

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:  $C_nH_{2n+2-x}Cl_x \rightarrow C_nH_{2n+2-2x} + xHCl \uparrow$ . (1) В интервале температур 315-325°C для ХП-1100 наблюдается экзотермический пик, который может быть связан с горением угольного слоя:  $C_nH_{2n+2-2x} + ((3n+1-x)/2)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-x)H_2O$  (2)

Гидроксид алюминия (кривая 2) начинает разлагаться при 230°C и в интервале температур 300-360°C происходит полная его дегидратация:  $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$  (3) Борат бария (кривая 3) теряет кристаллизационную воду при 205-270°C:  $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O \rightarrow BaO + 3B_2O_3 + 4H_2O$  (4) 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:  $Sb_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2SbOCl + H_2O$  (5) Оксихлорид сурьмы в дальнейшем разлагается с эндоэффектом с образованием газообразного хлорида сурьмы:  $3SbOCl \rightarrow Sb_2O_3 + SbCl_3 \uparrow$  (6) 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  $\text{Al}(\text{OH})_3$  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. Температур-ные интер-валы эндо-термических пиков, °C Температур-ные интер-валы экзо-термических пиков, °C

ХП-1100	290-315	315-325	2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	230-360	-	3	борат бария	205-270	-	4	ХП-1100 : $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 3:1$	300-335	280-300	5	ХП-100 : $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1:1$	230-335	-	6	ХП-1100 : борат бария = 1:1	1) 205-240	2) 290-360	360-380	7	борат бария : $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1:1$	1) 205-240	2) 240-350	-	8	ХП-1100 : борат бария : $\text{Al}(\text{OH})_3 = 2:1:1$	1) 205-230	2) 240-360	-	9	ХП-1100: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}(\text{OH})_3 = 2:1:1$	230-360	-	10	ХП-1100: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : борат бария = 2:1:1	1) 205-240	2) 325-380	300-325	11	ХП-1100: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}(\text{OH})_3$ : ТХЭФ = 2:1:1:1	230-350	-	12	ХП-1100: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 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 +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  + 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 +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  +  $\text{Al}(\text{OH})_3$  + ТХЭФ (кривая 11) с 230°C начинает разлагаться гидроксид алюминия по реакции (3), происходит разложение ТХЭФ по реакции:  $n(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO} \rightarrow 3n\text{HCl} + (-\text{O}-\text{O})_n\text{P}(\text{OH})-\text{O}-$  (7) 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 +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  + 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)<sub>3</sub>, 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.