

УДК 547.245; 678.4

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

EDN ZVSAGK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры

А.Д. Кирилин¹, Л.О. Белова¹, Н.А. Голуб¹, М.В. Плетнева¹, , Н.И. Кирилина², Д.Е. Миронов¹

¹ МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

² Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия

 Автор для переписки, e-mail: pletneva@mirea.ru

Аннотация

Цели. Изучение возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

Методы. С помощью методов N-силоксикарбонилирования, формилирования и силилирования получены азотсодержащие кремнийорганические соединения. В работе использованы инфракрасная спектроскопия, элементный анализ, вискозиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Определены механические и диэлектрические свойства образцов.

Результаты. Получены ранее неизвестные соединения и компаунды, содержащие в составе отверждающей композиции азотсодержащие кремнийорганические продукты, изучены их физико-механические, эксплуатационные свойства, в том числе возможность использования в качестве заливочных термо- и огнестойких композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

Выводы. Показано, что впервые синтезированные азотсодержащие кремнийорганические соединения — 3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилат и триэтоксисилиловый эфир γ-триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты — можно использовать в составе отверждающей системы совместно с бромсодержащими наполнителями для получения компаундов, применяемых для заливки высоковольтных и высокочастотных трансформаторов, дросселей и других элементов радиоэлектронной аппаратуры, обладающих негорючими свойствами и повышенной теплостойкостью.

Ключевые слова

азотсодержащие кремнийорганические соединения, заливочные композиции, термо- и огнестойкие заливочные композиции, герметизация высоковольтной и высокочастотной аппаратуры

Поступила: 17.04.2023
Доработана: 06.07.2023
Принята в печать: 24.06.2024

Для цитирования

Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Кирилина Н.И., Миронов Д.Е. Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):293–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

RESEARCH ARTICLE

Using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat- and fire-resistant filling compositions to seal high-voltage and high-frequency equipment

Alexey D. Kirilin¹, Liya O. Belova¹, Nataliya A. Golub¹, Mariya V. Pletneva^{1,✉}, Nadezhda I. Kirilina², Denis E. Mironov¹

¹ MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology), Moscow, 119571 Russia

² State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: pletneva@mirea.ru

Abstract

Objectives. To study the possibility of using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat-resistant and fire-resistant casting compositions to seal high-voltage high-frequency equipment.

Methods. Nitrogen-containing organosilicon compounds were obtained using the *N*-siloxycarbonylation, formylation, and silylation methods. The methods used in the work were infrared spectroscopy, elemental analysis, viscometry, and differential scanning calorimetry. The mechanical and dielectric properties of the samples were determined.

Results. Previously unknown substances and compounds containing nitrogen-containing organosilicon products as components of the curing composition were obtained. Their physicochemical and operational properties were examined, including the possibility of using them as filling heat-resistant and fire-resistant compositions for sealing high-voltage and high-frequency equipment.

Conclusions. It was shown that nitrogen-containing organosilicon compounds — 3-(diethylamino)-2-[(triethoxysilyl)oxy]propyl-2-methacrylate and triethoxysilyl ester of γ -triethoxysilylpropyl-carbamic acid — can be used as part of a curing system together with bromine-containing fillers, in order to obtain compounds used for filling high-voltage high-frequency transformers, throttle valves, and other electronic equipment elements with non-combustible properties and increased heat resistance.

Keywords

nitrogen-containing organosilicon compounds, filling compositions, heat-resistant and fire-resistant filling compositions, sealing high-voltage and high-frequency equipment

Submitted: 17.04.2023

Revised: 06.07.2023

Accepted: 24.06.2024

For citation

Kirilin A.D., Belova L.O., Golub N.A., Pletneva M.V., Kirilina N.I., Mironov D.E. Using nitrogen-containing organosilicon compounds in the creation of heat- and fire-resistant filling compositions to seal high-voltage and high-frequency equipment. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):293–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309>

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические герметики и компаунды на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков, отверждаемых при комнатной температуре в контакте с влагой воздуха, стали активно разрабатывать во второй половине прошлого столетия. В настоящее время данные продукты находят все большее практическое применение в различных областях науки и техники; они используются в строительстве, химической и авиационной промышленности, в современных электронных и радиотехнических изделиях и бытовой химии [1–3].

Герметизирующие композиции холодного отверждения состоят из каучука, наполнителя, вулканизирующего агента и катализатора отверждения. Катализатор может сразу находиться в составе смеси (однокомпонентные композиции) или вводиться в нее непосредственно перед вулканизацией (двухкомпонентные композиции). В зависимости от назначения эти композиции выпускаются различной консистенции: пастообразной, тиксотропной или вязкотекучей [4, 5].

Основой наиболее распространенных композиций холодного отверждения являются линейные низкомолекулярные полиорганосилоксановые каучуки

с молекулярной массой от 25000 до 100000, содержащие концевые силанольные группы (схема 1) [6, 7]. Среди них наибольший практический интерес представляют: полидиметилсилоксаны **1**, полидиметилметилфенилсилоксаны **2**, привитые сополимеры α,ω -полидиметилсилоксандиола, содержащие 1–3% метилвинилсилоксановых звеньев и стирола в соотношении 1 : 150–200, **3**, а также полидиметилметилтрифторпропилсилоксаны **4**.

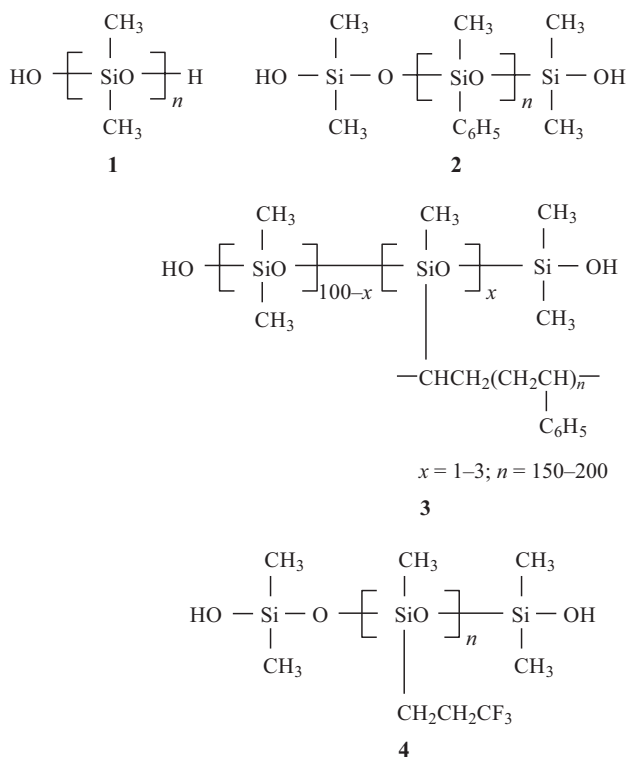


Схема 1. Некоторые линейные низкомолекулярные полиорганосилоксановые каучуки с молекулярной массой от 25000 до 100000, содержащие концевые силанольные группы

Scheme 1. Some linear low molecular weight organopolysiloxane rubbers with molecular weight from 25000 to 100000 containing end silanol groups

В качестве наполнителя обычно используют диоксид кремния (пирогенный или осажденный), технический углерод, кварцевый песок, либо диоксид титана пигментный [8, 9], в качестве вулканизирующего агента — органические пероксиды, дифенилгуанидин, тетраэтоксисилан, кремний- или металлоорганические соединения, имеющие в своем составе не менее трех функциональных групп [10]. В качестве катализатора отверждения обычно используют соли металлов (Sn, Pb, Ti, Cr, Zn и др.) и карбоновых кислот, чаще всего диэтилдикаприлат-, дибутилдикаприлат- и дибутилдилауринат олова [11–13]. При этом работоспособность органосилоксанов на воздухе определяется температурами 250–300°C [14–16].

Для повышения данного температурного интервала обычно используют полисилоксаны, содержащие фенильные-, трифторпропильные радикалы или чаще так называемые сверхконструкционные полимеры — блок-сополимеры лестничного строения [16, 17]. Однако, поскольку полимерные материалы горючи, то для повышения термостойкости и пожаробезопасности силиконовых композиций, как правило, применяют такие минеральные наполнители как оксиды, гидроксиды, галоиды, оксигалоиды и карбонаты металлов — Ni, Co, Al, Sn, Fe, Cr, Ti, а также силикаты циркония и кальция, алюмосиликаты и др. или органические наполнители, такие как азот-, бор-, фосфор- и галогенсодержащие органические соединения, например, меламин, фосфорсодержащие диолы и полиолы [17, 18].

Известно, что применение азосоединений в дополнение к оксидам металлов повышает термостойкость силиконовых материалов [19, 20]. При этом использование азотсодержащих кремнийорганических соединений для данных целей неизвестно. Имеется лишь сообщение об использовании γ -аминопропилтриэтоксисилана в качестве модификатора, повышающего адгезию силиконового и натурального каучуков к стеклу, пластикам и при низкотемпературной вулканизации каучука [21].

Поскольку одновременное сочетание термостойких и огнестойких свойств в одном материале является актуальной задачей, представлялось интересным изучить возможность использования азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основу для создания компаунда составил линейный низкомолекулярный полиорганосилоксановый каучук — стиросил — привитой сополимер α,ω -полидиметилсилоксандиола **3**, содержащий метилвинилсилоксановые звенья, и стирол с вязкостью 8.0–12.0 Па·с. В качестве вулканизирующего агента использовали смесь этилсиликата или тетраэтоксисилана с оксидом дибутилолова или диэтилдикаприлатом олова с добавлением азотсодержащего кремнийорганического соединения (табл. 1).

Инфракрасные (ИК) спектры записаны на спектрометре Nicolet 7600 (Thermo Fisher Scientific, США) в вазелиновом масле или в тонком слое. Элементный анализ проведен на приборе FLASH EA 1112 (Италия). Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре

DSC-822e (*Mettler Toledo*, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин. Диэлектрические свойства были измерены с помощью анализатора импеданса «Novocontrol Alpha-A» (*Novocontrol Technologies*, Германия) и диэлектрической ячейки «ZGS Alpha Active Sample Cell» (*Novocontrol Technologies*, Германия) с золотыми дисковыми электродами диаметром 20 мм. Измерения были выполнены в диапазоне частот 10^{-1} – 10^6 Гц. Механические

свойства образцов были определены на универсальной испытательной машине AGS-10kNG (*Shimadzu Corporation*, Япония). Образцы для определения прочности на растяжение и удлинение при разрыве представляли собой полоски с размером рабочей части 3×20 мм; скорость растяжения составляла 10 мм/мин. Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре Haake Viscotester C (*Thermo Electron Corporation*, США).

Таблица 1. Используемые азотсодержащие кремнийорганические соединения

Table 1. Used nitrogen-containing organosilicon compounds

Вещество Substance	Производитель, страна происхождения Manufacturer, country of origin	Ссылка на источник с методикой получения Reference to production procedure
Стиросил (низкомолекулярный полимер стиросил) Styrosil (low molecular weight polymer styrosil)	НИИСК ¹ , Санкт-Петербург, Россия NIISK ¹ , St. Petersburg, Russia	—
Этилсиликат (этилсиликат-40, марка А, высший сорт; этилсиликат-32) Ethyl silicate (ethyl silicate-40, grade A, premium grade; and ethyl silicate-32)	Завод химических компонентов «ЭКОТЕК» ² , Россия EKOTEK Chemical Components Plant ² , Russia	—
Тетраэтоксисилан (тетраэтоксисилан, марка А, 98.5%) Tetraethoxysilane (tetraethoxysilane, grade A, 98.5%)	Завод химических компонентов «ЭКОТЕК», Россия EKOTEK Chemical Components Plant, Russia	—
Оксид дибутилолова (дибутилолова оксид, 98%) Dibutyltin oxide (dibutyltin oxide, 98%)	Acros Organics ³ , Бельгия Acros Organics ³ , Belgium	—
Диэтилдикаприлат олова (катализатор 230-15 — раствор диэтилдикаприлата олова в этилсиликате-32) Tin diethyl dicaprylate (catalyst 230-15 — solution of tin diethyl dicaprylate in ethyl silicate-32)	Завод химических компонентов «ЭКОТЕК», Россия EKOTEK Chemical Components Plant, Russia	—
γ-Аминопропилтриэтоксисилан (3-аминопропил-триэтоксисилан, 99%) γ-Aminopropyltriethoxysilane (3-aminopropyltriethoxysilane, 99%)	Acros Organics, Бельгия Acros Organics, Belgium	—
Триметилсилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты Diethylcarbamic acid trimethylsilyl ester	—	[22]
Глицидилметакрилат (глицидилметакрилат, 97%, стаб.) Glycidyl methacrylate (glycidyl methacrylate, 97%, stable)	Acros Organics, Бельгия Acros Organics, Belgium	—

¹ <https://fgupniisk.ru/>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

² <https://www.eko-tec.ru/>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

³ <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/chemicals/acros-organics.html>. Дата обращения 03.04.2024. / Accessed April 03, 2024.

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continued

Вещество Substance	Производитель, страна происхождения Manufacturer, country of origin	Ссылка на источник с методикой получения Reference to production procedure
Триэтоксисилан (триэтоксисилан, 95%) Triethoxysilane (triethoxysilane, 95%)	Acros Organics, Бельгия Acros Organics, Belgium	—
Триэтоксисилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты Diethylcarbamic acid triethoxysilyl ester	—	Диссертация Л.О. Беловой ⁴ Diss. Dr. Sci. (Chem.) of L.O. Belova ⁴
Метилформиат (метилформиат, 97%) Methyl formate (methyl formate, 97%)	Acros Organics, Бельгия Acros Organics, Belgium	—

Все исходные соединения перед употреблением тщательно осушали и очищали перегонкой. Синтетические операции, выделение и отбор проб для анализа соединений проводили

в атмосфере сухого азота. Химические формулы, названия и шифры используемых азотсодержащих кремнийорганических соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Используемые азотсодержащие кремнийорганические соединения

Table 2. Used nitrogen-containing organosilicon compounds

Химическая формула Chemical formula	Название Name	Шифр Code
$(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{O}$	2,2-Диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-он 2,2-Diethoxy-1,6,2-oxaazasilepan-7-one	Продукт 111-269 Product 111-269
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{H}$	γ-(Триэтоксисилилпропил)-формамид γ-(Triethoxysilylpropyl)-formamide	Продукт 111-300 Product 111-300
$(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{NEt}_2)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	2-(Диэтиламино)-3-[(триэтокси-силил)окси]пропил-2-метакрилат 2-(Diethylamino)-3-[(triethoxysilyl)oxy]propyl-2-methacrylate	ЭСАМ ESAM
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{OSi}(\text{OEt})_3$	Триэтоксисилиловый эфир γ-триэтоксисилилпропил-карбаминовой кислоты Triethoxysilyl ester of γ-triethoxysilylpropyl-carbamic acid	ОСУ OSU

2,2-Диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-он (продукт 111-269). Смесь 15 г (0.07 моль) γ-аминопропилтриэтоксисилана и 12.83 г (0.07 моль) триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали, используя головку полной конденсации, до прекращения выделения диэтиламина и этокси-триметилсилана. Вакуумированием выделяли 14.9 г (97%) продукта 111-269 в виде вязкого

маслообразного вещества, коэффициент преломления n_D^{20} 1.4459. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1690 (C=O); 3310 (N–H). Найдено, %: С 43.81; Н 7.82; N 6.39. C₈H₁₇O₄NSi. Вычислено С 47.96; Н 9.77; N 7.99. В диссертации О.В. Беловой⁴: n_D^{20} 1.4459. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1680 (C=O); 3310 (N–H).

3-(Диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]-пропил-2-метакрилат (ЭСАМ). К 8.1 г (0.057 моль)

⁴ Белова Л.О. Новые подходы к синтезу и применению диазотсодержащих кремнийорганических соединений: дис. ... д-ра хим. наук. М.: 2011. 283 с. [Belova L.O. New approaches to the synthesis and application of diazot-containing organosilicon compounds: Diss. Dr. Sci. (Chem.). Moscow: 2011. 283 p. (in Russ.).]

глицидилметакрилата медленно добавляли 15.9 г (0.057 моль) триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты, перемешивали при температуре 55°C в течение 6 ч. Вакуумированием при 1 мм рт. ст. в течение 1 ч выделяли 17.22 г (80%) ЭСАМ в виде неперегоняющейся жидкости, n_D^{20} 1.4255. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 1640 ($\text{C}=\text{C}$). Найдено, %: С 54.15; Н 9.45; N 3.91. $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{NSi}$. Вычислено С 54.08; Н 9.34; N 3.70.

Триэтоксисилиловый эфир γ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты (ОСУ). Смесь 141.6 г (0.64 моль) γ -аминопропилтриэтоксисилана и 105 г (0.64 моль) триэтоксисилана нагревали до 45°C и при перемешивании пропускали диоксид углерода в течение 12 ч. Вакуумированием при 1 мм рт. ст. в течение 1 ч получили 245.5 г (96%) ОСУ в виде неперегоняющейся жидкости, n_D^{20} 1.4244. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 3340 ($\text{N}-\text{H}$). Найдено, %: С 44.85; Н 8.85; N 3.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{NSi}_2$. Вычислено С 44.94; Н 8.7; N 3.27.

γ -(Триэтоксисилилпропил)формамид (продукт 111-300). В колбу, снабженную термометром и головкой от ректификационной колонки, помещали 23.4 г (0.11 моль) γ -аминопропилтриэтоксисилана и 6.6 г (0.11 моль) метилформиата, нагревали и после отбора выделяющегося метилового спирта перегонкой куба выделяли 23.84 г (86.9%) продукта 111-300, температура кипения 146–147°C (2 мм рт. ст.),

n_D^{20} 1.4390. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1680 ($\text{C}=\text{O}$); 3310 ($\text{N}-\text{H}$). Найдено, %: С 48.07; Н 9.30; N 5.40. $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSi}$. Вычислено С 48.16; Н 9.31; N 5.61.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами проводились исследования возможности использования азотсодержащих кремнийорганических соединений в качестве катализаторов отверждения силиконовых каучуков [24, 25]. Получаемые покрытия обладали морозостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, повышенной механической и электрической прочностью, адгезией, однако оказались горючими, что не всегда позволяло их использовать, особенно для электроизоляции силовой и радиоаппаратуры.

Продолжая эти исследования, сначала в качестве отвердителя применяли продукт 111-269 (2,2-диэтокси-1,6,2-оксаазасилепан-7-он) и этилсиликат-40, хорошо себя зарекомендовавшие ранее, а затем использовали ряд других впервые синтезированных азотсодержащих кремнийорганических соединений (табл. 1). ЭСАМ был синтезирован с использованием триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты (схема 2). ОСУ был получен по реакции *N*-силоксикарбонилирования (схема 3), а продукт 111-300 — по реакции формилирования (схема 4).

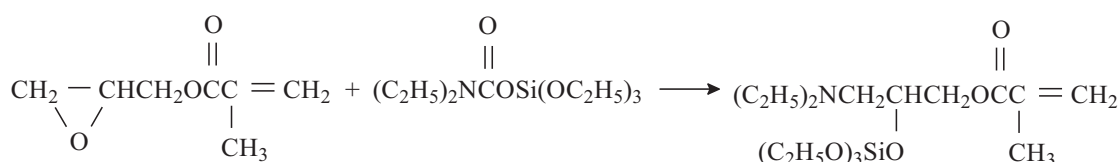


Схема 2. Получение 3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)окси]пропил-2-метакрилата (ЭСАМ) с помощью триэтоксисилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты

Scheme 2. Preparation of 3-(diethylamino)-2-[(triethoxysilyl)oxy]propyl-2-methacrylate (ESAM) using triethoxysidyl ester of diethylcarbamic acid

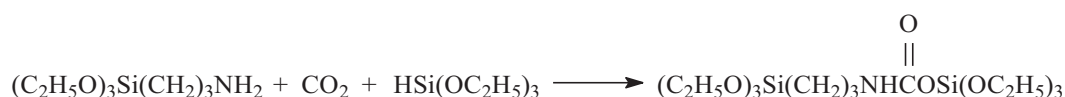


Схема 3. Получение триэтоксисилового эфира γ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты (ОСУ) по реакции *N*-силоксикарбонилирования

Scheme 3. Preparation of triethoxysilyl ester of γ -triethoxysilylpropylcarbamic acid (OSU) by *N*-siloxycarbonylation

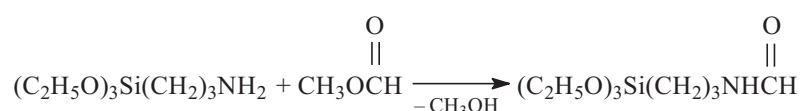


Схема 4. Получение γ -(триэтоксисилилпропил)формамида (продукт 111-300) по реакции формилирования

Scheme 4. Preparation of γ -(triethoxysilylpropyl)formamide (product 111-300) by formylation

В качестве наполнителей использовали два состава — смесь, содержащую аэросил (наполнитель на основе гексабромбензола (ГБ), его состав приведен в табл. 3), и смесь без аэросила (наполнитель на

основе декабромдифенилоксида (ДБ), состав приведен в табл. 4). Результаты испытаний композиций при использовании различных вулканизирующих агентов и наполнителей представлены в табл. 5–11.

Таблица 3. Состав используемого наполнителя на основе гексабромбензола (наполнитель ГБ)

Table 3. Composition of the filler based on hexabromobenzene (GB filler)

Вещество Substance	Массовые части Weight parts
Гексабромбензол Hexabromobenzene	49.5
Меламин Melamine	30.0
Гидроокись алюминия «ч.» Aluminum hydroxide (pure)	14.0
Карбонат кальция Calcium carbonate	6.0
Аэросил 200 Aerosil 200	0.5

Таблица 4. Состав используемого наполнителя на основе декабромдифенилоксида (наполнитель ДБ)

Table 4. Composition of the filler based on decabromodiphenyl oxide (DB filler)

Вещество Substance	Массовые части Weight parts
Декабромдифенилоксид Decabromodiphenyl oxide	47.8
Меламин Melamine	31.4
Гидроокись алюминия «ч.» Aluminum hydroxide (pure)	14.8
Карбонат кальция Calcium carbonate	6.0

Таблица 5. Влияние вида наполнителя и степени его наполнения на вязкость каучука, физико-механические свойства вулканизата и способность к самозатуханию. Отвердитель, весовая часть (в.ч.): этилсиликат-40, 2.6; оксид дибутиллолова, 0.025

Table 5. Influence of the type of filler and the degree of its filling on the viscosity of rubber, the physical and mechanical properties of the vulcanizate, and the ability to self-extinguish. Hardener, weight parts (wt.p.): ethyl silicate-40, 2.6; dibutyltin oxide, 0.025

Параметр Parameter	Значение Value								
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	—	30	—	40	—	50	—	60	—
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	—	—	30	—	40	—	50	—	60
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	13.5	16.6	18.3	21.5	28.3	33.0	35.0	38.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	>120	40	40	40	40	40	40	30	30
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.45	2.55	1.86	2.45	2.06	1.18	0.98	2.45	2.06
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	120	110	100	85	120	85	110	105	80

Таблица 5. Продолжение

Table 5. Continued

Параметр Parameter	Значение Value								
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.94	—	—	2.45	—	2.84	—	3.14	—
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	−60	—	—	−60	—	−60	—	−60	—
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant on frequency 10 ³ Hz, at 20°C	3.2	—	—	3.2	—	3.4	—	3.5	—
tg δ* на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ* at 10 ³ Hz, 20°C	0.002	—	—	0.0051	—	0.0087	—	0.0073	—
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	—	2	2	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	2
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	35	—	—	40	—	38	—	33	—

*tg δ — тангенс угла диэлектрических потерь, определяется как отношение активной составляющей тока утечки через изоляцию к его реактивной составляющей

*tg δ (dielectric loss tangent) is defined as the ratio of the active component of the leakage current through the insulation to its reactive component

Таблица 6. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда.

Отвердитель (2 в.ч. — 100%): тетраэтоксисилан — 80%; продукт 111-269 — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 6. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener (2 wt.p. — 100%): tetraethoxysilane — 80%; product 111-269 — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value	Параметр Parameter	Значение Value
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1–2
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	—	Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	−60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	—	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	3.6
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	8–9	tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	0.002
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	Самозатухание, с Self-extinguishing, s	—
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1–2.7	Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	24–30
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	70–210	Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	150
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	1.96–2.94		

Таблица 7. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 7. Influence of the curing system on the technological and physicomachanical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p.: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value				
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	–	40	50	60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	–	30	–	–	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	16.6	18.3	28.3	35.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	120	120	90	90
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.16	1.96	2.26	2.35	2.06
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	113	100	120	90	90
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.75	3.14	2.75	2.65	3.04
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	3.2	3.2	3.3	3.4	3.5
tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	0.0018	0.0039	0.0047	0.0104	0.0072
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	–	2	2	1	1.6
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	27	30	30	–	40
Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	150	–	–	–	–

Таблица 8. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.03%

Table 8. Influence of the curing system on the technological and physicomachanical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p.: ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.03%

Параметр Parameter	Значение Value				
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	–	40	50	60

Таблица 8. Продолжение

Table 8. Continued

Параметр Parameter	Значение Value				
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	—	30	—	—	—
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	9.0	16.6	18.3	28.3	35.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	90	90	90	60
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1.27	1.37	1.47	1.47	1.47
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	250	150	180	170	130
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.16	2.16	2.45	2.75	2.84
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1–2	1	1	1	1
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60	–60	–60
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	—	3.2	3.3	3.4	3.4
tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	—	0.0052	0.0053	0.0074	0.0083
Самозатухание, с Self-extinguishing, s	—	—	2	—	—
Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	—	—	36	—	—

Таблица 9. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2–3 в.ч.: продукт 111-300 — 100%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 9. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2–3 wt.p.: product 111-300 — 100%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value		
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	50	60
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	18.3	28.3	35.0
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	40	40	30

Параметр Parameter	Значение Value		
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.55	—	2.35
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	90	—	80
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.45–3.43	2.45–2.94	2.55–2.84

Таблица 9. Продолжение

Table 9. Continued

Параметр Parameter	Значение Value			Параметр Parameter	Значение Value		
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1	tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	0.0050	–	0.0184
Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60	Самозатухание, с Self-extinguishing, s	1	2	2
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	3.4	–	3.5	Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	36	–	–
				Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	180	–	–

Таблица 10. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2 в.ч.: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 10. Influence of the curing system on the technological and physicomachanical properties of the compound. Hardener, 2 wt.p: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value			Параметр Parameter	Значение Value		
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100*	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	40	40	Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	30	–	–	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	–	3.2	–
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	16.6	18.3	18.3	tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	–	0.006	–
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	120	120	0.5	Самозатухание, с Self-extinguishing, s	2	1–2	–
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.35	2.35	–	Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	–	32	–
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	100	120		Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	170	176	130
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	2.84	3.24	2.55–2.84				

*3–4 в.ч. — 100%: тетраэтоксисилан — 80%; ЭСАМ — 20%; содержание диэтилдикаприлата олова — 0.02%.

*3–4 wt.p. — 100%: tetraethoxysilane — 80%; ESAM — 20%; tin diethyldicaprylate — 0.02%.

Таблица 11. Влияние отверждающей системы на технологические и физико-механические свойства компаунда. Отвердитель, 2–3 в.ч.: ОСУ — 100%; диэтилдикаприлат олова — 0.02%

Table 11. Influence of the curing system on the technological and physicochemical properties of the compound. Hardener, 2–3 wt.p.: OSU — 100%; tin diethyldicaprylate — 0.02%

Параметр Parameter	Значение Value			Параметр Parameter	Значение Value		
Стиросил (3.3–9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (3.3–9.0 Pa·s), wt.p.	100	100	100	Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	1	1	1
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	–	40	40	Температура кристаллизации, °C Crystallization temperature, °C	–60	–60	–60
Наполнитель ГБ, в.ч. GB filler, wt.p.	30	–	–	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ³ Гц, при 20°C Dielectric constant at 10 ³ Hz, 20°C	3.2	3.2	3.2
Динамическая вязкость, Па·с Dynamic viscosity, Pa·s	17.5	18.3	18.3	tg δ на частоте 10 ³ Гц, при 20°C tg δ at 10 ³ Hz, 20°C	0.0006	0.0007	0.0007
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	90	90	90	Самозатухание, с Self-extinguishing, s	0.7	0.5	0.5
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	2.45	2.75	2.75	Электрическая прочность, кВ/мм Electrical strength, kV/mm	31	35	35
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	170	210	210	Теплостойкость, °C Heat resistance, °C	180	190	190
Модуль сжатия при 20°C, МПа Compression module at 20°C, MPa	3.63	3.92	3.92				

Таблица 12. Влияние отверждающей системы [ЭСАМ + диэтилдикаприлат олова] на свойства вулканизатов каучука

Table 12. Effect of the curing system [ESAM + tin diethyldicaprylate] on the properties of rubber vulcanizates

Параметр Parameter	Значение Value						
ЭСАМ ESAM	3 в.ч. 3 wt.p.						
Диэтилдикаприлат олова, в.ч. Tin diethyldicaprylate, wt.p.	0.164	0.02	0.016	0.005	0.004	0.003	0.002
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	60	60	60	60	60	60	60
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	40	40	40	40	40	40
Жизнеспособность при 20°C, мин Viability at 20°C, min	Нет No	<10	30	60	90	90	120
Время отверждения при 20°C, сутки Curing time at 20°C, day	0.33	0.5	1	<24	<24	24	24

Таблица 13. Влияние отверждающей системы [ЭСАМ + диэтилдикаприлат олова на свойства вулканизатов каучука]

Table 13. Influence of the curing system [ESAM + tin diethyldicaprylate on the properties of rubber vulcanizates]

Параметр Parameter	Значение Value			
Диэтилдикаприлат олова, в.ч. Tin diethyldicaprylate, wt.p.	0.003			
ЭСАМ, в.ч. ESAM, wt.p.	2	3	5	8
Стиросил (9.0 Па·с), в.ч. Stirosil (9.0 Pa·s), wt.p.	60	60	60	60
Наполнитель ДБ, в.ч. DB filler, wt.p.	40	40	40	40
Жизнеспособность при 20°С, мин Viability at 20°С, min	120	90	90	60
Предел прочности при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	1.67	1.47	1.47	–
Относительное удлинение, % Relative elongation, %	160	185	180	–
Время отверждения при 20°С, сутки Curing time at 20°С, day	48	24	24	48

Из представленных результатов (табл. 5–11) видно, что самозатухание (т.е. время затухания после выноса из пламени, с) наполненных композиций, независимо от количества используемого наполнителя (30–60 в.ч.), достигала величины 1–2 с, при этом одновременно повышалась их теплостойкость от 150 до 180°С.

Полученные данные (табл. 5–11) по пределу прочности, относительному удлинению и модулю сжатия показывают, что введение наполнителя практически не оказывает влияния на механические свойства полимера, так же как и на температуру кристаллизации композиций. Кроме того, видно, что наполнитель ГБ по сравнению с наполнителем ДБ в большей степени повышает вязкость полимерной системы (по-видимому, вследствие наличия аэросила), а степень наполнения значительно влияет на повышение вязкости. Например, при вязкости исходного каучука 9.0 Па·с введение 40 в.ч. наполнителя увеличивает ее значение примерно в два раза, а при использовании 60 в.ч. наполнителя вязкость становится равной 35.0 Па·с. Постоянное значение температуры кристаллизации композиций, по-видимому, можно объяснить инертностью наполнителей по отношению к стиросилу.

При изучении диэлектрических свойств полученных композиций, характеризующих поведение материала в электрическом поле, были подробно рассмотрены диэлектрическая проницаемость (ϵ'), диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) и электрическая прочность ($E_{\text{пр}}$), поскольку они зависят от условий эксплуатации компаунда и тесно связаны с химическим составом, структурой и строением макроцепи. Из полученных результатов видно, что в диапазоне температур от -90 до -130°C (при частоте 1000 Гц) наблюдается широкий несимметричный максимум дипольно-сегментальных потерь (рис. 1). Асимметрия максимума $\text{tg}\delta$ связана, по-видимому, с влиянием надмолекулярной организации на электрические свойства полимера. Это влияние обычно особенно четко проявляется для кристаллизующихся полимеров, что мы и наблюдаем для данной композиции. В интервале же температур от -90 до $+100^{\circ}\text{C}$ значение тангенса угла диэлектрических потерь сохраняется практически неизменным и составляет порядка 0.005, что позволяет рекомендовать его

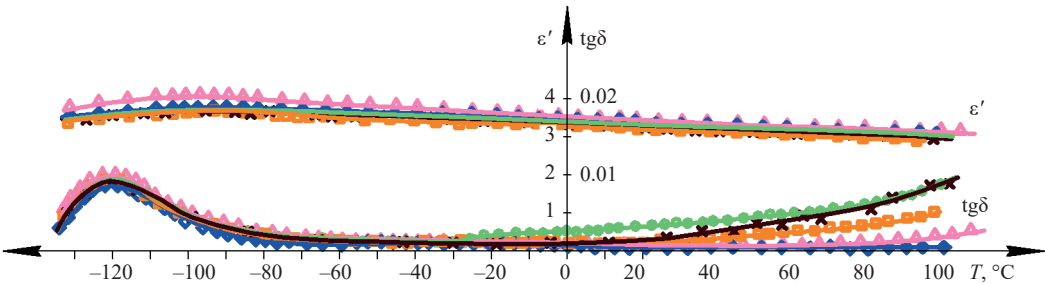


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ' на частоте 1000 Гц от типа отвердителя. Отвердители: ●●● этилсиликат 40 + оксид дибутилолова; xxx продукт 111-300; ▲▲▲ тетраэтоксисилан + ЭСАМ; ○○○ ОСУ; *** ЭСАМ

Fig. 1. Temperature dependence of $\text{tg}\delta$ and ϵ' on the type of hardener at a frequency of 1000 Hz. Hardener: ●●● ethyl silicate 40 + dibutyltin oxide; xxx product 111-300; ▲▲▲ tetraethoxysilane + ESAM; ○○○ OSU; *** ESAM

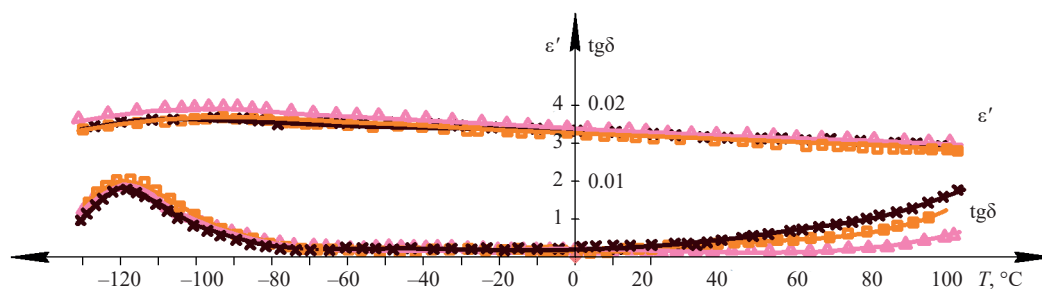


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ' на частоте 1000 Гц от количества отвердителя ЭСАМ:

●●● 2; xxx 3; ▲▲▲ 5 в.ч. отвердителя на 100 в.ч. полимера

Fig. 2. Temperature dependence of $\text{tg}\delta$ and ϵ' on the amount of hardener ESAM at a frequency of 1000 Hz:

●●● 2; xxx 3; and ▲▲▲ 5 wt.p. hardener per 100 wt.p. polymer

применение при высоких частотах в данном интервале температур.

Влияние марки и количества отвердителя на величину тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2) проявляется как в области положительных температур (с увеличением количества отвердителя несколько возрастают потери, поскольку увеличивается количество полярной составляющей), так и в области отрицательных температур (наблюдается колебание величин $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ и спектра времени релаксации, что, по-видимому, связано с влиянием функциональных групп на молекулярную подвижность).

Однако наблюдаемые различия в зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры настолько малы, что для практического использования компаунда ими можно пренебречь. В то же время диэлектрические свойства наполненных композиций несколько изменяются — величина $\text{tg}\delta$ возрастает. У композиций, содержащих до 40 в.ч. наполнителя она не превышает 0.005, а при большей степени наполнения величина $\text{tg}\delta$ возрастает до 0.01, что превышает допустимую для высоковольтного и высокочастотного диэлектрика величину.

Таким образом, компаунд с использованием азотсодержащих кремнийорганических соединений в составе отверждающей системы после введения наполнителей сохраняет высокие диэлектрические свойства, повышенную электрическую и механическую прочность и морозостойкость, характерные для высоковольтных и высокочастотных компаундов, и в то же время приобретает негорючие свойства с одновременным повышением теплостойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование доступных в синтетическом плане азотсодержащих кремнийорганических соединений — 3-(диэтиламино)-2-[(триэтоксисилил)-

окси]пропил-2-метакрилата и триэтоксисилилового эфира γ -триэтоксисилилпропилкарбаминовой кислоты — в составе отверждающей системы совместно с бромсодержащими наполнителями позволяет получать компаунды для заливки высоковольтных и высокочастотных трансформаторов, дросселей и других элементов радиоэлектронной аппаратуры, обладающих негорючими свойствами, с одновременным повышением теплостойкости.

Исследованы физико-механические и диэлектрические свойства самозатухающего кремнийорганического компаунда, показывающие, что он технологичен, имеет высокий показатель огнестойкости (не более 10 с), повышенную теплостойкость (до 180°C), сохраняет высокие диэлектрические свойства ($\text{tg}\delta$ не более 0.005) и электрическую прочность (не менее 25 кВ/мм), хорошие механические свойства (прочность при разрыве не менее 1.5 МПа) при высокой эластичности (относительное удлинение не менее 140%).

Вклад авторов

А.Д. Кирилин — идея исследования, общее руководство.

Л.О. Белова, Н.И. Кирилина — написание текста статьи, анализ полученных результатов.

Н.А. Голуб, М.В. Плетнева — выполнение экспериментов, научное редактирование.

Д.Е. Миронов — выполнение экспериментов.

Authors' contributions

A.D. Kirilin — idea of the study and general management.

L.O. Belova, N.I. Kirilina — the analysis of the obtained results and writing the text of the article.

N.A. Golub, M.V. Pletneva — conducting the experiments, scientific editing.

D.E. Mironov — conducting the experiments.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия; 1973. 400 с.
2. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. *Свойства и области применения кремнийорганических продуктов*. М.: Химия; 1975. 296 с.
3. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций. *Труды ВИАМ*. 2020;90(8): 35–45. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45>
4. Смыслова Р.А., Котлярова С.В. *Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков*. М.: Химия; 1976. 72 с.
5. Северный В.В., Минасян Р.М., Макаренко И.А., Бирюзова Н.М. Механизм «холодной» вулканизации низкомолекулярных полиорганосилоксановых каучуков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1976;18(6): 1276–1281.
6. Карлин А.В., Рейхсфельд В.О., Каган Е.Г. *Химия и технология кремнийорганических эластомеров*. Л.: Химия; 1973. 176 с.
7. Милс Р.Н., Льюис Ф.М. *Силиконы*: пер. с англ. М.: Химия; 1964. 256 с.
8. Degussa-Silicas for HTV-Silicone Rubber. *Technical Bulletin Pigments No. 12*. Degussa AG. 2008.
9. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. *Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе*. Л.: Химия. 1975. 112 с.
10. Северный В.В., Минасян Р.М., Минасян О.И. Влияние органofункциональных кремнийорганических сшивающих агентов на скорость вулканизации α,ω -гидроксиполдиметилсилоксанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1977;19(7):1549–1555.
11. Поциус А. *Клеи, адгезия, технология склеивания*: пер. с англ.; под ред. Г.В. Комарова. СПб: Профессия; 2016. 384 с.
12. Шетц М. *Силиконовый каучук*: пер. с чешского. Л.: Химия; 1975. 192 с.
13. Sakamoto T., Arai M., Miyoshi K. *Vulcanizable Organopolysiloxane Composition*: USA Pat. 5371116. Publ. 06.12.1994.
14. Кодолов В.И. *Замедлители горения полимерных материалов*. М.: Химия; 1980. 269 с.
15. Михайлин Ю.А. *Конструкционные полимерные композиционные материалы*. СПб: Научные основы и технологии; 2010. 820 с. ISBN 978-5-91703-003-6
16. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от -60 до $+500^\circ\text{C}$. *Труды ВИАМ*. 2019;73(1):21–30. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30>
17. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью. *Труды ВИАМ*. 2020;93(11):31–37. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37>
18. Гольдин Г.С., Федоров С.Г., Кравцова С.Ф. *Антипирены и ограниченно горючие материалы на основе олиго- и полифосфазенов*. М.: НИИТЭХИМ; 1988. 35 с.
19. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and its Molded Product*: Japan Pat. JP2001348481A. Publ. 18.12.2001.
20. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and Molded Article Obtained by Curing the Composition*: Japan Pat. JP2002220532A. Publ. 09.08.2002.
21. Чернышев Е.А., Белякова З.В., Князева Л.К. *Аминопропилтриэтоксисилан (получение, свойства, области применения)*. Обзорная информация. Серия «Элементоорганические соединения и их применение». М.: НИИТЭХИМ; 1985. 32 с.
22. Варламова Н.В., Сунеканц Т.И., Котрикадзе Э.Л., Кирилин А.Д., Северный В.В., Хананашвили Л.М., Шелудяков В.Д. Органо(диэтилкарбаминокси)силаны – отвердители полиорганосилоксановых смол. *Сообщения АН Грузинской ССР*. 1981;104:53–56.

REFERENCES

1. Andrianov K.A., Khananashvili L.M. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monerov i polimerov (Technology of Organoelement Monomers and Polymers)*. Moscow: Khimiya; 1973. 400 p. (in Russ.).
2. Sobolevskii M.V., Muzovskaya O.A., Popeleva G.S. *Svoistva i oblasti primeneniya kremniorganicheskikh produktov (Properties and Applications of Organosilicon Products)*. Moscow: Khimiya; 1975. 296 p. (in Russ.).
3. Gerasimov D.M., Iluhina M.A., Glazov P.A. Low-molecular organosilicone rubbers in sealant compositions. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;90(8):35–45 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45>
4. Smyslova R.A., Kotlyarova S.V. *Spravochnoe posobie po germetiziruyushchim materialam na osnove kauchukov (A Guide to Rubber Based Sealing Materials)*. Moscow: Khimiya; 1976. 72 p. (in Russ.).
5. Severnyi V.V., Minasyan R.M., Makarenko I.A., Biryuzova N.M. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1976;18(6):1464–1471. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(76\)90342-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(76)90342-7) [Original Russian Text: Severnyi V.V., Minasyan R.M., Makarenko I.A., Biryuzova N.M. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*. 1976;18(6):1276–1281 (in Russ.).]
6. Karlin A.V., Reikhsfeld V.O., Kagan E.G. *Khimiya i tekhnologiya kremniorganicheskikh elastomerov (Chemistry and Technology of Organosilicon Elastomers)*. Leningrad: Khimiya; 1973. 176 p. (in Russ.).
7. Meals R.N., Lewis F.M. *Silikony (Silicones)*: transl. from Engl. Moscow: Khimiya; 1964. 256 p. (in Russ.). [Meals R.N., Lewis F.M. *Silicones*. NY.: Reinhold Publ. Corp.; 1959. 296 p.].
8. Degussa-Silicas for HTV-Silicone Rubber. *Technical Bulletin Pigments No. 12*. Degussa AG. 2008.
9. Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. *Kremniorganicheskie zhidkie kauchuki i materialy na ikh osnove (Organosilicon Liquid Rubbers and Materials Based on them)*. Leningrad: Khimiya; 1975. 112 p. (in Russ.).
10. Severnyi V.V., Minasyan R.M., Minasyan O.I. Effect of organofunctional organosilicon crosslinking agents on the rate of cure of α,ω -hydroxypolydimethylsiloxanes. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1977;19(7):1775–1783. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(77\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(77)90191-5)

- [Original Russian Text: Severnyi V.V., Minasyan R.M., Minasyan O.I. Effect of organofunctional organosilicon crosslinking agents on the rate of cure of α,ω -hydroxypolydimethylsiloxanes. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*. 1977;19(7):1549–1555 (in Russ.).]
11. Pocius A.V. *Klei, adgeziya, tekhnologiya skleivaniya (Adhesives, Adhesion, Bonding Technology)*: transl. from Engl.; Komarov G.V. (Ed.). St. Petersburg: Professiya; 2016. 384 p. (in Russ.). [Pocius A.V. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*. München; Cincinnati, OH: Carl Hanser Gardener Verlag GmbH & Co; 2012. 386 p.]
 12. Schatz M. *Silikonovyi kauchuk (Silicone Rubber)*: transl. from Czech. Leningrad: Khimiya; 1975. 192 p. (in Russ.). [Schatz M. *Silikonový Kaučuk*. Praha: SNTL-Nakladatelství Technické Literatury; 1971 (in Czech.).]
 13. Sakamoto T., Arai M., Miyoshi K. *Vulcanizable Organopolysiloxane Composition*: USA Pat. 5371116. Publ. 06.12.1994.
 14. Kodolov V.I. *Zamedliteli goreniya polimernykh materialov (Flame Retardants of Polymeric Materials)*. Moscow: Khimiya; 1980. 269 p. (in Russ.).
 15. Mikhailin Yu.A. *Konstruktsionnye polimernye kompozitsionnye materialy (Structural Polymeric Composite Materials)*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2010. 820 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91703-003-6
 16. Chaykun A.M., Venediktova M.A., Bryk Ya.A. Development of the compounding of rubber extremely high heat resistance with temperature range of exploitation from the -60 to $+500^{\circ}\text{C}$. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2019;73(1):21–30 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30>
 17. Semenova S.N., Chaykun A.M. Highly heat-resistant silicone rubber compositions (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;93(11):31–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37>
 18. Goldin G.S., Fedorov S.G., Kravtsova S.F. *Antipireny i ogranichenno goryuchie materialy na osnove oligo- i polifosfazenov (Flame Retardants and Limited Combustible Materials Based on Oligo- and Polyphosphazenes)*. Moscow: NIITEKhIM; 1988. 35 p. (in Russ.).
 19. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and its Molded Product*: Japan Pat. JP2001348481A. Publ. 18.12.2001.
 20. Ninomiya K., Kamiya M. *Heat-Resistant Silicone Rubber Composition and Molded Article Obtained by Curing the Composition*: Japan Pat. JP2002220532A. Publ. 09.08.2002.
 21. Chernyshev E.A., Belyakova Z.V., Knyazeva L.K. *Aminopropiltriethoxysilan (poluchenie, svoystva, oblasti primeneniya) (Aminopropyltriethoxysilane (Obtaining, Properties, Applications))*. Overview Information. Series “Organoelement Compounds and Their Applications.” Moscow: NIITEKhIM; 1985. 32 p. (in Russ.).
 22. Varlamova N.V., Sunekants T.I., Kotrikadze E.L., Kirilin A.D., Severnyi V.V., Khananashvili L.M., Sheludyakov V.D. Organo(diethylcarbaminoxy)silanes – hardeners for polyorganosiloxane resins. *Soobshcheniya Akademii nauk Gruzinskoi SSR = Bulletin of the Georgian Academy of Sciences of the SSR*. 1981;104:5356 (in Russ.).

Об авторах

Кирилин Алексей Дмитриевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, SPIN-код РИНЦ 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

Белова Лия Олеговна, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: belova@mirea.ru. Scopus Author ID 7102282244, SPIN-код РИНЦ 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

Голуб Наталия Александровна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: golub@mirea.ru. Scopus Author ID 56084643600, SPIN-код РИНЦ 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Плетнева Мария Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pletneva@mirea.ru. Scopus Author ID 37104888400, SPIN-код РИНЦ 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

Кирилина Надежда Ивановна, к.х.н., ведущий инженер, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: ous@eos.su. Scopus Author ID 57193056863, SPIN-код РИНЦ 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Миронов Денис Евгеньевич, аспирант кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mironov_d@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 3780-5095, <https://orcid.org/0009-0006-0659-1886>

About the authors

Alexey D. Kirilin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, RSCI SPIN-code 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

Liya O. Belova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: belova@mirea.ru. Scopus Author ID 7102282244, RSCI SPIN-code 3499-7697, <https://orcid.org/0000-0002-3920-2908>

Nataliya A. Golub, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: golub@mirea.ru. Scopus Author ID 56084643600, RSCI SPIN-code 4240-3509, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Mariya V. Pletneva, Cand. Sci. (Chem.) Associate Professor, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: pletneva@mirea.ru. Scopus Author ID 37104888400, RSCI SPIN-code 9399-0150, <https://orcid.org/0000-0002-4940-292X>

Nadezhda I. Kirilina, Cand. Sci. (Chem.), Leading Engineer, State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: ous@eos.su. Scopus Author ID 57193056863, RSCI SPIN-code 4549-8907, <https://orcid.org/0000-0001-9932-7588>

Denis E. Mironov, Postgraduate Student, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mironov_d@mirea.ru. RSCI SPIN-code 3780-5095, <https://orcid.org/0009-0006-0659-1886>