

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

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ

Ключевые слова: антипирены, огнегасящие свойства, горение, механизм деструкции.

Исследованы механизмы деструкции кристаллических антипиренов и их комбинаций при высоких температурах.

Keywords: flame retardants, extinguishing properties, burning, mechanism of destruction.

Mechanisms of degradation of crystalline retardants and their combinations at high temperatures were investigated.

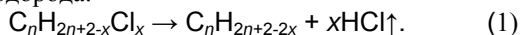
Введение

Снижение горючести полимерных материалов, в том числе резин, сегодня является актуальной задачей [1-3]. Для решения этой проблемы в резины вводят антипирены [4]. В работе [5] была показана возможность повышения огнестойкости и упруго-прочностных свойств резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН за счет применения комбинаций трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) с различными антипиренами, наиболее эффективными из которых являются комбинации ТХЭФ с хлорпарафином ХП-1100, триоксидом сурьмы и гидроксидом алюминия или боратом бария. Известно [6, 7], что огнегасящие свойства антипиренов зависят от их термостойкости. Поэтому в данном сообщении изучены особенности поведения различных антипиренов и их комбинаций в зависимости от температуры.

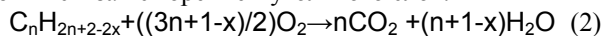
Результаты и их обсуждение

Исследования термических свойств антипиренов и их комбинаций проводились методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q200 в интервале температур от -90 до 400°C. В качестве антипиренов использовали: гидроксид алюминия, бораты цинка и бария, хлорпарафин ХП-1100, триоксид сурьмы и их комбинации с ТХЭФ и без него. Результаты исследований приведены на рис. 1. и в табл. 1.

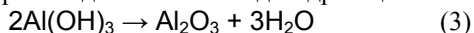
Как видно из рис. 1 и данных табл. 1, при нагревании хлорпарафина ХП-1100 (кривая 1) в интервале температур 290-315°C наблюдается эндотермический пик, вызванный термическим разложением ХП-1100 с выделением газообразного хлороводорода:



В интервале температур 315-325°C для ХП-1100 наблюдается экзотермический пик, который может быть связан с горением угольного слоя:



Гидроксид алюминия (кривая 2) начинает разлагаться при 230°C и в интервале температур 300-360°C происходит полная его дегидратация:



Борат бария (кривая 3) теряет кристаллизационную воду при 205-270°C:

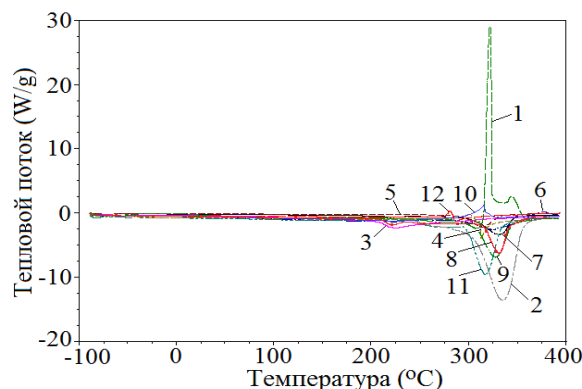
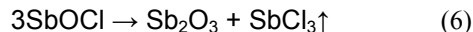


Рис. 1 – Термограммы ДСК антипиренов и их комбинаций: 1 - ХП-1100; 2 - $Al(OH)_3$; 3 – борат бария; 4 - ХП-1100 + Sb_2O_3 ; 5 - ХП-1100 + $Al(OH)_3$; 6 - ХП-1100 + борат бария; 7 - борат бария + $Al(OH)_3$; 8 - ХП-1100 + борат бария + $Al(OH)_3$; 9 - ХП-1100 + Sb_2O_3 + $Al(OH)_3$; 10 - ХП-1100 + Sb_2O_3 + борат бария; 11 - ХП-1100 + Sb_2O_3 + $Al(OH)_3$ + ТХЭФ; 12 - ХП-1100 + Sb_2O_3 + борат бария + ТХЭФ

Для комбинации хлорпарафина ХП-1100 с триоксидом сурьмы (кривая 4) в интервале температур 280-300°C сначала наблюдается экзотермический эффект горения угольного слоя, образовавшегося при разложении. При 300-335°C наблюдается эндотермический пик, вызванный взаимодействием триоксида сурьмы с хлористым водородом с образованием оксихлорида сурьмы и паров воды:



Оксихлорид сурьмы в дальнейшем разлагается с эндозэффектом с образованием газообразного хлорида сурьмы:



При использовании ХП-1100 с гидроксидом алюминия (кривая 5) и их комбинации с триоксидом сурьмы (кривая 9) наблюдается только эндотермический пик при 230-360°C, соответствующий дегидратации $Al(OH)_3$ по реакции (3) и разложению ХП-1100 по реакции (1). Комбинация ХП-1100 с боратом бария и гидроксидом алюминия (кривая 8) кроме данного эндотермического пика также характеризуется еще одним эндотермическим пиком разложения бората

бария в интервале температур 205-230°C. Причем эндотермический эффект реакций дегидратации гидроксида алюминия настолько велик, что перекрывает экзотермический пик горения угольного слоя по реакции (2).

Таблица 1 – Температурные интервалы разложения антипиренов и их комбинаций

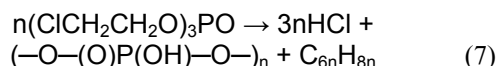
№ кри-вой	Антипирены и их комбинации, соотношение в мас. ч.	Температурные интервалы эндотермических пиков, °C	Температурные интервалы экзотермических пиков, °C
1	ХП-1100	290-315	315-325
2	Al(OH) ₃	230-360	-
3	борат бария	205-270	-
4	ХП-1100 : Sb ₂ O ₃ = 3:1	300-335	280-300
5	ХП-100 : Al(OH) ₃ = 1:1	230-335	-
6	ХП-1100 : борат бария = 1:1	1) 205-240 2) 290-360	360-380
7	борат бария : Al(OH) ₃ = 1:1	1) 205-240 2) 240-350	-
8	ХП-1100 : борат бария : Al(OH) ₃ = 2:1:1	1) 205-230 2) 240-360	-
9	ХП-1100: Sb ₂ O ₃ : Al(OH) ₃ = 2:1:1	230-360	-
10	ХП-1100: Sb ₂ O ₃ : борат бария = 2:1:1	1) 205-240 2) 325-380	300-325
11	ХП-1100: Sb ₂ O ₃ : Al(OH) ₃ : ТХЭФ = 2:1:1:1	230-350	-
12	ХП-1100: Sb ₂ O ₃ : борат бария : ТХЭФ = 2:1:1:1	1) 205-240 2) 280-380	270-280

Для комбинации ХП-1100 с боратом бария (кривая 6) вначале наблюдаются эндотермические пики в интервалах температур 205-240°C и 290-360°C, вызванные соответственно дегидратацией бората бария по реакции (4) и разложением ХП-1100 по реакции (1). Затем следует экзотермический пик при 360-380°C, характеризующий горение образовавшегося угольного слоя по реакции (2).

Комбинация бората бария с гидроксидом алюминия (кривая 7) характеризуется эндотермическими пиками: при 205-240°C наблюдается дегидратация бората бария по реакции (4), затем с 240°C начинает разлагаться по реакции (3) гидроксид алюминия, который полностью теряет воду при 350°C.

Для тройной комбинации ХП-1100 + Sb₂O₃ + борат бария (кривая 10) при температурах 205-270°C наблюдается эндотермический пик, соответствующий дегидратации бората бария, затем при 300-325°C - экзотермический эффект горения угольного слоя, образовавшегося при разложении хлорпарафина. В интервале температур 325-380°C наблюдается эндотермический пик, вызванный взаимодействием триоксида сурьмы с хлористым водородом по реакциям (5) и (6) с преобладающим выделением тепла по реакции (5).

При использовании комбинации ХП-1100 + Sb₂O₃ + Al(OH)₃ + ТХЭФ (кривая 11) с 230°C начинает разлагаться гидроксид алюминия по реакции (3), происходит разложение ТХЭФ по реакции:



При 300-350°C наблюдается полное разложение гидроксида алюминия и взаимодействие триоксида сурьмы с хлорпарафином по реакциям (5) и (6).

При использовании комбинации ХП-1100 + Sb₂O₃ + борат бария + ТХЭФ (кривая 12) эндотермический пик при температурах 205-240°C соответствует процессу дегидратации бората бария по реакции (4), разложению ТХЭФ по реакции (7). Затем наблюдается экзотермический эффект в интервале температур 270-280°C, характеризующий горение образовавшегося угольного слоя по реакции (2). В интервале температур 280-380°C (эндотермический эффект) происходит взаимодействие триоксида сурьмы с хлорпарафином по реакциям (5) и (6).

При применении хлорпарафина ХП-1100 с боратом бария (кривая 6), а также их комбинации с триоксидом сурьмы (кривая 10) и ТХЭФ (кривая 12) наблюдается экзотермический эффект горения угольного слоя (продукта разложения хлорпарафина), а при использовании комбинаций хлорпарафина ХП-1100 с Al(OH)₃, боратом бария, триоксидом сурьмы и ТХЭФ (кривые 5, 8, 9, 11) экзотермический эффект не наблюдается. Последнее может быть связано с тем, что дегидратация бората бария происходит при более низких температурах 205-270°C, чем горение угольного слоя, в то время как полная дегидратация гидроксида алюминия происходит в интервале температур 300-360°C, что перекрывает экзотермический эффект горения угольного слоя.

Следует отметить, что реакции (1)-(6) ранее приводились нами в работе [5] для объяснения влияния соответствующих антипиренов на особенности термической деструкции резины на основе каучука БНКС-40АМН при высоких температурах. Сравнение термограмм ДСК антипиренов (рис. 1) и их содержащих резиновых смесей (рис. 1 статьи [5]) показывает, что для резин, содержащих антипирены, по сравнению с антипиренами эндо- и экзотермические пики термограмм уменьшаются. Это связано с небольшим содержанием антипиренов в исследуемой резиновой смеси, наложением процессов ее вулканизации и

деструкции на процессы термического разложения антипиренов.

Таким образом, комбинации гидроксида алюминия с боратом бария и ХП-1100 с гидроксидом алюминия и боратом бария, за счет эндотермического эффекта разложения входящих в них компонентов в области температур 200-360°C, характеризуются наилучшими огнегасящими свойствами, что способствует повышению негорючести резины, содержащей эти комбинации антипиренов.

Выводы

1. Исследованы термические свойства ряда кристаллических антипиренов и их комбинаций.

2. Комбинации гидроксида алюминия с боратом бария и ХП-1100 с гидроксидом алюминия и боратом бария за счет последовательных эндотермических процессов разложения составляющих компонентов замедляют процесс

горения резин, что позволяет рекомендовать их в качестве эффективных антипиренов для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Литература

1. Ю.А. Михайлин, *Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов*. НОТ, С.-Петербург., 2011. 416 с.
2. Дж.С. Дик, *Технология резины: рецептуростроение и испытания*. НОТ, С.-Петербург., 2010. 617 с.
3. С.Н. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев, А.М. Кочнев, О.В. Стоянов, В.Ф. Шкодич, С.В. Наумов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 7, 71-87 (2012).
4. Г.Е. Заиков, *Горение, деструкция и стабилизация полимеров*. НОТ, С.-Петербург., 2008. 422 с.
5. Н.П. Петрова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 19, 94-97 (2012).
6. В.И. Кодолов, *Горючесть и огнестойкость полимерных материалов*. Химия, М., 1976. 160 с.
7. В.И. Кодолов, *Замедлители горения полимерных материалов* Химия, М., 1980. 274 с.

© **Н. П. Петрова** – асп. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, nadi4.ru@mail.ru; **Н. Ф. Ушмарин** – канд. техн. наук, нач. ТО по РТИ ОАО «ЧПО им. В.И. Чапаева»; **А. И. Хасанов** – канд. техн. наук, асс. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, b-100lab@mail.ru; **Н. И. Кольцов** – д-р хим. наук, проф. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, koltsovni@mail.ru.