

М.М.РЕВЯКО, канд.техн.наук, доц.,  
Н.С.НЕСМЕРЧУК, канд.техн.наук,

Т.А.НИКОЛАЕВА, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА САМОЗАТУХАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В настоящее время потребность электротехнической и радиотехнической отраслей в полиолефинах постоянно возрастает. В связи с этим актуальной проблемой являются создание, разработка и исследование самозатухающих композиций полиолефинов. Работы, проведенные на кафедре, были направлены на исследование: влияния антипиренов на деструкцию полиолефинов как первой стадии горения; воздействия природы и содержания антипиренов на свойства самозатухающих полиолефинов; миграции антипиренов из композиций и т.д. Показано, что ингибирующее влияние антипиренов на горючесть полиолефинов проявляется уже на стадии их деструкции. По данным анализа масс-спектров полиэтилена при температуре 100–200°C, в них преобладают пики, соответствующие величине массовых чисел ( $m/e$ ) 18, 28, 44. Это свидетельствует о наличии диффузии из образцов низкомолекулярных веществ: водяного пара, этилена, пропилена, освобождающихся при плавлении кристаллической фазы. Появляются также легкие осколочные ионы, общая формула которых  $C_nH_{2n} + 1$  (пропильный,  $m/e = 43$ ; бутильный,  $m/e = 57$  и др.). Повышение температуры приводит к появлению в масс-спектре ионов с более высокими числами. К ним относятся осколочные и перегруппировочные ионы, соответствующие формулам:  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n} + 1$  ( $n = 10 \div 27$ ). По мере увеличения температуры от 300 до 400°C интенсивность ионов с  $m/e$  135, 147, 207, 253, 281 и других существенно возрастает.

Мы полагаем, что вначале отщепляются в основном короткие разветвления и концевые группы, и лишь при температуре 400°C и выше преобладающей становится деструкция основной цепи. Именно такие температуры развиваются в зоне, соседствующей с зоной горения в образце полиэтилена. При этом выделяющиеся газообразные продукты деструкции способны поддерживать стационарный процесс горения.

В связи с этим представляло интерес проследить влияние антипиренов на термодеструкцию полиэтилена при температуре 400°C. Введение антипирена приводит к существенному уменьшению как числа, так и интенсивности пиков, соответствующих ионам с большими массовыми числами. Для компози-



ций с хлор- и бромсодержащими антипиренами относительная интенсивность пиков, принадлежащих к ионам с  $m/e$  135, 147, 207, 253, 281 и другим, значительно снижается. Например, относительная интенсивность пика для иона с  $m/e$  281 ( $C_n H_{2n+1}$ ), где  $n = 20$ , составляет для полиэтилена композиций 1 и 2 соответственно 29, 7, 2%. Из этого следует: галогенсодержащие антипирены в значительной степени ингибируют разрыв связи основной цепи. Из сопоставления масс-спектров образцов композиций 1 и 2 видно, что влияние на термодеструкцию полиэтилена сильнее сказывается в случае гексабромбензола.

Ингибирующее влияние антипиренов на деструкцию полиэтилена подтверждается также данными термогравиметрического анализа (ТГА). Наиболее интенсивно потеря веса происходит при температуре  $400^\circ\text{C}$  и выше. При этом температура интенсивной деструкции сдвигается с  $380^\circ\text{C}$  для полиэтилена к  $430-440^\circ\text{C}$  для композиций, содержащих антипирены.

Ранее показано, что процесс термодеструкции полиэтилена состоит из нескольких стадий, различающихся кинетическими параметрами. Стадия деструкции, включающая разрыв  $C-C$ -связей (энергия активации  $68 \text{ ккал/моль}^{-1}$ ), происходит в интервале конверсий 35–95%, что соответствует рассматриваемому интервалу температур  $400-500^\circ\text{C}$ . Именно при этих конверсиях определили энергию активации термодеструкции полиэтилена и композиций 1 и 2 (табл. 1).

При изучении влияния антипиренов на свойства композиционного материала была установлена одна характерная особенность — увеличение содержания антипиренов в композициях приводит к падению физико-механических и электрических свойств. Например, увеличение содержания хлорпарафина в композициях с 5 до 8 мас. % приводит к падению разрушающего напряжения при разрыве от 110 до 102 кгс/см<sup>2</sup>. Исследованиями показано, что снижение содержания антипиренов может быть достигнуто за счет увеличения степени их галоидирования. Так, для достижения эффекта самозатухания необходимо вводить 16 мас. % хлорированного полиэтилена (степень хлорирования 38–42%). В то же время для достижения названного эффекта достаточно 5 мас. % хлорпарафина (степень хлорирования 70%).

Не меньшее влияние на способности композиции к самозатуханию оказывает миграция антипирена из полимера. Мерой эксплуатационной совмести-

Табл. 1. Зависимость величин энергии активации и кислородного индекса (КИ) полиэтилена и композиций 1 и 2 от состава композиций

Образцы	$E, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	КИ, %
Полиэтилен (ПЭ)	69	15,5
Композиция 1 (ПЭ + 5 мас. %, хлорпарафина + 5 мас. % трехокси сурьмы)	82	21,6
Композиция 2 (ПЭ + 9 мас. % гексабромбензола + 3 мас. % трехокси сурьмы)	88	22,9



тимости может служить степень снижения миграции антипиренов из композиций. Поэтому нами была изучена миграция антипиренов в зависимости от температуры времени испытания, молекулярного веса и природы вводимых добавок. Результаты показали, что значительное снижение миграции может быть достигнуто путем введения в композицию высокомолекулярных добавок. Установлена избирательность их действия к различным антипиренам, определяемая химической природой добавок.

По результатам проведенных исследований разработаны:

1. Самозатухающая композиция на базе полиэтилена низкой плотности (марка 107-61), предназначенная для изоляции осветительных и установочных проводов, контрольных и силовых кабелей.
2. Самозатухающая композиция на базе полиэтилена (марка 108-68) для получения пленочного материала спецназначения.
3. Самозатухающая композиция на базе полипропилена для получения нетканого материала.