

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ СИЛИКОНОВОЙ РЕЗИНЫ С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

В.С. Аbruков, К.В. Ефимов, Н.А. Тарасов, Н.И. Кольцов

Виктор Сергеевич Аbruков, Николай Арсентьевич Тарасов

Кафедра прикладной физики и нанотехнологий, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский просп., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: abrukov@yandex.ru, tarasovna1947@mail.ru

Константин Владимирович Ефимов, Николай Иванович Кольцов *

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский просп., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: kostyan_efimov@mail.ru, koltsovni@mail.ru *

Силиконовые резины используются для изготовления огнестойких изоляционных оболочек кабелей и изоляторов высоковольтных линий. Среди них следует выделить высоконаполненную маслобензостойкую силиконовую резину марки ИРП 1338 производства ОАО «Казанский завод синтетического каучука». Данная резина изготавливается на основе каучука СКТВ и содержит аэросил А-300, окись титана, белую сажу У-333, вулканизирующий агент перкадокс ВС-FF и антиструктурирующий агент НД-8 - α, ω -полидиметилсилоксандиол. Ранее нами была исследована кинетика процесса горения данной резины, содержащей антиструктурирующую добавку НД-8, а также Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс (2,6-бис((3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)метил) циклогексан-1-он) и их комбинацию, которые применяются для повышения термостабильности резин на основе карбоцепных каучуков. В настоящей работе с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) получена многофакторная вычислительная модель горения резины ИРП 1338. Проведено исследование влияния отмеченных стабилизаторов на скорость горения силиконовой резины ИРП 1338. Процесс горения исследовали путем измерения в различные моменты времени относительной высоты несгоревшей части образцов резины в виде стандартных прямоугольных столбиков размером 10x2x2 мм. Горение происходило под действием луча инфракрасного (длина волны 10,6 мкм) лазера ЛГ-25, при трех температурах лучеиспускания (800, 900, 1000 °С). В качестве основных факторов, влияющих на процесс горения резины, были выбраны температура лучеиспускания лазера, под действием которой происходило вынужденное горение резины, природа вводимых в резину стабилизаторов и температура горения резины, измеряемая термпарой, помещенной на поверхность горящей резины. Целевой функцией ИНС-модели являлась относительная высота несгоревшей части образцов резины. Причем считалось, чем больше относительная высота несгоревшей части образцов резины, тем меньше скорость горения и выше эффективность стабилизатора. Полученная ИНС-модель позволила выявить три этапа горения резины и исследовать особенности влияния стабилизаторов на процесс горения. Установлено, что из трех исследованных стабилизаторов Ca/Zn-стабилизатор наиболее эффективно замедляет процесс горения резины за счет взаимодействия олеатов кальция и цинка этого стабилизатора с молекулами каучука. Таким образом, установлена возможность повышения огнестойкости резины на основе силоксанового каучука марки СКТВ за счет замены антиструктурирующего агента НД-8 на Ca/Zn-стабилизатор.

Ключевые слова: резина, стабилизаторы, горение, искусственные нейронные сети

STUDY OF INFLUENCE OF STABILIZERS ON BURNING OF SILICONE RUBBER WITH HELP ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

V.S. Abrukov, K.V. Efimov, N.A. Tarasov, N.I. Koltsov

Viktor S. Abrukov, Nikolai A. Tarasov

Department of Applied Physics and Nanotechnologies, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: abrukov@yandex.ru, tarasovna1947@mail.ru

Konstantin V. Efimov, Nikolay I. Kol'tsov *

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: kostyan_efimov@mail.ru, koltsovni@mail.ru *

Silicone rubbers are used for manufacturing fireproof insulating sheaths for cables and high voltage insulators. Highly oil-resistant silicone rubber of brand IRP 1338 of JSC "Kazan plant of synthetic caoutchouc" production should be singled out among silicone rubbers. This rubber is made from synthetic caoutchouc SKTV and contains Aerosil A-300, titanium oxide, fumed silica U-333 curing agent Perkadox BC-FF and anti-structuring agent ND-8 - α,ω -polydimethylsiloxanediol. Previously we investigated the kinetics of combustion process of this rubber containing anti-structuring agent ND-8 as well as Ca/Zn-stabilizer Kompanoks (2,6-bis((3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl)cyclohexane-1-one) and their combination which are used to enhance the thermal stability of the rubbers on the basis of carbon-chain caoutchoucs. In given paper using artificial neural networks (ANN) the computational multifactor model of combustion of rubber IRP 1338 has been obtained. The influence of selected stabilizers on the combustion rate of silicone rubber IRP 1338 has been studied. The combustion process was investigated by measuring at different points in time the relative height of the unburned portion of the rubber samples in the form of standard rectangular bars with a size of 10x2x2 mm. Combustion occurred under the action of the infrared beam (wavelength 10.6 μm) of laser LG-25 at three temperatures radiation (800, 900, 1000°C). As the main factors influencing the combustion of rubber, the laser radiation temperature was chosen, under which the forced combustion of rubber occurred. The nature of the stabilizers introduced into the rubber and the combustion temperature of the rubber was measured by a thermocouple placed on the surface of combustion rubber. The objective function of ANN-model was the relative height of the unburned portion of the rubber samples. Moreover, it was believed, the greater the relative height of the unburned portion of the rubber samples, the lower the burning rate and the higher the efficiency of the stabilizer. The received ANN-model has allowed to reveal three stages of combustion of rubber and to investigate features of influence of stabilizers on process of combustion. It was established that from the three stabilizers studied, the Ca/Zn stabilizer most effectively slows down the combustion of rubber due to the interaction of calcium oleates and zinc of this stabilizer with caoutchouc molecules. Thus, the possibility of increasing the fire resistance of rubber based on the silicone rubber SKTV by replacing the anti-structuring agent ND-8 on the Ca/Zn stabilizer has been established.

Key words: silicone rubber, stabilizers, burning, artificial neural networks

Для цитирования:

Абруков В.С., Ефимов К.В., Тарасов Н.А., Кольцов Н.И. Исследование влияния стабилизаторов на горение силиконовой резины с помощью искусственных нейронных сетей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 84–88

For citation:

Abrukov V.S., Efimov K.V., Tarasov N.A., Koltsov N.I. Study of influence of stabilizers on burning of silicone rubber with help artificial neural networks. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 84–88

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что силиконовые резины используются для изготовления огнестойких изоляционных оболочек кабелей и изоляторов высоковольтных линий. В работах [1-3] проведены исследования по разработке термо- и огнестойкой высоконаполненной маслостойкой силиконовой резины ИРП 1338 за счет введения в ее состав различных наполнителей, модифицирующего винилсодержащего кремнийорганического олигомера и антиструктурирующей добавки НД-8. В работе [4] исследовалась кинетика процесса горения данной резины, содержащей используемую в настоящее время антиструктурирующую добавку НД-8, а также Ca/Zn-стабилизатор [5], Компанокс [6] и их комбинацию. В настоящей работе с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) [7-10] получена многофакторная вычислительная модель горения (ИНС-модель) и проведено исследование влияния отмеченных стабилизаторов на скорость горения силиконовой резины ИРП 1338.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Базовый вариант исследуемой резины содержал антиструктурирующую добавку НД-8 – α,ω -полидиметилсилоксандиол (ТУ 2229-044-05766764-01) в количестве 8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука СКТВ. В исследованных вариантах резины проводилась равномассовая замена антиструктурирующей добавки НД-8 на Ca/Zn-стабилизатор и термостабилизатор Компанокс – 2,6-бис((3,5-дигидрокси-4-гидроксифенил)метил) циклогексан-1-он, а также комбинацию Ca/Zn-стабилизатор (4 мас. ч.)+Компанокс (4 мас. ч.). Процесс горения исследовали путем измерения в различные моменты времени относительной высоты h/h_0 несгоревшей части образцов резины в виде столбиков размером 10×2×2 мм (h и h_0 – текущая и начальная высоты столбика образца резины). Горение происходило под действием луча инфракрасного (длина волны 10,6 мкм) лазера ЛГ-25, при трех температурах лучеиспускания ($T_n = 800, 900, 1000$ °C) [4]. В качестве основных факторов, влияющих на процесс горения резины, были выбраны температура лучеиспускания лазера, под действием которой происходило вынужденное горение резины, природа вводимых в резину стабилизаторов и температура горения резины, измеряемая термопарой, помещенной на поверхность столбика горячей резины. Целевой функцией ИНС-модели являлась относительная высота несгоревшей части образцов резины. Причем считалось, чем больше значение

h/h_0 (при одинаковом времени с начала горения), тем меньше скорость горения и больше эффективность стабилизатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе экспериментальных данных [4] с использованием эмулятора ИНС, встроенного в аналитическую платформу Deductor [11], была создана ИНС-модель, аппроксимирующая экспериментальные данные с ошибкой, не превышающей ошибки эксперимента (не более 5%). Из полученной ИНС-модели следует, что процесс горения резины со стабилизаторами можно разделить на три этапа: начальный ($t = 0-10$ с), средний ($t = 15-25$ с) и конечный ($t = 25-35$ с).

В таблице приведены результаты вычисления с помощью ИНС-модели для моментов вре-

Таблица

Влияние стабилизаторов на скорость горения резины
Table. Influence of stabilizers on rubber burning rate

Стабилизатор	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	t, с	$V_1/V_2 \cdot 100, \%$
Ca/Zn-стабилизатор	800	1380	6	30
			21	79
			30	102
	900	1600	6	24
			21	81
			30	119
	1000	1680	6	23
			21	83
			30	116
Компанокс	800	1360	6	30
			21	78
			30	102
	900	1580	6	25
			21	76
			30	102
	1000	1650	6	40
			21	109
			30	127
Ca/Zn-стабилизатор + Компанокс	800	1300	6	28
			21	78
			30	101
	900	1500	6	28
			21	82
			30	109
	1000	1600	6	36
			21	102
			30	124

Примечание: V_1 - скорость горения образца резины, содержащего Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс или комбинацию Ca/Zn-стабилизатор+Компанокс; V_2 - скорость горения образца резины, содержащего антиструктурирующую добавку НД-8

Note: V_1 is the burning rate of a rubber sample containing a Ca/Zn stabilizer, Companox or a combination of Ca/Zn stabilizer + Companox; V_2 is the burning rate of a rubber sample containing the anti-structuring additive ND-8

мени, соответствующих серединам этих этапов, отношений скоростей горения образцов резины, содержащих добавки Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс и их комбинацию, к скорости горения резины, содержащей антиструктурирующую добавку НД-8.

Из приведенных в таблице результатов следует, что на первом этапе для резины с добавками Ca/Zn-стабилизатора, Компанокса и их комбинации скорость горения существенно ниже, чем для резины, содержащей антиструктурирующую добавку НД-8. Причем, при $T_{л} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ отношение V_1/V_2 составляет 28-30%, при $T_{л} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 24-28%, при $T_{л} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $T_{л} = 23-40\%$. Лучшим с точки зрения замедления процесса горения на этом этапе является Ca/Zn-стабилизатор. На втором этапе при $T_{л} = 800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ также наблюдается снижение скорости горения ($V_1/V_2 = 76-82\%$). При $T_{л} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость горения резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс и их комбинацию больше, чем для резины с антиструктурирующей добавкой НД-8 ($V_1/V_2 = 102-116\%$), причем наибольшее возрастание скорости наблюдается для Ca/Zn-стабилизатора, который наиболее эффективно замедляет процесс горения на первом этапе при $T_{л} = 800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$. На третьем этапе при всех исследованных значениях $T_{л}$ скорость горения резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс и их комбинацию, больше ($V_1/V_2 = 101-127\%$), чем для резины, содержащей антиструктурирующую добавку НД-8. На рис. 1 для резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, приведены типичные зависимости $h_{расч.}/h_0$ на различных этапах горения.

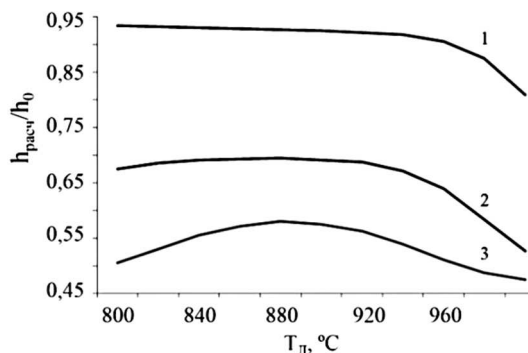


Рис. 1. Зависимости $h_{расч.}/h_0(T_{л})$ для резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, на различных этапах процесса горения: 1 - первом ($t = 6\text{ с}$); 2 - втором ($t = 21\text{ с}$); 3 - третьем ($t = 30\text{ с}$)
Fig. 1. Dependencies $h_{calc}/h_0(T_{lay})$ for rubber containing Ca/Zn-stabilizer at various stages of the combustion process: 1 - the first ($t = 6\text{ s}$); 2 - the second ($t = 21\text{ s}$); 3 - the third ($t = 30\text{ s}$)

Из рис. 1 следует, что на первом этапе (зависимость 1) в интервале температур $T_{л} = 800-950\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость горения резины незначительно возрастает, а при $T_{л} > 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость горения – резко увеличивается. На втором и третьем этапах (зависимости 2 и 3) эта закономерность нарушается. При возрастании $T_{л}$ соответственно до 920 и 880 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается

понижение скорости горения за счет образующегося на поверхности горящей резины кокса, который экранирует действие лазерного излучения на резину. При значениях $T_{л} > 920$ и $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость горения от $T_{л}$ возрастает, что можно объяснить тем, что кокс под действием лазерного излучения разогревается и горит, непосредственно передавая тепло несгоревшей резине. На данном этапе уже не лазерное излучение, а раскаленный кокс определяет скорость горения резины. Можно отметить, что при переходе от первого к третьему этапу температура резкого возрастания скорости горения резины уменьшается от 950 до 880 $^{\circ}\text{C}$. Это объясняется накоплением кокса на поверхности резины с увеличением времени с начала горения.

С помощью ИНС-модели было исследовано также влияние температуры горения $T_{г}$ на $h_{расч.}/h_0$ на различных этапах горения резины. Результаты исследования для резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, приведены на рис. 2.

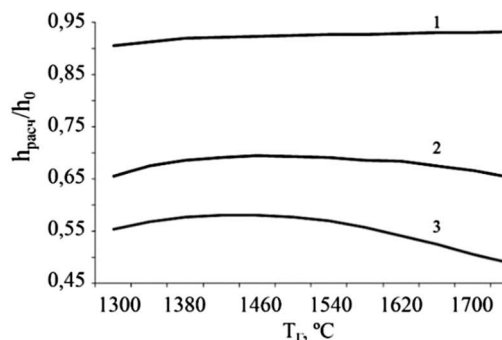


Рис. 2. Зависимости $h_{расч.}/h_0(T_{г})$ для резины, содержащей Ca/Zn-стабилизатор, на различных этапах процесса горения: 1 - первом ($t = 6\text{ с}$); 2 - втором ($t = 21\text{ с}$); 3 - третьем ($t = 30\text{ с}$)
Fig. 2. Dependencies $h_{calc}/h_0(T_{burn})$ for rubber containing Ca/Zn-stabilizer at various stages of the combustion process: 1 - the first ($t = 6\text{ s}$); 2 - the second ($t = 21\text{ s}$); 3 - the third ($t = 30\text{ s}$)

Из приведенных на рис. 2 зависимостей следует, что на первом этапе с увеличением $T_{г}$ скорость горения незначительно уменьшается (зависимость 1). Эта закономерность наблюдается также на втором и третьем этапах до $T_{г} = 1440-1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако при дальнейшем увеличении $T_{г}$ на втором и третьем этапах скорость горения начинает возрастать (зависимости 2 и 3). Следует отметить, что измерение $T_{г}$ проводилось по свечению наиболее яркой области на поверхности горящего образца резины. Поэтому $T_{г}$ – это температура горения кокса, образующегося на поверхности горящей резины. На первом этапе его количество еще не велико, и основное влияние на скорость горения резины оказывает $T_{л}$. На втором и третьем этапах кокс на поверхности горящей резины накапливается и начинает гореть, что приводит к возрастанию скорости горения резины при $T_{г} > 1440-1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такая ин-

терпретация особенностей горения резины со стабилизаторами – изменение количества кокса образующегося над поверхностью резины – объясняет все зависимости, приведенные на рис. 1 и 2. Таким образом, скорость горения на первом этапе определяются температурой лазерного луча $T_{л}$, а на втором и особенно третьем этапах существенное влияние на процесс горения оказывает образующийся кокс. Причем, на первом и втором этапах процесса горения Ca/Zn-стабилизатор, Компанокс и их комбинация более эффективны, чем антиструктурирующая добавка НД-8. В целом Ca/Zn-стабилизатор наиболее эффективно ингибирует процесс горения

резины за счет взаимодействия входящих в его состав олеатов кальция и цинка с молекулами каучука и частичного их аппретирования. Полученные результаты согласуются с данными работы [4], в которой показано, что резина ИПП 1338, содержащая Ca/Zn-стабилизатор, горит с наименьшей скоростью.

Таким образом, установлено, что из исследованных стабилизаторов Ca/Zn-стабилизатор наиболее эффективно замедляет процесс горения резины ИПП 1338 и может быть рекомендован для использования в составе силиконовых резин для повышения их стойкости к действию открытого пламени.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Михайлова Г.А., Бабурина В.А., Калмыкова В.Я., Борисоглебский С.В. Силиконовые кабельные резиновые смеси, выпускаемые ОАО «Казанский завод синтетического каучука». *Каучук и резина*. 2008. № 1. С. 5-7.
2. Михайлова Г.А., Бабурина В.А., Калмыкова В.Я., Дебердеев Р.Я., Кутырев Г.А. Влияние сорбционно-неактивных наполнителей на маслобензостойкость силиконовых резин. *Каучук и резина*. 2008. № 2. С. 16-20.
3. Михайлова Г.А., Бабурина В.А., Калмыкова В.Я., Дебердеев Р.Я., Кутырев Г.А. Влияние антипиренирующих добавок на свойства силиконовых резин. *Каучук и резина*. 2008. № 3. С. 2-4.
4. Ушмарин Н.Ф., Ефимов К.В., Тарасов Н.А., Кольцов Н.И. Влияние стабилизаторов на кинетику горения силиконовой резины. *Вестн. Казанского технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 21. С. 27-29.
5. Фомин Д.Л. Влияние распределения химикатов-добавок в полимерной матрице на свойства негорючих кабельных пластикатов. Сб. материал. Международной молодежной научной школы «Кирпичниковские чтения». Казань: КНИТУ. 2012. С. 183-184.
6. Сайгитбаталова С.Ш., Черезова Е.Н., Ликумович А.Г. Стабилизация бутилкаучука 2,6-бис((3,5-ди-tert-бутил-4-гидроксифенил)метил)циклогексан-1-оном. *Каучук и резина*. 2014. № 6. С. 12-15.
7. Abruков V.S., Karlovich E.V., Afanasyev V.N., Semenov Yu.V., Abruков S.V. Creation of propellant combustion models by means of data mining tools. *Intern. J. Energ. Mat. Chem. Propul.* 2010. V. 9. N 5. P. 385-396.
8. Аbruков В.С., Аbruков С.В., Карлович Е.В., Семенов Ю.В. База знаний процесса горения: будущее мира горения. *Вестн. Чуваш. ун-та*. 2013. № 3. С. 46-52.
9. Abruков V., Kochakov V., Smirnov A., Abruков S., Anufrieva D. Knowledge-based system is a goal and a tool for basic and applied research. 9th International Conference on Application of Information and Communication Technologies, AICT 2015 – Proceedings 9. 2015. P. 60-63.
10. Петрова Н.П., Аbruков В.С., Тарасов Н.А., Кольцов Н.И. Исследование закономерностей процесса горения резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с помощью искусственных нейронных сетей. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 64-67.
11. www.basegroup.ru
1. Mikhailova G.A., Baburina V.A., Kalmykova V.Ya., Borisoglebskii S.V. Silicone cabling rubber mixtures produced by Open Joint Stock Company "Kazan plant of synthetic caoutchuc". *Kauchuk i rezina*. 2008. N 1. P. 5-7 (in Russian).
2. Mikhailova G.A., Baburina V.A., Kalmykova V.Ya., Deberdeev R.Ya., Kutyrev G.A. Influence of sorption-inactive fillers on oil and petrol resistance of siloxane rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2008. N 2. P. 16-20 (in Russian).
3. Mikhailova G.A., Baburina V.A., Kalmykova V.Ya., R.Ya., Deberdeev R.Ya., Kutyrev G.A. Influence of additives of flame retardants on the properties of siloxane rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2008. N 3. P. 2-4 (in Russian).
4. Ushmarin N.F., Efimov K.V., Tarasov N.A., Kol'tsov N.I. Influence of stabilizers on the kinetics of the combustion of silicone rubber. *Vestn. Kazanskogo tekhnol. un-ta*. 2016. V. 19. N 21. P. 27-29 (in Russian).
5. Fomin D.L. Influence of the distribution of chemicals-additives in the polymer matrix on the properties of non-combustible cable plastics. Collection of papers. International youth scientific school «Kirpichnikovskiy chteniya». Kazan: KSTU. 2012. P. 183-184 (in Russian).
6. Saygibatlova S.Sh., Cherezova E.N., Liakumovich A.G. Stabilization of butylrubber by 2,6-bis ((3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methyl)cyclohexane-1-one. *Kauchuk i rezina*. 2014. N 6. P. 12-15 (in Russian).
7. Abruков V.S., Karlovich E.V., Afanasyev V.N., Semenov Yu.V., Abruков S.V. Creation of propellant combustion models by means of data mining tools. *Intern. J. Energ. Mat. Chem. Propul.* 2010. V. 9. N 5. P. 385-396.
8. Abruков V.S., Abruков S.V., Karlovich E.V., Semenov Yu.V. The knowledge base of the combustion process: the future of the combustion world. *Vestn. Chuvash. un-ta*. 2013. N 3. P. 46-52 (in Russian).
9. Abruков V., Kochakov V., Smirnov A., Abruков S., Anufrieva D. Knowledge-based system is a goal and a tool for basic and applied research. 9th International Conference on Application of Information and Communication Technologies, AICT 2015 – Proceedings 9. 2015. P. 60-63.
10. Petrova N.P., Abruков V.S., Tarasov N.A., Kol'tsov N.I. Investigation of regularities of burning process of rubber on the basis of nitrile-butadiene caoutchuc using artificial neural networks. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 2. P. 64-67 (in Russian).
11. www.basegroup.ru

Поступила в редакцию (Received) 16.01.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 28.09.2017