

Н. П. Петрова, Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов

ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БНК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНАЦИЙ ТРИХЛОРЭТИЛФОСФАТА С РАЗЛИЧНЫМИ АНТИПИРЕНАМИ

Ключевые слова: трихлорэтилфосфат, антипирены, резиновая смесь, вулканизаты, пласто-эластические и физико-механические свойства, горение, огнестойкость.

Исследовано влияние комбинаций трихлорэтилфосфата с различными антипиренами на огнестойкость резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40 АМН. Показано, что применение комбинаций трихлорэтилфосфата с хлорпарафином ХП-1100, триоксидом сурьмы и гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315» или боратом цинка позволяет получать огнестойкие резины с улучшенными пласто-эластическими и физико-механическими свойствами.

Keywords: trichlorethylphosphate, flame retardants, rubber mixture, vulcanizates, plasto-elastic and physical-mechanical properties, burning, fire resistance.

The effect of trichlorethylphosphate combinations with different flame retardants on fire-resistance of rubber based on butadiene-nitrile rubber BNKS-40AMN is investigated. It is shown that the fire resistant rubber with improved plasto-elastic and physical-mechanical properties can be obtained using trichlorethylphosphate combinations with chlorinated paraffin CP-1100, antimony trioxide and aluminum hydroxide «Scar-Let-315» or zinc borate.

Введение

В настоящее время актуальной является проблема повышения огнестойкости полимеров [1, 2], в том числе таких композиционных материалов, как резины [3, 4]. Огнестойкие резины применяются во многих отраслях промышленности: нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, горнодобывающей и кабельной. Такие резины должны плохо воспламеняться и горение их должно прекращаться с удалением источника пламени. Огнестойкость полимерных материалов повышают с помощью антипиренов – веществ, замедляющих или предотвращающих процесс горения [5]. Роль антипиренов выполняют ингредиенты, которые при повышении температуры разлагаются с выделением негорючих веществ и паров, мешающих процессу горения. В настоящее время в качестве антипиренов широко используют галоген-, фосфор- и сурьму содержащие соединения, в частности хлорпарафины и триоксид сурьмы [6-8]. Наиболее эффективными антипиренами-пластификаторами являются галогеналкилфосфаты [9]. Среди них следует выделить трихлоралкилфосфаты. Известно, что для повышения огнестойкости полимеров и резин используются также борат цинка [10], гидроксиды металлов [11] и другие наполнители и добавки. Поэтому актуальным является исследование влияния различных комбинаций антипиренов на огнестойкость резин. В работе [12] нами исследовалась огнестойкость резины на основе каучука БНКС-28 АМН, содержащей комбинации трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и трихлорпропилфосфата (ТХПФ) с различными антипиренами (оксиды магния и кальция, хлорпарафин ХП-1100 и триоксид сурьмы), а также комбинации гидроксида алюминия марки «Скар-Лет-315» или бората цинка с ХП-1100 и триоксидом сурьмы. В продолжение этой работы в данном сообщении исследовано влияние комбинаций ТХЭФ с гидроксидом кальция, гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315», бурой и борной кислотой,

циануратом меламин, боратами цинка и бария в сочетании с ХП-1100 и триоксидом сурьмы на огнестойкость резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40АМН в сравнении с базовым вариантом резины, содержащим дибутилфталат (ДБФ), хлорпарафин ХП-1100 и триоксид сурьмы.

Экспериментальная часть

Исследования свойств резиновой смеси проводились с использованием следующих методов: вязкость и склонность к преждевременной вулканизации определяли на ротационном дисковом вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» по ГОСТ 10722-76. Исследования свойств резины осуществлялись по стандартным методикам: физико-механические свойства определяли по ГОСТ 270-75; стойкость к термическому старению – согласно ГОСТ 9.024-74; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262-79; твёрдость по ШОРу А – согласно ГОСТ 263-75; эластичность по отскоку – согласно ГОСТ 27110-86; стойкость в ненапряжённом состоянии к воздействию жидких агрессивных сред – по ГОСТ 9.030-74. Огнестойкость определяли по продолжительности горения (времени затухания) стандартных образцов резины (кольца диаметром 35 мм и толщиной 5 мм), после их выдержки в пламени горелки в течение 20 сек., а также по кислородному индексу (КИ) – минимальному процентному содержанию кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение полимерных материалов в условиях специальных испытаний – по ГОСТ 12.1.044-89.

Результаты и их обсуждение

Вначале исследовалось влияние комбинаций ТХЭФ, ТХПФ и трикрезилфосфата (ТКФ) с хлорпарафином марки ХП-1100 и триоксидом сурьмы на реологические свойства резиновой смеси (РС), физико-механические свойства и огнестойкость резины на основе БНКС-40АМН с серной вулканизирующей системой, применяемой для

изготовления формовых резинотехнических изделий. Резина включала следующие компоненты: тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д), N,N'-дитиодиморфолин, N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц), фенил-2-нафтиламин (нафтам-2), N-фенил-N'-изопропилпарафенилендиамин (диафен ФП), стеарин, канифоль, оксид цинка, мел, технические углероды П 701, П 514 и др. ингредиенты. РС готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Для нее исследовались пласто-эластические свойства. После вулканизации РС (150°С×30 мин.) для полученных вулканизатов определялись физико-механические свойства и огнестойкость. В табл. 1 приведено содержание антипиренов в РС (в мас.ч. на 100 масс. ч. каучука), пласто-эластические, физико-механические свойства и показатели огнестойкости исследованной резины.

Таблица 1 – Влияние замены ДБФ трихлоралкилфосфатами и трикрезилфосфатом на свойства резины

Ингредиенты, показатели	Варианты (масс. ч.)			
	1 (базовый)	2	3	4
ХП-1100	20,0	20,0	20,0	20,0
Триоксид сурьмы	9,0	9,0	9,0	9,0
ДБФ	15,0	-	-	-
ТХЭФ	-	15,0	-	-
ТХПФ	-	-	15,0	-
ТКФ	-	-	-	15,0
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°С				
M _{max} , ед. Муни	39,0	50,0	46,0	45,0
M _{min} , ед. Муни	25,5	28,5	28,5	29,0
t ₅ , мин.	20,1	20,3	20,0	19,3
t ₃₅ , мин.	26,4	27,0	26,3	26,0
Свойства вулканизатов (150°С×30 мин.)				
f _p , МПа	11,9	12,6	11,5	12,4
ε _p , %	270	400	530	290
H, межд. ед.	72	73	76	73
B, кН/м	53	59	52	58
S, %	9	6	8	5
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°С×24 ч.)				
Δf _p , %	+6,7	+3,2	+10,5	+10,5
Δε _p , %	-3,7	-2,7	-7,0	-7,4
ΔH, межд. ед.	-4	+1	-3	-3
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-3 (100°С×24 ч.)				
Δf _p , %	-6,7	+1,6	+10,5	-9,7
Δε _p , %	-11,2	-12,5	-18,0	-13,9
Огнестойкость вулканизатов				
t _{гор.} , сек	>20	1	2	4
КИ, %	26,9	28,4	27,7	27,1

По сравнению с первым (базовым) вариантом во всех исследованных вариантах производилась полная замена ДБФ на ТХЭФ, ТХПФ, ТКФ. Из данных табл. 1 видно, что по сравнению с базовым вариантом

происходит увеличение величин максимальной (M_{max}) и минимальной (M_{min}) вязкости РС. Наблюдается уменьшение времен начала t₅ и конца подвулканизации t₃₅ для 3, 4 вариантов РС, содержащих ТХПФ и ТКФ соответственно, и незначительное их повышение для 2 варианта РС, в котором использовался ТХЭФ. Замена ДБФ на ТХЭФ и ТКФ способствует повышению предела прочности при растяжении и сопротивления раздиру. Причем, данные показатели максимальны для вулканизата 2 варианта РС, содержащего ТХЭФ. Замена ДБФ на ТХЭФ, ТХПФ и ТКФ приводит к повышению относительного удлинения, твердости, уменьшению эластичности по отскоку. Использование ТХЭФ вместо ДБФ способствует улучшению тепло-, агрессивно- и огнестойкости резины.

В дальнейшем проводилась разработка этой же резины с использованием комбинаций ТХЭФ с перечисленными ранее антипиренами. Антипиреновые добавки вводились в матрицу каучука на вальцах вместе с наполнителями. Введение этих добавок технологических осложнений не вызывало, они хорошо распределялись в матрице каучука, обеспечивая оптимальные технологические свойства РС и физико-механические показатели вулканизатам. В табл. 2 приведены комбинации ТХЭФ с различными антипиренами и свойства резины, содержащей эти комбинации.

Из данных табл. 2 видно, что по сравнению с первым вариантом во всех исследованных вариантах производилась равномассовая замена ДБФ на ТХЭФ и частичная замена технического углерода и триоксида сурьмы на комбинации ТХЭФ с различными антипиреновыми добавками. Как видно, значительных изменений максимальной и минимальной вязкости, а также времен начала и конца подвулканизации всех исследованных вариантов резиновой смеси по сравнению с базовым вариантом, содержащим в качестве антипиренов ХП-1100 и триоксид сурьмы, не наблюдалось. Величины предела прочности при растяжении достигают наибольших значений для вулканизатов 6 и 10 вариантов резины, содержащих комбинации ТХЭФ с гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315» и боратом бария соответственно. Применение комбинаций ТХЭФ с различными антипиренами способствует повышению относительного удлинения при разрыве (за исключением комбинации ТХЭФ с циануратом меламина) и эластичности по отскоку резины. Для всех исследованных вариантов резины наблюдается повышение твердости, за исключением 7 варианта резины, содержащего комбинацию ТХЭФ с бурой и борной кислотой. Наибольшее сопротивление раздиру наблюдается для вулканизата 7 варианта РС, содержащего комбинацию ТХЭФ с бурой и борной кислотой, а также для вулканизата 10 варианта РС на основе комбинации ТХЭФ с боратом бария. Комбинации антипиренов повышают огнестойкость резины, не ухудшая их тепло- и агрессивностойкость. Причем, минимальным временем горения и высоким КИ обладают 6, 8 и 10 варианты резины, содержащие комбинации ТХЭФ с гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315», циануратом меламина и боратом

бария соответственно. Однако прочностные показатели резины с циануратом меламина низкие. Из полученных экспериментальных данных следует, что наиболее лучшими являются 6 и 10 варианты резины, содержащие комбинации ТХЭФ с гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315» и боратом бария соответственно.

Таблица 2 – Сравнительные свойства резины, содержащей комбинации ТХЭФ с различными антипиренами

Ингредиенты, показатели	Варианты (масс. ч.)						
	1	5	6	7	8	9	10
Тех. углерод П 701	60,0	40,0	40,0	40,0	40,0	60,0	60,0
ХП-1100	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Триоксид сурьмы	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	4,0	4,0
ДБФ	15,0	-	-	-	-	-	-
ТХЭФ	-	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Гидроксид кальция	-	20,0	-	-	-	-	-
«Скар-Лет-315»	-	-	20,0	-	-	-	-
Бура	-	-	-	10,0	-	-	-
Борная кислота	-	-	-	10,0	-	-	-
Цианурат меламина	-	-	-	-	20,0	-	-
Борат цинка	-	-	-	-	-	5,0	-
Борат бария	-	-	-	-	-	-	5,0
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C							
M _{max} , ед. Муни	39,0	35,5	39,5	36,0	44,0	35,0	44,0
M _{min} , ед. Муни	25,5	19,5	26,0	19,5	28,0	20,5	28,0
t ₅ , мин.	20,1	24,3	21,3	20,4	18,3	21,3	18,3
t ₃₅ , мин.	26,4	29,1	30,0	25,0	26,0	28,0	26,0
Свойства вулканизатов (150°Cx30 мин.)							
f _p , МПа	11,9	10,6	12,6	8,0	10,1	12,0	12,3
ε _p , %	270	340	400	600	210	500	400
H, межд. ед.	72	77	74	62	78	72	72
B, кН/м	53	45	45	61	47	44	54
S, %	9	14	10	15	12	16	15
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°Cx24 ч.)							
Δf _p , %	+6,7	+16,0	+9,5	+25,0	-7,9	+12,0	+0,8
Δε _p , %	-3,7	-26,6	+5,0	-1,7	+7,6	-20,0	-11,5
ΔH, межд. ед.	-4	+1	-6	0	-10	+9	+7
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-3 (100°Cx24 ч.)							
Δf _p , %	-6,7	-3,8	-5,6	+22,0	+3,0	+12,0	0
Δε _p , %	-11,2	+3,0	+5,0	0	+14,4	-6,0	-5,0
Огнестойкость вулканизатов							
t _{гор.} , сек	>20	5	2	3	1	7	2
КИ, %	26,9	27,6	28,9	27,7	28,2	27,4	28,0

Эффективность применения комбинаций ТХЭФ с различными антипиренами в исследуемой РС также изучалась методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q200 в интервале температур от -100 до 400°C. Результаты исследований в виде термограмм для базового и лучших по огнестойкости 2, 6 и 10 вариантов резиновой смеси приведены на рис. 1.

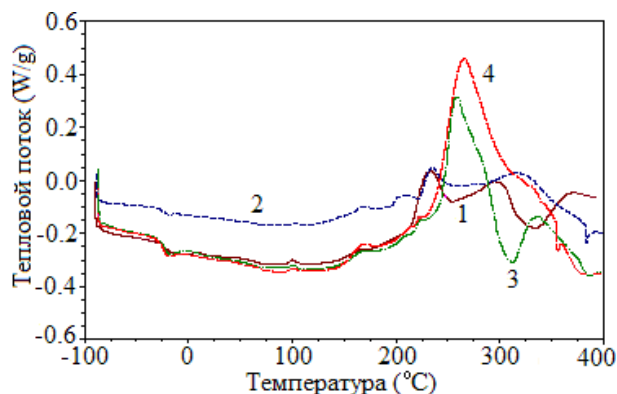
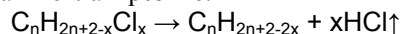
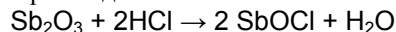


Рис. 1 – Термограммы ДСК различных вариантов РС (с применением разных антипиренов): 1 - первый вариант (ХП-1100 + триоксид сурьмы); 2 - второй вариант (ХП-1100 + триоксид сурьмы + ТХЭФ); 3 - шестой вариант (ХП-1100 + триоксид сурьмы + ТХЭФ + «Скар-Лет-315»); 4 - десятый вариант (ХП-1100 + триоксид сурьмы + ТХЭФ + борат бария)

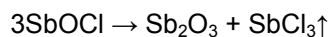
Как видно из рис. 1, для всех кривых при температуре -25°C наблюдается переход каучука из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При температуре 100°C происходит подвулканизация РС, а при 150-180°C – вулканизация РС с пиком при 170°C. Экзотермические эффекты при температурах выше 180°C обусловлены термоокислением РС и процессами ее структурирования. На термограммах имеются эндотермические пики, которые связаны с фазовыми переходами и процессами термического разложения антипиренов, а также испарением образовавшихся продуктов. Имеющийся на кривой 1 варианта РС эндотермический эффект при температуре 250°C связан с разложением хлорпарафина ХП-1100 с образованием продуктов коксообразования и выделением газообразного хлороводорода, который ингибирует воспламенение и образует защитный слой, затрудняющий доступ кислорода и тепла к резине:



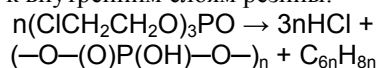
Триоксид сурьмы является синергистом хлорсодержащих антипиренов за счет химических превращений, происходящих с ним в присутствии хлорсодержащих углеводородов. Он взаимодействует с хлористым водородом с образованием оксихлорида сурьмы и паров воды:



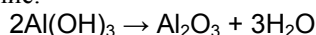
Оксихлорид сурьмы разлагается с образованием газообразного хлорида сурьмы, который образует защитный слой, препятствующий доступу кислорода к резине:



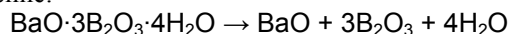
Данный эндотермический эффект для 2, 6 и 10 вариантов РС, содержащих ТХЭФ и его комбинации с гидроксидом алюминия марки «Скар-Лет-315» и боратом бария соответственно, наблюдается при 260°C, 310°C и 350°C. Это может быть связано с тем, как мы предполагаем, что в этих вариантах используются антипирены (ТХЭФ, гидроксид алюминия марки «Скар-Лет-315», борат бария), которые начинают действовать при более низких температурах, чем ХП-1100 и триоксид сурьмы. Небольшой эндотермический эффект при 225°C на кривых 2, 6 и 10 вариантов РС связан с выделением газообразного HCl при разложении ТХЭФ и образованием твердого защитного слоя полифосфорной кислоты и продуктов коксообразования, которые уменьшают доступ кислорода к внутренним слоям резины:



Эндотермический эффект при 215°C на кривой 6 варианта РС связан с затратой энергии на горение за счет реакции дегидратации гидроксида алюминия марки «Скар-Лет-315», испарения паров воды и образования на поверхности резины защитного стеклообразного слоя Al_2O_3 , который снижает дымовыделение:



Эндотермический эффект при температуре 220°C для вулканизата 10 варианта РС связан с дегидратацией бората бария, испарением паров воды и образованием защитного слоя, который подавляет выделение дыма и тление:



Из рис. 1-4 следует, что температура деструкции базовой резины составляет 340°C, 2 варианта резины, содержащего ТХЭФ — 380°C. Наибольшей температурой деструкции обладают вулканизаты 6 и 10 вариантов РС, которая равна 385°C.

Выводы

1. Изучено влияние комбинаций ТХЭФ с различными антипиренами на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН.
2. Исследована роль антипиренов в комбинациях с ТХЭФ с установлением составов комбинаций, позволяющих повысить огнестойкость и улучшить упруго-эластические и прочностные свойства резины.

Благодарности

Выражаем благодарность к.т.н. А.И. Хасанову за снятие термограмм РС методом ДСК.

Основные условные обозначения

$M_{\text{max}}/M_{\text{min}}$ — максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120°C;
 t_5 — время начала подвулканизации при 120°C;
 t_{35} — время конца подвулканизации (выхода на оптимум вулканизации) при 120°C;
 f_p — предел прочности при растяжении;
 ϵ_p — относительное удлинение при разрыве;
 H — твердость;
 B — сопротивление раздиру;
 S — эластичность по отскоку;
 Δf_p , $\Delta \epsilon_p$ — изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения в определенной среде (воздух, стандартная жидкость для резин СЖР-3) к исходному значению, умноженному на 100%;
 ΔH — разность твердостей резины после и до старения;
 $t_{\text{гор}}$ — время горения образца после выдержки в пламени горелки в течение 20 сек.;
 KI — кислородный индекс.

Литература

1. С.Н. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев, А.М. Кочнев, О.В. Стоянов, В.Ф. Школич, С.В. Наумов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 7, 71-87 (2012).
2. Ю.А. Михайлин, *Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов*. НОТ, С.-Петербург., 2011. 416 с.
3. Дж.С. Дик, *Технология резины: рецептуростроение и испытания*. НОТ, С.-Петербург., 2010. 617 с.
4. Пат. РФ 2358627 (2009).
5. Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков, *Горение полимерных материалов*. Наука, М., 1981. 280 с.
6. В.И. Кодолов, *Горючесть и огнестойкость полимерных материалов*. Химия, М., 1976. 160 с.
7. Mayerer Otto. *Spec. Chem. Mag.*, 7, 34-35 (2007).
8. В.В. Богданова, И.А. Климовцова, *Высокомолекулярные соединения*, **36**, 9, 1570-1573 (1994).
9. Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский, *Пластификаторы для полимеров*. Химия, М., 1982. 200 с.
10. Е.Л. Габова, Е.К. Каверзин, Ю.С. Плышевский, *Композитный мир*, 3, 11-12 (2005).
11. С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков, *Каучук и резина*, 4, 34-41 (2010).
12. Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, Н.П. Петрова, Ю.В. Васильева, А.В. Яруткина, Н.Н. Петрова, А.Ю. Плеханова, М.В. Кузьмин, *Бутлеровские сообщения*, **29**, 2, 62-68 (2012).