

УДК 541(126+64)

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Насыбуллин Ш. А., Хакимуллин Ю. Н., Муратова И. Г.

Рассмотрены процессы пламенного горения и физико-химические превращения композиций полихлоропрена по мере его наполнения окисной вулканизирующей группой, триоксидом сурьмы и техническим углеродом. Определяющее влияние на горючесть композиции оказывает реакция образования летучих галогенидов сурьмы, а также термостабильность, твердость и теплофизические свойства вулканизата.

Полихлоропрен (ПХП) широко применяется в разработках огнестойких резинотехнических изделий. Его горение подавляется атомами хлора полимерной цепи. Согласно принятой классификации, ПХП относится к группе трудновоспламеняемых полимеров [1]. На воздухе при выносе из пламени образцы резин из ПХП самозатухают. Температура воспламенения полихлоропрена (285°) соответствует температуре начала его термического разложения (260–290°), значения кислородного индекса (КИ), определенные разными авторами [2–4], изменяются в пределах 0,26–0,41 ед. в зависимости от размеров испытываемых образцов. По данным ТГА дегидрохлорирование ПХП происходит с наибольшей скоростью при 330–380° [2, 5] и сопряжено с экзотермичными реакциями структурирования и внутримолекулярного сшивания и образованием трудногораемого кокса. Выделяющийся хлористый водород снижает концентрацию горючих газов пиролиза ПХП (предельные и неопредельные углеводороды C₂–C₄, хлоропрен, моноокись углерода [6]), что препятствует развитию процесса горения.

Огнестойкость резин из ПХП изменяется в широких пределах в зависимости от типа и содержания вводимых пластификаторов, наполнителей и антипиренов [7, 8]. Акцепторы хлористого водорода (мел, оксид цинка) уменьшают величину КИ композиций. Наибольшая огнестойкость достигается при наполнении ПХП оксидом алюминия и каолином.

Данные по влиянию техуглерода на огнестойкость ПХП противоречивы. Например, в обзоре [8] и работе [9] отмечается, что введение техуглерода в ПХП заметно снижает его КИ, что, как полагают в работе [5], обусловлено глубоким автокаталитическим окислением частиц углерода, протекающим с выделением тепла. Напротив, в работе [7] подчеркивается корреляция между усиливающим действием техуглерода и его положительным влиянием на огнестойкость ПХП.

Эффективно снижают горючесть вулканизатов полихлоропрена антипирены — цианурат меламина и триоксид сурьмы (ТС). Отмечается [7, 8], что ТС в наибольшей степени уменьшает скорость пламенного горения, но увеличивает интенсивность тления ПХП. Оптимальные дозировки ТС по результатам разных авторов [7, 8, 10] отличаются между собой (от 5 до 15 вес. ч.).

Как видно, сведения по горючим свойствам композиций ПХП недостаточно полны. Нами получены новые данные по влиянию ТС и техуглерода на основные характеристики горения и термического разложения вулканизатов ПХП.

Резиновые смеси готовили на основе ПХП наирит марки СР и вулканизирующей группы: оксид цинка 5, оксид магния 7,6 вес. ч. ТС вводили в количестве до 42, техуглерод марки ПМ-100 — до 70 вес. ч. при постоянном содержании ТС (21 вес. ч.). Вулканизацию образцов проводили в прессе (143°, 30 мин).

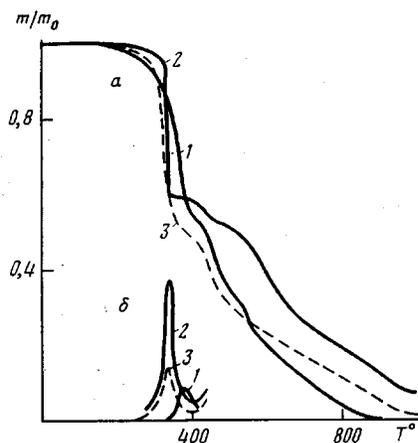


Рис. 1

Рис. 1. Данные ТГА (а) и ДТА (б) образцов ПХП без наполнения (1), с 12,6 вес. ч. оксидов магния и цинка (2) и с 21 вес. ч. ТС (3)

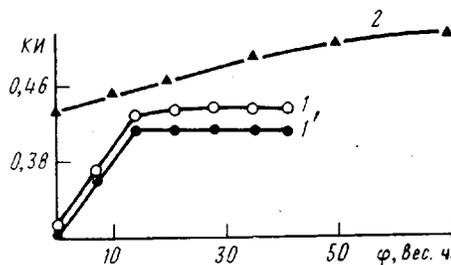


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины КИ композиций ПХП от содержания ϕ ТС (1, 1') и теухглерода (2) для вулканизатов (1, 2) и резиновой смеси (1')

Физико-механические показатели вулканизатов, КИ образцов определяли согласно действующим ГОСТ'ам. Размер образца для измерения КИ — $2 \times 5 \times 60$ мм.

Для определения стационарной скорости горения \dot{m} использовали образцы в виде цилиндров высотой 7 и диаметром 15 мм. Образцы сжигали на чашечке весов ВЛК-500 в атмосфере с регулируемым содержанием кислорода. Дополнительно термомпарой измеряли температуру нижней части горящего образца.

Термическую деструкцию образцов проводили на дериватографе системы Паулик. Скорость нагревания 10 град/мин, навеска — 200 мг. Кроме того, калиброванным манометром измеряли скорость выделения газов w из образцов в откачанный замкнутый объем при 250°, соответствующей температуре начала интенсивного разложения ПХП. Состав газов определяли на хроматографе «Цвет-104» с пиролитической приставкой при температуре пиролиза 750°.

Для определения температуры дегидрогалогенирования $T_{дг}$ стеклянную пробирку с образцом резины помещали в разогретую солевую баню с регулируемой температурой. Выделение хлористого водорода фиксировали по изменению окраски индикаторной бумаги.

Коксовое число получали при 500°, соответствующей температуре поверхности горящих полимеров [11].

Теплофизические характеристики наполненных резин рассчитывали по известным формулам [12, 13].

Известно [8, 14], что при введении наполнителей горючесть полимерного материала сложным образом зависит от его плотности, твердости, теплоты сгорания, коксового числа и теплофизических свойств. Представляло интерес проследить за изменением характеристик горения и физико-химических свойств ПХП по мере его наполнения широко используемыми

Таблица 1

Кислородный индекс и физико-химические свойства композиций ПХП с оксидами металлов и производными сурьмы

| Наполнитель | Содержание, вес. ч * | Вид композиции | КИ | $T_{дг}$ | Коксовое число, % | ΔH_c , кДж/г |
|-----------------------|----------------------|-----------------|-------|----------|-------------------|----------------------|
| Без добавок | 0/0 | Пластикат | 0,324 | 160 | 25,6 | 24,2 |
| Оксиды магния и цинка | 12,6/0 | Резиновая смесь | 0,302 | 239 | — | 21,8 |
| То же | 12,6/0 | Вулканизат | 0,31 | 242 | 40,0 | 21,8 |
| Триоксид сурьмы | 12,6/21 | » | 0,434 | 245 | 42,5 | 18,2 |
| Оксихлорид сурьмы | 12,6/21 | » | 0,425 | 242 | — | — |
| Трихлорид сурьмы | 12,6/21 | » | 0,473 | 160 | — | — |

* В числителе — вулканизирующая группа, в знаменателе — наполнитель.

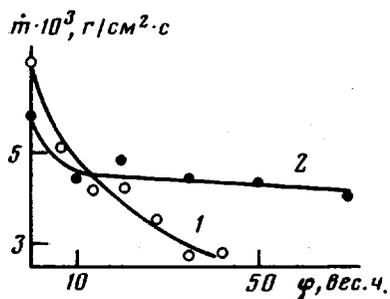


Рис. 3

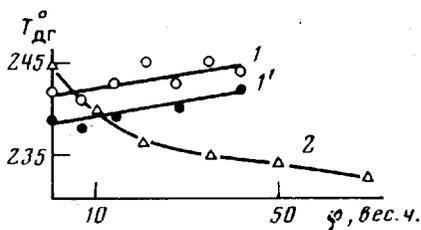


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость массовой скорости горения \dot{m} вулканизатов ПХП от φ ТС (1) и теухглерода (2) при содержании в атмосфере кислорода 48–53 (1) и 55–60 об. % (2)

Рис. 4. Зависимость температуры дегидрогалогенирования ПХП от содержания ТС (1, 1') и теухглерода (2) для вулканизатов (1, 2) и резиновой смеси (1')

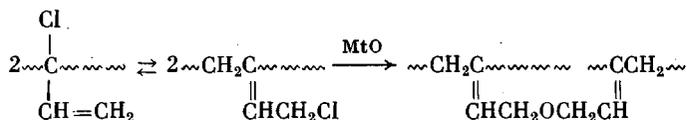
ингредиентами: окисной вулканизирующей группой из оксидов магния и цинка, ТС и теухглеродом.

Оксиды магния и цинка. Введение в ПХП оксидов металлов приводит к снижению КИ композиции по сравнению с ненаполненным каучуком, несмотря на уменьшение объемной доли горючего компонента, теплоты сгорания — ΔH_c и увеличение коксового числа (табл. 1). Горючесть композиции увеличивается по причине связывания выделяющегося при термическом разложении ПХП хлористого водорода оксидами металлов по реакции



что подтверждается резким увеличением $T_{\text{дг}}$.

По данным ТГА связывание хлористого водорода проявляется в увеличении температуры и уменьшении глубины потери веса на стадии дегидрохлорирования ПХП и стабилизации коксового остатка (рис. 1, кривые 1, 2). При этом ДТА показывает, что резко возрастает интенсивность следующей экзотермичной реакции структурирования каучука [15]:



Расчет коксового числа полихлоропрена, вулканизированного оксидами металлов, исходя из известного состава композиции и величины коксового числа для каучука, а также возможности протекания реакции (1), дает величину 41%, что близко к экспериментально найденному значению 40%.

Триоксид сурьмы. Наполнение ПХП антипиреном ТС, взаимодействующим с полимером, значительно увеличивает КИ композиции (табл. 1). Высокую пламягасящую активность проявляют также промежуточный и конечный продукты взаимодействия ТС с хлористым водородом — оксихлорид и трихлорид сурьмы (табл. 1). По данным ТГА глубина термического разложения ПХП на стадии дегидрохлорирования увеличивается (рис. 1, кривая 3). Следовательно, часть сурьмы выделяется из конденсированной в газовую фазу в виде летучих хлорпроизводных.

Концентрационная зависимость КИ композиций с ТС представлена на рис. 2 (кривые 1, 1'). Наибольший рост КИ происходит при содержании антипирена 15 вес. ч., соответствующего мольному отношению $\text{Sb} : \text{Cl} = 0,1$, после чего этот рост замедляется.

В условиях стационарного горения вулканизатов ПХП скорость горения монотонно уменьшается с ростом содержания ТС (рис. 3, кривая 1) и для придания резине максимальной огнестойкости дозировки ТС следует увеличивать. Однако при наполнении антипиреном >15 вес. ч. происходит

Физико-химические свойства наполненных вулканизатов полихлоропрена

| Степень на- полнения, вес. ч. | ρ , г/см ³ | σ , МПа | H , усл. ед. | ΔH_c , кДж/г | $V_{отн}$ при 250°, моль/г·с | $V_{отн}$ при 750° отн. ед. | $\Delta m_{др}$, % | $\Delta m_{ост}^*$, % | Коксовое число, % | $\frac{Дж}{с}$, г·град | $\alpha \cdot 10^6$, м ² /с |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|---|
| Триоксид сурьмы | | | | | | | | | | | |
| 0 | 1,33 | 20,9 | 38 | 21,8 | 2,20 | 1,0 | 40,5 | — | 40,0 | 2,02 | 7,44 |
| 7 | 1,40 | 20,8 | 37 | 20,3 | 2,05 | 0,94 | 40,5 | — | 40,8 | 1,93 | 7,70 |
| 14 | 1,45 | 20,8 | 36 | 19,3 | 2,00 | 0,85 | 41,0 | — | 41,5 | 1,84 | 8,00 |
| 21 | 1,51 | 15,8 | 31 | 18,2 | 2,10 | 0,85 | 42,0 | — | 43,0 | 1,76 | 8,26 |
| 28 | 1,56 | 14,0 | 32 | 17,4 | 2,20 | 0,81 | 42,3 | — | 44,5 | 1,68 | 8,58 |
| 35 | 1,63 | 13,5 | 31 | 16,5 | 2,20 | 0,81 | 42,3 | — | 46,5 | 1,62 | 8,84 |
| 42 | 1,68 | 13,9 | 32 | 15,7 | 2,20 | 0,69 | 43,0 | — | 46,5 | 1,57 | 9,05 |
| Технический углерод | | | | | | | | | | | |
| 0 | 1,50 | 15,4 | 31 | 18,2 | 2,20 | 0,85 | 42,0 | 0,0/0,0 ** | 43,5 | 1,76 | 8,26 |
| 10 | 1,52 | 13,3 | 37 | 19,3 | 2,20 | 0,63 | 38,0 | -1,0/-1,0 | 52,0 | 1,70 | 9,75 |
| 20 | 1,55 | 13,1 | 46 | 20,1 | 1,80 | 0,51 | 35,0 | 0,8/7,0 | 57,5 | 1,63 | 11,10 |
| 35 | 1,59 | 16,0 | 64 | 21,2 | 1,75 | 0,49 | 32,0 | 0,5/5,5 | 60,0 | 1,57 | 13,10 |
| 50 | 1,60 | 16,8 | 76 | 22,2 | 1,60 | 0,48 | 28,5 | 1,5/9,0 | 64,5 | 1,51 | 14,80 |
| 70 | 1,63 | 16,8 | 85 | 23,0 | 1,45 | 0,36 | 24,0 | 0,8/8,0 | 68,5 | 1,45 | 17,00 |

* Данные ТГА.

** В числителе — при 600°, в знаменателе — при 1000°.

снижение предела прочности σ вулканизатов ПХП с 20–22 до 14–16 МПа (табл. 2). Поэтому оптимальная дозировка ТС в ПХП в отсутствие других компонентов составляет ориентировочно 15 вес. ч.

Сложный характер изменения характеристик горения композиции ПХП с ТС указывает на действие нескольких факторов, изменяющих горючесть в противоположных направлениях. Так, возрастание огнестойкости вулканизатов по мере наполнения антипиреном коррелирует с увеличением плотности резины ρ , уменьшением теплоты сгорания ΔH_c и относительного количества горючих газов деструкции $V_{отн}$ (табл. 2). В сравнении с резиновыми смесями КИ вулканизатов выше на 0,01–0,025 ед. (рис. 2, кривые 1, 1'), что следует связывать с большей твердостью H и термостабильностью вулканизованных образцов каучука (табл. 2).

Основной вклад в увеличение огнестойкости ПХП вносит химическое взаимодействие ТС с полимером. Причем, по нашим данным, ТС не влияет на реакции деструкции основной цепи и структурирования. Так, ТС не вулканизует ПХП, в его присутствии не изменяется качественный состав горючих газов разложения каучука, а $V_{отн}$ уменьшается в соответствии со степенью разбавления каучука наполнителем. Отмеченный выше факт возрастания потерь веса на стадии дегидрохлорирования ПХП с ростом содержания ТС ($\Delta m_{др}$ в табл. 2) свидетельствует о значительном вкладе следующей реакции взаимодействия ТС с хлористым водородом в механизм газификации композиции



Вследствие образования летучих хлорпроизводных сурьмы коксовое число возрастает меньше, чем это следовало бы при увеличении содержания ТС как инертного наполнителя (табл. 2), а температура выделения хлористого водорода в воздух закономерно увеличивается (рис. 4).

Исходя из данных по потерям веса $\Delta m_{др}$ и коксовых чисел рассчитана степень химического связывания ТС в летучие галогениды сурьмы (рис. 5). Видно, что выход сурьмы в газовую фазу (кривая 1) вдвое меньше значений (кривая 3), полученных при условии полного связывания ТС по реакции (2).

Изменение теплофизических свойств ПХП при введении ТС (теплоемкость c уменьшается, температуропроводность a возрастает, табл. 2)

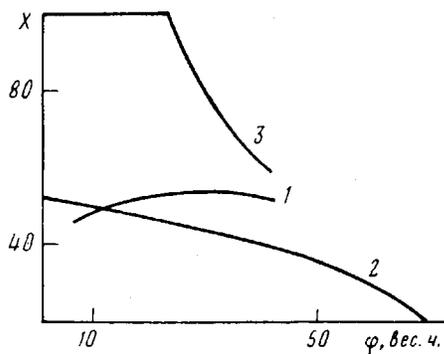


Рис. 5

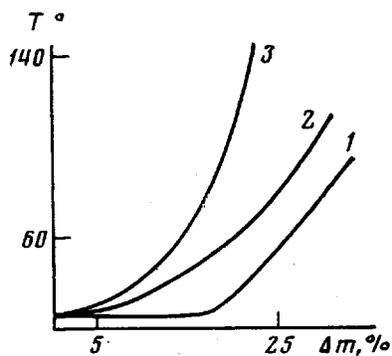


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость относительного выхода X соединений сурьмы в воздух при термической деструкции композиций ПХП от содержания ТС (1, 3) и теуглерода (2). Зависимость 3 рассчитана при условии полного протекания реакции (2)

Рис. 6. Зависимость температуры в образцах резин из ПХП от потерь в весе в ходе горения без наполнения (1) и в наполнении 42 вес. ч. ТС (2), 70 вес. ч. теуглерода и 21 вес. ч. ТС (3), содержание кислорода в атмосфере 48–53 (1, 2) и 55–60 об. % (3)

также влияет на горючесть. Известно, что уменьшение теплоемкости материала сокращает расход тепла на нагревание образца, что увеличивает параметр массопереноса и горючесть [11, с. 51]. Увеличение температуропроводности приводит к увеличению толщины зоны пиролиза конденсированной фазы, ее разогреву и для случая термически тонких (толщиной ~2 мм и менее) слоев материалов способствует распространению пламени по поверхности образца [11, с. 66]. Уменьшение теплоемкости и увеличение температуропроводности, следовательно, может вызвать замедление роста величины КИ композиций ПХП с ростом содержания ТС.

При наличии тепловых стоков с образца влияние температуропроводности на горючесть материала может быть обратным поведению, обсужденному выше. В этом случае увеличение температуропроводности способствует возрастанию потерь тепла горения и снижению горючести. Такой сток тепла имеет место при горении образцов резины, расположенных на металлической поверхности чашечки весов в опытах по определению массовой скорости горения. Наблюдаемое уменьшение скорости горения композиций ПХП с ТС (рис. 3, кривая 1) связано с рассеиванием тепла на металлической подложке, поток которого увеличивается с ростом содержания ТС и степенью прогревания образца (рис. 6, кривые 1, 2).

Технический углерод. Углерод, как известно [4], имеет кислородный индекс 0,56–0,64 ед. и в определенной степени обладает огнеупорными свойствами. Наполнение полимеров теуглеродом с меньшими, чем у него величинами КИ, должно улучшать их огнестойкость. Несмотря на то что теплота сгорания ПХП при наполнении теуглеродом увеличивается (табл. 2), величина КИ возрастает (рис. 2, кривая 2) и с ростом наполнения приближается к КИ углерода. Повышение огнестойкости саженаполненного ПХП следует связывать с уменьшением доли горючего каучука, а также с существенным увеличением твердости, плотности и термостабильности вулканизатов (табл. 2). О большей термостабильности сажекаучукового геля по сравнению с ненаполненным каучуком можно судить по тому, что уменьшается скорость газовыделения w на начальных стадиях деструкции, а при высокотемпературном пиролизе количество выделяющихся газов $V_{отн}$ меньше, а коксовые числа больше расчетных.

Анализ концентрационной зависимости КИ (рис. 2, кривая 2) показывает, что пропорциональный содержанию теуглерода рост КИ замедляется при степенях наполнения >35 вес. ч., что может быть обусловлено, во-первых, тем, что вследствие преобладающего взаимодействия каучука с сажей уменьшается степень связывания ТС в летучие галогениды сурьмы (рис. 5, кривая 2) и сила синергизма галоген – сурьма; увеличение

доли несвязанного хлористого водорода проявляется в уменьшении температуры $T_{дг}$ (рис. 4, кривая 2). Во-вторых, как и в случае наполнения ТС, уменьшается теплоемкость и увеличивается температуропроводность саженаполненной композиции (табл. 2), что должно снижать ее огнестойкость. Особенно увеличивается температуропроводность, вследствие чего в горящем образце развиваются высокие температуры уже в начальной стадии горения (рис. 6, кривая 3). В-третьих, проявляется способность углерода к самостоятельному горению. По данным ТГА и ДТА выгорание техуглерода происходит при $\sim 1000^\circ$, что выражается в увеличении разности расчётного и экспериментально найденного значений остатка деформации $\Delta m_{ост}$ (табл. 2). В атмосфере с повышенным содержанием кислорода (55–60 об.%) в процессе горения также начинают участвовать частицы углерода и увеличение наполнения каучука техуглеродом уже мало влияет на скорость горения (рис. 3, кривая 2) и КИ (рис. 2, кривая 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М., 1976. 160 с.
2. Fabris H. J., Sommer J. C. // Rubber Chem. and Technol. 1977. V. 50. № 3. P. 523.
3. Day A. G. // J. Plast. and Rubber Ins. 1975. V. 43. № 164. P. 64.
4. Van Krevelen D. W. // Polymer. 1975. V. 16. № 8. P. 615.
5. Зуев Ю. С., Кириенкова Л. Н., Голдовский Е. А., Горозова Т. Е. // Производство шин, РТИ и АТИ. М., 1970. № 9. С. 20.
6. Малышев А. И., Помогайбо А. С. Анализ резин. М., 1977. 232 с.
7. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки. М., 1978. 272 с.
8. Журко А. В., Благова С. Н., Блох Г. А. Огнезащита эластомеров. Промышленность искусственной кожи. Вып. 3. М., 1976. 40 с.
9. Holmes R. L. // Rubber World. 1971. V. 164. № 2. P. 65.
10. Кириенкова Л. Н., Зуев Ю. С. // Каучук и резина. 1968. № 12. С. 22.
11. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. 280 с.
12. Лукомская А. И., Баденков П. Ф., Кеperша Л. М. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. М., 1972. 358 с.
13. Гейман С. В. Новое в технологии резины. М., 1968. С. 103.
14. Matthews G., Plemper G. // Brit. Polymer J. 1983. V. 15. № 6. P. 95.
15. Карапетян Н. Г. // Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 828.

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29.XII.1985

FILLERS EFFECT ON COMBUSTION CHARACTERISTICS OF POLYCHLOROPRENE VULCANIZATES

Nasybullin Sh. A., Khakimullin Yu. N., Muratova I. G.

Summary

The processes of flame combustion and physico-chemical transformations of polychloroprene compositions in the course of its filling with oxide vulcanizing group, antimony trioxide and carbon black are described. The determining effect of the formation of volatile antimony halogenides, of thermostability, hardness and thermal properties of a vulcanizate on combustibility of a composition is shown.