

ВЛИЯНИЕ 2D-НАНОУГЛЕРОДОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Французова Ю.В.*, Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А.

Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева

*julfran@yandex.ru

Представлены результаты исследования влияния графеновых нанопластин (ГНП) на теплостойкость резин на основе полидиметилсилоксана. ГНП были получены посредством карбонизации биополимеров путём самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В эксперименте использовали силиконовую резиновую смесь ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия). Анализ данных комплекса взаимодополняющих методов позволяет сделать вывод, что введение ГНП в рецептуру в качестве добавок повышает теплостойкость силиконовых резин.

Ключевые слова: силиконовая резина, полидиметилсилоксан, 2D-наноуглероды, теплостойкость, термоокислительная деструкция.

INFLUENCE OF 2D-NANOCARBONS ON HEAT RESISTANCE OF SILICONE RUBBERS

Frantsuzova Yu.V., Voznyakovskiy A.P., Neverovskaya A.Yu., Kotelkova E.O., Bolshunova E.A.

Orders of Lenin and the Order of the Red Banner of Labor Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

The results of studying the graphene nanoplates (GNP) effect on thermal stability of the polydimethylsiloxane rubbers are proposed. GNP obtained by carbonization of biopolymers by self-propagating high-temperature synthesis. In the experiment, a silicone rubber compound ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Germany) used. Analysis of the data a complementary methods complex made it possible to conclude that the introduction of GNP into the formulation as additives increases the heat resistance of silicone rubbers.

Keywords: silicone rubber, polydimethylsiloxane, 2D-nanocarbons, heat resistance, thermal oxidative degradation.

Резины на основе полидиметилсилоксановых каучуков характеризуются высокой теплостойкостью, что и определяет их востребованность в аэрокосмической, автомобильной, электронной, электротехнической и других высокотехнологических отраслях промышленности. Продление срока службы изделий на основе силиконовых резин в высокотемпературных средах (250-300 °С) является неизменно актуальной целью. Эта цель может быть достигнута модификацией полимерной матрицы с помощью введения добавок веществ с высокой теплопроводностью [1]. Известны исследовательские работы, посвященные повышению теплостойкости резин на основе полидиметилсилоксана с помощью введения в состав аллотропных форм наноуглерода [2]. В качестве модифицирующих добавок, обеспечивающих достижение цели, в ряде работ используют 2D-аллотропную форму наноуглерода – графен. [3, 4]. Однако, несмотря на показанную перспективу использования графеновых структур для повышения теплофизических параметров материалов, до настоящего времени их применение не выходит за рамки получения лабораторных образцов. Прежде всего, это обстоятельство является следствием явно недостаточной производительности известных к настоящему времени методик синтеза. Наиболее производительные методики синтеза графеновых наноструктур, такие как многочисленные варианты метода Хаммерса [5], например, позволяют получать оксид графена (GO) и, соответственно, восстановленный оксид графена (rGO) в объемах, достаточных только для научных экспериментов. Кроме того, метод Хаммерса, включая множество его модификаций синтеза GO, предусматривает использование агрессивных кислотных и щелочных агентов для обработки исходного графита, что при

масштабировании процесса ставит под сомнение его экологическую безопасность и экономичность. Нами была предложена более производительная и малозатратная методика синтеза графеновых наноструктур, а именно малослойного графена (в иностранной литературе few-layer graphene - FLG), карбонизацией биополимеров растительного происхождения в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6].

Целью настоящей работы являлась проверка существующих представлений о возможности повышения теплоустойкости базовых резин на основе полидиметилсилоксана при использовании ГНП в качестве модифицирующей добавки. В работе была использована резиновая смесь ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия) на основе полидиметилсилоксана. Резиновые смеси Wacker Chemie AG характеризуются высокой воспроизводимостью физико-механических показателей вулканизатов, что важнее всего при выборе силиконовой композиции для фиксирования и исследования ожидаемых эффектов влияния ГНП на свойства конечных материалов. В качестве прекурсора малослойного графена (графеновых нанопластин) использовали крахмал.

Силиконовая композиция была дополнительно модифицирована ГНП в количествах 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 массовых частей (м. ч.) в расчёте на 100 м. ч. смеси (R40-C0.5, R40-C1, R40-C2, R40-C4, соответственно). Таким образом, для исследования были изготовлены пять смесей, включая базовую – без содержания ГНП (R40). В качестве вулканизирующего агента использовали широко применяемый пероксид дикумила (ПДК). Из каждой смеси были изготовлены две пластины 120×120×2 мм, шайбы 50х6 мм (для определения твердости резины).

На следующем этапе работы проводились исследования возможного химического взаимодействия ГНП с вулканизирующим агентом ПДК, т. е. влияния ГНП на кинетику образования химической сетки. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей осуществлялось с помощью реометра безроторного типа MDR 2000 Rheometer (Alpha Technologies, США). Сущность метода заключается в измерении крутящего момента в образце, вызываемого колебаниями нижней платформы с определенной частотой и амплитудой, при заданной температуре образца резиновой смеси. Сравнительный анализ вулканизационных характеристик смесей показал, что ГНП не оказывают существенного влияния на структурные изменения полимерной матрицы в процессе вулканизации, т. е. процессы формирования химической сетки в экспериментальных смесях протекают достаточно схоже. Основные вулканизационные характеристики смесей приведены в табл 1.

Таблица 1

Вулканизационные характеристики экспериментальных резиновых смесей

Показатели	Резиновые смеси				
	R40	R40-C0.5	R40-C1	R40-C2	R40-C4
ML	0,36	0,38	0,37	0,36	0,37
MH	6,77	6,73	6,60	6,82	7,37
ts1	0,79	0,80	0,88	0,86	0,87
t50	1,27	1,24	1,35	1,33	1,38
t90	3,74	2,68	2,82	2,85	3,05

M_L – минимальное значение крутящего момента, ∂H^*_{M} ; M_H – максимальное значение крутящего момента, ∂H^*_{M} ; t_{s1} – время достижения значения крутящего момента, большего ML на 1 ед. измерения, мин; $t_{50(90)}$, мин – время вулканизации 50 % (90 %) от времени полной вулканизации.

Далее из смесей были изготовлены вулканизаты (резины). Часть образцов была подвержена стандартным физико-механическим испытаниям для определения эластических и прочностных показателей. Остальные образцы были выдержаны в термостате при 250 °С в течение 72 ч и так же испытаны.

Результаты наших экспериментов показали, что базовая резина после термического старения практически полностью теряла свои эксплуатационные параметры, тогда как модифицированные резины сохраняли свои свойства в разной степени в зависимости от содержания ГНП. Наиболее выраженный эффект ингибирования термоокислительной деструкции наблюдался в образцах резин с содержанием ГНП в количестве 2 м. ч. Относительное удлинение после термостарения многократно превышало удлинение образцов без содержания ГНП. Зафиксировано падение прочности не содержащих ГНП образцов в 8 раз, образцов с 2 м. ч. ГНП –

в 2 раза. Твердость образцов с ГНП (≥ 1 м. ч.) после испытаний не изменилась, в образцах без ГНП – увеличилась в 2 раза (табл. 2).

Таблица 2

Физико-механические показатели экспериментальных резин

Образцы	До термического старения			После термического старения		
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.
R40	9,1	700	40	1,1	33	80
R40-C0,5	8,7	685	40	2,2	213	68
R40-C1	8,8	725	40	4,0	470	38
R40-C2	8,5	690	42	5,0	570	38
R40-C4	7,6	640	45	4,1	480	38

При сравнении физико-механических показателей вулканизатов до и после термического старения в указанных условиях установлено, что введение 2 м.ч. ГНП в ELASTOSIL® R401/40 S приводит к тем же результатам, что и введение термостабилизатора ELASTOSIL® AUX H4 (Wacker Chemie AG, Германия) в рекомендуемых производителем количествах (3 м. ч. на 100 м. ч. смеси).

Был проведен динамический механический анализ (ДМА) при моделировании термического старения с помощью динамического механического анализатора Perkin Elmer DMA 8000. Образцы с содержанием ГНП в количестве 1, 2 и 4 м. ч. и без ГНП подвергались растяжению с частотой 1 Гц при постоянной температуре 280 °С (рис. 1) и 320 °С (рис. 2) в течение 3-х ч. Нагрев до заданных температур производился со скоростью 20 °С/мин в течение 13 мин. (до 280 °С) и 15 мин. (до 320 °С).

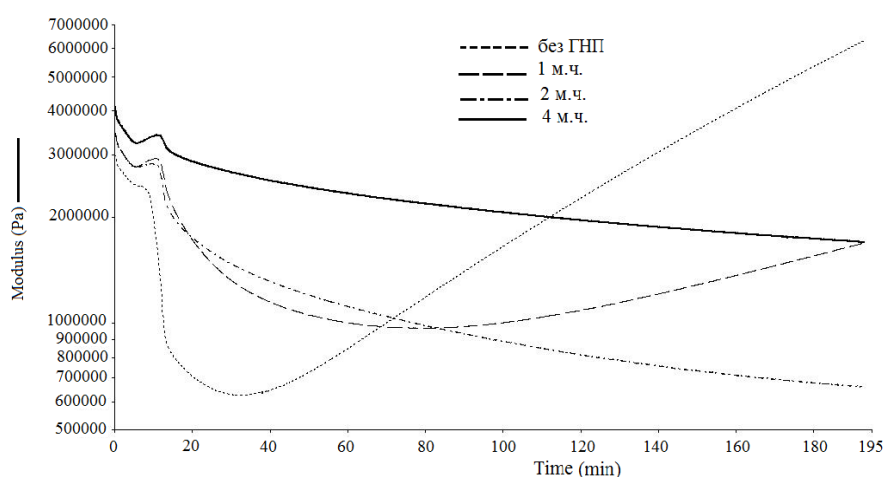


Рис. 1. Изменение модуля упругости образцов при температуре 280 °С

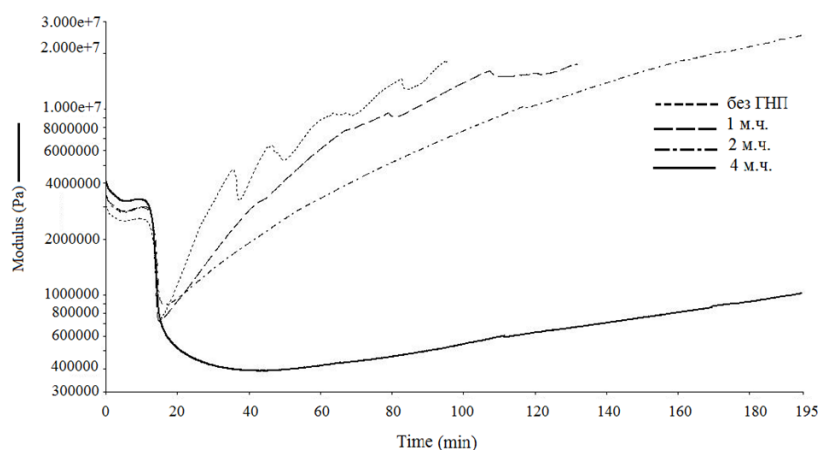


Рис. 2. Изменение модуля упругости образцов во времени при температуре 320 °С

Был проведен синхронный термогравиметрический/дифференциальный термический анализ (ТГ/ДТА) образцов с использованием дериватографа DTG-60 (Shimadzu, Япония) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 °С в минуту. Анализ термограмм не выявил четких тенденций окислительной термодеструкции в зависимости от содержания ГНП. Можно отметить, что температура выхода на плато ТГ-кривой увеличивается с увеличением содержания ГНП. Однако ДТА продемонстрировал четкое различие максимальных экзотермических эффектов в интервале температур 485–550 °С, характерной ступени термоокислительной деструкции полидиметилсилоксана с максимальной потерей массы, соответствующее содержанию ГНП в образцах. Максимальный экзотермический эффект зафиксирован при нагревании образца R40 (15,5 мкВ), минимальный – R40-C2 (3,4 мкВ), что коррелируется при сравнении деградации соответствующих резин в результате термостарения.

Таким образом, анализ данных комплекса взаимодополняющих методов исследования позволяет заключить, что дополнительное введение в отработанную рецептуру силиконовой резиновой смеси ELASTOSIL® R401/40 S модифицирующих добавок ГНП приводит к повышению теплостойкости резин на ее основе. Можно предположить, что частицы ГНП распределяются преимущественно по элементам свободного объема полимерной матрицы, что препятствует диффузии атмосферного кислорода и, таким образом, снижается интенсивность окисления органических радикалов у атома кремния. Соответственно, негативные структурные изменения материала замедляются. Эта модель косвенно подтверждается тем фактом, что при превышении определенной концентрации частиц ГНП в рецептуре смеси стойкость резины к термоокислительной деструкции снижается. Можно предположить, что при превышении оптимального содержания ГНП (в нашем случае, оптимально – 2 м. ч.) избыточное количество частиц формирует агрегаты, что приводит к неравномерному заполнению элементов свободного объема композиции и, как следствие, повышению диффузионной проницаемости.

Библиография

1. Zhang H., Xing W., Li H., Xie Z., Huang G., Wu. J. Fundamental researches on graphene/rubber Nanocomposites // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. V. 2. P. 32–41.
2. Kausar A. Polydimethylsiloxane-based nanocomposite: present research scenario and emergent future trends // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2020. V. 59. P. 1148–1166.
3. Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K. Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review // *Composites Part C: Open Access*. 2022. V. 8. 100249.
4. Song Y., Yu J., Yu L., Alam F.E., Dai W., Li C., Jiang N. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets // *Materials and Design*. 2015. V. 88. P. 950–957.
5. Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.W., Voon C.H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence // *Procedia Engineering*- 2017. V. 184. P. 469–477.
6. Voznyakovskii A.P., Vozniakovski A.A., Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, N. 4. P. 657.