

УДК 678.743.2

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

А.И. Агафонова, Е.О. Коваль, Э.А. Майер

ООО «Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: aaiv@tnhk.ru

Представлены результаты исследований показателей качества для композиций полипропилена пониженной горючести. Приводятся данные по показателю огнестойкости композиций, созданных с использованием неорганических и органических антипиренов, содержащих и не содержащих галогены.

Ключевые слова:*Полипропилен, композиции пониженной горючести.***Key words:***Polypropylene, self-extinguishing compound.*

Практически с пуска Производства полипропилена Министерство химической промышленности направляло заказы различных отраслей промышленности на выпуск композиций полипропилена пониженной горючести, а также разработку материалов со специальными свойствами в ООО «Томскнефтехим», что было связано с наличием на предприятии современного компаундирующего оборудования. Для решения этих задач оперативно было создано методическое обеспечение и команда разработчиков в Научно-техническом центре предприятия [1]. Актуальность производства композиций полипропилена пониженной горючести была связана с повышением требований к качеству материалов, предназначенных для изготовления бытовых и промышленных электрических приборов и других изделий, работающих в условиях ограниченного пространства, закрытых помещениях, на транспорте. Требовалось создание материалов с умеренноопасным уровнем токсичности продуктов горения и низким коэффициентом дымообразования.

Выпускаемые полимерные материалы пониженной горючести на основе полиолефинов чаще всего в своем составе содержат органические антипирены (бром- и хлорсодержащие вещества). При горении таких материалов образуется очень большое количество токсичных веществ и дыма, что небезопасно с точки зрения экологии.

Альтернативой бром- и хлорсодержащим антипиренам являются менее активные, но экологически значительно более безопасные неорганические антипирены и негалогенизированные антипирены, так как композиции полипропилена пониженной горючести на их основе выделяют в 16 раз меньше дыма, чем на галогенсодержащих антипиренах.

Научно-технический центр ООО «Томскнефтехим» разрабатывает материалы пониженной горючести с использованием галогенпроизводных и экологически безопасных неорганических антипиренов или смеси этих антипиренов с органическими подавителями горения, оперативно апробируя все новации на рынке [2] и адаптируя к полимерному ассортименту продукции.

В данной статье приводятся данные о ряде марок полипропилена с пониженной горючестью, разработанных Научно-техническим центром ООО «Томскнефтехим» и выпущенных на Производстве полипропилена. Выпуск осуществлялся в соответствии с техническими условиями ТУ 2243-066-05796653-99.

Композиции изготавливали на основе гомополимера, блок-сополимера, статсополимера пропилена с этиленом, полиэтилена низкой плотности и полипропилена, модифицированного этиленпропилендиеновым каучуком (табл. 1). В качестве антипиренов использовали: бромсодержащие — декабромдифенилоксид или гексабромциклододекан с применением синергиста трехоксида сурьмы; и неорганические антипирены: гидроксид алюминия или тригидрат алюминия; гидроксид магния.

Особое внимание уделялось неорганическим антипиренам. Основные преимущества композиций полипропилена пониженной горючести на неорганических антипиренах: низкая скорость распространения пламени (или самозатухаемость), малое дымообразование и низкая токсичность продуктов горения, отсутствие коррозии аппаратуры, как при изготовлении (литьевые формы), так и применении при контакте с металлическими проводами. Композиции полипропилена пониженной горючести на неорганических антипиренах, имея высокую термостойкость, могут быть использованы на роторно-конвейерных линиях при форсированных режимах работы.

В качестве неорганических антипиренов для композиций полипропилена пониженной горючести использовали: гидроксид магния, производства КНПО «Иодобром» (г. Саки); гидроксид магния из брусита (г. Саки); брусит, обработанный стеаратом кальция (г. Саки); аппретированный гидроксид магния марки магнифин Н10F (Германия); аппретированный гидроксид магния марок FR-120, FR-215 (Израиль); гидроксид магния марок фрамитекс 05–97(0), фрамитекс 05–97(№ 5), фрамитекс 03–97(№ 2), производства ЗАО «ГЕОКОМ» (табл. 2). Магнифин Н10F (Германия) и гидроксид магния марок FR-120, FR-215 (Израиль) изгото-

Таблица 1. Показатели качества полипропилена с пониженной горючестью

Наименование показателя	Значение показателя для марок полипропилена										Метод испытания	
	21-5С	21-5С-УП	21-12С	22-5С, 22-1МС	23-5С, 23-1МС	22-5С-ВИ, 23-5С-ВИ	22-5С-УП, 23-5С-УП	22-5С-ВИ-УП, 23-5С-ВИ-УП	22-М, 23-М	23-А, 23-АМ		23-12С
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4...8	3...7	≥2	1...3	1...3	≥4	≥1	≥4	1...3	1...3	1...3	ГОСТ 11645-73
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	26	20	25	23	21	16	18	16	18	16	23	ГОСТ 11262-80
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	20	60	30	50	50	30	120	50	50	20	100	ГОСТ 11262-80
Стойкость к действию пламени	Выдерживает	Не определяется		Выдерживает						Не определяется	п. 4.6 ТУ 2243-066-05796653-99	
Стойкость к горению, категория	ПВ-0	ПВ-2		ПВ-0						ПВ-2	ГОСТ 28157-80 метод Б или ASTM UL-94	
Ударная вязкость по Шарпи при -25 °С, кДж/м ² , не менее: – с надрезом; – без надреза	4 40	15 150	7 70	8 80	14 140	19 190	25 250	20 200	7 70	10 100	18 180	ГОСТ 4647-80

влены из сверхчистой гидроокиси магния, обработанной аппретами. Гидроксид магния марок фрамитекс представляет собой продукт на основе технического гидроксида магния, модифицированно-кремнеорганическим комплексом.

Для оценки всего комплекса механических, теплофизических и электрических показателей, а также показателей огнестойкости после предварительной оценки выбора рецептур и свойств композиций, была проведена наработка укрупненных образцов композиций на смесителе Бенбери. В процессе изготовления композиций температура в смесительной камере повышалась от 170 до 230 °С.

Таблица 2. Состав композиций полипропилена с гидроксидом магния

Наименование компонентов	Содержание компонентов в композиции, мас. %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Блок-сополимер пропилен-а с этиленом	40	42	38	38	–	–	–	–	–	–
Статсополимер пропилен-а с этиленом	–	–	–	–	30	33	30	33	30	33
Брусит со стеаратом кальция	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Магнифин Н10F	–	58	–	–	–	–	–	–	–	–
Гидроксид магния FR-120	–	–	62	–	–	–	–	–	–	–
Гидроксид магния FR-215	–	–	–	62	–	–	–	–	–	–
Фрамитекс 05-97(0)	–	–	–	–	70	65	–	–	–	–
Фрамитекс 05-97(№ 5)	–	–	–	–	–	–	70	65	–	–
Фрамитекс 03-97(№ 2)	–	–	–	–	–	–	–	–	70	65
Меламин	–	–	–	–	–	2	–	2	–	2

Самым перспективным из исследованных образцов является магнифин Н10F (Германия), так как при минимуме содержания гидроксида магния композиция полипропилена пониженной горючести (образец 2 по табл. 2, 3) имеет очень хорошие

показатели огнестойкости и пожаробезопасности. Кроме того, и другие показатели качества данной композиции находятся на уровне показателей, отвечающих требованиям на изделия и детали электротехнического назначения. Следует отметить, что в технологическом плане данная марка гидроксида магния не вызывает затруднений, а именно, в процессе получения композиций не наблюдается «дымления» над смесительной камерой, магнифин Н10F легко вводится в расплав полимера, равномерно распределяется по массе расплава, расплав легко снимается с внутренней поверхности смесителя. Композиции полипропилена пониженной горючести, имеющие в своем составе магнифин Н10F (Германия), имеют белую окраску.

Из испытанных марок гидроксида магния серии фрамитекс наиболее перспективным является фрамитекс 03–97 (№ 2). Для получения необходимой огнестойкости и пожаробезопасности его следует вводить в состав композиции не менее 70 %, при этом снижаются пластозластические свойства композиции пониженной горючести. Все композиции полипропилена, полученные с использованием гидроксида магния марок фрамитекс, имеют серую окраску.

Из антипиренов на основе гидроксида магния были исследованы марки Экопирен 5 и Экопирен 5С, предоставленные ООО «Русское горно-химическое общество», г. Москва. Разработаны рецептуры и наработаны опытные образцы композиций на базе полипропилена марки 21030 с различным содержанием Экопирен 5 и Экопирен 5С. Результаты испытаний композиций показали, что необходимый уровень огнестойкости композиции достигается при содержании гидроксида магния марки Экопирен 5 не менее 60 %, наилучшие свойства у композиции с Экопирен 5С. Для оценки комплекса механических, теплофизических и электрических пока-

Таблица 3. Показатели качества композиций полипропилена с гидроксидом магния

Наименование показателей	Значение показателя для композиции*									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,0	1,3	2,6	2,4	Не течет	Не течет	Не течет	Не течет	0,56	0,67
Предел текучести при растяжении, МПа	16,3	18,2	16,1	16,4	21,4	17,9	20,5	17,0	15,4	15,8
Относительное удлинение при разрыве, %	60	60	70	50	1	1	1	1	40	50
Модуль упругости при изгибе, МПа	2820	2110	3520	2940	–	–	–	–	2110	2080
Температура размягчения по ВИКа при 10 Н, °С	140	145	152	152	–	–	–	–	130	130
Температура изгиба при нагрузке 0,45 МПа, °С	90	90	105	105	–	–	–	–	82	84
Линейная усадка, %	0,9	0,8	0,7	0,7	–	–	–	–	0,6	0,6
Плотность, г/см ³	1,39	1,35	1,42	1,41	1,62	1,52	1,58	1,52	1,57	1,48
Водопоглощение, %	0,08	0,06	0,10	0,18	0,13	0,07	0,13	0,03	0,06	0,03
Электропрочность на частоте 50 Гц, кВ/мм	38	36	38	39	27	29	26	27	32	33
Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц, 10 ⁻³	1,1	3,3	1,5	2	6	5,1	6,6	5,2	3,8	3,1
Диэлектрическая проницаемость на частоте 1 МГц	2,5	3,1	3,1	3,2	3,4	3,3	3,4	3,3	3,1	3,1
Стойкость к горению, категория	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-1	ПВ-0
Пожаробезопасность	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд	Выд

*Нумерация и состав композиций в соответствии с табл. 2.

зателей качества композиции с использованием гидроксида магния марки Экопирен 5С проведена наработка укрупненного образца композиции с использованием смесителя Бенбери.

Таблица 4. Показатели качества композиции пониженной горючести с использованием гидроксида магния марки Экопирен 5С

Наименование показателя	Значение показателя	
	Композиция с Экопиреном 5С	Требования ТУ 2243-066-05796653-99
Показатель текучести расплава при 230 °С/2,16 кг, г/10 мин	3,2	В пределах 1,0...3,0
Предел текучести при растяжении, МПа	23,4	≥18,0
Относительное удлинение при разрыве, %	16	≥50
Ударная вязкость по Шарпи без надреза при –25 °С, кДж/м ²	4,5	≥7,0
Температура размягчения по ВИКа при 10 Н, °С	153	≥140
Электропрочность на частоте 50 Гц, кВ/мм	36	≥20
Стойкость к горению, категория	ПВ-0	ПВ-0
Модуль упругости при изгибе	5390	≥2000
Температура изгиба при нагрузке 0,45 МПа, °С	122	≥90
Линейная усадка, %	0,6	В пределах 0,7...1,2
Плотность, г/см ³	1,379	В пределах 1,00...1,33
Пожаробезопасность	Выдерживает	Выдерживает
Стойкость к термоокислительному старению при 150 °С, ч	260	≥240

По эффективности неорганического антипирена в композициях пониженной горючести образец гидроксида магния марки Экопирен 5С (табл. 4) находится на уровне испытанных ранее импортных образцов гидроксида магния.

Несмотря на то, что композиции полипропилена пониженной горючести на неорганических антипиренах, в нашем случае на различных марках гидроксида магния, по ряду показателей проигрывают композициям на органических антипиренах, в частности на декабромдифенилоксиде, следует учитывать позитивные стороны использования неорганических антипиренов. Это, прежде всего, — улучшение санитарно-гигиенических условий производства, так как неорганические антипирены безупречны с экологической точки зрения. Композиции на неорганических антипиренах представляют новый более высокий класс композиций пониженной горючести, так как имеют умеренно-опасный уровень токсичности продуктов горения и низкий коэффициент дымообразования. Композиции пониженной горючести на неорганических антипиренах следует применять, когда требуется обеспечить низкую плотность задымления и высокую стойкость антипиреновых добавок.

Из негалогенизированных антипиренов в первую очередь представляют интерес фосфорсодержащие антипирены, которые пока редко используются для полиолефинов и полистирольных пластиков, чаще в терморезистивных смолах и эластомерах. Фосфорсодержащие антипирены содержат сложные органические эфиры фосфорной кислоты, аммоний полифосфат, красный фосфор. Их действие основано на дегидрировании пиролирующегося полимера за счет ингибирования реакции пиролиза и ускорения образования плотного коксового слоя на поверхности. Фосфаты также образуют стекловидный слой, изолирующий лежащий под ним полимер от кислорода и теплового излучения.

Предложенный для испытаний в полиолефинах антипирен марки «Бизон» (г. Пермь) относится к фосфорсодержащим антипиренам и испытан в основном на стойкость к горению в композициях полипропилена (гомополимера и статсополимера

производства ООО «Томскнефтехим»). Композиции пониженной горючести изготовлены на смесителе Бенбери при температуре 180 °С, антипирен вносился в расплав полимера. Предварительные результаты испытаний на стойкость к горению (табл. 5) показали стабильный показатель ПВ-0 для образцов композиций полипропилена и статсополимера при 25 % наполнении антипиреном, при этом материал хорошо перерабатывался литьем под давлением и прессованием. Основным недостатком для композиции пониженной горючести на основе гомополимера является низкое значение показателя «относительное удлинение».

Компания Clariant Masterbatches разработала три негалогенизированных антипиреновых концентрата, которые получили название CESA-flam®. Основанные на фосфоре антипиреновые добавки гасят пламя посредством разбухания. При контакте с пламенем смешанный с Cesa-flam® термопластик вспенивается и создает поперечные связи, формируя на поверхности устойчивое вещество. Этот защитный слой создает теплоизолирующий эффект, снижает доступ кислорода, предотвращает просачивание расплавленного полимера и уменьшает количество дыма и выбросов. В лабораторных условиях Научно-технического центра был испытан образец антипирена CESA – flam 41712, предоставленный АО Клариянт Консалтинг, г. Москва. Образцы композиции пониженной го-

Таблица 5. Показатели качества композиции пониженной горючести с использованием фосфорсодержащего антипирена «Бизон»

Наименование показателя	Значение показателя для композиции	
	21030Б	23007Б
Показатель текучести расплава при 230 °С/2,16 кг, г/10 мин	2,5±0,1	0,73±0,01
Плотность, г/см ³	0,988	1,030
Предел текучести при растяжении, МПа	–	14,8
Прочность при разрыве, МПа	37	13
Относительное удлинение при пределе текучести, %	–	6,0
Относительное удлинение при разрыве, %	4,0	20,0
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	62	42
Модуль упругости при изгибе, МПа	2830	1700
Ударная вязкость по Шарпи при 23, °С, кДж/м ² :		
– без надреза;	7,0	25
– с надрезом	1,5	13
Темп. размягчения по Вика при нагрузке 10 Н, °С	156	132
Темп. изгиба под нагрузкой при напряжении 0,45 МПа, °С	134	126
Технологическая усадка, %	0,4	0,3
Стойкость к горению, категория	ПВ-0	ПВ-0

Таблица 6. Состав и свойства композиций пониженной горючести с антипиреном CESA – flam 41712

Наименование компонентов в композиции	Содержание компонентов в композиции, мас. %			
	21 – Cf 25	21 – Cf 30	21 – Cf 40	23 – Cf 40
ПП 21030 – 16Н	75	70	60	–
Антипирен CESA – flam 41712	25	30	40	40
Статсополимер 23007 – 30Т	–	–	–	60
Наименование показателя	Значение показателя			
	По ГОСТ	По ГОСТ	По ASTM	По ГОСТ
Показатель текучести расплава при 230 °С/2,16 кг, г/10 мин	4,9	4,2	3,5	0,7
Плотность, г/см ³	0,981	0,966	–	0,955
Предел текучести при растяжении, МПа	25,4	23,6	23,7	18,2
Предел прочности при разрыве, МПа	18,9	18,3	17,5	22,3
Относительное удлинение при пределе текучести, %	8	8	10	10
Относительное удлинение при разрыве, %	450	500	170	> 510
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	37	35	–	–
Модуль упругости при изгибе, МПа	1620	1620	–	940
Модуль упругости при растяжении, МПа	1200	1190	–	770
Ударная вязкость по Шарпи при 23 °С, кДж/м ² :				
– без надреза;	65	70	–	–
– с надрезом	5,0	5,1	–	17
Ударная вязкость по Шарпи без надреза при –20 °С, кДж/м ²	19	22	–	44
Темп. размягчения по ВИКа при нагрузке 10 Н, °С	151	150	–	126
Темп. изгиба под нагрузкой при напряжении 0,45 МПа, °С	91	89	–	66
Технологическая усадка, %	1,1	0,9	–	1,0
Стойкость к горению, категория	Не выдерживает	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0
Кислородный индекс, %	–	28...29	30...32	–

рочести с антипиреном CESA – flam 41712 на основе гомополимера и статсополимера пропилена с этиленом получены на смесителе Брабендер, образцы для испытаний изготовлены литьем под давлением по ГОСТ и ASTM. Результаты испытаний на стойкость к горению для образцов композиций полипропилена при наполнении антипиреном CESA – flam 41712 более 30 % показали стабильно ПВ-0 (табл. 6), при этом материал хорошо перерабатывался литьем под давлением и прессованием, имел высокое значение по показателю «кислородный индекс», сохранял пластоэластические свойства полипропилена.

Таким образом, были разработаны и выпущены композиции полипропилена пониженной горючести с антипиренами трех различных типов – неорганическими на основе гидроксида магния, галоген- и фосфорсодержащие. Наилучшими свойствами по результатам испытаний обладают композиции, содержащие негалогенизированные антипирены, которые имеют высшую категорию стойкости к горению, высокое значение по показателю «кислородный индекс» и при этом материал хорошо перерабатывался литьем под давлением и прессованием. Данные антипирены могут быть рекомендованы для дальнейших исследований (или для выпуска продукции).

Дальнейшим перспективным направлением улучшения свойств композиций пониженной горючести следует признать применение в качестве синергистов к антипиренам современных напол-

нителей – например, наноглин или многостенных углеродных нанотрубок. Особенно это актуально для композиций, применяемых для изготовления электронных систем.

Постоянный мониторинг рынка композиционных материалов пониженной горючести и новых антипиренов позволяет Обществу поддерживать техническую готовность к освоению и выпуску таких материалов на Производстве полипропилена.

Выводы

Разработаны композиции пониженной горючести на основе полипропилена и трех типов антипиренов – неорганических и органических (галоген- и фосфорсодержащих). Из неорганических антипиренов наиболее высокие показатели по огнестойкости и пожаробезопасности композиции обеспечила добавка 58 мас. %, магнифина H10F производства Германия. Композиция со сравними характеристиками получается при добавке 60 мас. % антипирена Экопирен 5С российского производства. Фосфорсодержащий антипирен CESA – flam 41712 (Clariant Masterbatches) обеспечивает композиции на его основе категорию огнестойкости ПВ-0 при содержании 30 мас. %. Композиции пониженной огнестойкости на основе полипропилена и галогенсодержащих антипиренов превосходят по ряду показателей композиции с неорганическими и фосфорсодержащими антипиренами, но являются экологически менее безопасными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раткевич Л.И., Майер Э.А., Матюшкина С.Ю., Критонов В.Д. Наполненные и самозатухающие композиции полипропилена // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 40–44.

2. Pritchard G. Plastics Additives. – Shropshire.: Rapra Technology Limited, 2005. – P. 51–59.

Поступила 01.04.2011 г.