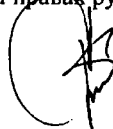


0-802951

На правах рукописи



ГАДЕЛЬШИН РАИЛЬ НАИЛЕВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ РЕЗИНЫ
ВЫСОКОГО НАПОЛНЕНИЯ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2013

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки эластомеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

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

Официальные оппоненты: **Стоянов Олег Владиславович**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заведующий кафедрой технологии пластических масс



Навроцкий Валентин Александрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов

Ведущая организация: ОАО «Казанский химический научно-исследовательский институт», г. Казань

Защита состоится «27» ноября 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68.

Автореферат разослан «25» сентября 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета *Черезова* Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная техника, характеризующаяся использованием высоких скоростей, температур, энергий, требует применения соответствующих материалов, в том числе и резин, способных работать в жестких условиях. В связи с этим все большее применение находят резины на основе силоксановых каучуков, отличающиеся широким температурным интервалом эксплуатации, высокой стойкостью к УФ-излучению и озону, к термическому старению на воздухе и в вакууме, высокими диэлектрическими свойствами, а также физиологической инертностью. Перечисленные достоинства предопределяют области применения силоксановых резин. Это прежде всего электротехника, авиакосмическая промышленность, машино- и судостроение, медицина и строительство. Силоксановые резины применяются для изготовления проводов и кабелей, кратковременно работающих в условиях пожара, изоляционной защиты уплотнений, покрытий для космических кораблей и ракет, для систем, где недопустимы отказы работы оборудования. Вместе с тем с появлением новых областей применения силоксановых резин, постоянным ужесточением требований к ним, в том числе по термостойкости и огнестойкости, назрела необходимость поиска новых подходов к созданию силоксановых резин, обеспечивающих выполнение этих требований.

В настоящее время считается общепризнанным, что возможности улучшения свойств за счёт синтеза новых силоксановых каучуков уже во многом исчерпаны. В этой связи важная роль в создании силоксановых резин принадлежит модификаторам химического и физического типа, а также наполнителям и пластификаторам, использование которых позволяет не только улучшить свойства резин, но также и снизить их стоимость.

Следует отметить, что в последние годы активно развиваются исследования по созданию нанокомпозигов на основе полимеров, позволяющие существенно улучшить их свойства. В связи с этим исследования по созданию высоконаполненных силоксановых резин и получению нанокомпозигов на их основе представляются весьма своевременными и актуальными.

Целью работы является создание высоконаполненных силоксановых резин с улучшенными физико-механическими свойствами, термо- и огнестойкостью.

Задачи исследования в соответствии с целью работы:

- изучение влияния вида и содержания наполнителей и модификаторов: аминоэфиров борной кислоты, высокодисперсного оксида цинка и органобентонитов - на свойства высоконаполненных силоксановых резин;
- разработка с учетом проведенных исследований силоксановых резин высокого наполнения с повышенной термостойкостью и огнестойкостью.

Научная новизна. Впервые изучено влияние аминоэфиров борной кислоты на свойства силоксановых резин. Установлено, что аминоэфиры борной кислоты, являясь физическим модификатором, позволяют повысить физико-механические свойства и термостойкость резин, а при повышенном содержании они проявляют свойства пластификатора.

Впервые изучено влияние высокодисперсного оксида цинка на свойства силоксановых резин. Установлено, что высокодисперсный оксид цинка является эффективным термостабилизатором силоксановых резин и уже при содержании 2 мас.ч. проявляет более высокую эффективность по сравнению со стандартным оксидом цинка.

Практическая ценность. В результате проведенных исследований разработаны силоксановые резины, обладающие повышенной термостойкостью и огнестойкостью, которые могут найти применение в электротехнике, авиакосмической промышленности, машино- и судостроении, строительстве, и Технические условия на них (ТУ 2294-003-34751456-2002 изм.№2). На ООО «Весто» выпущена опытно-промышленная партия огнестойкой силоксановой резиновой смеси в количестве 300 кг. Полученные резины прошли испытания на соответствие требованиям компании «Интех Пром». По результатам проведенных испытаний получены положительные заключения.

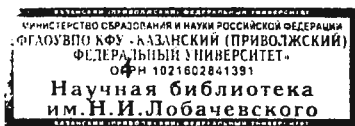
Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Научной школе с международным участием «Новые материалы и технологии переработки полимеров» (Казань, 2012); III Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2013: традиции и новации» (Москва, 2013).

Работа удостоена премии VII Республиканского конкурса "Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан" в номинации ОАО "Татнефтехиминвест-холдинг" (2011 г.)

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 4 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы. Работа изложена на 120 страницах, включает 20 таблицы, 32 рисунка и 1 схему. Список литературы содержит 120 наименования.

Благодарности. Автор выражает личную благодарность А.Д. Хусаинову, Ф. А. Трофимовой, А. М. Губайдуллиной, Н. И. Наумкиной, Д.В. Вассерману за помощь в обсуждении результатов исследований.



ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучались силоксановые резины на основе полидиметилметилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1 (ТУЗ8.103675-89), а также полидиметилметилфенилвинилсилоксановый каучук марки СКТФВ-803 (ТУ 38.103371-77). В качестве наполнителей использовались аэросил А-300, кварцит марки Sikron SF-4000, алюминий тригидрат. В качестве вулканизирующего агента применялся пероксимон F-40.

Для модификации резин использовались высокодисперсные оксиды цинка, аминоэфиры борной кислоты, а также органобентониты марки Cloisite 15A и Cloisit 30B, представляющие собой продукты взаимодействия Намонтмориллонита с четвертичными солями аммония – соответственно с диметилдиалкиламмоний хлоридом и метилалкил бис(2-гидроксиэтил) аммоний хлоридом и отечественные органобентониты на основе щелочно-земельного бентонита Верхне-Нурлатского месторождения Республики Татарстан, модифицированных: алкилбензилдиметиламмоний хлоридом - (катамином АБ) и диметилдиалкиламмоний хлоридом, разработанные ФГУП ЦНИИГеолнеруд (г. Казань).

Для исследования структуры и свойств силоксановых резин применялись рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, динамически-механический анализ, сканирующая электронная микроскопия, реометр, методы оценки огнестойкости (кислородный индекс, стойкость к открытому пламени) и стандартные методы исследования физико-механических свойств резин.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Влияние вида и содержания наполнителей на свойства силоксановых резин

Известно, что оптимальный комплекс физико-механических свойств у силоксановых резин достигается при высоком содержании в них каучука в присутствии активных кремнеземных наполнителей, таких как Аэросил-300 (А-300) и Росил-175 в количестве 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Вместе с тем большой интерес представляют более высоконаполненные силоксановые резины с уменьшенным содержанием в них каучука, в которых сохраняются основные достоинства, присущие силоксановым резинам: термостойкость, диэлектрические свойства и др., при некотором снижении прочностных свойств. В связи с этим изучались свойства силоксановых резин, содержащих, кроме активных наполнителей, дополнительно инертный кремнеземный наполнитель

кварцит SIKRON SF-4000 в количествах от 0 до 300 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука.

Оценка влияния содержания кварцита на вулканизационные характеристики силоксановых резиновых смесей показала, что дополнительное введение кварцита приводит к увеличению максимального и минимального крутящих моментов и уменьшению скорости вулканизации. Следует отметить, что при повышенном содержании кварцита наблюдается увеличение оптимального времени вулканизации для резиновых смесей с Аэросилом (содержание кварцита более 150 мас.ч.). Подобные же зависимости наблюдаются и в случае Росила-175. Это, по-видимому, связано с тем, что при высоком содержании инертного наполнителя уменьшается содержание и доступность винильных групп силоксанового каучука друг другу в процессе пероксидной вулканизации.

Анализ физико-механических свойств показал, что с увеличением содержания кварцита снижается прочность и относительное удлинение резин (рис. 1а, б). Для резин, наполненных Аэросилом, при введении кварцита до 100 мас.ч. снижение прочности минимально, однако при этом происходит значительное снижение относительного удлинения. С увеличением содержания в резинах кварцита закономерно возрастает твердость и падает эластичность. Стоит отметить интересный факт: при введении 100 мас.ч. кварцита для вулканизатов с Аэросилом происходит увеличение модуля при 100% удлинении в 4 раза (рис. 1в). Это должно улучшить эксплуатационные характеристики таких резин, работающих в условиях повышенных механических нагрузок.

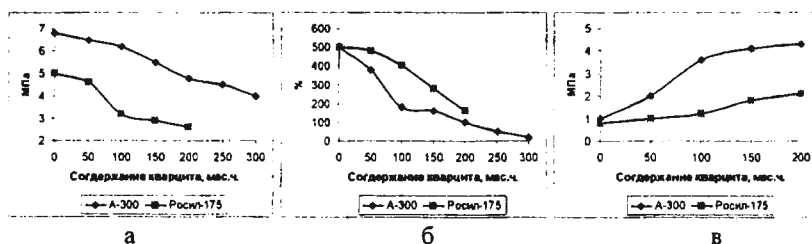


Рисунок 1 – Влияние вида, содержания наполнителя (А-300, Росил-175 и кварцит): а - на условную прочность; б - относительное удлинение при разрыве; в - на условное напряжение при 100 % удлинении вулканизатов на основе СКТВш

Так как силиконовые резины не обладают хорошей химической стойкостью и барьерными свойствами, эти показатели улучшают путем очень высокого наполнения резин сорбционно-неактивными наполнителями. По результатам оценки набухания резин в толуоле было установлено, что уже при дополнительном содержании 50 мас.ч. кварцита степень набухания силиконовых резин уменьшается вдвое, а при дальнейшем увеличении наполнителя до 150 мас.ч. - в четыре раза.

Изучалось поведение высоконаполненных силиконовых резин при высоких температурах методами ДТГ и ТГА (табл.1). Совместное использование методов термического анализа и определение свойств силиконовых резин после термического старения способно дать наиболее полную картину для оценки их термостойкости. По результатам испытаний (табл. 1) можно сделать вывод, что высокое наполнение резин не приводит к ухудшению термостойкости силиконовых резин.

Таблица 1 – Влияние содержания кварцита на физико-механические свойства силиконовых резин (А-300 - 40 мас.ч.) после термостарения

Образец	До термостарения				250°C 168 часов		
	σ , МПа	f_{100} , МПа	ϵ , %	H, ед.	σ , МПа	ϵ , %	H, ед.
А300	6,8	1,5	403	44	1,7	60	72
А-300/Кварцит (40/50)	6,5	3,4	243	50	2,6	50	78
А-300/Кварцит (40/150)	5,1	3,8	160	64	2,3	30	80

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что дополнительное введение в силиконовые резины неактивного наполнителя кварцита в количестве 50-150 мас.ч. позволяет получить резины, способные найти применение в различных областях промышленности.

2. Модификация силиконовых резин аминозфирями борной кислоты

Известно, что введение в молекулярную цепь силиконовых каучуков фрагментов различного химического строения, например фенила или трифторпропила вместо метила в боковой цепи, или замена кремния на другой химический элемент, например бор, в основной цепи позволяют существенно улуч-

шить свойства таких резин. В связи с этим заманчивым в плане улучшения свойств силиконовых резин представляется использование бора не в составе борсилоксановых каучуков, а в составе органических соединений бора.

Для модификации силиконовых резин использовались аминоэфиры борной кислоты (АЭБК) брутто состава ТЭА:6Н₃ВО₃:12ТЭГ, впервые полученные проф. И.М Давлетбаевой, по реакции, представленной на схеме 1. Особенности строения аминоэфиров борной кислоты, обусловленные их способностью к комплексообразованию, определяют пути их использования создания полимерных материалов. Полученные соединения проявляют гидролитическую устойчивость в водных растворах, что свидетельствует в пользу представленной выше схемы и позволяет говорить о разветвленном строении молекулы.

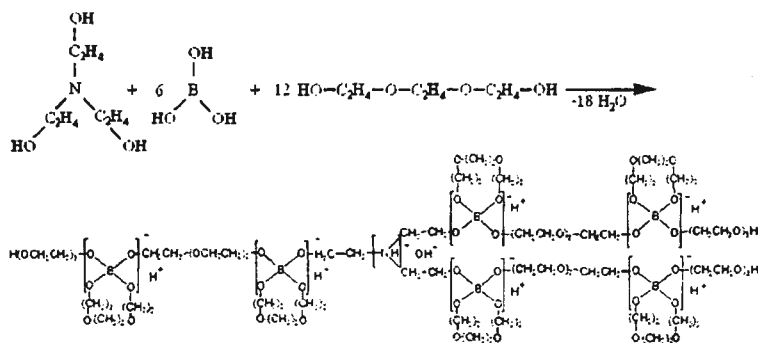


Схема 1 - Предполагаемая схема взаимодействия в системе ТЭА:6Н₃ВО₃:12ТЭГ

Процесс комплексообразования приводит к появлению в составе молекул некомпенсированных (то есть не образующих непосредственно ионную связь) катионов третичного аммония и анионов боратов, что позволяет классифицировать данное соединение как ионную жидкость. Вязкость получаемого пространственно затрудненного эфира борной кислоты составляет 100 сСтоск, плотность 1,47 г/см³ молекулярная масса одной молекулы 1804 г/моль.

Полученные аминоэфиры борной кислоты (АЭБК) с вышеуказанными характеристиками использовались для наполнения силиконового каучука. Предполагалось, что данное соединение может вести себя как физический наполнитель в силу наличия у него разветвлений и концевых гидроксильных групп, вследствие чего в полимере может происходить образование физической пространственной полимерной сетки, что приводит к физическому удлинению макроцепей полимера, а следовательно, и увеличение его прочности.

С увеличением содержания АЭБК наблюдается увеличение скорости вулканизации, более сильное для малонаполненных составов, и уменьшение значений крутящих моментов. Возможно, наблюдаемые эффекты при введении добавки связаны с наличием в ее составе третичного азота (щелочной среды), присутствие которого, как правило, ускоряет процессы перекисной вулканизации силоксановых резин, а также с процессами пластификации.

Введение АЭБК приводит к повышению прочности. Максимальное значение прочности наблюдается при содержании АЭБК, равном 0,5 мас.ч. (рис. 2а). Одновременно независимо от наполнения для силоксановых резин происходит повышение относительного удлинения при разрыве (рис. 2б). По видимому, при содержании добавки в количестве 0,5 мас.ч. образуется максимальная сетка физических связей, способствующая увеличению прочности резин, а при увеличении ее содержания начинают проявляться эффекты пластификации. Аналогичные зависимости наблюдаются и для значений условного напряжения при 100, 300 и 500 % растяжении.

Сопротивление раздиру также достигает максимальных значений при содержании 0,3 - 0,5 мас.ч. добавки. Эластичность по отскоку и твердость по Шору А резин с увеличением содержания АЭБК изменяются незначительно.

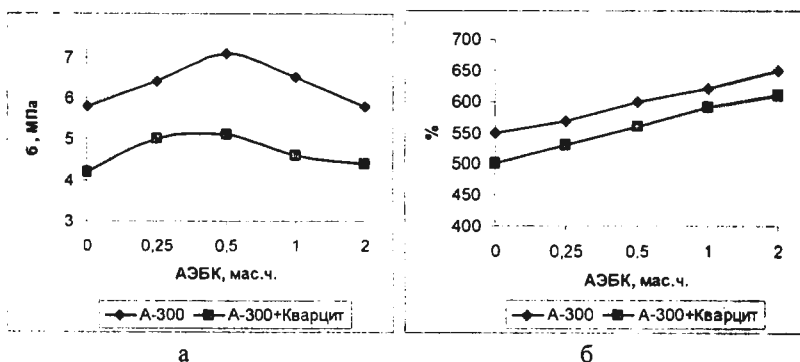
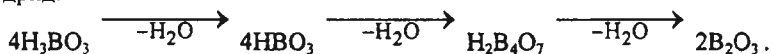


Рисунок 2 – Зависимость условной прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) наполненных резин на основе СКТВ-1 от содержания аминоэфира борной кислоты (АЭБК)

Таким образом, анализ полученных результатов позволил установить, что максимальный уровень свойств силоксановых резин независимо от содержания наполнителя достигается при содержании АЭБК, равном 0,25-0,5 мас.ч..

Изучалась термостойкость силоксановых резин, модифицированных АЭБК, термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) методом (табл. 2). Из полученных результатов можно заключить, что при введении в силоксановые резины орга-

нических соединений бора в интервале температур 350-600 °С происходит уменьшение потери массы резин с 53 до 41%. По всей видимости, это связано с образованием в процессе термоокислительной деструкции борорганической добавки H_3BO_3 . Известно, что борная кислота при высоких температурах вначале переходит в метаборную, а затем в тетраборную кислоту и, наконец, в борный ангидрид:



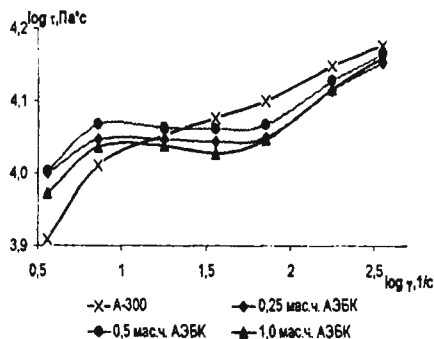
При этом на каждой стадии происходит выделение молекулы воды. Именно за счет испарения воды в процессе разрушения H_3BO_3 , снижается температура поверхности материала. Конечным продуктом разложения H_3BO_3 является B_2O_3 , который образуется на поверхности резины в виде оксидной стекловидной пленки, способствующей прекращению доступа кислорода воздуха в композицию, что приводит к существенному повышению термостойкости и соответственно, как известно, приводит к повышению огнестойкости резин.

Таблица 2 - Влияние АЭБК на термостойкость силиконовых резин (наполнитель аэросил А-300)

Состав образца	Интервал температур превращений, °С		Температура деструкции, °С	Общая потеря массы в интервале 30-600°С, % мас
	Потеря массы в интервале, % мас			
Без АЭБК	<u>30-350</u> 2,34	<u>350-600</u> 50,82	385	53,15
0,5 мас.ч. АЭБК	<u>30-345</u> 2,88	<u>350-600</u> 39,11	380	41,99

Анализ влияния АЭБК на реологические свойства резиновых смесей (рис. 3) показал, что при малых скоростях сдвига резиновые смеси без АЭБК имеют минимальные значения вязкости. При введении АЭБК вязкость резиновой смеси повышается и растет с увеличением содержания добавки. При повышении скорости сдвига наблюдается обратная картина: вязкость резиновых смесей с добавкой АЭБК становится ниже контрольной. Это скорее всего связано с тем, что при взаимодействии АЭБК с полимером и наполнителем образуются водородные связи, которые легко распадаются при повышении скорости сдвига. Увеличение содержания добавки более 0,5 мас.ч. заметно пластифицирует композицию, что проявляется в снижении ее вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига.

Рисунок 3 – Зависимость логарифма напряжения сдвига от логарифма скорости сдвига при температуре 60 °С для наполненных резиновых смесей в присутствии АЭБК (наполнитель А-300).



Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что аминоэфир борной кислоты благодаря своей структуре являются эффективными физическими модификаторами силиконовых резин и способны проявлять свойства пластификатора при содержании сверх оптимального.

3. Влияние высокодисперсного оксида цинка на свойства силиконовых резин

Известно использование наноразмерного оксида цинка в качестве активатора серной вулканизации. Например, использование нанooksида цинка позволяет сократить содержание его до 2 мас.ч (вместо 5 мас.ч. в случае обычного оксида цинка) при сохранении свойств резин на основе СКЭПТ. Представлялось интересным оценить эффективность высокодисперсного оксида цинка вместо обычного оксида цинка, выполняющего, как известно, в силиконовых резинах роль термостабилизатора.

Оксид цинка получался из гидроксида цинка электрохимическим способом. Распределение частиц по размерам проводили методом лазерной дифракции на анализаторе Mastersizer 2000, Malvern. Полученные данные свидетельствуют, что образцы склонны к агрегированию, причем увеличение плотности тока при электрохимической обработке осадка (образец №2) способствует формированию некоторого количества грубодисперсной фазы, нехарактерной для образца №1, полученного при более низком токе.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) показали, что синтезированные образцы оксида цинка характеризуются набором частиц игольчатой и тонкозернистой структуры размерами 20-200 нм, на фоне которых отмечены конгломераты размером до 700 нм. Термическая обработка (прокаливание) соответствующих образцов гидроксида цинка в некоторой степени способствует разрушению крупных и образованию высокодисперсных частиц (менее 200 нм).

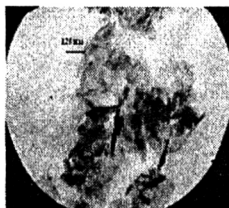


Рисунок 4 - Результаты просвечивающей электронной микроскопии образцов оксида цинка 74000X

Таблица 3 – Физико-механические свойства резиновых смесей на основе силоксанового каучука

Образец**	Показатели*						
	f_{ϵ} , МПа		σ , МПа	ϵ , %	θ , %	Н, усл. ед.	В, кН/м
	100%	300%					
1	1,1	3,4	6,9	490	2	57	18
2	1,1	3,4	6,1	470	2	56	16
3	1,2	3,9	6,5	400	2	57	18
4	1,4	4,3	6,9	400	2	57	18
5	1,1	3,2	6,1	420	2	55	17
6	1,1	3,3	6,8	470	2	56	20
7	1,1	4,0	7,4	460	2	57	19

* σ , - условная прочность при разрыве; ϵ , - относительное удлинение при разрыве; f_{ϵ} , - условное напряжение при 100% и 300% удлинении; θ - относительное остаточное удлинение; Н, - твёрдость по Шору А; В, - сопротивление к раздиру, R - эластичность по отскоку.

** 1 – ZnO стандартный; 2-7 – ZnO (наноразмерный); 2-4 (обр. №1); 5-7 (обр. №2); 2,5 – 1 мас.ч.; 3,6 – 2 мас.ч.; 4,7 – 5 мас.ч..

Осуществлялось сравнение свойств резин с высокодисперсным оксидом цинка со свойствами резин со стандартным оксидом цинка марки БЦОМ (ГОСТ (ТУ) 202-84). Анализ результатов приведенных в табл. 3, показывает, что введение уже 2 мас.ч. высокодисперсного оксида цинка обеспечивает достижение комплекса свойств силоксановых резин при использовании стандартного оксида цинка в количестве 5 мас.ч.. Также наблюдается некото-

рое увеличение M_{100} и M_{300} при использовании высокодисперсного оксида цинка в количестве 5 мас.ч. по сравнению с резинами со стандартным ZnO.

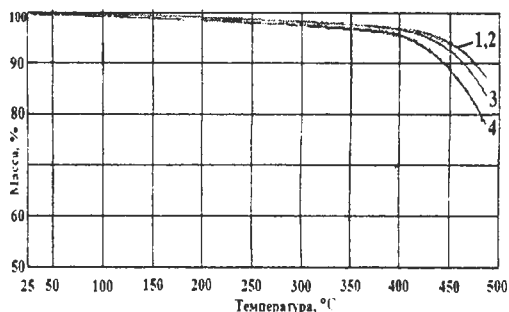
Рисунок 5 – Влияние содержания высокодисперсного оксида цинка (образец №2) на термические свойства силиконовых резин:

1 – 5 мас.ч.;

2 – 2 мас.ч.;

3 – 1 мас.ч.;

4 – 5 мас.ч. стандартный ZnO



Методом термогравиметрического анализа (анализатор PerkinElmer STA 6000) оценена термостабильность силиконовых резин со стандартным оксидом цинка (5 мас.ч.), с высокодисперсным оксидом цинка №2 в интервале температур от 25 до 500°C (рис. 5). Из представленных данных видно, что термостойкость силиконовых резин при введении высокодисперсного оксида цинка повышается. Надо отметить, что с введением высокодисперсного оксида цинка более 2 мас.ч. термостойкость не улучшается, кривые ТГА идентичны.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что с использование высокодисперсного оксида цинка вместо стандартного уменьшается необходимое содержание оксида цинка с 5 до 2 мас.ч., что позволяет при сохранении комплекса физико-механических свойств силиконовых резин повысить термостойкость. Уменьшение потери массы свидетельствует о высокой термостабилизирующей активности высокодисперсного оксида цинка. Улучшение свойств силиконовых резин с высокодисперсным оксидом цинка по сравнению с обычным оксидом цинка, по-видимому, можно связать с существенным увеличением поверхности контакта высокодисперсного оксида цинка с полимерной матрицей.

Таким образом, переход к высокодисперсному оксиду цинка позволяет не только уменьшить его содержание, но и получать резины с более высокими эксплуатационными свойствами.

4. Модификация высоконаполненных силиконовых резин органическими производными природных слоистых алюмосиликатов

Известно, что для создания полимерных нанокомпозитов большой интерес представляет использование природных неорганических структур на основе слоистых алюмосиликатов - монтмориллонита. Нанокомпозиты различных полимеров модифицированные четвертичными аммониевыми солями природ-

ных слоистых алюмосиликатов – монтмориллонитов обладают повышенными барьерными свойствами, термостойкостью и огнестойкостью при сохранении или даже улучшении физико-механических свойств. В данной главе представлены исследования по модификации силоксановых резин органическими производными природных слоистых алюмосиликатов.

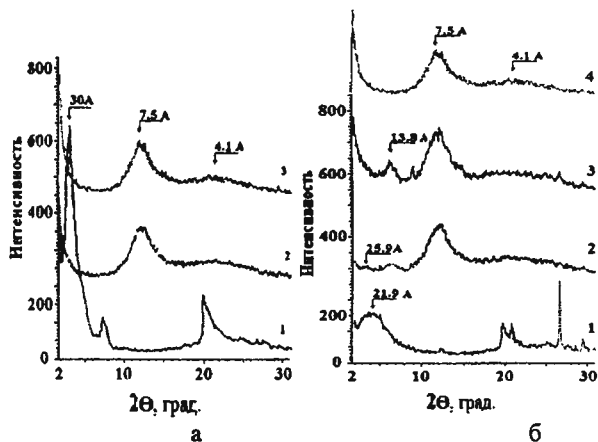


Рисунок 6 - Рентгенографический фазовый и структурный анализы органобентонитов и модифицированных ими силоксановых резин:

а - Cloisite 15A (1 - ОБ; 2 - резина с 5 мас.ч. ОБ; 3 - резина без ОБ),

б - ДДАН (1 - ОБ; 2 - резина с 2,5 мас.ч. ОБ; 3 - резина с 5 мас.ч. ОБ; 4 - резина без ОБ).

Для доказательства протекания процессов интеркаляции или эксфолиации органобентонитов (ОБ) в силоксановых резинах проводились рентгенографические фазовый и структурный анализы как самих органобентонитов, так и модифицированных ими силоксановых резин на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ излучения в режиме шагового сканирования (рис. 6). Как видно из представленных данных (рис. 6а, кривая 2), исчезновение базального отражения с межплоскостным расстоянием $\sim 30 \text{ \AA}$ от органобентонита марки Cloisite 15A свидетельствует о произошедшей его эксфолиации в резине, т.е. о процессе расщепления на единичные ламели наночастиц наполнителя со слоистой структурой в матрице материала. Таким образом, в результате эксфолиации наноглины и нарушения условия дифракции на дифрактограмме наблюдаются только диффузные отражения с межплоскостными расстояниями $\sim 7.5 \text{ \AA}$ и $\sim 4.1 \text{ \AA}$, характерные для силоксановой резины (рис. 6а, кривая 3).

Изучался характер взаимодействия силоксановой резины и органобентонитов, полученных на основе бентонита Верхне-Нурлатского месторождения РТ (рис.1б, в). На представленных дифрактограммах (рис. 6б, кривые 2 и 3) наблюдаются отражения и силоксановой резины, и органобентонита, т.е. образуется механическая смесь полимерной матрицы и агрегатов интеркалированной наноглины. Исходный Верхне-Нурлатский органобентонит характеризуется широким дифракционным отражением с межплоскостным расстоянием $\sim 21.9 \text{ \AA}$ от базальных плоскостей 001 (рис. 6б, кривая 1). В процессе смешения органобентонита и силоксановой резины происходит виедрение каучука в межпакетное пространство алюмосиликата с изменением размера последнего, что четко фиксируется на рентгенограмме появлением отражений с межплоскостными расстояниями $\sim 25.9 - 13.6 \text{ \AA}$. (кривая 2). Полученные результаты не позволяют сделать выводы о том, что образование нанокомпозита происходит во всем объеме резины, потому что невозможно определить количество интеркалированного полимера и соответственно размер фазы. Однако можно заключить, что происходят изменения на уровне слоев монт-мориллонита.

Наблюдаемые изменения и произошедшие процессы эксфолиации и интеркаляции должны сказаться на свойствах резин, в связи с чем изучались свойства силоксановых резин, модифицированных ОБ. Изучалось влияние ОБ на процессы пероксидной вулканизации силоксановых резин. Было установлено, что их введение в резиновую смесь приводит к замедлению процессов вулканизации, заключающемуся в увеличении времени оптимальной вулканизации и соответственно в уменьшении скорости вулканизации. Замедление процессов вулканизации, по всей видимости, связано с тем, что с введением в композицию ОБ, содержащих в своем составе четвертичные аммониевые соли, способные ускорять процессы разложения органических пероксидов, одновременно увеличивается содержание кислотных центров, акцептирующих радикальные процессы. В итоге результирующим эффектом влияния ОБ на процессы вулканизации является их замедление.

Анализ физико-механических свойств резин (табл. 4), показал, что введение органобентонитов уже в количестве 2,5 мас.ч. приводит к увеличению напряжения при 100 % удлинении, прочности и эластичности при некотором снижении относительного удлинения и твердости. Наибольшую эффективность проявляет Cloisite 15A.

Таблица 4 – Свойства силиконовых резин, содержащих различные ОБ

Резина	f_{100} , МПа	σ , МПа	ϵ , %	H, усл. ед.	R, %
Контрольный	1.5	6.2	400	61	37
2,5 мас.ч. Cloisite 15A	2.3	6.7	240	55	50
5 мас.ч. Cloisite 15A	2.2	6.6	240	55	46
2,5 мас.ч. ДДАН	1.7	6.8	390	52	40
5 мас.ч. ДДАН	1.7	6.8	380	51	40
2,5 мас.ч. КАТАБ	1.6	6.3	320	50	38
5 мас.ч. КАТАБ	1.7	6.1	360	49	37

где f_{100} - условное напряжение при 100% удлинении

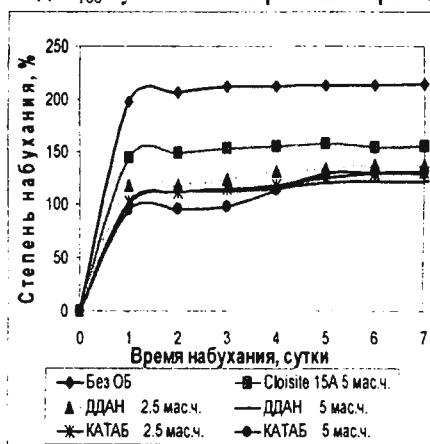


Рисунок 7 - Зависимость степени набухания силиконовых резин от времени выдержки в толуоле (T = 23±2 °C)

Оценивалось набухание модифицированных органо-бентонитами силиконовых резин в толуоле. Из представленных данных (рис. 7) можно сделать вывод, что введение в силиконовые резины органо-бентонитов приводит к существенному снижению их набухания в толуоле. Это.

подтверждает прошедшие процессы эксфолиации а также интеркаляции макромолекул каучука в межслоевое пространство слоистого силиката.

Оценка термостойкости резин на основе силиконовых каучуков проводилась в условиях динамического нагрева по кривым ТГ-ДТА (табл. 5). По полученным данным видно, что у наполненных резин с увеличением содержания органо-бентонита происходит смещение температуры начала деструкции в высокотемпературную область, а общая потеря массы снижается с 53 до 42 - 46%.

Таблица 5 – Влияние органобентонитов на термостойкость силиконовых резин термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) методом. Наполнитель А-300.

Состав образца	Интервал температур превращений, °С			Температура начала деструкции, °С	Общая потеря массы в интервале 30-600 °С, % мас
	Потеря массы в интервале, % мас				
контрольный	<u>30-350</u> 2.34	<u>350-430</u> 6.74	<u>430-600</u> 44.08	385	53.15
Cloisite 15A, 5 мас.ч.	<u>30-360</u> 4.38	<u>360-450</u> 16.32	<u>450-600</u> 22.57	392	43.27
ДДАН, 2.5 мас.ч.	<u>30-360</u> 2.15	<u>360-435</u> 7.69	<u>435-600</u> 36.61	383	46.45
ДДАН, 5 мас.ч	<u>30-370</u> 3.02	<u>370-455</u> 12.69	<u>455-600</u> 29.96	395	45.67
КАТАБ, 2.5 мас.ч.	<u>30-355</u> 2.98	<u>355-445</u> 11.02	<u>445-600</u> 31.33	385	45.33
КАТАБ, 5 мас.ч.	<u>30-365</u> 4.14	<u>365-455</u> 14.97	<u>455-600</u> 22.93	394	42.05

Анализ ДСК-кривых (рис. 8) выявил смещение температуры начала деструкции резин с повышением содержания вводимого органобентонита в высокотемпературную область (с 320 до 380 °С). Смещение температуры начала деструкции в высокотемпературную область ведет к сохранению физико-механических свойств после старения при высоких температурах, т.е. к повышению термостойкости силиконовых резин. Значительное улучшение термостойкости нанокомпозитов связано с замедлением термоокислительных процессов и достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения из резины наружу, а также кислорода воздуха внутрь резины.

Поскольку термостойкость как техническая характеристика определяется способностью резин эксплуатироваться при повышенных температурах, изучались свойства силиконовых резин после воздействия на них высоких температур.

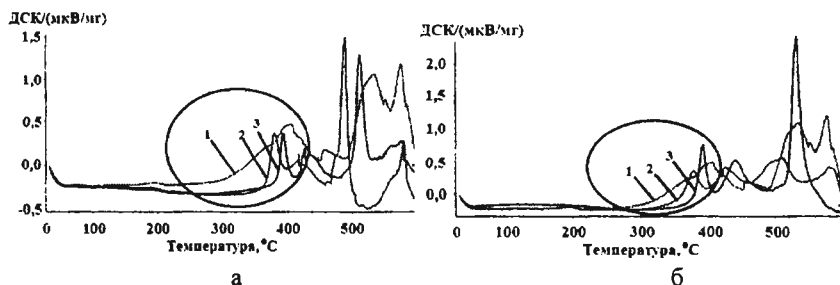


Рисунок 8 -Термические кривые ДСК, полученные при нагревании силиконовой резины на воздухе (А-300 40 мас.ч.): а – резины с ДДАН; б – резины с КАТАБ; 1– без ОБ, 2 – 2.5 мас.ч. ОБ, 3 – 5 мас.ч. ОБ

Таблица 6 – Влияние органобентонитов на термические свойства (ДТГ) силиконовых резин на основе каучука СКТВ-1, наполненных Аэросилом А-300 (40 мас.ч.) и Sikron SF-4000 (150 мас.ч.)

№ образца	Потеря массы в интервале температур, % масс. (максимум эффекта, °С)		Температура начала деструкции, °С	Общая потеря массы в интервале 30-600 °С, % мас
	25-350	350-600		
контрольный	1,87 (-)	26,19 (486)	373	28,06
Катамин АБ 5 мас.ч.	1,50 (-)	23,55 (511)	406	25,05
Cloisite 15А 5 мас.ч.	2,21 (-)	24,05 (509)	410	26,26

Согласно результатам введение органобентонитов повышает стойкость силиконовых резин к термоокислительному старению, о чем свидетельствует сохранение прочности и относительного удлинения при незначительном увеличении твердости (табл. 6). Повышенной термостойкостью отличаются резины, наполненные Росилом. Следует также отметить, что с введением органобентонита с катамином АБ замедляется ухудшение свойств и сохраняется эластичность силиконовых резин даже в жестких условиях старения при 350°С в течении 1 суток.

Анализ термических (ТГА-ДТГ) и физико-механических свойств высоконаполненных силиконовых резин после термостарения (табл. 5, 6) свидетельствует о том, что и при высоком наполнении (суммарно 190 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. каучука) органобентониты проявляют более сильный эф-

фekt термостабилизатора по сравнению с малонаполненными силикоксансовыми резинами.

Изучалась эффективность ОБ в резинах на основе фенилвинильного каучука СКТФВ-803. Термогравиметрический анализ показал повышение термостойкости резин на основе каучука СКТФВ-803, модифицированных органо-бентонитами как в условиях обычного, так и в условиях повышенного наполнения по сравнению с немодифицированными резинами, как на основе каучука СКТФВ-803, так и на основе каучука СКТВ.

Рисунок 9 – Динамический механический анализ фенилвинильных силикоксановых резин

от 0 до -150 °С):

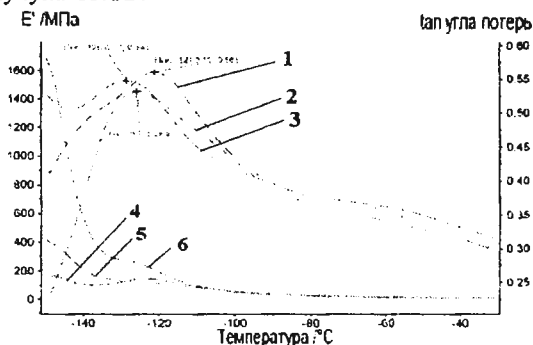
1, 4 – без ОБ;

2, 5 – с 5 мас.ч. КАТАБ;

3, 6 – с 5 мас.ч. Cloisite 15 A;

1-3 – тангенс угла механических потерь;

4-6 – модуль упругости



Методом динамического механического анализа (рис. 10) осуществлен анализ резин в интервале температур от -150 до 0 °С. По тангенсу угла механических потерь было установлено, что для резин, находящихся в высокоэластическом состоянии, введение ОБ позволяет снизить температуру сохранения подвижности макромолекул каучука с -121 до -128 °С. В то же время, как следует из представленных данных, для резин, находящихся в стеклообразном состоянии, при введении ОБ наблюдается существенное увеличение модуля упругости, причем наиболее сильно для резин, содержащих Cloisite 15A, в которых произошла эксфолиация. Увеличение модуля упругости резин, находящихся в стеклообразном состоянии, с введением ОБ происходит, по-видимому, в результате прошедших процессов эксфолиации и интеркаляции в связи с существенным увеличением уровня межфазных взаимодействий.

Изучалась влияние ОБ на огнестойкость резин. Результаты термогравиметрических (ТГ-ДТГ) исследований (рис. 11) свидетельствуют о замедлении потери массы силикоксановых резин с тригидратом алюминия, модифицированных органо-бентонитом, что достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения из резины, замедления термоокислительных процессов а также в результате процессов коксообразования.

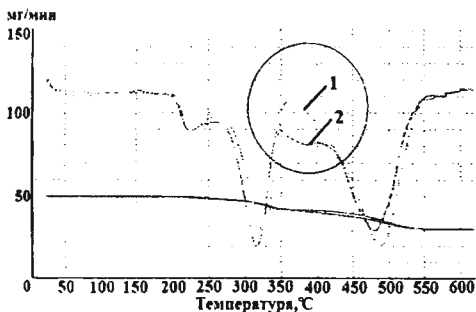
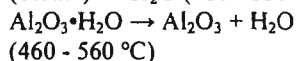
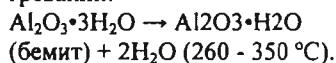


Рисунок 10 – Кривые ДТ-ТГ анализов силиконовых резин с тригидратом алюминия (1- без органобентонита, 2- с КатАБ)

Реакция разложения тригидрата алюминия при нагревании:



Было установлено, что введение органобентонитов в силиконовые резины содержащих в качестве антипирена тригидрат оксида алюминия, значительно улучшает их стойкость к открытому пламени, причем такие резины обладают самозатухающими свойствами даже после длительного воздействия огня. Следует отметить, что повышение огнестойкости силиконовых резин происходит для всех изученных марок ОБ. Кислородный индекс таких резин с ОБ достигает 60.

Оценивалось сохранение свойств силиконовых резин после воздействия на них открытого пламени. Было установлено, что даже после пребывания в открытом пламени в течение 15 секунд в резинах, модифицированных ОБ, сохраняется остаточная прочность, в то время как контрольные резины разрушились (табл. 7). Наибольшей огнестойкостью обладают резины, модифицированные ОБ с катамином АБ.

Таблица 7 - Свойства силиконовых резин после воздействия открытого пламени

Образец	До испытаний		5 с		10 с		15 с	
	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %
Без ОБ	4,6	120	4,1	70	1,0	20	-	-
Cloisite 15А 5 мас.ч.	3,5	250	2,5	170	1,0	50	0,4	0
Cloisite 30В 5 мас.ч.	3,8	200	2,6	80	1,0	30	0,5	10
КАТАБ 5 мас.ч.	3,9	190	3,8	80	1,9	60	1,5	50

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние вида и содержания наполнителей на свойства силоксановых резин. Установлено, что резины, содержащие до 200 мас.ч. наполнителя обладают уровнем физико – механических свойств, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к резинотехническим изделиям, при сохранении высокой термостойкости.

2. Впервые изучено влияния аминозэфиров борной кислоты на свойства силоксановых резин. Установлено, что аминозэфиры борной кислоты благодаря своей структуре являются эффективными физическими модификаторами силоксановых резин и способны проявлять свойства пластификатора, являются регуляторами вязкости резиновой смеси при переработке, а также повышают физико-механические свойства и термостойкость.

3. Впервые изучено влияние высокодисперсного оксида цинка на термические и физико-механические свойства силоксановых резин. Установлено, что высокодисперсный оксид цинка уже при содержании 2 мас.ч. является эффективным термостабилизатором, повышающим термостойкость силоксановых резин.

4. Изучена эффективность использования органобентонитов, в том числе на основе бентонитов Верхне-Нурлатского месторождения, в силоксановых резинах на основе СКТВ и СКТФВ (в том числе, высоконаполненных). В результате проведенных исследований установлено, что модификация силоксановых резин органобентонитами позволяет улучшить стойкость к набуханию в толуоле в два раза, увеличить температуру начала деструкции резин - на 40 °С, термостойкость и огнестойкость при сохранении основных свойств, что является следствием произошедших процессов эксфолиации и интеркаляции.

5. В результате проведенных исследований разработаны и внедрены в производство силоксановые резины, обладающие повышенной огнестойкостью. На резины разработаны технические условия (ТУ 2294-003-34751456-2002 изм.№2).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Гадельшин, Р.Н. Высоконаполненные резины на основе силоксанового каучука / Р.Н. Гадельшин., А.Д. Хусаинов, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – Т.14. – № 1. – С.163–168.
2. Гадельшин, Р.Н. Влияние наноразмерного оксида цинка на свойства силоксановых резин / Р.Н. Гадельшин, Ю.Н. Хакимуллин, А.Д. Хусаинов, А.Ф.

Дресвянников, Е.В. Петрова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 12. – С. 80–82.

3. 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.17. – № 3. – С. 96–99.

4. Гадельшин, Р.Н. Модификация силиконовых резин аминозфиром борной кислоты / Р.Н. Гадельшин, А.Д. Хусаинов, Ю.Н. Хакимуллин, Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина, И.М. Давлетбаева // Журнал прикладной химии. . – 2013. – Т. 86. – № 9. – С. 1463-1467.

Научные статьи и материалы конференций

1. Гадельшин, Р.Н. Получение и свойства высоконаполненных силиконовых резин / Р.Н. Гадельшин, А.Д. Хусаинов, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы XIII-ой международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань. – 2009. – С. 245.

2. Гадельшин, Р.Н. Получение и свойства высоконаполненных силиконовых резин / Р.Н. Гадельшин, А.Д. Хусаинов, Ю.Н. Хакимуллин // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Волгоград. – 2011. – Т. 3. – С. 53.

3. Гадельшин, Р.Н. Высоконаполненные силиконовые резины модифицированные борорганическими добавками / Р.Н. Гадельшин, Р.Р. Мингалеев, М.В. Ильясов, Д.С. Асафьева, И.М. Давлетбаева, А.Д. Хусаинов, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы Научной школы с международным участием «Новые материалы и технологии переработки полимеров». – Казань. – 2012. – С. 34– 36.

4. Хакимуллин, Ю.Н. // Свойства силиконовых резин модифицированных органобентонитами» / Ю.Н. Хакимуллин, Р.Н. Гадельшин, О.Н. Денежкин // Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Каучук и Резина – 2013: традиции и новации». – Москва. – 2013. – С.73 – 74.

Соискатель



Р.Н. Гадельшин

Заказ № 220

Тираж 100 экз

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015, Казань, К. Маркса, 68

102