

Р. Н. Гадельшин, Ю. Н. Хакимуллин, А. Д. Хусаинов

ВЛИЯНИЕ ВИДА И СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: силоксановая резина, высокое наполнение, термостойкость, вулканизация.

Изучено влияние вида и содержания наполнителей на кинетику процессов вулканизации, физико-механические и термические свойства высоконаполненных силоксановых резин. Установлено, что вулканизаты содержащие до 150 мас.ч. кварцита SF – 4000 на 40 мас. ч. активного наполнителя обладают уровнем физико – механических свойств удовлетворяющие требованиям к резинотехническим изделиям при сохранении высокой термостойкости.

Keywords: siloxane vulcanizates, highly filled, thermal stability.

The influence type and content of fillers on kinetic of processes vulcanization, physical-mechanical and thermal properties of highly filled siloxane rubbers. Found that vulcanizates containing up to 150 parts by weight Quartzite SF - 4000 at 40 wt. including active filler possess the level of physical - mechanical properties meet the requirements for rubber goods while maintaining a high thermal stability.

Введение

Силоксановые эластомеры благодаря их уникальным свойствам находят широкое применение в самых различных областях современной техники [1 - 4]. Главная цепь полисилоксанов состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния, имеющего органическое обрамление. Такая молекулярная структура, объединяющая структурные особенности силикатных материалов и органических соединений, и определяет основные свойства силоксановых эластомеров.

В настоящее время считается общепризнанным, что с экономической точки зрения возможности улучшения свойств силоксановых резин за счёт модификации полимерной основы уже во многом исчерпаны. В этой связи важная роль в создании новых материалов и снижения их стоимости принадлежит наполнителям и модификаторам.

Наполнители для силоксановых резин должны отвечать двум основным требованиям: они должны быть устойчивыми при всех условиях, в которых резина может работать, и должны быть инертны ко всем остальным составным частям композиции. Эти требования ограничивают выбор наполнителей различными типами кремнезёма и некоторыми неорганическими солями и окислами.

Хорошо известно, что размер и форма частиц наполнителя, их склонность к агломерации, способность к диспергированию и химическая природа поверхности существенно влияют на механические свойства резин. Широко используемыми наполнителями для силоксановых каучуков являются кремнеземные наполнители которые делятся на безводные кремнекислоты (аэросил) и гидратированные (белые сажи) [4]. Лучшими усиливающими наполнителями для силоксановых каучуков являются пирогенные кремнезёмы - аэросилы, благодаря их высокой дисперсности, химической чистоте и однородности по размерам частиц, причём эффект усиления в значительной степени зависит от её удельной поверхности [5]. Пирогенный диоксид кремния представляет собой порошок, состоящий из сфери-

ческих частиц, для которого характерна очень высокая удельная поверхность – 100-380 м²/г. Основными его достоинствами являются тиксотропный и усиливающий эффект в резинах, хорошая диспергируемость в каучуках. К недостаткам пирогенного диоксида кремния следует отнести чрезмерное повышение и ухудшение текучести полимерных композиций. Взаимодействие между кремнезёмными наполнителями и силоксановым каучуком обусловлено прежде всего сорбционными процессами. Аэросил обладает сильными адсорбционными свойствами по отношению к полисилоксанам. Основные представления по усилению каучука аэросилом связывают с наличием на его поверхности активных силанольных групп и координационно ненасыщенных атомов кремния поверхности аэросила.

Хотя экономический эффект от использования наполнителей является очень важным, определяющее значение имеет способность наполнителей придавать новые свойства полимерным материалам по сравнению с ненаполненными материалами. Наполнители часто являются особого рода модификаторами, так как используются для повышения производительности процесса переработки смеси в изделия и придания материалам специальных свойств.

В связи с этим изучалось влияния содержания и вида наполнителя на комплекс свойств резин на основе силоксанового каучука СКТВщ.

Экспериментальная часть

Получение резиновых смесей на основе силоксанового каучука осуществлялось на пластикордере Brabender при температуре 70 °С и скорости вращения роторов 60 об./мин. Для вулканизации силоксанового каучука СКТВщ использовался пероксимон F-40, который представляет собой 40 % пасту с мелом. Общее время смешения 10 минут. После смешения резиновые смеси подвергали листованию на лабораторных вальцах и после вылежки в течении 24 часов подвергались исследованию вулканизационных свойств на виброреометре «Reomett – 100 S» при температуре 160°С в течение 30 мин. Далее резиновые смеси вулканизовались в гидрав-

лических прессах при температуре 160°C в течении 20 минут. Резины испытывали на прочность при разрыве, на относительное остаточное удлинение, модули при определенном растяжении, на эластичность по отскоку, твердость по Шору А.

Из литературных данных известно, что оптимальный комплекс физико-механических свойств у силиконовых резин достигается при содержании в них 40 мас.ч. активных кремнеземных наполнителей, таких как Аэросил-300 (А-300) и Росил-175 на 100 мас.ч. каучука. В проведенных исследованиях изучались свойства силиконовых резин содержащих кроме активных наполнителей дополнительно инертный кремнеземный наполнитель кварцит SF-4000 в количествах от 0 до 300 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука.

Оценка влияния содержания кварцита на вулканизационные характеристик силиконовых резиновых смесей показала, что скорость вулканизации при увеличении содержания кварцита уменьшается с одновременным увеличением оптимального времени вулканизации (табл. 1). Это, по-видимо-

Таблица 1 – Влияние содержания кварцита на вулканизационные характеристики наполненных аэросилом или росилом резиновых смесей на основе силиконового каучука СКТВщ

Показатели	Наполнитель А-300 40 мас.ч.						
мас.ч. кварцита	0	50	100	150	200	250	300
Тем-ра исп-ия, °C	160 °C						
M _{min} , Н·м	32	40	53	67	89	105	129
M _{max} , Н·м	69	85	110	122	152	174	199
ΔM, Н·м	37	45	57	55	63	69	70
M ₉₀ , Н·м	65,3	81	104	117	145	167	192
t _s , мин	1,4	1,4	1,2	1,6	1,8	1,8	2
t ₉₀ , мин	10,8	11	11	12	13,5	16	17,4
R _v , мин ⁻¹	10,6	10,4	10,2	9,6	8,5	7	6,5
Показатели	Наполнитель Росил-175 40 мас.ч.						
мас.ч. кварцита	0	50	100	150	200	-	-
Тем-ра исп-ия, °C	160 °C						
M _{min} , Н·м	30	32	34	36	48	-	-
M _{max} , Н·м	65	70	76	106	126	-	-
ΔM, Н·м	35	38	42	70	78	-	-
M ₉₀ , Н·м	61,5	66	71	99	118	-	-
t _s , мин	1,4	1,6	1,6	1,6	1,8	-	-
t ₉₀ , мин	5,6	5,6	6,2	7,5	8,4	-	-
R _v , мин ⁻¹	23,8	25	21,7	17	15,1	-	-

му, связано с тем, что при высоком содержании инертного наполнителя ухудшается доступность винильных групп силиконового каучука друг к другу в процессе вулканизации. Дополнительное введение кварцита приводит к увеличению максимально-

го и минимального крутящих моментов. Следует отметить, что при содержании более 150 мас.ч. кварцита наблюдается резкое увеличение оптимального времени вулканизации и соответственно уменьшение скорости вулканизации для смесей с аэросилом, а для смесей с росилом уже при содержании 100 мас.ч. кварцита.

Анализ физико-механических свойств показывает, что с увеличением содержания кварцита снижается прочность и относительное удлинение резин (рисунок 1). Для резин наполненных Аэросилом при введении кварцита до 100 мас.ч. снижение прочности минимально, однако следует отметить, что при этом происходит значительное снижение относительного удлинения.

Стоит отметить интересный факт, что при введении 100 мас.ч. кварцита для вулканизатов с Аэросилом происходит увеличение модуля при 100% удлинении в 4 раза (рис. 2). Это должно благотворно сказаться на эксплуатационных свойствах таких резин.

Твёрдость резин с увеличением содержания кварцита закономерно возрастает, а эластичность падает, причем наиболее значительно это происходит до содержания кварцита 100 мас.ч. (рис. 3).

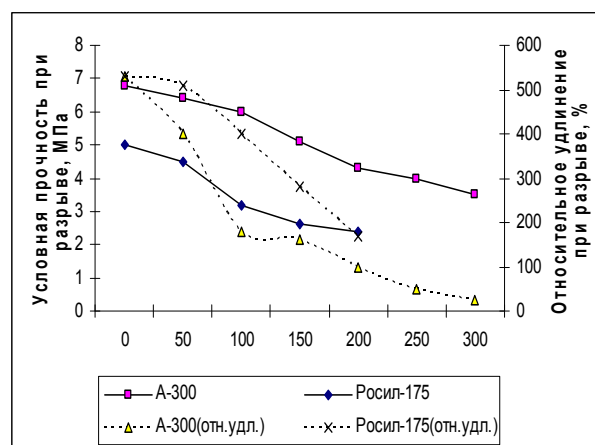


Рис. 1 – Влияние вида, содержания наполнителя (А-300, Росил-175 и кварцита) на условную прочность и относительное удлинение при разрыве вулканизатов на основе СКТВщ

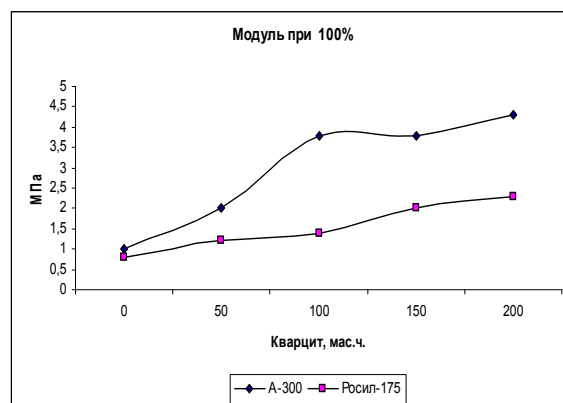


Рис. 2 – Влияние вида, содержания наполнителя (А-300, Росил-175 и кварцита) на условное напряжение при 100 % удлинении силиконовых резин на основе СКТВщ

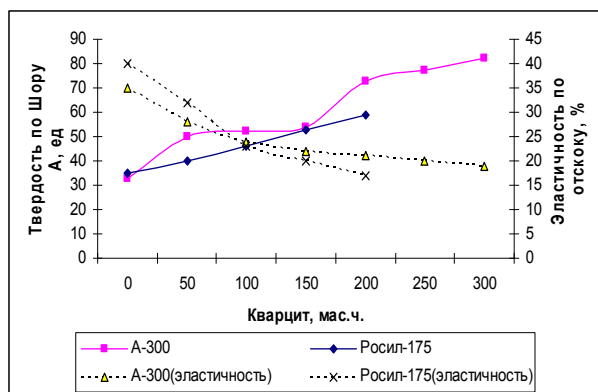


Рис. 3 - Влияние вида, содержания наполнителя (А-300, Росил-175 и кварцита) на твердость и эластичность по отскоку силиконовых резин на основе СКТВш

Таким образом, анализ влияния содержания кварцита на свойства силиконовых резин свидетельствует о том, что резины содержащие дополнительно к 40 мас. ч. активного наполнителя 50-150 мас.ч. кварцита SF – 4000 обладают уровнем свойств позволяющим им эксплуатироваться в виде резинотехнических изделий различного назначения.

Дальнейшие исследования проводились для резин содержащих дополнительно к 40 мас.ч. Аэросила (А-300) 50-150 мас.ч. кварцита. Как известно, силиконовые резины не обладают хорошей химической стойкостью и барьерными свойствами. Это проявляется в первую очередь в их стойкости к воздействию различных органических растворителей, масел, топлив. Чтобы повысить этот показатель, применяют либо химически стойкие полимеры, как фторсилоксаны, либо этого добиваются за счет очень высокого наполнения резин сорбционно-неактивными наполнителями. Оба варианта имеют недостатки: первый связан с высокой стоимостью фторсилоксанов, а результатом второго является ухудшение физико-механических свойств. Результаты набухания резин в толуоле представлены на рисунке 4. Из полученных результатов можно заключить, что уже при содержании 50 мас.ч. кварцита степень набухания уменьшается вдвое, а при дальнейшем увеличении наполнителя до 150 мас.ч. в четыре раза.

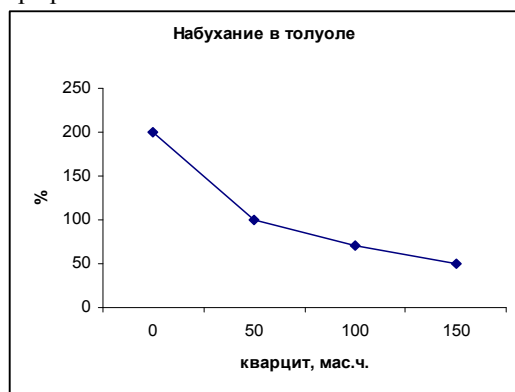


Рис. 4 – Влияние содержания кварцита на степень набухания силиконовых резин в толуоле (7 суток, 20°C)

В связи с тем что резины на основе силиконовых каучуков отличаются высокой термостойкостью изучалось поведение высоконаполненных силиконовых резин при высоких температурах методами ДТГ и ТГА (табл.3).

Из полученных результатов можно сделать вывод об увеличении температуры начала деструкции по мере повышения наполнения, а также об уменьшении потери массы в интервале 350-600 °С. Эндотермические эффекты до 200°C, при которых наблюдается небольшая потеря в весе (до 10% мас.), соответствуют выделению летучих продуктов. Эндотермические эффекты до 250°C могут быть связаны с разложением вводимых в полимер добавок. В области температур 320-350°C и 380-400°C и выше наблюдаются экзотермические эффекты, связанные с интенсивным отщеплением винильных и метильных групп соответственно, что является признаком термоокислительной деструкции.

Таблица 2 – Влияние наполнителей на термические свойства силиконовых резин методом ДТГ и ТГА

Нап- тель	Потеря массы в интервале температур, % мас. (максимум эффекта, °С)		Температура деструкции, °С	Общая потеря массы в интервале 30-600 °С, % масс.
А-300	30- 350 2,34 (-)	350- 600 50,82 (394)	385	53,15
А-300/ Кварцит (40/50)	30- 350 0,88 (-)	350- 600 36,01 (496)	392	36,89
А-300/ Кварцит (40/150)	30- 350 2,17 (-)	350- 600 29,04 (482)	400	31,21

Однако, даже, несмотря на высокую информативность методов ТГА и ДТГ, трудно реально оценить свойства полимеров при воздействии высоких температур в течение продолжительного времени. Чтобы узнать, как будут вести себя силиконовые резины при высоких температурах в течение продолжительного времени, определяют стойкость к термическому старению, что заключается в сравнении, как правило, физико-механических характеристик до и после воздействия температуры.

Совместное использование методов термического анализа и определение свойств силиконовых резин после термического старения способно дать наиболее полную картину для оценки из термостойкости. По результатам испытаний (табл. 3) можно сделать вывод, что высокое наполнение резин не приводит к ухудшению термостойкости силиконовых резин.

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.

Таблица 3 – Свойства резин на основе силоксанового каучукаСКТВ-1 наполненных аэросилом А-300 и кварцитом после термостарения

Наполнитель	До термостарения			250°С 24 часа			250°С 168 часов	
	σ МПа	100 % МПа	ε %	σ МПа	100 % МПа	ε %	σ МПа	ε %
А300	6,8	1,5	403	4,6	2,1	159	1,7	60
А-300/ Кварцит (40/50)	6,5	3,4	243	4,2	3,2	125	2,6	50
А-300/ Кварцит (40/150)	5,1	3,8	160	3,6	-	70	2,3	30

* σ, МПа - условная прочность при разрыве; ε. % - относительное удлинение при разрыве; fε, МПа - условное напряжение при 100% удлинении.

Литература

1. Шетц, М.В. Силиконовый каучук / М.В. Шетц. - Л.: Химия, 1975. – 192 с.
2. Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны: свойства, получение, применение / М.В.Соболевский.- М.: Химия, 1985. – 264 с.
3. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелёва. - М.: Химия, 1975. – 296 с.
4. Химические добавки для производства резиновых изделий народного потребления и медицинского назначения: Каталог. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 186 с.
5. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж, Воронеж. гос. технол. акад., 2003. - 871 с.

© Р. Н. Гадельшин – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, hakim123@rambler.ru; Ю. Н. Хакимуллин – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; А. Д. Хусанов – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, alfredhusainov@mail.ru.