гидроксильных групп, что обеспечивает антиструктурирующему агенту однородность по составу и стабильность при хранении.

Разработан способ получения модифицирующей добавки – полидиметилвинилсилоксанового олигомера для высоконаполненных резиновых смесей на основе силоксанового каучука. Показано её участие в образовании пространственной сетки и влияние на плотность поперечных связей вулканизатов, что подтверждено возрастанием прочностных характеристик и уменьшением степени набухания силоксановых резин в агрессивных средах.

Найдены наиболее эффективные сорбционно-неактивные наполнители и не содержащие галоген антипирирующие добавки, повышающие маслобензостойкость, трекингоэрозионную устойчивость и стойкость к горению силоксановых резин.

**Практическая ценность.** Внедрена в производство новая технология получения антиструктурирующей добавки –  $\alpha,\omega$ -полидиметилсилоксандиола (ТУ38.103648-88) для силоксановых резиновых смесей.

Внедрено в производство получение винилсодержащего олигомера (СТП38.1508-04), используемого для модификации высоконаполненных силоксановых резиновых смесей.

На основе проведенных исследований разработана и внедрена в производство резиновая смесь повышенной маслобензостойкости марки МБСР (ТУ2512-050-05766764-02).

Созданы рецептуры резиновых смесей, разработана технология их получения и организовано опытно-промышленное производство самозатухающих силоксановых резиновых смесей, имеющих класс стойкости к горению FV(ПВ) 0.

Разработана и внедрена в производство резиновая смесь повышенной трекингоэрозионной стойкости под маркой КТ-80 (ТУ 2512-056-05766764-2003). Резиновая смесь предназначена для изготовления полимерных обочечек изоляторов.

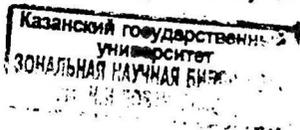
Все перечисленные разработки внедрены в промышленное производство на ОАО «Казанский завод синтетического каучука».

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (Казань, 2001; Казань, 2007), Международной конференции по каучуку и резине (Москва, 2004), Международных научно-технических конференциях «Подвесные и опорные полимерные изоляторы: производство, технические требования, опыт эксплуатации» (С.-Петербург, 2004, С.-Петербург, 2006), научно-технической конференции «Инновации в кабельной промышленности - ключ к прогрессу в важнейших отраслях народного хозяйства» (Москва, 2007), Международной научно-технической конференции «Полимерные изоляторы и изоляционные конструкции высокого напряжения» (С.-Петербург, 2008).

**Публикации:** По материалам диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 7 статей по перечню ВАК, 4 тезиса докладов на конференциях.

**Структура и объём работы:** Диссертационная работа изложена на 151 странице и включает разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты экспериментов и их обсуждение, выводы. Работа содержит 26 таблиц и 14 рисунков. Список использованной литературы включает 159 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Бабуриной В.А. и профессору Дебердеву Р.Я. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе описано современное состояние промышленности силиконовых эластомеров, изложены проблемы, возникающие при изготовлении резиновых смесей на основе полидиметилметилвинилсилоксанового каучука, а также достижения в области получения маслостойких резин и повышения стойкости к горению. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2008г. включительно.

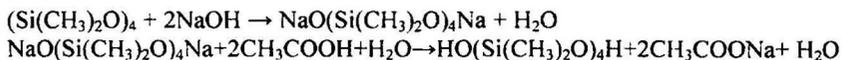
Вторая глава содержит описание исходных веществ и методов испытаний разработанных силиконовых резиновых смесей.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

### Влияние антиструктурирующей добавки на свойства силиконовых резин.

Основным наполнителем резиновых смесей на основе полидиметилметилвинилсилоксанового каучука является пирогенный диоксид кремния (аэросил), который, с одной стороны, проявляет тиксотропный и усиливающий эффект в наполненных композициях, с другой, способствует необратимому затвердеванию резиновой смеси вследствие происходящих процессов структурирования. Для обеспечения в течение продолжительного времени хорошей обрабатываемости сырых резиновых смесей, содержащих аэросил, в их состав вводят специальные антиструктурирующие добавки, наиболее эффективными и широкоприменяемыми из которых являются короткоцепные  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксаны. Их синтез на ОАО «Казанский завод синтетического каучука» осуществлялся гидролизом диметилдихлорсиланов при строгом контроле температуры и pH среды. Этот способ сложен в технологическом и аппаратном оформлении. Выпускаемые по данной технологии диолы представляют собой смесь  $\alpha,\omega$ -дигидроксисилоксанов с различной длиной цепи, которые в процессе хранения расслаиваются. Полученная данным способом смесь дигидроксиполидиметилсилоксанов не стабильна в процессе хранения.

Нами разработана и внедрена в производство новая более эффективная технология получения  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксана. Сущность способа заключается в гидролизе полидиметилсилоксандиолов щелочных металлов в присутствии акцептора – уксусной кислоты:



Данный способ позволяет получать полидиметилсилоксандиолы с заданным содержанием гидроксильных групп, что обеспечивает

стабилизирующей добавке большую однородность по составу и относительную стабильность в процессе хранения. Падение массовой доли гидроксильных групп в течение 3 месяцев составляет всего 5-10%.

При исследовании влияния антиструктурирующей добавки на физико-механические и технологические свойства резиновых смесей с учётом гарантийного срока хранения отмечено, что даже при уменьшении процента ОН- групп до 6.2 и рН среды до 4.2 возможно получение резиновых смесей с удовлетворительными показателями. При содержании гидроксильных групп менее 6% происходит снижение пластичности резиновой смеси и увеличение времени вальцевания до получения гладкой поверхности. Использование диолов с  $\text{pH} < 4.2$  нежелательно вследствие происходящих процессов деструкции в резине при повышенных температурах.

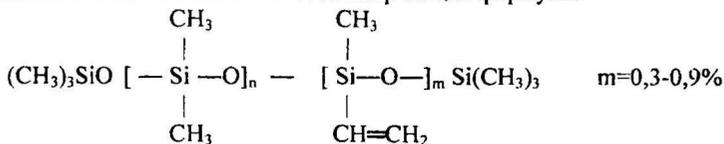
В настоящее время все силоксановые резиновые смеси на ОАО «КЗ СК» выпускаются с использованием в качестве антиструктурирующей добавки  $\alpha, \omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксана, получаемого по разработанной нами технологии. Она позволила улучшить технологические показатели силоксановых резиновых смесей и увеличить стабильность свойств резины. Данную антиструктурирующую добавку мы использовали в рецептурах всех резиновых смесей, исследованных нами в рамках диссертационной работы.

#### **Изучение влияния сорбционно-неактивных наполнителей на маслобензостойкость силоксановых резин.**

Силоксановые резины имеют недостаточную стойкость к агрессивным средам, обусловленную слабым межмолекулярным взаимодействием и большой гибкостью полимерных цепей силоксанового каучука. Повышенной маслобензостойкостью обладает только фторсилоксановый каучук, который является очень дорогостоящим и дефицитным продуктом. Мы исследовали влияние различных сорбционно-неактивных наполнителей на повышение стойкости вулканизатов силоксановых резин к действию агрессивных сред. Для апробирования были взяты мел, диоксид титана, каолин, тальк, волластонит и кварцит. По комплексу технологических и реологических показателей резиновых смесей, физико-механических, электрических свойств и стойкости к агрессивным средам вулканизатов был выбран наиболее эффективный наполнитель – кварцит марки Sikron 4000 SF. Усиливающий эффект при использовании кварцита можно объяснить наличием функциональных ОН-групп, способных участвовать в образовании химических связей между каучуком и наполнителем.

Установлено, что увеличение дозировки наполнителя Sikron в рецептуре резиновой смеси приводит к повышению маслобензостойкости силоксановых резин, однако при введении его более 140 масс.ч. резиновая смесь становится нетехнологичной, снижаются и прочностные показатели. Для улучшения этих показателей мы использовали специально синтезированную для данных целей

модифицирующую кремнийорганическую добавку — полидиметилметилвинилсилоксановый олигомер общей формулы:



Были изучены свойства и параметры вулканизационной сетки высоконаполненных резин на основе каучука СКТВ в зависимости от количества и вязкости модифицирующей добавки и содержания в ней винильных групп. Экспериментально установлено, что оптимальными являются условная вязкость 1500–2700с и содержание винильных групп 0,35–0,7%.

Как видно из рис.1, при использовании олигомерной добавки в рецептурах резиновых смесей в меньшей степени происходит изменение вязкости по Муни наполненных резиновых смесей и появляется возможность увеличения дозировки наполнителя Sikron. Это коррелирует с технологичностью резиновых смесей: наполненные резиновые смеси с олигомерной добавкой даже через 10 месяцев хранения сохраняют пластичность и хорошо вальцуются, тогда как резиновые смеси с таким же наполнением без добавки с трудом развальцовываются уже через месяц после изготовления.



Рис.1. Зависимость вязкости по Муни резиновых смесей с олигомерной добавкой (1) и без неё (2) от количества наполнителя Sikron



Рис.2. Зависимость прочности при растяжении резиновых смесей с олигомерной добавкой (1) и без неё (2) от количества наполнителя Sikron

Кроме того, прочность при растяжении (рис.2) резины с олигомерной добавкой также выше, чем у резины без добавки при одинаковом наполнении.

Исследование зависимости равновесной степени набухания силоксановых резин от количества наполнителя Sikron(рис.3) показало, что вулканизаты образцов резины с модифицирующей добавкой имеют меньшие значения степени набухания при одинаковом наполнении.

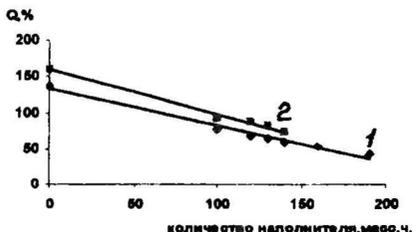


Рис. 3. Зависимость набухания в изооктан-толуольной смеси (70:30 по массе) вулканизатов резиновой смеси с олигомерной добавкой (1) и без неё (2) от количества наполнителя Sikron.

Данные табл.1 показывают параметры вулканизационной сетки резин и их влияние на прочностные показатели резин.

Таблица 1. Физико-механические показатели и параметры сетки вулканизатов с олигомерной добавкой

Содержание каучука, масс.ч.		Содержание пероксида, масс.ч.	Набухание, %	$V_r$	$M_c \cdot 10^{-3}$	$l \cdot 10^5 / M_c$	$f$ , МПа	$L$ , %
СКТВ	СКТНВ							
100	-	1.8	70	0.287	19.0	5.26	4.3	180
90	10	1.8	61	0.311	17.0	5.87	4.8	131
	10	1.7	62	0.317	16.9	5.91	4.3	140
80	20	1.7	55	0.330	15.5	6.45	5.8	120
	20	1.6	57	0.343	15.1	6.70	5.3	130
75	25	1.7	49	0.353	14.5	6.88	6.8	110
	25	1.5	51	0.378	14.0	7.33	6.5	127
70	30	1.5	41	0.393	12.8	7.60	7.1	90
	30	1.4	43	0.406	12.5	7.99	7.0	94

При увеличении содержания модифицирующей добавки в резиновой смеси уменьшается молекулярная масса цепей сетки ( $M_c$ ), соответственно увеличивается плотность поперечных связей ( $M_c^{-1}$ ) и прочность при растяжении ( $f$ ) вулканизатов. Даже при использовании меньшего количества перекисного вулканизирующего агента степень сшивки у резин с олигомерной добавкой выше.

Винилсодержащая олигомерная добавка в резиновой смеси, вероятно, выполняет две функции: во-первых, происходит частичное аппретирование поверхности наполнителя, на что указывает возможность введения большего количества наполнителя в объём каучука; во-вторых, она участвует в дополнительном образовании сетчатой структуры как в массе каучука, так и в областях, прилегающих к поверхности наполнителя.

С целью прогнозирования поведения образцов резины в течение длительного времени в агрессивных средах была изучена кинетика изменения массы вулканизатов на основе силоксанового и фторсилоксанового каучуков и исследуемой резины в масле  $M_8V1$  при  $125^{\circ}C$  и дизельном топливе при  $100^{\circ}C$  в течение 960ч (рис.4 и 5). Анализируя данные, можно заметить, что характер воздействия масла и дизельного топлива на вулканизаты всех резин

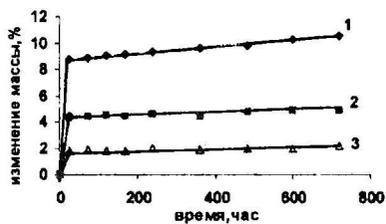


Рис.4. Зависимость набухания силоксановых резин в масле  $M_8V1$  при температуре  $125^{\circ}$  от времени:  
 1 – на основе каучука СКТВ,  
 2 – на основе каучука СКТВ с повышенной маслостойкостью,  
 3 – на основе фторсилоксанового каучука

аналогичен, т.е. даже при повышенных температурах не происходит вымывания ингредиентов резиновых смесей из вулканизатов: резины только набухают. При этом у образцов из фторсилоксановой резины и повышенной маслостойкости через 24-48 часов достигается равновесие. Дальнейшая выдержка образцов в данных средах приводит к незначительному изменению массы:  $0,9 \pm 0,1\%$  для фторсилоксановой резины и  $4,4 \pm 0,3\%$  для резины повышенной маслостойкости.

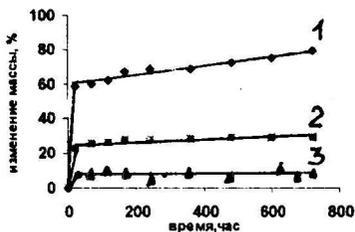


Рис. 5. Зависимость набухания силоксановых резин в дизельном топливе от времени:  
 1 – на основе каучука СКТВ,  
 2 – на основе каучука СКТВ с повышенной маслостойкостью,  
 3 – на основе фторсилоксанового каучука

Кинетические кривые изменения массы серийной силоксановой резины и в масле М<sub>3</sub>В1 и в дизельном топливе имеют монотонно возрастающий характер с течением времени. Величина изменения массы образцов из обычной силиконовой резины к концу испытаний (через 960ч) в масле и дизельном топливе достигла значения 10,5% и 79%, соответственно.

Таким образом показано, что введение в рецептуру резиновой смеси, полученной на основе каучука СКТВш, кремнезёмного наполнителя марки Sikron и олигомерной метилвинилсилоксановой добавки приводит к значительному повышению маслобензостойкости резин по сравнению с обычными силоксановыми резинами. По стойкости к агрессивным средам разработанная нами резина занимает промежуточное положение между резинами, полученными на основе дорогостоящего и дефицитного фторсилоксанового каучука и резинами на основе каучука СКТВ. Кроме того, модифицирующая олигомерная добавка совместно с антиструктурирующей добавкой, полученной по новой технологии, позволяют существенно улучшить технологические свойства и качество резиновых смесей при высоком наполнении.

В результате проведённых комплексных исследований были разработаны рецептуры силоксановых резиновых смесей повышенной маслобензостойкости для переработки методами экструзии и прессования и организовано их промышленное производство. Резина с положительным результатом прошла испытания в качестве электроизоляционного материала в производстве электрических проводов и кабелей, трубок, прокладочного термостойкого материала в установках и агрегатах, работающих в условиях агрессивных сред и резких температурных перепадов.

### **Влияние антипиренирующих добавок на свойства силоксановых резин**

Было изучено влияние природы и содержания различных антипиренирующих добавок (галогенсодержащих и фосфорсодержащих антипиренов, бората цинка, циануратов, гидроксидов магния и алюминия) на технологические и физико-механические показатели силоксановых резин, на процессы их воспламенения и горения, изменение электрических показателей, так как в литературе такие сведения практически отсутствуют. Эффективность действия антипиренирующих добавок мы оценивали по времени самозатухания образцов вулканизатов после выноса их из пламени в соответствие с ГОСТ 28157-89 и 28779-90. Данный метод позволяет достаточно быстро и просто получить сравнительную характеристику горючих свойств резин.

Несмотря на относительно высокую стойкость к распространению горения при сохранении удовлетворительных физико-механических показателей резин с использованием галогенсодержащих наполнителей было отмечено интенсивное дымовыделение, резкий запах, изменение окраски изделий и коррозия оборудования. При исследовании влияния бората цинка на повышение огнестойкости резин показано, что силоксановая резиновая смесь

не проявляет самозатухающих свойств даже при совместном использовании бора та цинка с триоксидом сурьмы.

Не эффективен как антипирен в силиконовых резинах и гидроксид магния. Даже использование  $Mg(OH)_2$  с обработанной (аппретированной силанами и акрилатами) поверхностью не обеспечивает снижения горючести резин.

Вероятно, малая эффективность  $Mg(OH)_2$  как антипирена объясняется несоответствием температур начала разложения силиконовой резины и дегидратации наполнителя. При температуре  $350^\circ C$  силиконовая резина уже теряет 50% своего первоначального веса, в то время как интенсивное разложение  $Mg(OH)_2$  происходит лишь при температуре  $370-400^\circ C$  (рис.6).

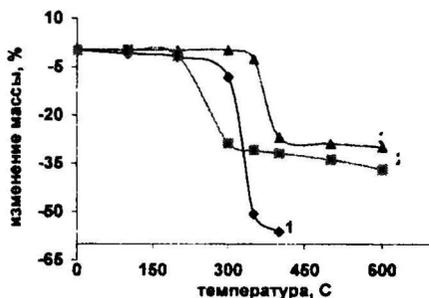


Рис.6. Термограмма потери массы образцов в зависимости от температуры: 1 – исходная силиконовая резина; 2 – антипирен  $Al(OH)_3$ ; 3 – антипирен  $Mg(OH)_2$

Термогравиметрическая кривая образца гидроксида алюминия (рис.6) наглядно иллюстрирует его большую эффективность как антипирена для силиконов по сравнению с гидроксидом магния: разложение  $Al(OH)_3$  начинается при температуре  $210^\circ C$  и, накладываясь на процесс разложения резины, вероятно, подавляет процесс её деструкции, который начинается значительно позднее.

При апробации различных марок гидроксида алюминия было выявлено, что наилучшим комплексом свойств обладают резиновые смеси, в которых в качестве наполнителя-антипирена используется  $Al(OH)_3$  марки Arugal 40VSI. Применение данного наполнителя, модифицированного винилсиланами, позволяет получать резиновые смеси с оптимальным соотношением огнестойкости и удовлетворительных технологических и физико-механических показателей. Существенным недостатком гидроксида алюминия является относительно низкая его эффективность как антипирена, вследствие чего содержание  $Al(OH)_3$  должно составлять не менее 150 масс.ч. на 100 масс.ч. полимерной основы, а это приводит к повышению удельного веса и твердости резины.

Действие фосфорсодержащих антипиренов связано с образованием защитного стеклообразного слоя из нелетучих фосфорсодержащих соединений, которые обладают пламягасящим действием и ингибируют реакцию горения силиконовых резин, снижая доступ кислорода к внутренним слоям материала.

Установлено, что полифосфаты аммония, в отличие от монофосфатов (этилендиаминофосфат, трикрезилфосфат, крезилдифенилфосфат и др.), имеют

лучшую совместимость с силиконовым полимером, не мигрируют из приготовленной резиновой смеси и обладают более высокой стойкостью к действию повышенных температур.

В результате экспериментальных исследований было выявлено, что наиболее эффективным для использования в качестве антипирена силиконовых резиновых смесей является полифосфат аммония марки JLS APP-101R, который лучше диспергируется в силиконовом каучуке, резиновые смеси имеют наименьшую вязкость и образцы вулканизатов сразу же затухают после выноса их из пламени горелки. Вероятно, это связано с тем, что продукты марки JLS APP дополнительно содержат вспенивающую огнезащитную систему из меламина и пентаэритриола.

Из азотсодержащих антипиренов мы исследовали влияние циануратов. При попадании в пламя вулканизаты с этими антипиренами вспучиваются и пламя дальше не распространяется. Вероятно, при термическом разложении циануратов происходит обильное выделение инертных летучих продуктов ( $N_2$ ,  $NH_3$  и др.), что затрудняет воспламенение газообразных продуктов разложения материала.

При исследованиях циануратов меламина отечественного и импортного производства было найдено, что наилучшим сочетанием физико-механических показателей и стойкости к воспламенению обладают резины с использованием в качестве антипирена цианурата меламина, обработанного силиконом, марки JLS-MC810.

Методами изотермического и дифференциально-термического анализов были изучены процессы термоокислительной деструкции силиконовых резин, содержащих и не содержащих антипирены при нагревании в воздухе, что позволило определить их оптимальные количества в рецептурах резиновых смесей.

Необходимо отметить, что характер термогравиметрических кривых (рис.7) исследуемых резин, как содержащих антипирены, так и не содержащих их, при температуре до  $220^\circ C$  приблизительно одинаков. Однако при более высоких температурах процесс разложения резин протекает по-разному.

Максимум экзотермических эффектов на кривой ДТА исходной резины, вызванный термоокислительными процессами деструкции, наблюдается в области температур  $330^\circ C$  и  $395^\circ C$ , когда происходит интенсивное отщепление сначала винильных, а затем метильных групп. Это связано с тем, что в полиорганосилоксанах главные цепи молекул не чувствительны к реакциям окисления, в отличие от органических полимеров; наиболее чувствительны к термоокислительной деструкции органические заместители у атома кремния.

При использовании в качестве антипиренов ( $Al(OH)_3$ , полифосфата аммония и цианурата меламина, характер кривых меняется: проявление экзотермических эффектов, обусловленных процессами разложения резины, смещено в область более высоких температур. При этом происходит снижение их интенсивности, связанное с протеканием процессов разложения

антипиренов, о чём свидетельствует наличие эндопиков на термогравиметрических кривых.

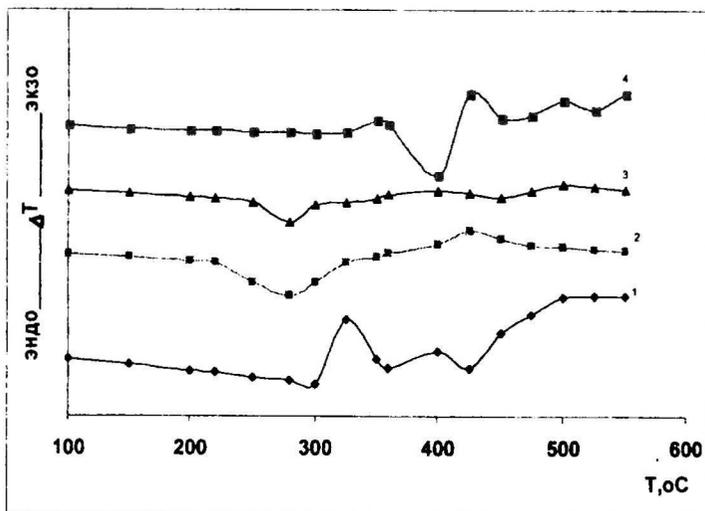


Рис.7. Данные ДТА вулканизатов на основе СКТВ: 1 – исходная резиновая смесь, 2 – резиновая смесь с  $Al(OH)_3$ , 3 – резиновая смесь с  $(NH_4PO_3)_n$ , 4 – резиновой смеси с  $C_6H_9N_9O_3$

Данные табл. 2 показывают, что цианурат меламина в наименьшей степени снижает прочностные показатели силиконовых резин. При использовании полифосфата аммония происходит снижение электрической прочности и удельного объёмного сопротивления после выдержки образцов вулканизатов в воде. Это, вероятно, связано с большим водопоглощением вулканизатов с полифосфатом аммония по сравнению с другими исследуемыми антипиренами. Цианурат меламина и гидроксид алюминия обладают большей стойкостью к водопоглощению и практически не изменяют диэлектрические показатели после выдержки образцов в воде. Поэтому, несмотря на эффективное ингибирующее действие полифосфата аммония как замедлителя горения, резины с данным антипиреном нежелательно использовать для изготовления изделий, эксплуатирующихся во влажных условиях. Также отмечено, что цианурат меламина и гидроксид алюминия в наименьшей степени снижают термостойкость резин. Вулканизаты с данными наполнителями выдерживают температуру до  $250^\circ C$ , в то время как резины с полифосфатом аммония уже при  $200^\circ C$  изменяют окраску

На основании данных термографических и физико-механических исследований влияния антипиренов созданы рецептуры силиконовых

резиновых смесей, придающие резинам стойкость к воспламенению класса FV(ГВ)0 и условия их переработки. Выпущены опытно-промышленные партии резиновых смесей для использования в кабельной и электротехнической промышленности для изготовления кабелей и электроизоляционных трубок с повышенной огнестойкостью, прокладочных и уплотнительных изделий с самозатухающими свойствами.

Таблица 2. Свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКТВ с различными антипиренами.

Показатели	Тип и количество наполнителя, масс.ч. на 100 масс.ч. силоксанового каучука			
	без наполнителя	Al(OH) <sub>3</sub> , 150масс.ч.	(NH <sub>4</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> , 50 масс.ч.	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> , 60 масс.ч.
<b>Свойства резиновых смесей</b>				
Вязкость по Муни, МБ1+4(100°С)	43.4	70.5	59.1	54.3
<b>Свойства вулканизатов</b>				
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.2	1.62	1.41	1.32
Прочность при разрыве, МПа	6.8	4.0	4.6	5.3
Относительное удлинение, %	480	270	380	410
Остаточное удлинение, %	2	2	4	8
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	60	70	67	66
<b>Электрические показатели до/после выдержки в воде в течение 1 суток</b>				
Электрическая прочность, кВ/мм	22.0/22.0	21.8/21.2	21.4/17.2	22.0/20.7
Удельное объёмное сопротивление, ом·см	5.2·10 <sup>14</sup> / 5.0·10 <sup>14</sup>	5.3·10 <sup>14</sup> / 4.7·10 <sup>14</sup>	5.0·10 <sup>14</sup> / 4.3·10 <sup>13</sup>	5.2·10 <sup>14</sup> / 5.0·10 <sup>14</sup>
Диэлектрическая проницаемость	3.2/3.2	4.9/4.8	3.7/ 5.4	4.0/4.8
Водопоглощение, %, через 9суток	0.3	0.27	4.2	0.7

## Придание трекингоэрозионной стойкости силиконовым эластомерам

Для изучения влияния наполнителей на повышение устойчивости силиконовых резин к треку и эрозии мы использовали молотое стекло, порошкообразную слюду, гидроксид алюминия и кварциты.

При изготовлении резиновой смеси с использованием молотого стекла (табл.3) в вулканизатах не обеспечивается класс трекингоэрозионной стойкости выше 1А3,5 (при наполнении до 70 масс.ч.). Кроме того, оно не распределяется в резиновой смеси, остаётся в виде включений. Физико-механические и диэлектрические показатели получились ниже, чем у обычной силиконовой резины.

При использовании порошкообразной слюды в качестве наполнителя, придающего материалам стойкость к треку и эрозии, было отмечено, что оптимальное содержание данного наполнителя в резиновой смеси составляет 50 масс.ч., а при таком наполнении стойкость к треку не увеличивается по сравнению с обычными силиконовыми резинами.

Хорошими показателями по стойкости к образованию токопроводящих каналов в экстремальных условиях окружающей среды обладают силиконовые резины, наполненные гидроксидом алюминия. При введении в рецептуру резиновой смеси гидроксида алюминия в количестве 100 масс.ч. они имеют класс трекингоэрозионной стойкости 4,5А и выдерживают постоянное напряжение трека более 170 часов. Недостатком являются невысокие физико-механические показатели вулканизатов.

Таблица 3. Свойства силиконовых резин с различными наполнителями.

Вид наполнителя	Прочность при растяжении, МПа	Относит. удлинение, %	Твёрдость по Шору А, усл. ед.	Постоянное напряжение трека, кВ	Количество часов до образования трека
Исходная резина	8.4	450	65	3.5	25
				4.5	1
Молотое стекло	2.9	200	75	3.5	60
				4.5	4
Слюда микатекс	4.2	80	87	3.5	54
				4.5	3
Кварцит	5.0	320	72	4.5	168
Гидроксид алюминия	3.8	170	82	4.5	170

Для улучшения физико-механических и повышения электрических показателей мы исследовали возможность использования кварцитов для

получения трекингоэрозионнстойкой резины. Для введения в рецептуру резиновой смеси были взяты импортные кварциты марок Sikron или Millisil. Кварцит можно ввести в резиновую смесь до 120 масс.ч. Результаты исследований показали, что использование кварцитов, имеющих одинаковую природу с силоксановым каучуком, в качестве наполнителей резиновых смесей обеспечивают наиболее оптимальные соотношения технологических, физико-механических и трекингоэрозионнстойких показателей. Кроме этого, резина, наполненная кварцитом, обладает наилучшим комплексом диэлектрических показателей по сравнению с остальными образцами (табл.4).

Таблица 4. Электрические свойства резин с различными наполнителями

Электрические показатели после выдержки в воде при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов	Исходная резина	Резина со стеклом	Резина со слюдой	Резина с кварцитом	Резина с $\text{Al}(\text{OH})_3$
Электрическая прочность при частоте 5 Гц, кВ/мм	22	17	18	22	21
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·см	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$5.2 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0.03	0.10	0.10	0.027	0.03
Диэлектрическая проницаемость	3.4	4.8	5.3	4.5	5.1

В результате выполненных исследований разработана рецептура силоксановой резиновой смеси, стойкой к образованию трековых каналов и эрозии, отработана технология и организовано промышленное производство резиновой смеси для производства полимерных высоковольтных изоляторов.

Разработанная нами трекингоэрозионнстойкая резиновая смесь, выпускается на ОАО «КЗ СК» под маркой КТ-80. Усовершенствованная рецептура данной резиновой смеси, содержащая в своём составе цианурат меламина, обладает самозатухающими свойствами и выпускается под маркой ОКТ.

Таким образом, на основании комплексного использования антиструктурирующей добавки и модифицирующего винилсодержащего олигомера в совокупности с целенаправленным подбором специфических наполнителей были разработаны новые рецептуры силоксановых резиновых

смесей, обладающих повышенными маслобензостойкостью, самозатухающими свойствами и трекингоэрозионной устойчивостью. Все разработанные рецептуры внедрены в производство и востребованы автомобильной, нефтехимической, кабельной, электротехнической и другими отраслями промышленности.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана и внедрена в производство новая технология получения антиструктурирующей добавки –  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксана, позволяющая получать полидиметилсилоксандиолы с заданным содержанием гидроксильных групп, что обеспечивает добавке однородность по составу и стабильность при хранении. Резиновые смеси с использованием данного продукта более технологичны и имеют более продолжительный срок хранения.

2. Разработан и внедрён в производство способ получения модифицирующей добавки – полидиметилметилвинилсилоксанового олигомера для высоконаполненных резиновых смесей на основе силоксанового каучука. Показано участие олигомера в образовании пространственной сетки и влияние на плотность поперечных связей вулканизатов, что подтверждено возрастанием прочностных характеристик и уменьшением степени набухания силоксановых резин в агрессивных средах.

3. Изучено влияние различных сорбционно-неактивных наполнителей на стойкость вулканизатов силоксановых резиновых смесей к воздействию агрессивных сред: топлив, масел, органических растворителей. Установлено, что кремнезёмный наполнитель марки Sicron 4000 SF является наиболее эффективным. Разработаны рецептуры силоксановых резиновых смесей повышенной маслобензостойкости для переработки методами экструзии и прессования и технология их получения. Организовано промышленное производство данных резиновых смесей.

4. Найдены наиболее эффективные антипиренирующие не содержащие галоген добавки для силоксановых резин: модифицированные гидроксид алюминия, полифосфат аммония и цианурат меламина. Установлено, что модифицирование поверхности антипиренов обеспечивает их лучшую диспергируемость в силоксановом каучуке и повышение физико-механических показателей вулканизатов. С использованием данных изотермического и дифференциально-термического анализов разработаны рецептуры силоксановых резиновых смесей, придающие резинам стойкость к воспламенению класса FV(ПВ)0 и условия их переработки в промышленности. Выпущены опытно-промышленные партии.

5. Создана рецептура силоксановой резиновой смеси с повышенной стойкостью к образованию трековых мостиков и эрозии. Показано, что использование в качестве наполнителей кварцитов, имеющих одинаковую

природу с силиконовым каучуком, обеспечивает резине оптимальные соотношения технологических, физико-механических и трекингоэрозионностойких показателей. Организовано её промышленное производство.

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций.**

1. Палютин, Ф.М. Повышение огнестойкости силиконовых резин / Ф.М. Палютин, Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, С.В. Борисоглебский, В.Я. Калмыкова // Вестник Казанского технологического университета.- 2006.- №2.- С.226-228.
2. Палютин, Ф.М. Диметилдифенилсиликоновые каучуки в качестве полимерной основы морозостойких резин / Ф.М. Палютин, Г.А. Михайлова, В.П. Какурина, Ф.К. Лутфуллина, В.Я. Калмыкова // Вестник Казанского технологического университета. -2006.- №2.- С.228-232.
3. Палютин, Ф.М. Трекингоэрозионностойкая резиновая смесь / Ф.М. Палютин, Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, В.Я. Калмыкова // Вестник Казанского технологического университета. -2006.- №2.- С.235-238.
4. Михайлова, Г.А. Силиконовые кабельные резиновые смеси, выпускаемые ОАО «Казанский завод синтетического каучука» / Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, В.Я. Калмыкова, С.В. Борисоглебский // Каучук и резина. - 2008.- №1.- С.5-7.
5. Михайлова, Г.А. Влияние сорбционно-неактивных наполнителей на маслобензостойкость силиконовых резин / Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, В.Я. Калмыкова, Р.Я. Дебердеев, Г.А. Кутырев // Каучук и резина.- 2008.- №2.- С.16-20.
6. Николаева, Л.А. Использование шлама осветлителей ТЭС в качестве наполнителей в технологии получения резин и резино-технических изделий / Л.А. Николаева, А.Г. Лаптев, Г.А. Михайлова // Проблемы энергетики. Изд. КГЭУ, 2008. -№5-6.-С. 121-123.
7. Михайлова, Г.А. Влияние антипирирующих добавок на свойства силиконовых резин / Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, В.Я. Калмыкова, Р.Я. Дебердеев, Г.А. Кутырев // Каучук и резина.- 2008.- №3.- С.2-4.

### **Научные статьи и материалы конференций**

8. Бабурина, В.А. Антиструктурирующая добавка для кремнийорганических резиновых смесей / В.А. Бабурина, Л.З. Закирова, Н.В. Королёва, Г.А. Михайлова, Н.Х. Калимуллина //Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод СК»: Труды научно-практической конференции.-Казань, 2001.- С.103-104.
9. Михайлова, Г.А. Исследование влияния  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксанов на свойства кремнийорганических

резиновых смесей / Г.А. Михайлова, В.А. Бабурина, Л.З. Закирова, Е.П. Лебедев // Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод СК»: Труды научно-практической конференции.- Казань, 2001.- С.121-126.

10. Бабурина, В.А. Влияние методов получения  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксанов на антиструктурирующие свойства силиконовых резиновых смесей / В.А. Бабурина, Е.П. Лебедев, Л.З. Закирова, Г.А. Михайлова, В.Я. Калмыкова // Материалы Международной конференции по каучуку и резине.- Москва, 2004.- С. 40.

11. Палютин, Ф.М. Кремнийорганическая резиновая смесь для высоковольтных изоляторов и других электротехнических изделий / Ф.М. Палютин, В.А. Бабурина, В.Я. Калмыкова, Г.А. Михайлова // Подвесные и опорные полимерные изоляторы: производство, технические требования, методы испытаний, опыт эксплуатации: Материалы международной научно-практической конференции.- Санкт-Петербург, 2004.- С.130-134.

Соискатель



Г.А.Михайлова

Заказ № 320

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КИТУ  
420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68

10 -