

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-2-47-52

УДК 678.01

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

POLYPROPYLENE COMPOSITIONS WITH REDUCED FLAMMABILITY

Теряева Татьяна Николаевна,
доктор техн. наук., профессор, e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru
Teryaeva Tatyana N., Dr. Sc. in Engineering, professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian
Federation

Аннотация:

Недостатком полимерных материалов является горючесть, которая ограничивает применение изделий из них в пожароопасных производствах. В связи с этим разработка новых полимерных композиций, обладающих пониженной горючестью, является актуальной задачей, направленной на расширение областей применения изделий из полимеров.

Цель работы: исследование влияния промышленных антипиреновых добавок «Антифлейм ППКД», FR 0E360 LDFRMB, «Экопирен-5» на горючесть, технологические и эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полипропилена, определение оптимального состава.

Методы исследования: термогравиметрический анализ; стандартные методы исследования: технологических (ПТР, плотность, температура плавления), прочностных и деформационных характеристик (разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве), горючести полимерных композиций; планирование эксперимента.

В статье показано, что выпускаемые промышленностью антипиреновые добавки оказывают влияние не только на горючесть материала, но и на технологические и эксплуатационные свойства композиций, что ограничивает в ряде случаев возможность переработки в экструзионные изделия. Добавка «Экопирен-5» не рекомендуется для производства экструзионных изделий в связи со значительным возрастанием вязкости расплава полимерной композиции. С помощью метода планирования эксперимента получены регрессионные уравнения, связывающие свойства композиций с содержанием антипиреновой добавки, и определены оптимальные концентрации для производства экструзионных изделий пониженной горючести.

Ключевые слова: полипропилен, антипиреновые добавки, композиции с пониженной горючестью, оптимальный состав.

Abstract:

The disadvantage of polymeric materials is their flammability, which limits the use of products made from them in fire hazardous industries. In this regard, the development of new polymer compositions with reduced combustibility is an urgent task aimed at expanding the areas of application of polymer products. Purpose of the work: study of the effect of industrial flame retardant additives "Antiflame PPKD", FR 0E360 LDFRMB, "Ecopiren-5" on flammability, technological and operational properties of polymer compositions based on polypropylene; determination of the optimal composition.

Research methods: thermogravimetric analysis; standard research methods of technological (MFI, density, melting point), strength and deformation characteristics (breaking stress and elongation at break), flammability of polymer composites; experiment planning.

It was shown that the antipyrine additives produced by the industry affect not only the flammability of the material, but also the technological and operational properties of the compositions, which in some cases limits the possibility of processing into extrusion products. Additive "Ecopiren-5" is not recommended for the production of extrusion products due to a significant increase in the viscosity of the melt of the polymer composition. Using the method of experiment planning, regression equations are obtained that connect the properties of compositions

with the content of a fire retardant additive and the optimal concentrations for the production of extrusion products with reduced flammability are determined.

Key words: polypropylene, flame retardant additives, compositions with reduced flammability, optimal composition.

Полипропилен широко используется в производстве изделий технического назначения благодаря высокой химической стойкости, достаточно высоким прочностным характеристикам, но в ряде случаев ограничением является недостаточная огнестойкость как самого полимера, так и композиций на его основе [1-4]. Одним из основных способов снижения горючести является введение антипиреновых добавок, вводимых непосредственно при формовании изделий (на стадии подготовки к переработке) [5-10]. В настоящее время имеются предложения различных фирм, производящих антипиреновые добавки, однако информационные материалы содержат только данные, связанные предполагаемым снижением показателей горючести, и практически не имеют данных об изменении технологических и эксплуатационных показателей получаемых композиционных материалов [11-13]. В связи с этим исследование

влияния антипиреновых добавок на свойства исходного полимера является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования являлось установление зависимости между содержанием антипиреновой добавки, горючестью, технологическими и эксплуатационными характеристиками получаемых композиционных материалов на основе полипропилена и определение оптимального состава.

В качестве объектов исследования выбраны:

- полипропилен (ПП) марки 21030 (ГОСТ 26996), рекомендуемый для переработки методами экструзии и литья под давлением;

- антипиреновые добавки (АД) для полипропилена:

I – «Антифлейм ППКД» (концентрат антипирена, рекомендуемая добавка от 10 до 15%) (ТУ 2243-00723124265-2003) [11];

II – FR 0E360 LDFRMB (антипиреновый концентрат на базе полиэтилена высокого

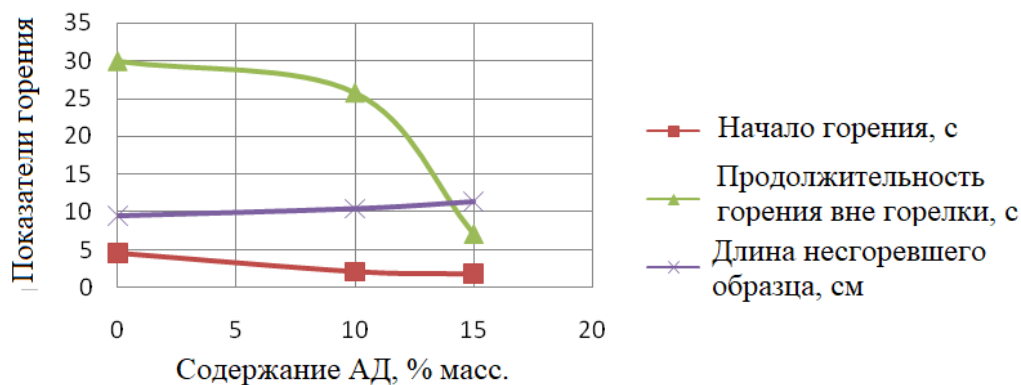


Рис. 1. Характеристики горения композиции ПП и АД I

Fig. 1. Characteristics of the combustion of the composition PP and AD I

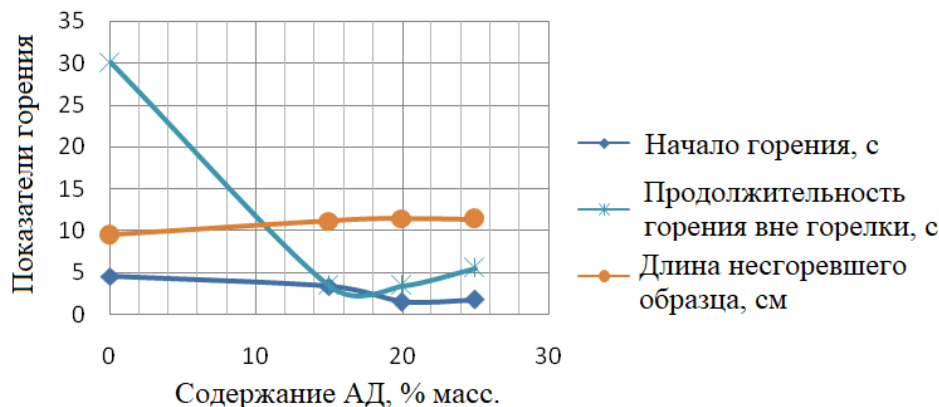


Рис. 2. Характеристики горения композиции ПП и АД II

Fig. 2. Characteristics of the combustion of the composition PP and AD II

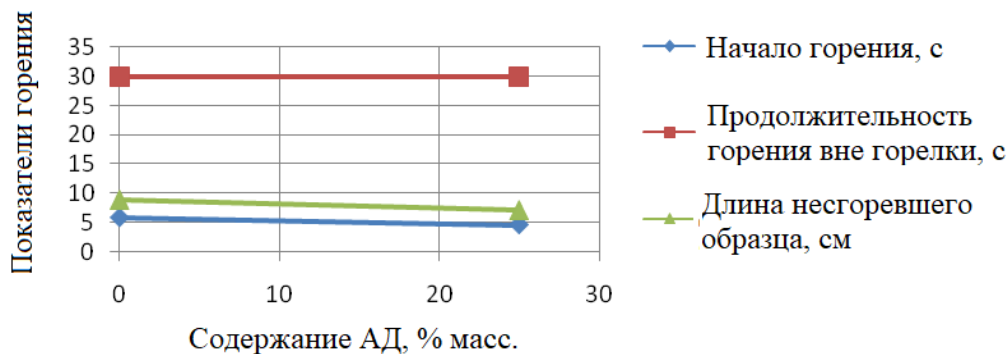


Рис. 3. Характеристики горения композиции ПП и АД III
 Fig. 3. Characteristics of the combustion of the composition PP and AD III

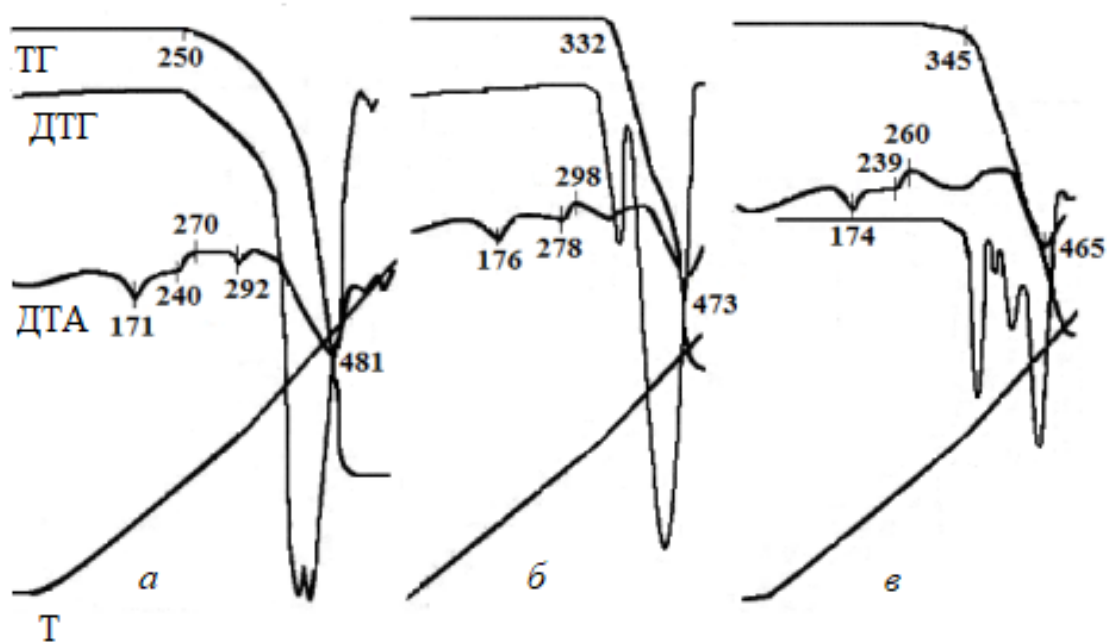


Рис. 3. Дериватограммы ПП и композиций с АД
 а) – без добавок; б) – ПП + 15% АД I; в) ПП + 25% АД II
 Fig. 3. Derivatograms of PP and compositions with AD
 а) – no additives; б) – PP + 15% AD I; в) PP + 25% AD II

давления – бромсодержащий антипирен с оксидом сурьмы в соотношении 3:1, добавка, препятствующая каплепадению, термостабилизаторы, процессинговые добавки, рекомендуемое количество добавки от 15 до 25%) [12];

III – «Экопирен-5» (минеральный порошок гидрооксида магния, рекомендаций по содержанию добавки в полимерных композициях не приводится) [13].

Введение добавок проводилось путем механического смешивания в барабанном смесителе с последующим экструдированием композиции на лабораторном экструдере фирмы «Brabender» и гранулированием.

Для полученных композиций проводилось определение технологических показателей: ПТР

(ГОСТ 11645) на приборе ИИРТ 5М, плотности пикнометрическим методом (ГОСТ 15139), температуры плавления (ГОСТ 18995) и по данным термогравиметрического анализа и эксплуатационных показателей: деформационно-прочностных характеристик при растяжении на разрывной машине FP-10 в соответствии с ГОСТ 29088, горючести по ГОСТ 1788.

Исследование горючести композиций ПП марки 21030 с рекомендуемыми фирмами количествами добавок показало, что введение всех антипиренов приводит к уменьшению времени начала горения образцов, что обусловлено увеличением теплопроводности и, соответственно, более быстрым прогревом материала (рис. 1-3).

Добавки I и II существенно снижают время горения образцов из исследованных композиций

Таблица 1. Состав и свойства ПП и композиции с пониженной горючестью
Table 1. Composition and properties of PP and compositions with reduced flammability

ПП	C ₁ , %	C ₂ , %	t, с	ПТР, г/10 мин	σ _p , МПа	ε, %	T _{пл} , °С	ρ, г/см ³
21030	-	-	30	2,5-4	30	500	171	0,9-0,91
21030	18	30	0	5,1	36	15	174	1,306

после вынесения из пламени. Введение в ПП добавки III в количестве до 25% практически не вызывает изменения характеристик горения. Это связано с механизмом действия добавки – гидроксида алюминия, вызывающего замедление горения за счет поглощения тепла. В связи с относительно низкой теплотой горения ПП эффективность действия этой добавки также невелика. Анализ полученных данных позволил определить оптимальное содержание добавок для ПП марки 21030 15% добавки I и 25% - II. Минимальное время горения составляет 5-6 мин.

Для исследуемых композиций были получены дериватограммы, представленные на рис. 4. Анализ полученных кривых показывает, что введение АД повышает температуру начала разложения композиций на 80-95°C, снижает интенсивность выделения летучих продуктов (уменьшается потеря массы), приводит к уменьшению интервала температур горения и одновременному снижению массы сгоревшего материала.

Для оценки влияния смеси АД на горючесть композиций были получены пилотные смеси, исследование которых показало, что время горения снижается до 1-2 мин. Поэтому для оптимизации состава композиционного материала был использован метод планирования эксперимента с целью разработки состава пониженной горючести на основе ПП.

Использовался план ПФЭ [14-16] для двух факторов – концентраций АД I – «Антифлейм ППКД» (C₁) и АД II – FR 0E360 LDFRM (C₂). Интервал изменения составил 6-18% для C₁ и 10-30% для C₂ в натуральном выражении.

Были получены 9 композиций, для которых определены адекватные зависимости от содержания АД технологических и эксплуатационных показателей: t – время горения образца композиционного материала вне пламени, ПТР – показатель текучести расплава, σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, ε – относительное удлинение при растяжении, T_{пл} – температура плавления, ρ – плотность.

$$t = 5,074 - 1,056 C_1 - 2,667 C_2 - 2,111 C_2^2, \text{ с}$$

$$\text{ПТР} = 4,248 - 0,241 C_1 + 0,445 C_2 - 0,178 C_1 + 0,194 C_1^2 - 0,147 C_2^2, \frac{\text{г}}{10 \text{ мин}}$$

$$\sigma_p = 31,459 + 5,272 C_2^2, \text{ МПа}$$

$$\varepsilon_p = 16,682 - 2,156 C_2^2, \%$$

$$T_{\text{пл}} = 164 + 2,6 C_1 + 6,7 C_2, \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1,109 + 0,068 C_1 + 0,076 C_2 + 0,018 C_1^2 - 0,035 C_2^2, \text{ г/см}^3$$

Анализ полученных зависимостей показал:

- время горения вне пламени, характеризующее горючесть, примерно одинаково зависит от содержания обеих добавок, зависимость экстремальная;
- обе добавки оказывают значительное влияние на вязкость расплава композиций (ПТР), что вызывает необходимость корректировки технологических параметров формования;
- АД I не оказывает значимого влияния на температуру плавления композиций и эксплуатационные характеристики: разрушающее напряжение и относительное удлинение при растяжении, величина которых определяется только содержанием добавки II, зависимость экстремальная;

Полученные данные также позволили определить состав композиции с пониженной горючестью, а также технологические и эксплуатационные характеристики, которые представлены ниже.

Как видно из приведенных в таблице данных, введение АД в ПП приводит к значительным изменениям как технологических свойств композитов, в частности ПТР, так и эксплуатационных характеристик, особенно относительного удлинения и плотности, что требует корректировки технологических режимов получения изделий и уточнения эксплуатационных характеристик.

Оптимальное соотношение и содержание добавок отличается от рекомендуемых производителем интервалов от 1,2 до 2 раз.

Выводы

Проведенными исследованиями технологических и эксплуатационных характеристик композиций ПП с антипиреновыми добавками установлено, что наряду со снижением горючести наблюдаются следующие изменения в технологических и эксплуатационных свойствах:

- введение добавки III – «Экопирен-5» в композиции, перерабатываемые литьем под

давлением и экструзией, нежелательно, т.к. при введении 30% и более снижение горючести не происходит, вязкость же композиций возрастает существенно, что затрудняет переработку;

– получение практически негорючего материала достигается введением смеси исследуемых антипиренов I – Антифлейм ППКД» и II – FR 0E360 LDFRMB в соотношении 3:5, при массовом содержании 48%;

– показатель текучести расплава для

композиций, содержащих добавки I – «Антифлейм ППКД» и II – FR 0E360 LDFRMB увеличивается пропорционально их содержанию. Эти изменения требуют корректировки технологических параметров формования изделий;

– упрочнение исходного полипропилена достигается при содержании антипирена II – FROE360 LDFRMB 15 % масс.;

термостойкость композиций увеличивается на 50-60 К (по результатам ДТА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванюков, Д.В. Полипропилен / Д.В. Иванюков, М.Л. Фридман. М. : Химия, 1974. – 272 с.
2. Handbook of polypropylene and polypropylene composites / 2 nd edition. Ed. by H.G. Karian. – N.Y., Basel: Marcel Dekker, 2003. – P. 576.
3. Maier C., Calafut T. Polypropylene - Definitive user's guide & databook. Plastics Design Library, 1998 – P. 452.
4. Tripathi D. Practical guide to polypropylene. Rapra Technology Ltd., 2002. – P.104.
5. Евтушенко, Ю.М. Полиолефины пониженной горючести / Ю.М. Евтушенко, Григорьев Ю.А., Рудакова Т.А. // Перспективные материалы. – № 5. – 2019. – С. 5-14.
6. Агафонова, А.И. Композиции полипропилена пониженной горючести / А.И. Агафонова, Е.О. Коваль, Э. А. Майер // Известия Томского политехнического университета. – № 3. – Т. 318. – 2011. – С. 136-140.
7. Теряева, Т.Н. Влияние антипиреновых добавок на свойства полипропилена // Научные труды (Вестник МАТИ). – 21 (93). – 2013. – С. 49-53.
8. Замедлители для горения полимеров / С.М. Ломакин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – № 7. – Т.10. – 2012. – С. 71-86.
9. Замедлители горения для полимеров / С.М. Ломакин [и др.] // Энциклопедия инженера-химика. – № 10. – 2011. – С. 6-15.
10. Влияние бромсодержащих антипиренов на свойства термоэластопластов на основе полипропилена и этиленпропилендиенового каучука / Н.А. Халтуринский [и др.] // Перспективные материалы. – № 6. – 2010. – С. 68-72.
11. Концентраты модифицирующих добавок БАСКО™ : официальный сайт. – Москва, 2000 – . – URL: <https://bars2.com> (дата обращения: 27.09.2020).
12. АО «ЕвроХим-1 функциональные добавки» : официальный сайт. – Москва, 1999 – . – URL: [https://АО_ЕВРОХИМ-1_ФД|_продажа_специальных_химических_добавок._\(eurohim.ru\)](https://АО_ЕВРОХИМ-1_ФД|_продажа_специальных_химических_добавок._(eurohim.ru)) (дата обращения: 27.11.2020).
13. ООО «Русское горно-химическое общество» : официальный сайт. – Москва, 2005 – . – URL: <https://www.esoripen.ru> (дата обращения: 27.11.2020).
14. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П.Адлер. – М. : Металлургия, 2018. – 160 с.
15. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / А.Г.Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – Киев: Вища школа, 1980. – 264 с. –
16. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента / В.З. Бродский. – Москва : МИР, 2019. – 224 с.

REFERENCES

1. Иванюков, Д.В. Полипропилен / Д.В. Иванюков, М.Л. Фридман. М. : Химия, 1974. – 272 с.
2. Handbook of polypropylene and polypropylene composites / 2 nd edition. Ed. by H.G. Karian. – N.Y., Basel: Marcel Dekker, 2003. – P. 576.
3. Maier C., Calafut T. Polypropylene - Definitive user's guide & databook. Plastics Design Library, 1998 – P. 452.
4. Tripathi D. Practical guide to polypropylene. Rapra Technology Ltd., 2002. – P.104.
5. Евтушенко, Ю.М. Полиолефины пониженной горючести / Ю.М. Евтушенко, Григорьев Ю.А., Рудакова Т.А. // Перспективные материалы. – № 5. – 2019. – С. 5-14.

6. Агафонова, А.И. Композиции полипропилена пониженной горючести / А.И. Агафонова, Е.О. Коваль, Э. А. Майер // Известия Томского политехнического университета. – № 3. – Т. 318. – 2011. – С. 136-140.
7. Теряева, Т.Н. Влияние антипиреновых добавок на свойства полипропилена // Научные труды (Вестник МАТИ). – 21 (93). – 2013. – С. 49-53.
8. Замедлители для горения полимеров / С.М. Ломакин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – № 7. – Т.10. – 2012. – С. 71-86.
9. Замедлители горения для полимеров / С.М. Ломакин [и др.] // Энциклопедия инженера-химика. – № 10. – 2011. – С. 6-15.
10. Влияние бромсодержащих антипиренов на свойства термоэластопластов на основе полипропилена и этиленпропилендиенового каучука / Н.А. Халтуринский [и др.] // Перспективные материалы. – № 6. – 2010. – С. 68-72.
11. Концентраты модифицирующих добавок БАСКОТМ : официальный сайт. – Москва, 2000 – . – URL: <https://bars2.com> (дата обращения: 27.09.2020).
12. АО «ЕвроХим-1 функциональные добавки» : официальный сайт. – Москва, 1999 – . – URL: [https://АО_ЕВРОХИМ-1_ФД|_продажа_специальных_химических_добавок._\(eurohim.ru\)](https://АО_ЕВРОХИМ-1_ФД|_продажа_специальных_химических_добавок._(eurohim.ru)) (дата обращения: 27.11.2020).
13. ООО «Русское горно-химическое общество» : официальный сайт. – Москва, 2005 – . – URL: <https://www.esopiren.ru> (дата обращения: 27.11.2020).
14. Адлер, Ю.П. Введение в планирование эксперимента / Ю.П.Адлер. – М. : Металлургия, 2018. – 160 с.
15. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / А.Г.Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – Киев: Вища школа, 1980. – 264 с. –
16. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента / В.З. Бродский. – Москва : МИР, 2019. – 224 с.

Поступило в редакцию 06.03.2021
Received 06 March 2021