

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 меламина, 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 вулканизующей 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	20,0
Триоксид сурьмы	9,0	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	25,5	20,1	26,4	50,0
M _{min} , ед. Муни	28,5	20,3	27,0	46,0	28,5
t ₅ , мин.	20,0	26,3	45,0	29,0	19,3
t ₃₅ , мин.	26,0	19,3	26,0	19,3	26,0
Свойства вулканизатов (150°С×30 мин.)					
f _p , МПа	11,9	12,6	11,5	12,4	11,9
E _p , %	270	400	530	290	270
H, межд. ед.	72	73	76	73	72
S, %	53	59	52	58	53
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°С×24 ч.)					
Δf _p , %	+6,7	-3,7	-4	+3,2	-2,7
ΔE _p , %	+1	+10,5	-7,0	-3	+10,5
ΔH, межд. ед.	-7,4	-3	-7,4	-3	-7,4
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-3 (100°С×24 ч.)					
Δf _p , %	-6,7	-11,2	+1,6	-12,5	+10,5
ΔE _p , %	-18,0	-9,7	-13,9	-18,0	-9,7
Огнестойкость вулканизатов t _{гор.} , сек	>20	1	2	4	>20
КИ, %	26,9	28,4	27,7	27,1	26,9

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	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 Mmax, ед. Муни Mmin, ед. Муни t5, мин. t35, мин. 39,0
 25,5 20,1 26,4 35,5 19,5 24,3 29,1 39,5 26,0 21,3 30,0 36,0 19,5 20,4 25,0 44,0 28,0
 18,3 26,0 35,0 20,5 21,3 28,0 44,0 28,0 18,3 26,0 Свойства вулканизатов (150°Cx30
 мин.) fp, МПа 11,9 10,6 12,6 8,0 10,1 12,0 12,3 ep, % 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.)
 Δfp, % Δep, % ΔH, межд. ед. +6,7 -3,7 -4 +16,0 -26,6 +1 +9,5 +5,0 -6 +25,0 -1,7 0 -
 7,9 +7,6 -10 +12,0 -20,0 +9 +0,8 -11,5 +7 Изменения свойств вулканизатов после
 воздействия СЖР-3 (100°Cx24 ч.) Δfp, % Δep, % -6,7 -11,2 -3,8 +3,0 -5,6 +5,0 +22,0
 0 +3,0 +14,4 +12,0 -6,0 0 -5,0 Огнестойкость вулканизатов tгор., 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:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{xCl}_x \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2-2x} + \text{xHCl} \uparrow$$
 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: Sb_2O_3

$+ 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{SbOCl} + \text{H}_2\text{O}$ Оксихлорид сурьмы разлагается с образованием газообразного хлорида сурьмы, который образует защитный слой, препятствующий доступу кислорода к резине: $3\text{SbOCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SbCl}_3 \uparrow$ 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: $n(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO} \rightarrow 3n\text{HCl} + (-\text{O}-(\text{O})\text{P}(\text{OH})-\text{O}-)_n + \text{C}_6\text{nH}_8\text{n}$

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: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 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: $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ 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; e_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; Δf_p , Δe_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.; КИ – кислородный индекс.