

Трудногорючие электропроводящие композиционные материалы на основе полиэтилена

Ю. М. Евтушенко, Г. П. Гончарук, Ю. А. Григорьев,
И. О. Кучкина, В. Г. Шевченко

Исследованы электропроводящие трудногорючие композиционные материалы на основе полиэтилена, графита и некоторых антипиренов. Показано, что оптимальные электропроводящие свойства и категория стойкости к горению (V_0) в соответствии со стандартом UL 94 достигаются за счет модифицирования графитсодержащего композиционного материала на основе полиэтилена низкого давления полифосфатом аммония и (или) гидроксидом алюминия. Установлено, что порог перколяции композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления и графита наблюдается при значительно более высоких значениях массовой доли графита. Сделан вывод о том, что снижению порога перколяции полиэтилена при наполнении графитом способствует повышение степени кристалличности связующего. Формирование структурированных непрерывных проводящих кластеров в композиционном материале происходит при меньших значениях массовой доли наполнителя. Вследствие этого повышаются теплопроводность и термостойкость композиционного материала благодаря более эффективной делокализации подводимого тепла. Синтезирован и охарактеризован ряд электропроводящих трудногорючих материалов. Полученные данные позволяют направленно регулировать значения удельного объемного электрического сопротивления, физико-механические свойства, термостойкость и в определенной мере стойкость к горению.

Ключевые слова: антипирены, полиэтилен, трудногорючий электропроводящий композиционный материал, графит, удельное объемное электрическое сопротивление.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-5-65-75

Введение

Статическое электричество — совокупность явлений, связанных с возникновением, сохранением и релаксацией свободного электрического заряда на поверхности, в объеме диэлектриков или на изолированных проводниках. Возникновение статического электричества может служить источником пожарной опасности на производствах при использовании изделий с высоким удельным электрическим сопротивлением. В соответствии с правилами защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности для предупреждения возможности возникновения опасных искровых разрядов с поверхности оборудования, перерабатываемых веществ, а также тела челове-

ка, необходимо предусматривать следующие меры: а) отвод зарядов путем заземления оборудования и коммуникаций, а также обеспечение постоянного электрического контакта с заземлением тела человека; б) отвод зарядов путем уменьшения удельного объемного или поверхностного электрического сопротивления используемых материалов; в) нейтрализация зарядов с применением радиоизотопных, индукционных и других нейтрализаторов.

Опасность статического электричества как источника пожара описана в работе [1]. Механизмы возникновения статических зарядов в полимерах, а также явления пробоя и искрообразования обсуждаются в работе [2].

Электропроводящие (ЭПМ) и металлизированные полимерные материалы широко применяются для замены металлических электромагнитных

и электростатических экранов, экранирования высоковольтных и высокочастотных кабелей, для противокоронной защиты и т.д. Эти материалы успешно используют в качестве полимерных электродов в высоковольтных конструкциях. Многофункциональность таких электродов объясняется не только способностью заменить дефицитные цветные металлы, но и идеальной совместимостью с полимерным материалом. Создание систем изоляции с полимерными электродами избавляет от возникновения в монолитных высоковольтных конструкциях опасных термоупругих напряжений, а, следовательно, и возникновения трещин в теле изолятора и отслоений электродов. Положительное влияние повышенного удельного сопротивления ЭПМ или полупроводящих полимерных покрытий связано также с затрудненным стеканием зарядов к краям электропроводящего элемента, то есть к месту возможного возникновения коронных разрядов, что ослабляет процесс ионизации и повышает напряжение разряда. Возрастание удельного сопротивления может повысить энергию, необходимую для вырывания электронов с электропроводящего электрода, и соответственно поднять начальное напряжение коронного разряда и поверхностного пробоя.

Большинство полимеров имеет удельное объемное сопротивление ρ_v — $10^{11} - 10^{15}$ Ом·м. Величину ρ_v в электропроводящих композициях снижают путем диспергирования различных электропроводящих наполнителей, в том числе сажи, технического углерода, графита, углеграфитовых волокон, порошков металлов, нанотрубок, графена. При использовании углеродных наполнителей получают материалы с удельным сопротивлением порядка 10^3 Ом·м, при использовании металлических наполнителей — порядка 10^6 Ом·м.

Причины возникновения пожара от разряда статического электричества наиболее трудно поддаются анализу. В отличие от короткого замыкания в электропроводке, разряд статического электричества материальных следов не оставляет. А нюансы процессов накопления зарядов статического электричества, позволяющие выявить хотя бы косвенные признаки их причастности к возникновению пожара, большинству пожарно-технических экспертов мало знакомы. В неоднородном электрическом поле обычно сначала образуется так называемая “лавиная корона”, сопровождающаяся свечением в форме ореола, окружающего электрод (или объекта, выполняющего его функцию). Затем наступает стадия лавинно-стримерных образований, подобных импульсной короне. Дальнейшее

возрастание напряжения приводит к появлению ветвистых образований типа “кистевой разряд”, которые берут свое начало на конце электрода с наименьшим радиусом кривизны. Эти ветви называются “заторможенными лидерами”. После этого происходит образование лидера (основного искрового канала), перекрывающего весь промежуток, за которым следует главная и финальная стадия искры. В случае жидких диэлектриков (нефтепродуктов и др.) могут иметь место два типа разрядов: 1) рассеянный коронный (кистевой) разряд на остроконечных предметах в паровом пространстве, например, на острых зондах (щупах); 2) искровой разряд между заряженным топливом и заземленными закругленными частями резервуара (зонда) или разряд между двумя металлическими частями системы, например, разряд между плавающим на поверхности жидкости поплавком уровнемера и стенками аппарата [3].

Антистатика снижает статическое электричество полимерных материалов в результате повышения их электрической проводимости, что облегчает утечку зарядов. В качестве антистатиков применяют высокодисперсные электропроводящие вещества, например, сажу, графит, оксиды металлов, некоторые полимеры, например, полиакриловую кислоту, полиакриламид, различные поверхностно-активные вещества. Антистатики наносят на поверхность изделий из разбавленных (0,1 – 4 %) растворов или дисперсий, либо вводят в состав материала.

В работе [4] представлены результаты анализа 153 возгораний на японских предприятиях, которые обусловлены действием статического электричества. Большинство случаев произошло с участием персонала. Более 70 % случаев связано с образованием взрывоопасной атмосферы в производственных помещениях и 70 % возгораний вызвано использованием изолированных проводящих объектов, в том числе людей, явившихся причиной образования электрических разрядов. Риск возгорания очень высок при работе с огнеопасными жидкостями в сочетании с проводящими емкостями, трубами и другими изделиями.

Наиболее доступным и дешевым наполнителем, обеспечивающим электропроводящие свойства и при этом повышающим стойкость к горению и физико-механические свойства, является графит [5 – 9]. Повышение теплопроводности композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и графита и, следовательно, понижение горючести, возможно, например, путем ламинирования намоткой углеродными нитями [10].

Несмотря на значительное повышение кислородного индекса композиционных материалов на основе ПЭНД и графита, категория стойкости к горению ПВ-0 (ГОСТ 28157-89) или V_0 (стандарт UL 94) при максимально возможной массовой доле графита недостижима. Для снижения горючести полиолефинов (ПО) используют антипирены различной природы. Галогенсодержащие антипирены, изначально использованные для снижения горючести ПО, практически утратили свое значение из-за токсичности продуктов горения [11, 12]. Поэтому в настоящее время в качестве антипиренов преимущественно используют гидроксиды металлов, бор- и фосфорсодержащие соединения, в том числе в сочетании с производными азотсодержащих гетероциклов и некоторыми другими соединениями [13]. Основной задачей современных исследований является поиск синергетических эффектов при использовании антипиренов различной природы для снижения горючести ПО [14 – 17]. Механизм действия антипиренов достаточно хорошо изучен [18, 19]. Полифосфат аммония (ПФА), в том числе в сочетании с различными добавками при введении их в полимерную матрицу, наиболее часто применяют для создания огнезащитных покрытий различных объектов и снижения горючести ряда полимеров.

Цель настоящей работы — исследование возможности достижения высшей категории стойкости к горению ПВ-0 (V_0) электропроводящих композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), ПЭНД, графита и различных антипиренов.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПЭВД (ГОСТ 16337-77 марка 17504-006, высший сорт; плотность 0,925 г/см³, показатель текучести расплава ПТР = 0,69 г/10 мин); ПЭНД (ГОСТ 16336-77 марка 273-8 СТАВРОЛЕН, первый сорт; плотность 0,956 г/см³, ПТР = 0,48 г/10 мин), графит марки ГС2 (ГОСТ 17022-81), ПФА ($n = 1000$, Китай), гидроксид алюминия (ГОСТ 14841-76), фосфат цинка “ч”.

Образцы композиционных материалов для исследований готовили путем смешения соответствующих компонентов в Брабендере (микросмеситель производства ЗАО “Полимермаш”, паспорт 211.821ПС) при температуре 190 °С в течение 10 мин. Охлажденные образцы прессовали в пресс формах при 190 °С и давлении 10 МПа в течение 10 мин.

Частотную зависимость электрического сопротивления измеряли на образцах толщиной 2 – 6 мм,

используя прижимные электроды диаметром 25 мм, с помощью RLC-метра Fluke PM 6303A в диапазоне частот $10^2 – 10^6$ Гц. Величина сопротивления на постоянном токе соответствует плато на частотной зависимости сопротивления, удельное объемное электрическое сопротивление образцов рассчитывали исходя из диаметра электродов и толщины образца. Независимость проводимости от частоты указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, то есть при данной концентрации порог перколяции превышен. Линейная зависимость от частоты свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, то есть о концентрации ниже порога перколяции [20].

Физико-механические испытания образцов в виде полосок шириной 10 мм и толщиной 5 мм проводили на разрывной машине Shimadzu AGS-N (Япония) при скорости растяжения 2 мм/мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе STA 449F3 Jupiter (NETZSCH) в воздушной атмосфере.

Обсуждение результатов

Для исследования и разработки оптимальных рецептов полупроводящих трудногорючих композиционных материалов на основе ПЭВД и ПЭНД определены плотность (d), удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v), кислородный индекс (КИ) и категория стойкости к горению (V_0) образцов с различной массовой долей графита (табл. 1).

Для композиционных материалов на основе ПЭВД кислородный индекс повышается незначительно с увеличением массовой доли графита — при содержании 60 масс. % С КИ = 24 % и на основании данных, полученных согласно стандарту UL 94, ни один образец не может быть отнесен к высшей категории стойкости к горению V_0 . Для композиционного материала на основе ПЭНД с содержанием графита 60 масс. % получено значение КИ = 26 %. Из табл. 1 следует, что ПЭНД в качестве полимерной матрицы для получения трудногорючих композиционных материалов является более подходящим по сравнению с ПЭВД при условии модифицирования антипиренами.

Заметное снижение величины ρ_v для образца на основе ПЭВД происходит при массовой доле графита более 40 %, что означает довольно высокое значение порога перколяции (рис. 1). Для на-

Свойства ПЭВД и ПЭНД, наполненных графитом

Table 1

Properties of HDPE and LDPE samples filled with graphite

Свойства	Образцы ПЭВД и ПЭНД с содержанием графита, масс. %							
	20		40		60		80	
	ПЭВ-20	ПЭН-20	ПЭВ-40	ПЭН-40	ПЭВ-60	ПЭН-60	ПЭВ-80	ПЭН-80
Кислородный индекс, КИ, %	17	17	21	23	24	26	34,0	рыхлый
Категория стойкости к горению V_0 (UL-94, $t_1 - t_2$), с	горит $t_1 > 10$	горит $t_1 > 10$	горит $t_1 > 10$	горит $t_1 > 10$	горит $t_1 > 10$	горит $t_1 = 6$ $t_2 > 10$	разрушается при прессовании	—
Плотность, d , кг/м ³	1042	1100	1243	1285	1420	1468	1556	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м/log ρ_v	$>10^{11}/11$	$>10^{11}/11$	$>10^{11}/11$	170000/5,23	708000/5,85	190000/5,28	129000/5,11	53000/5,72
Прочность при разрыве, МПа/Относительное удлинение, %	—	—	—	—	—	27,8/7,1	—	—

t_1 — время горения образца после 1-го приложения пламени, t_2 — время горения образца после 2-го приложения пламени. Усилие на разрыв чистого ПЭНД 20 МПа/583 %.

полненного ПЭНД порог перколяции наблюдается при меньших значениях массовой доли графита. Так, значению, равному 10^6 Ом·м, содержание графита в ПЭНД соответствует 28 масс. % и в ПЭВД — 48 масс. %. Примечательно, что при увеличении более 40 масс. % графита в ПЭНД значения ρ_v образцов возрастают.

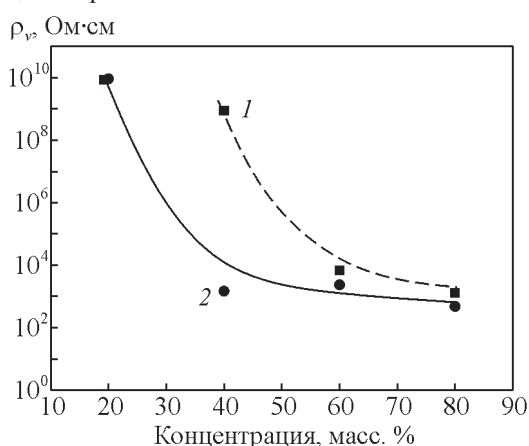


Рис. 1. Зависимость ρ_v от содержания графита в ПЭВД (1) и ПЭНД (2).

Fig. 1. Dependence of ρ_v on mass fraction of graphite in LDPE (1) and HDPE (2).

Считается, что порогу перколяции соответствует образование структурированных непрерывных проводящих кластеров в композиционном материале [5]. При всех прочих равных условиях композиционные материалы на основе ПЭНД и ПЭВД отличаются степенью кристалличности полимерных матриц. С учетом значительно более высокой степени кристалличности ПЭНД структуры соответствующих композиционных материалов на основе графита должно быть более упорядоченными. Полученные данные согласуются с данными КИ композитов. В случае более упорядоченных структур теплопроводность композитов должна быть выше, чем для менее упорядоченных. Поэтому в первом случае делокализация тепла, подводимая к испытываемым образцам, должна быть более эффективной, что приводит к снижению температуры на поверхности и замедлению термодеструкции полимерной матрицы. Следует отметить, что упорядоченные структуры на основе ПЭНД существуют при определенной массовой доле графита, которая обеспечивает преодоление порога перколяции. Дальнейшее увеличение массовой доли графита, очевидно, приведет к снижению вклада степени кристалличности ПЭНД на формирование упоря-

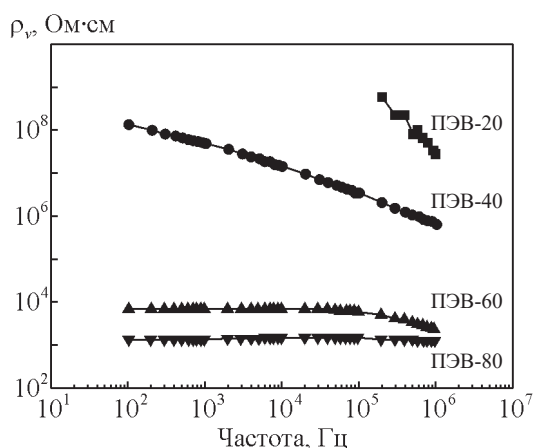


Рис. 2. Зависимость ρ_v от частоты для смесей ПЭВД.
Fig. 2. Dependence of ρ_v on frequency for mixtures of LDPE.

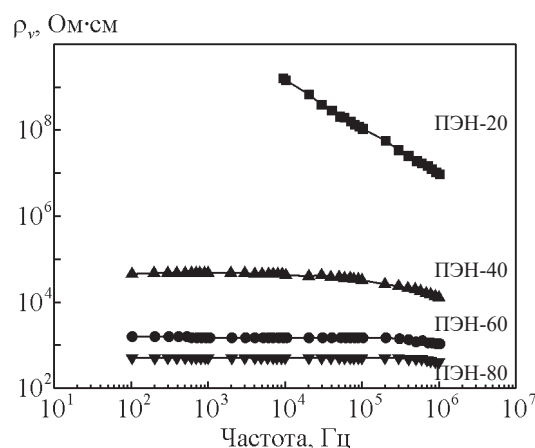


Рис. 3. Зависимость ρ_v от частоты для смесей ПЭНД.
Fig. 3. Dependence of ρ_v on frequency for mixtures of HDPE.

доченных структур в виде непрерывных проводящих кластеров.

Сопоставление зависимостей ρ_v от частоты для композиционных материалов (рис. 2, 3) также свидетельствует о преимуществе наполненного графитом ПЭНД ввиду более стабильных электрических свойств по сравнению с соответствующими образцами на основе ПЭВД.

Термогравиметрические данные образцов ПЭНД, ПЭН-40 и ПЭН-60 приведены в табл. 2. В результате графитизации ПЭНД пик плавления сдвигается в низкотемпературную область, что свидетельствует о снижении степени кристалличности полимерной матрицы. При этом термостойкость и термостойкость композиционных материалов ниже по сравнению с ПЭНД. Введение наполнителя препятствует делокализации подводимого тепла, что приводит к значительному повышению температуры на поверхности образца и снижению термостойкости поверхностного слоя, но в результате этого скорость термодеструкции образца в целом замедляется. Поэтому кривые потери массы носят монотонно убывающий характер. Значения оста-

точных масс композитов при 600 °С существенно выше исходного содержания графита, что предполагает дополнительную графитизацию систем за счет термодеструкции ПЭНД в этих условиях. При горении ПЭНД в нормальных условиях коксовый остаток практически не образуется. Углеродные наполнители замедляют окисление полимеров, что объясняют обрывом кинетических цепей на их поверхности [5]. В то же время при введении наполнителей доступ кислорода во внутренние слои композиционного материала затруднен и создаются условия для пиролиза органических составляющих с образованием монооксида углерода, который в соответствии с реакцией Будуара диспропорционирует на диоксид углерода и элементарный углерод. Таким образом, в композиционном материале осуществляются два механизма замедления горения в газовой (выделение CO_2) и твердой (элементарный углерод) фазах.

Наполнение ПЭНД графитом приводит к существенному изменению физико-механических свойств. Так, при содержании графита 60 масс. % усилие на разрыв композита увеличивается на 40 %

Таблица 2

Термогравиметрические данные образцов ПЭНД, ПЭН-40 и ПЭН-60

Table 2

Thermogravimetric data of HDPE, PEN-40 and PEN-60 samples

Образец	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Теплота плавления, $\Delta H_{пл}$, Дж/г	Начало потери массы, °С	Остаточная масса при 600 °С, %
ПЭНД	137,6	-203,1	400	0,6
ПЭН-40	133,2	-199,2	260	46,1
ПЭН-60	130,0	-31,8	250	70,3

Таблица 3

Свойства композиционных материалов ПТГ (полупроводящий, трудногорючий) на основе ПЭНД (ПЭ), наполненного графитом (Г) и антипиренами: полифосфатом аммония (ПФА), гидроксидом алюминия (ГА) и фосфатом цинка (ФЦ)

Table 3

Properties of composite materials PTG (semi-conductive, non-flammable) based on HDPE (PE) filled with graphite (G) and flame retardants: ammonium polyphosphate (PP), aluminum hydroxide (HA) and zinc phosphate (PZ)

Обозначение образца	Массовая доля ПЭ, масс. %	Состав, масс. %	Кислородный индекс, КИ, %	Категория стойкости к горению V_0 (UL-94, $t_1 - t_2$)	Усилие на разрыв, МПа/относительное удлинение, %	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м/log ρ_v
ПТГ-1	34,5	ПЭ30+Г45+ПФА4+ГА4+ФЦ4	26	0 – 0	26,1/11	830/2,9
ПТГ-2	38,0	ПЭ30+Г45+ПФА4	27	0 – 0	22,1/4	5000/3,7
ПТГ-3	38,0	ПЭ30+Г45+ГА4	27	0 – 1	15,9/11	109000/5,0
ПТГ-4	38,0	ПЭ30+Г45+ФЦ4	23	> 10	—	—
ПТГ-5	54,2	ПЭ45+Г30+ПФА4	—	> 10	—	—
ПТГ-6	54,2	ПЭ45+Г30+ПФА8	24	3 – >10	—	—
ПТГ-7	57,0	ПЭ45+Г30+ГА4	—	> 10	—	—
ПТГ-8	54,2	ПЭ45+Г30+ГА8	24	2 – >10	—	—
ПТГ-9	52,9	ПЭ45+Г30+ПФА10	26	2 – 3	18,0/15	9900/4,0
ПТГ-10	57,4	ПЭ35+Г15+ПФА11	27	0 – 3	17,5/29	22800/4,4
ПТГ-11	58,3	ПЭ35+Г10+ПФА15	26	1 – 3	12,0/61	выше порога протекания
ПЭНД	100	ПЭНД	17	—	20,0/580	выше порога протекания

по сравнению с чистым ПЭНД, однако существенно уменьшается относительное удлинение с 583 % до 7 %, что должно приводить к снижению ударной вязкости композиционного материала. Это свидетельствует о необходимости снижения массовой доли графита до минимального значения.

Для оценки возможности получения полупроводящих материалов на основе ПЭНД, соответствующих высшей категории стойкости к горению V_0 , получены образцы композитов с добавкой различных антипиренов, состав и свойства которых приведены в табл. 3.

Введение комплексного антипирена ПФА + ГА + ФЦ (образец ПТГ-1), где ПФА — полифосфат аммония, ГА — гидроксид алюминия, ФЦ — фосфат цинка, обеспечивает достижение показателя V_0 при содержании ПЭНД 34,5 масс. %. Усилие на разрыв увеличивается (26,1 МПа), показатель $\rho_v = 830$ Ом·см свидетельствует о полупроводящих свойствах композиционного материала, и эта величина практически не зависит от частоты (рис. 4). Использование 5 масс. % ПФА при содержании ПЭНД 38 масс. % позволяет достичь показателя V_0 , несколько повысить значения КИ = 27 % и $\rho_v = 5000$ Ом·см, значительно снизить зависимость от частоты, однако снижается усилие на разрыв

до 22,1 МПа и относительное удлинение до 4 % (рис. 4). Образец ПТГ-3 с заменой ПФА на ГА соответствует показателю V_0 и равноценному для ПТГ-2 КИ = 27 %, но при этом существенно снижается усилие на разрыв до 15,9 МПа и увеличивается ρ_v до 109000 Ом·см.

Величина ρ_v остается постоянной до $5,8 \cdot 10^5$ Гц. Следовательно, существует возможность регулирования ρ_v по крайней мере в области 5000 – 100000 Ом·см путем использования двухкомпонентного антипирена ПФА – ГА с различным соотношением его составных частей. Замена ПФА на равноценное количество ФЦ не дает положительного эффекта (образец ПТГ-4).

При увеличении массовой доли ПЭНД до 52 – 57% в композитах за счет уменьшения содержания графита при содержании ПФА или ГА более 10 масс. % удается достичь показателя V_0 (например, ПТГ-9). Варьированием соотношением компонентов в системе ПЭНД – Г – ПФА можно получить образцы полупроводящих трудногорючих композиционных материалов с определенными свойствами, например ПТГ-10. Установлены два ограничения: 1) содержание антипирена должно быть не менее 12 масс. % (образцы ПТГ-5, ПТГ-6, ПТГ-7, ПТГ-8); 2) содержание графита должна быть

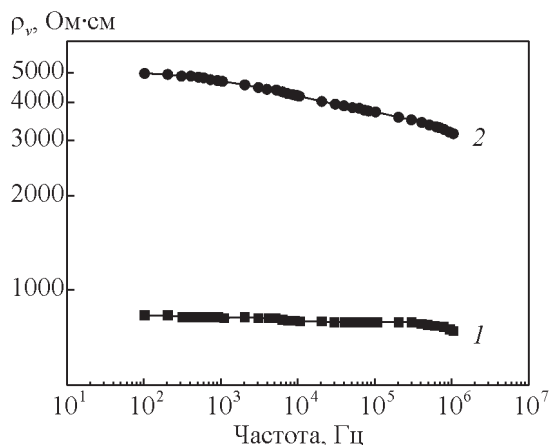


Рис. 4. Зависимость ρ_v от частоты образцов ПТГ-1 (1) и ПТГ-2 (2).

Fig. 4. Dependence of ρ_v on frequency of PTH-1 (1) and PTH-2 (2) samples.

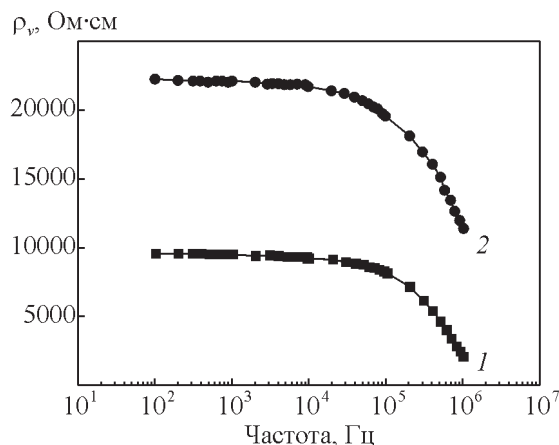


Рис. 5. Зависимость ρ_v от частоты образцов ПТГ-9 (1) и ПТГ-10 (2).

Fig. 5. Dependence of ρ_v on frequency of PTH-9 (1) and PTH-10 (2) samples.

не менее 20 масс. % (образец ПТГ-11). Зависимости ρ_v образцов ПТГ-9 и ПТГ-10 от частоты представлены на рис. 5.

Термоаналитические данные образцов, соответствующих категории стойкости к горению V_0 , представлены в табл. 4.

Характер кривых ТГА для образцов с содержанием ПЭНД 34,5 – 38 масс. % носит бимодальный характер, для образцов с содержанием ПЭНД 52,9 – 57,4 масс. % — мономодальный (рис. 6). Бимодальный характер кривых объясняется заметным вкладом разложения антипиренов на начальной стадии термодеструкции композиционных материалов. Для всех образцов композиционных

материалов характерен строго индивидуальный характер тепловыделения. Так, для образца ПТГ-9 процесс термодеструкции представлен единственным узким интенсивным сигналом, тогда как для близкого по составу ПТГ-10 термодеструкция протекает в осциллирующем режиме (рис. 7).

Из табл. 4 видно, что величины $\Delta m_{40\%}$ и остатком массы при 600 °С хорошо коррелируют между собой с рядом сравнительной термостойкости композиционных материалов: ПТГ-2 > ПТГ-3 > ПТГ-1 > ПТГ-9 > ПТГ-10 > ПЭНД.

Подбором соответствующего соотношения компонентов можно регулировать усилие на разрыв, которое уменьшается в ряду: ПТГ-1 > ПТГ-2

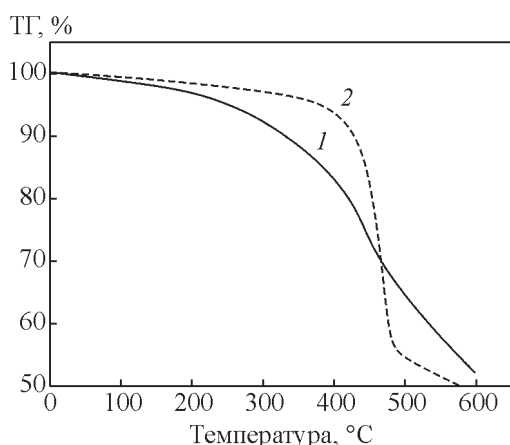


Рис. 6. Кривые ТГА образцов ПТГ-1 (1) и ПТГ-9 (2).

Fig. 6. TGA curves of PTG-1 (1) and PTG-9 (2) samples.

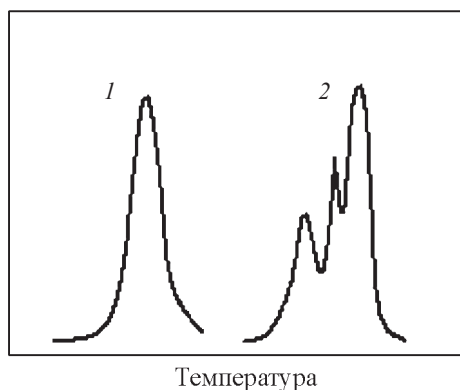


Рис. 7. ДСК кривые образцов ПТГ-9 (1) и ПТГ-10 (2) в области 400 – 500 °С.

Fig. 7. DSC curves of PTG-9 (1) and PTG-10 (2) samples withing 400 – 500 °С range.

Таблица 4

Термоаналитические данные образцов, соответствующих категории стойкости к горению V_0

Table 4

Thermal analysis data of the samples corresponding to the category of resistance to burning V_0

Образец	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Теплота плавления, $\Delta H_{пл}$, Дж/г	Температура начала потери массы, °С	$\Delta m_{10\%}$	$\Delta m_{20\%}$	$\Delta m_{40\%}$	Остаток массы при 600 °С, %
ПТГ-1	131,0	-18	270	290	400	510	54,1
ПТГ-2	130,9	-111	430	460	480	600	60,6
ПТГ-3	104,7	-30	280	75	455	540	56,6
ПТГ-9	134,0	-103	440	460	480	490	49,5
ПТГ-10	134,1	-114	420	430	470	480	42,0
ПЭНД	137,6	-203	400	390	400	420	0,6

$\Delta m_{10\%}$, $\Delta m_{20\%}$, $\Delta m_{40\%}$ — температуры 10, 20 и 40 %-й потери массы соответственно.

Таблица 5

Показатели стойкости к горению образцов

Table 5

Indicators of resistance to burning of samples

Критерии оценки	Категория стойкости к горению V_0	Результаты испытаний образцов ПЭНДТГ				
		ПТГ-1	ПТГ-2	ПТГ-3	ПТГ-9	ПТГ-10
Время горения образца, с	< 10	0	0	0	2	0
Время горения серии из пяти образцов, с	< 50	3	4	4	12	15
Время горения и тления образца после второго приложения пламени, с	< 30	7	11	12	15	14
Образцы, прогоревшие до зажима	—	—	—	—	—	—
Капли, зажигающие вату	—	—	—	—	—	—

> ПЭНД > ПТГ-9 > ПТГ-10 > ПТГ-3 или относительное удлинение в ряду ПЭНД > ПТГ-10 > ПТГ-9 > ПТГ-3 = ПТГ-1 > ПТГ-2. Удельное объемное электрическое сопротивление уменьшается в ряду: ПТГ-3 > ПТГ-10 > ПТГ-9 = ПТГ-2 > ПТГ-1, что позволяет также регулировать ρ_v . Полученные зависимости ρ_v от частоты при необходимости также могут быть использованы для оптимизации состава композитов.

Поскольку показатель V_0 не позволяет дифференцировать представленные образцы композиционных материалов по стойкости к горению, дальнейший анализ может быть осуществлен на основании данных табл. 5. Следует полагать, что стойкость к горению качественно можно оценить по статистическим результатам времени горения серии из 5 образцов или времени горения и тления образца после второго приложения пламени. Исходя из этого, первые три образца (ПТГ-1, ПТГ-2, ПТГ-3) должны обладать наибольшей стойкостью к горению.

Выводы

Изучены свойства наполненных графитом композиционных материалов на основе ПЭВД и ПЭНД. Установлено, что композиты на основе ПЭНД и графита являются перспективными прекурсорами для дальнейшей модификации антипиренами с целью получения трудногорючих полупроводящих материалов, соответствующих высшей категории стойкости к горению V_0 согласно стандарту UL 94.

Изучен ряд композиционных материалов, модифицированных различными антипиренами — полифосфатом аммония, гидроксидом алюминия, фосфатом цинка и смешанными композициями.

Показано, что применение результатов исследования позволяет получать полупроводящие композиционные материалы с категорией стойкости к горению V_0 путем варьирования соотношения компонентов и оптимизации свойств материалов по термостойкости, механической прочности, удельному объемному электрическому сопротивлению

и частотным характеристикам. Оценена сравнительная термостойкость композиционных материалов: ПТГ-2 > ПТГ-3 > ПТГ-1 > ПТГ-9 > ПТГ-10 > ПЭНД. Подбором соответствующего соотношения компонентов можно регулировать усилие на разрыв, которое уменьшается в ряду: ПТГ-1 > ПТГ-2 > ПЭНД > ПТГ-9 > ПТГ-10 > ПТГ-3 или относительное удлинение в ряду ПЭНД > ПТГ-10 > ПТГ-9 > ПТГ-3 = ПТГ-1 > ПТГ-2. Удельное объемное электрическое сопротивление уменьшается в ряду ПТГ-3 > ПТГ-10 > ПТГ-9 = ПТГ-2 > ПТГ-1, что позволяет также регулировать ρ_v . Полученные зависимости ρ_v от частоты при необходимости также могут быть использованы для оптимизации состава композитов.

Литература

1. Марков А.Г., Иванова И.А. Пожарная опасность статического электричества. В сб. материалов XIII Международной научно-практической конференции, посвященной Году культуры безопасности, 2018, с. 159 – 162. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38221693&>
2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008, 376 с. Главы 6 и 7.
3. Сайт проектировщиков Казахстана. <https://www.proektant.kz/content/52.html>.
4. Ohsawa A. Statistical analysis of fires and explosions attributed to static electricity over the last 50 years in Japanese industry. J. Phys: Conferense series, 2011, art. 012033, 6 p. doi:10.1088/1742-6596/301/1/012033.
5. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Новокшопова Л.А., Монахова Т.В., Ломакин С.М., Берлин А.А. Влияние графитовых нанопластин на термоокислительную деструкцию полиэтилена. Все материалы. Энциклопедический Справочник, 2017, № 1, с. 2 – 6.
6. Нестеров А.А., Макарова Л.Е., Москалев В.А., Вахрушева Ю.Н., Ведерникова К.А. Электрические свойства композиционных материалов на основе натурального графита и полиэтилена. Электронный научный журнал. Современные проблемы науки и образования, 2014, № 6. <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16161>.
7. Sarikanat M., Sever K., Erbay E. et al. Preparation and mechanical properties of graphite filled HDPE nanocomposites. Archives of material science and eng., 2011, vol. 50, no. 2, pp. 120 – 124.
8. Pandey A.K., Singh K., Kar K.K. Thermo-mechanical properties of graphite-reinforced high-density polyethylene composites and its structure-property corelationship. J. Composite Mater., 2016, vol. 51, no. 12, pp. 1769 – 1782. doi.org/10.1177/0021998316683782.
9. Ogochukwu U.K., Nnarue E.A. Increase in Electrical and Thermal Conductivities of Doped Polymers Dependent on Their Intrinsic Properties: Case Study:

Polymers [Polystyrene, Polyethylene, Poly Propylene, Nylon66,] Doped With Graphite. IOSR J. Appl. Chem., 2013, vol. 6, no.2, pp. 01 – 04.

10. Sultana W.Lv., Rohskopf A., Kalaitzidou K., Henry A. Graphite-high density polyethylene laminated composites with high thermal conductivity made by filament winding. Express Polym. Lett., 2018, vol. 12, no. 3, pp. 215 – 226.
11. Weil E.D. Fire-protective and flame-retardant coatings. A state-of-the-art review. J. Fire Sci., 2011, vol. 29, pp. 259 – 296.
12. Shaw S.D., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D., Koshland C.P., Hanson S. Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? Rev. Env. Health., 2010, vol. 25, no. 4, pp. 261 – 305.
13. Bar M., Alagirusamy R., Das A. Flame retardant polymer composites. Fibers and polymers., 2015, vol. 16, no. 4, pp.705 – 717.
14. Tian N., Wen X., Jiang Z., Gong J. Synergistic effect between a novel char forming agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal properties of polypropylene. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, vol. 52, pp. 10905 – 10915.
15. Ai L., Yang L., Hu J., Chen S., Zeng J., Liu P. Synergistic flame retardant effect of organic phosphorus-nitrogen and inorganic boron flame retardant on polyethylene. Polym. Eng. Sci., 2020, vol. 60, no. 2, pp. 414 – 422.
16. Zheng Z., Liu S., Wang B., Yang T., Cui X., Wang H. Preparation of a novel phosphorus- and nitrogen-containing flame retardant and its synergistic effect in the intumescent flame-retarding polypropylene system. Polymer Composites, 2015, vol. 36, pp. 1606 – 1619.
17. Zheng Z., Liu Y., Zhang L., Wang H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene, 2016, vol. 51, pp. 5857 – 5871.
18. Shartel B., Wilkie C.A., Camino G. Recommendation on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2 – Concepts. J. Fire Sci., 2017, vol. 35, pp. 3 – 20.
19. Camino B., Camino G. The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism. Polym. Degrad. Stabil., 2019, vol. 160, pp. 142 – 147.
20. Jonscher A.K. Universal relaxation law. Chelsea Dielectrics Press, London, 1996, 415 p.

References

1. Markov A.G., Ivanova I.A. *Pozharnaya opasnost staticheskogo electrichestva* [Fire hazard of static electricity]. *Sbornik materialov XIII Mezhdunarodnoi konferentsii, posviashionnoi Godu kulturi bezopasnosti* [Proc. of the XIII International scientific and practical conference dedicated to the year of safety culture, 2018, pp. 159 – 162. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38221693&>.
2. Blythe E.R., Bloor D. Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, 2008, chapters 6 and 7, 496 p.

3. <https://www.proektant.kz/content/52.html>. *Statische elektrichestvo* [Static electricity]. Website of designers of Kazakhstan.
4. Ohsawa A. Statistical analysis of fires and explosions attributed to static electricity over the last 50 years in Japanese industry. *J. Phys: Conferense series*, 2011, vol. 301, art. 012033, 6 p., doi:10.1088/1742-6596/301/1/012033.
5. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krashennikov V.G., Novokshonova L.A., Monakhova T.V., Lomakin S.M., Berlin A.A. Vliyaniye grafitovykh nanoplastin na termookislitelnyuyu destrukttsiu polyetilena [Influence of graphite nanoplates on thermal-oxidative degradation of polyethylene]. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik — Polymer Science. Series D*, 2017, no. 1, pp. 2 – 6.
6. Nesterov A.A., Makarova L.E., Moskalev V.A., Vahrusheva U.N., Vedernikova K.A. Elektricheskie svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove naturalnogo grafitu i polyetilena [Electrical properties of composite materials based on natural graphite and polyethylene]. *Electronnii nauchnii zhurnal. Sovremannye problemy nauki i obrazovaniya — Electronic scientific journal. Modern Problems of Science and Education*, 2014, no. 6, p. 173. <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16161>
7. Sarikanat M., Sever K., Erbay E. et al. Preparation and mechanical properties of graphite filled HDPE nanocomposites. *Archives of material science and eng.*, 2011, vol. 50, no. 2, pp. 120 – 124.
8. Pandey A.K., Singh K., Kar K.K. Thermo-mechanical properties of graphite-reinforced high-density polyethylene composites and its structure-property corelationship. *J. Composite Mater.*, 2016, vol. 51, no. 12, pp. 1769 – 1782. doi.org/10.1177/0021998316683782
9. Ogochukwu U.K., Nnarue E.A. Increase in electrical and thermal conductivities of doped polymers dependent on their intrinsic properties: Case study: Polymers (polystyrene, polyethylene, poly propylene, nylon 66), doped with graphite. *IOSR J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 6, no. 2, pp. 01 – 04, doi: 10.9790/5736-0620104.
10. Sultana W.Lv., Rohskopf A., Kalaitzidou K., Henry A. Graphite-high density polyethylene laminated composites with high thermal conductivity made by filament winding. *Express Polym. Lett.*, 2018, vol. 12, no. 3, pp. 215 – 226.
11. Weil E.D. Fire-protective and flame-retardant coatings. A state-of-the-art review. *J. Fire Sci.*, 2011, vol. 29, pp. 259 – 296.
12. Shaw S.D., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D., Koshland C.P., Hanson S. Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks? *Rev. Env. Health.*, 2010, vol. 25, no. 4, pp. 261 – 305.
13. Bar M., Alagirusamy R., Das A. Flame retardant polymer composites. *Fibers and polymers.*, 2015, vol. 16, no. 4, pp.705 – 717.
14. Tian N., Wen X., Jiang Z., Gong J. Synergistic effect between a novel char forming agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal properties of polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, pp. 10905 – 10915.
15. Ai L., Yang L., Hu J., Chen S., Zeng J., Liu P. Synergistic flame retardant effect of organic phosphorus-nitrogen and inorganic boron flame retardant on polyethylene. *Polym. Eng. Sci.*, 2020, vol. 60, no. 2, pp. 414 – 422.
16. Zheng Z., Liu S., Wang B., Yang T., Cui X., Wang H. Preparation of a novel phosphorus- and nitrogen-containing flame retardant and its synergistic effect in the intumescent flame-retarding polypropylene system. *Polymer Composites*, 2015, vol. 36, pp. 1606 – 1619.
17. Zheng Z., Liu Y., Zhang L., Wang H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene, 2016, vol. 51, pp. 5857 – 5871.
18. Shartel B., Wilkie C.A., Camino G. Recommendation on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2 – Concepts. *J. Fire Sci.*, 2017, vol. 35, pp. 3 – 20.
19. Camino B., Camino G. The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2019, vol. 160, pp. 142 – 147.
20. Jonscher A.K. Universal relaxation law. Chelsea Dielectrics Press, London, 1996, 415 p.

Статья поступила в редакцию — 30.11.2020 г.
после доработки — 20.12.2020 г.
принята к публикации — 21.12.2020 г.

Евтушенко Юрий Михайлович — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70), доктор химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области полимерных и композиционных материалов. E-mail: evt-yuri@mail.ru.

Гончарук Галина Петровна — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области испытаний полимерных и композиционных материалов E-mail: ggoncharuk@ispm.ru.

Григорьев Юрий Александрович — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70), научный сотрудник, специалист в области испытаний полимерных и композиционных материалов. E-mail: ggricha@mail.ru.

Кучкина Ирина Олеговна — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70), старший научный сотрудник, специалист в области термогравиметрии. E-mail: iokuchkina@yandex.ru.

Шевченко Виталий Георгиевич — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова (117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области электропроводящих композиционных материалов. E-mail: shev@ispm.ru.

Fire retardant electrically conductive composite materials based on polyethylene

Y. M. Yevtushenko, G. P. Goncharuk, Y. A. Grigoriev, I. O. Kuchkina, V. G. Shevchenko

The article presents the results of research on electrically conductive hard-to-burn composite materials based on polyethylene, graphite and some flame retardants. It is shown that optimal electrical conducting properties and the flammability rating (V_0) in accordance with UL 94 test are achieved by modifying the graphite-containing composite material based on low-pressure polyethylene with ammonium polyphosphate and (or) aluminum hydroxide. It is shown that the percolation threshold of a composite material based on high-pressure polyethylene and graphite is observed at significantly higher values of the mass fraction of graphite. It is concluded that the reduction of the percolation threshold of polyethylene when filled with graphite is facilitated by an increase in the degree of crystallinity of the binder and the formation of structured continuous conducting clusters in the composite material is observed at lower values of the mass fraction of the filler. As a result, the thermal conductivity and heat resistance of the composite material are increased due to more efficient delocalization of the supplied heat. A number of electrically conductive hard-to-burn materials were obtained and characterized. These data allow us to directly adjust the values of the specific volume electrical resistance, physical and mechanical properties, heat resistance and, to a certain extent, resistance to flame.

Keywords: flame retardants, polyethylene, hard-to-burn electrically conductive composite material, graphite, specific volume electrical resistance.

Yevtushenko Yuri — Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS (Profsoyuznaya 70, 117393, Moscow), Dr Sci (Chem), senior researcher, specialist in polymer and composite materials. E-mail: evt-yuri@mail.ru.

Goncharuk Galina — Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS (Profsoyuznaya 70, 117393, Moscow), PhD (Chem), senior researcher, specialist in testing of polymer and composite materials E-mail: ggoncharuk@ispm.ru.

Grigoriev Yuri — Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS (Profsoyuznaya 70, 117393, Moscow), Dr Sci (Chem), research associate, specialist in composite materials. E-mail: ggricha@mail.ru.

Kuchkina Irina — Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS (Profsoyuznaya 70, 117393, Moscow), senior researcher, specialist in thermogravimetry. E-mail: iokuchkina@yandex.ru.

Shevchenko Vitali — Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS (Profsoyuznaya 70, 117393, Moscow), Dr Sci (Chem), leading researcher, specialist in the field of electrically conductive composite materials. E-mail: shev@ispm.ru.