

УДК 678

DOI: 10.15372/KhUR20180113

## Нанокomпозиты силоксановых резин с повышенной термо- и огнестойкостью и защитные прорезиненные материалы на их основе\*

Ю. Н. ХАКИМУЛЛИН<sup>1</sup>, Р. Н. ГАДЕЛЬШИН<sup>1</sup>, Э. Н. ПУХАЧЕВА<sup>2</sup><sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: hakim123@rambler.ru

<sup>2</sup>Казанский химический научно-исследовательский институт, Казань, Россия

(Поступила 01.06.17; после доработки 23.01.18)

### Аннотация

Проведены исследования по разработке силоксановых резин с повышенной термо-, огнестойкостью. С использованием органобентонитов отечественного и зарубежного производства получены нанокomпозиты резин на основе силоксанового каучука СКТВ-1, наполненных тригидратом алюминия. Установлено, что введение органобентонитов в силоксановые резины, наполненные  $Al(OH)_3$ , способствует повышению их термо- и огнестойкости. По результатам экспериментов с использованием в качестве армирующей основы стеклоткани, кремнеземной и арамидной ткани разработаны огнестойкие теплозащитные материалы, а также технология получения тканей методом клеепромазки на клеепромазочных машинах ИВО 3320 и Siltex. Проведены испытания полученных материалов и предложены области применения защитной одежды на их основе.

**Ключевые слова:** нанокomпозиты, силоксановые резины, огнестойкость, защитные прорезиненные материалы

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент развитие техники характеризуется ужесточением условий эксплуатации различных изделий и, соответственно, повышением требований к материалам, используемым при их изготовлении. Это относится и к эластомерным материалам. В этой связи большой интерес представляют резины на основе специальных каучуков, в том числе силоксановых. Они отличаются

широким температурным интервалом эксплуатации, высокой стойкостью к УФ-излучению, озону, к термическому старению на воздухе и в вакууме, высокими диэлектрическими свойствами, а также физиологической инертностью [1–3]. Благодаря своим свойствам силоксановые резины применяются в электротехнике, авиакосмической промышленности, машино- и судостроении, медицине и строительстве. Они используются для изготовления проводов и кабелей, кратковременно работающих в условиях пожара, изоляционной защиты уплотнений, покрытий для космических кораблей и ракет, а также для систем, где недопустимы отказы работы оборудования. Расширение областей применения силоксановых резин,

\*Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные пути развития систем жизнеобеспечения в условиях современных вызовов и угроз», 10 ноября 2016 г., Казань, Республика Татарстан.

постоянное ужесточение требований к ним, в том числе и по термо-, огнестойкости, требует поиска новых подходов при их создании.

Традиционные способы уже не позволяют существенно улучшить свойства резин, в том числе силиконовых, поэтому внимание исследователей все чаще привлекают методы химической и физической модификации каучуков и резин. Одним из наиболее перспективных направлений представляется создание нанокомпозитов на основе эластомеров с использованием различных наноразмерных наполнителей [4–10]. Анализ работ с введением наноразмерных наполнителей как в процессе синтеза каучуков, так и на стадии переработки при получении резин показывает исключительную действенность этого подхода. Его использование в случае силиконовых резин позволило получить нанокомпозиты с повышенной термо- и огнестойкостью.

Известно, что в создании полимерных нанокомпозитов хорошо зарекомендовали себя органобентониты (ОБ) [11, 12]. Нанокомпозиты различных полимеров, модифицированные четвертичными аммониевыми солями природных слоистых алюмосиликатов, обладают повышенными барьерными свойствами, термо- и огнестойкостью при сохранности или даже улучшении их физико-механических свойств.

Ранее [13, 14] была изучена модификация силиконовых резин ОБ зарубежного (фирма Southern Clay, США) и отечественного производства. Методами рентгенографического фазового и структурного анализов установлена возможность интеркаляции и эксфолиации силиконового каучука СКТВ-1 в присутствии ОБ Cloisite 15A либо отечественных марок.

Обнаружено, что введение ОБ замедляет процессы пероксидной вулканизации и способ-

ствует увеличению напряжения при 100 % удлинении, прочности и эластичности, при некотором снижении относительного удлинения и твердости, снижению набухания в толуоле модифицированных силиконовых резин [15].

Кроме того, ОБ проявляют свойства эффективных термостабилизаторов, что выражается в смещении температуры начала деструкции резин (по данным дифференциальной сканирующей калориметрии) и снижении потери массы в условиях динамического нагрева (по данным термогравиметрических исследований). Об этом также свидетельствует сохранение прочности и относительного удлинения силиконовых резин после термостарения [15].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения резин использовался диметилметилвинильный каучук СКТВ-1. Базовая рецептура включала следующие наполнители: аэросил-А-300 (ТУ 241-321695418-002-2003, 40 мас. ч.), антиструктурирующая добавка НД-8 (8 мас. ч.), пероксимон F-40 (1.6 мас. ч.), тригидрат алюминия марки Treefil-744-300 VST (120 мас. ч.). Также получены резины по базовой рецептуре с добавлением ОБ на основе бентонита Верхне-Нурлатского месторождения Республики Татарстан, модифицированного диметилдиалкиламмоний хлоридом (5 мас. ч.). В состав радиационных вулканизаторов пероксид не вводился.

Резиновые смеси изготавливались на пластикордере Brabender при температуре 70 °С, частота вращения роторов 60 мин<sup>-1</sup>, общее время смешения 8 мин. Вулканизация осуществлялась в гидравлическом прессе с электроподогревом при температуре 160 °С в течение 20 мин. Прессующее давление 10 МПа.

ТАБЛИЦА 1

Влияние состава на термические (ТГ-ДТГ) свойства силиконовых резин на основе СКТВ-1, содержащих Al(OH)<sub>3</sub>

Образцы	Интервал температур, °С				Температура начала			Общая потеря массы в интервале 25–600 °С, мас. %
	(Потеря массы, мас. %)				потери массы, °С			
Базовая рецептура	25–150	150–260	260–360	360–560	203	276	379	38.93±0.2
	(0.09)	(2.59)	(12.19)	(23.91)				
То же + ОБ	25–150	150–260	260–350	350–560	201	274	420	40.58±0.2
	(0.15)	(3.04)	(12.95)	(24.20)				

Прорезиненные ткани получали методом шпредингования резиновых смесей в виде 25-30 % растворов в нефрасе С-2 на клеепромазочных машинах ИВО 3320 и Siltex. Радиационную вулканизацию проводили с использованием радиационной установки РВ-1200  $\gamma$ -излучением ( $Co^{60}$ ).

Термогравиметрический анализ выполнен с помощью термоанализатора SDC Q 600, в воздушной среде, скорость нагрева 10 °С/мин. Свойства прорезиненных материалов проанализированы на соответствие нормативным документам.

Испытание на огнестойкость проводилось путем поджигания образцов на горелке типа

ТАБЛИЦА 2

Техническая характеристика огнестойких прорезиненных материалов ОТС

Показатели	НД на определяемый показатель	Требования ГОСТ Р 53264	Фактическое значение		
			ОТС-800	ОТС-500	ОТСФ
Тип армирующей основы			Кремнеземная ткань	Стеклоткань	Арамид конструкционная
Поверхностная плотность ткани, г/м <sup>2</sup>			620	390	134
Поверхностная плотность материала, г/м <sup>2</sup>	ГОСТ 17073-71	300-750	790 ±20	550± 20	380±20
Разрывная нагрузка, Н,	ГОСТ 30303-95				
– по основе, не менее		500	1960±30	3528±30	1029±20
– по утку, не менее		500	784±20	3234±30	1617±30
Разрывная нагрузка после воздействия 300 °С (16 мин), Н,	ГОСТ 30303-95				
– по основе, не менее		250	1666±30	2401±30	2744±30
– по утку, не менее		250	784±20	990±20	1421±30
Сопротивление раздиранию, Н,	ГОСТ 30304-95				
– по основе, не менее		40	64±5	59±5	392±10
– по утку, не менее		40	69±5	54±5	294±10
Сопротивление раздиранию после воздействия 300 °С (16 мин), Н,	ГОСТ 30304-95				
– по основе, не менее		20	39±5	29±5	255±10
– по утку, не менее		20	49±5	34±5	186±10
Водонепроницаемость при статическом давлении 1000 мм вод.ст., мин, не менее	ГОСТ Р 53264-2009 п.7.9	1	первая капля воды при 900 мм вод.ст.	первая капля воды при 700 мм вод.ст.	1.5±0.5
Усадка после намокания и высушивания, %,					
– по основе, не более	ГОСТ 30157.0-95	2.5	2.1±0.3	1.8±0.3	<2.5
– по утку, не более	ГОСТ 30157.1-95	2.5	2.0±0.3	1.6±0.3	<2.5
Устойчивость к истиранию, циклы, не менее	ГОСТ Р 53264-2009 п.7.11	1000	1000±30 трещины, сдиры	1000±30 трещины, сдиры	5000±50 трещины, сдиры
Морозостойкость, °С, не выше	ГОСТ 15162-82	-40	-40±2	-40±2	-40±2
Устойчивость к контакту с нагретыми до 400 °С твердыми поверхностями, с, не менее	ГОСТ Р 53264-2009 п.7.13	15	более 15	более 15	более 15
Устойчивость к воздействию открытого пламени, с, не менее	ГОСТ Р 53264-2009 п.7.14	30	более 120	более 120	более 30
Жесткость, Н, не более	ГОСТ 8977-74	0.3	0.23±0.05	0.17±0.05	0.1±0.05

MEGA 1 с пьезоподжигом Kovica KS-1005 (Корея). Образцы размерами 2–4 см, толщиной 1 мм подносили к горелке под углом 90 °С, поджигали по центру, выдерживали в открытом пламени в течение различного времени (5–60 с). Затем определяли характер воспламенения, время горения после выноса из открытого пламени и способность к самозатуханию.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что, несмотря на повышение термостойкости силоксановых резин, ОБ неэффективны в качестве антипиренов и не улучшают их огнестойкость. По этой причине оценивалась эффективность ОБ в сочетании с традиционными антипиренами, в частности с тригидратом оксида алюминия. Результаты термогравиметрических исследований модифицированных ОБ силоксановых резин, содержащих  $Al(OH)_3$ , свидетельствуют о повышении температуры начала потери массы за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения из резины, замедления термоокислительных процессов и процессов коксообразования (табл. 1).

Установлено, что введение ОБ в силоксановые резины, содержащие в качестве антипирена  $Al(OH)_3$ , значительно улучшает их стойкость к открытому пламени, причем такие резины обладают самозатухающими свойствами даже после длительного воздействия огня, а их кислородный индекс достигает 60.

Оценивалось сохранение свойств силоксановых резин после воздействия открытого пламени. Обнаружено, что даже после пребывания в открытом пламени в течение 15 с резины, модифицированные ОБ, сохраняют остаточную прочность, в то время как контрольные резины разрушились.

Таким образом, на основе разработанных резин с повышенной огнестойкостью можно получать прорезиненные материалы с улучшенными свойствами, огнестойкостью и пониженной проницаемостью к агрессивным средам.

Разрабатывались прорезиненные материалы с использованием армирующих односторонних тканей различной природы: ОТС-800 (кремнеземная ткань), ОТС-500 (стеклоткань конструкционная), ОТСФ (арамид). Резиновые покрытия тканей сделаны на основе силокса-

нового каучука СКТВ-1. Вулканизация материалов осуществлялась радиацией ( $\gamma$ -излучение дозой 100 кГр). В материале ОТСФ на базовый резиновый слой наносилось покрытие на основе фторкаучука.

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что материалы ОТС (облегченная ткань силиконовая) с резиновым покрытием на основе метилвинилсилоксанового каучука обладают высокой механической прочностью, устойчивостью к открытому пламени и непосредственному контакту с нагретой до 400 °С твердой поверхностью. Материалы не воспламеняются, не горят, на поверхности образцов материала отсутствуют следы копоти даже после длительного воздействия открытого пламени. Физико-механические показатели снижаются незначительно после выдерживания материала в течение 16 мин в сушильном шкафу при температуре 300 °С (требование ГОСТ Р 53264–2009) [16]. Материал ОТСФ характеризуется более высокими показателями сопротивления раздиранию и устойчивостью к истиранию. Масса покрытия на материалах ОТС варьирует в пределах 180–200 г/м<sup>2</sup>. Огнестойкий теплозащитный материал устойчив также к агрессивным средам, растворителям и маслам.

Материал ОТС обеспечивает защиту при воздействии газообразных токсичных химических веществ: при содержании хлора в газовой смеси (2890±40) мг/м<sup>3</sup> в течение 50 мин, при содержании аммиака в газовой смеси (710±30) мг/м<sup>3</sup> в течение 45 мин. Эластичные материалы ОТС (коэффициент жесткости менее 0.3 Н) и ОТСФ (01 Н) могут использоваться для изготовления защитной одежды пожарных, электро- и газосварщиков, специалистов металлургической, нефтегазовой промышленности, работающих в условиях воздействия теплового излучения и открытого пламени, при тушении пожаров и проведении различных аварийно-спасательных работ в непосредственной близости к открытому пламени.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что использование органобентонитов в силоксановых ре-

зинах, содержащих в качестве антипирена тригидрат алюминия, позволяет существенно повысить как их термостойкость так и огнестойкость. С использованием разработанных резин получены прорезиненные материалы, обладающие улучшенными свойствами, стойкостью к агрессивным средам, термостойкостью и огнестойкостью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рейхсфельд О. В. Химия и технология кремнийорганических эластомеров М.: Химия, 1973. 176 с.
- 2 Шетц М. Силоксановый каучук. Л.: Химия, 1975. 192 с.
- 3 Хакимуллин Ю. Н., Хусаинов А. Д. Основы технологии переработки силоксановых эластомеров: учеб. пособие. Казань: изд. КНИТУ, 2014. 164 с.
- 4 Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- 5 Помогайло А. Д., Джардиналиева Г. И. Металлополимерные гибридные наноккомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
- 6 Хакимуллин Ю.Н., Курбангалеева А. Р. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 12. С. 78–81.
- 7 Чвалун С. Н., Новокшопова Л. А., Коробко А. П., Бревнов П. Н. // Рос. хим. ж. 2008. Т. 11, № 5. С. 52–57.
- 8 Тугорский И. А., Скловский М. Д. Межфазные явления в полимерных композитах. М: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. 100 с.
- 9 Иванчев С. С., Озерин А. Н. // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 2006. Т. 48, № 8. С. 1531–1544.
- 10 Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные наноккомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
- 11 Полимерные наноккомпозиты / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
- 12 Антипов Е. М., Баранников А. А., Герасин В. А., Шклярчук Б. Ф., Цамалашвили Л. А., Fisher H. R., Разумовская И. В. // Высокомолекул. соед., сер. А. 2003. Т. 45, № 11. С. 1885–1899.
- 13 Хакимуллин Ю. Н., Гадельшин Р. Н., Денежкин О. И. // Тез. докл. 3-й Всерос. конф. “Каучук и резина-2013: традиции и новации”, апрель 2013 г. Москва, 2013. С. 73–74.
- 14 Гадельшин Р. Н., Губайдуллина А. М., Лыгина Т. З., Наумкина Н. И., Трофимова Ф. Е., Хакимуллин Ю. Н., // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 20–22.
- 15 Гадельшин Р. Н. Модифицированные силоксановые резины высокого наполнения: Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2013. 120 с.
- 16 Хакимуллин Ю. Н., Гадельшин Р. Н., Курбангалеева А. Р., Гиматдинова Г. Р. Силоксановые резины с повышенной термо-, огнестойкостью: Сб. докл. 3-й Всерос. науч.-техн. конф. ФГУП “ВИАМ”, июнь 2016 г. Москва, 2016. С. 38.

