

УДК 541.64:542.952

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

© 2008 г. И. Н. Мешкова, А. И. Петросян, В. М. Лалаян, И. Л. Дубникова

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 26.06.2007 г.

В присутствии наполнителей – гидроксида алюминия и комплексных антиприренов на основе гидроксида алюминия и декабромдифенилоксида в сочетании с  $Sb_2O_3$ , с использованием ванадиевых катализаторов Циглера–Натта синтезированы полиэтиленовые композиции пониженной горючести и самозатухающие композиции с высокими деформационно-прочностными показателями. Установлена зависимость величины кислородного индекса композиций от состава и содержания наполнителя. Предложены эмпирические соотношения, связывающие значения кислородного индекса композиций с составом и содержанием антиприrena, позволяющие прогнозировать горючесть наполненного ПЭ без проведения огневых испытаний.

ПЭ, как и другие полиолефины, относится к наиболее горючим полимерам из-за повышенной склонности его к самостоятельному горению и распространению пламени. Горение ПЭ сопровождается выделением большого количества тепла (теплота сгорания ПЭ 46 кДж/г) и протекает без карбонизации, конденсированная фаза разлагается с образованием только газообразных продуктов [1, 2]. Для понижения горючести ПЭ, как и других полиолефинов, к ним добавляют антиприены. Наиболее распространенные антиприены: гидратированные наполнители,  $Al(OH)_3$  и  $Mg(OH)_2$ , соединения бора, фосфора, смеси солей неорганических кислот, карбонаты и сульфаты аммония, минеральные наполнители [2–5]. Использование в качестве антиприренов гидроксидов металлов и их смесей с минеральными наполнителями позволяет получить не содержащие галоген экологически чистые полиолефиноевые композиции. Интерес к этим наполнителям-антиприренам сохраняется и сейчас [4].

Известно, что введение в ПЭ гидроксида алюминия хотя и приводит к снижению теплотворной способности композиции, но заметное изменение предельных характеристик горючести (кислородного индекса – КИ) происходит лишь при высо-

ких степенях наполнения полимерной матрицы [6, 7].

Традиционным методом получения ПЭ-композиций является метод механического смешения в расплаве полимера с использованием промышленного ПЭНД с относительно низкой ММ, равной  $(1–2) \times 10^5$ . При высоком содержании наполнителя такие композиции, как правило, имеют низкие деформационно-прочностные показатели. В связи с этим при создании ПЭ-композиций пониженной горючести с минеральными антиприренами наряду с проблемой повышения их огнестойкости возникает не менее сложная проблема сохранения пластических свойств наполненного ПЭ.

Результаты наших ранних исследований свойств смесевых и полимеризационно наполненных композиций ПЭ с гидроксидом алюминия [8, 9] показали перспективность использования сверхвысокомолекулярного ПЭ с  $M > 1 \times 10^6$  для получения ПЭ-композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций, сохраняющих хорошие физико-механические свойства при больших степенях наполнения. Из-за высокой вязкости расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ композиции на его основе не могут быть получены методом смешения полимера и наполнителя в экстру-

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

дереве, а только синтетическим путем. В связи с этим цель настоящей работы – создание ПЭ-композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций с высокими деформационно-прочностными свойствами в процессе синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ, наполненного антиприренами. Композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ получали полимеризацией этилена в присутствии гидроксида алюминия с использованием ванадиевых катализаторов Циглера–Натта. Для снижения горючести ПЭ также применяли и комплексные антиприены на основе гидроксида алюминия в сочетании с декабромдифенилоксидом и  $Sb_2O_3$ , минеральные наполнители с высоким содержанием структурной воды (каолин,  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ) и воды, заключенной внутри частиц наполнителя (природные цеолиты, вспученный перлит).

Была изучена горючесть наполненного ПЭ в зависимости от природы и дисперсности наполнителя, способа получения композиции, степени наполнения и ММ полимерной матрицы. Определены деформационно-прочностные характеристики композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

**Наполнители-антиприены.** Гидроксид алюминия (ГА) – промежуточный продукт при производстве алюминия по методу Байера, средний размер частиц  $d = 5$  мкм, удельная поверхность  $S = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание структурной воды 34.6 мас. %, массовая доля поверхностной влаги 0.005.

Образцы тонкодисперсного ГА разного фракционного состава фирмы “Simitomo Aluminium Smelting Co Ltd” с  $d = 1, 3, 8$  и 55 мкм.

Комплексные антиприены на основе ГА, содержащие декабромдифенилоксид (ДБДФО) в сочетании с  $Sb_2O_3$  и добавки в виде  $CaCO_3$ ,  $ZnO$ ,  $H_3BO_3$ .

Каолин:  $d = 4\text{--}12$  мкм,  $S = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание связанной воды 13.8 мас. %. Природный цеолит Шивыртуйского месторождения России:  $d = 50\text{--}60$  мкм, содержание воды 14.6 мас. %. Перлит:  $d = 29$  мкм, плотность 80 кг/м<sup>3</sup>.

**Компоненты катализатора.**  $VOCl_3$  с  $T_{\text{кип}} = 18.5^\circ\text{C}$  (0.5 мм рт. ст.) и  $AlEt_2Cl$ , содержащий  $[Al] = 22.3$  мас. %,  $[Et] = 47.9$  мас. %,  $[Cl] = 29.2$  мас. %. Этилен и растворители (*н*-гептан, *изо*-гексан) были полимеризационной степени чистоты [10].

### *Синтез полимеризационно наполненного ПЭ*

Активацию поверхности наполнителя осуществляли двумя способами.

**Способ 1** (технологически наиболее простой) [11]. Дегидратацию поверхности наполнителя осуществляли с помощью алюминийорганического соединения (АОС) без предварительной термической обработки. Затем в систему вводили ванадиевый компонент катализатора. После подачи этилена в заданных условиях проводили полимеризацию.

**Способ 2.** Наполнитель прокаливали при  $170^\circ\text{C}$ , на поверхности наполнителя закрепляли соединение ванадия и вводили в систему растворитель, АОС и мономер [12]. Синтез наполненного ПЭ проводили при давлении этилена ниже атмосферного на стеклянной установке в реакторе объемом 400 мл и при 8.5–15 атм этилена на металлической установке в реакторе объемом 250 мл. В отдельных опытах для регулирования ММ полимерной матрицы вместе с этиленом подавали водород. Концентрация водорода в газовой смеси составляла 1.7 и 2.6 об. %. Температура полимеризации  $70^\circ\text{C}$ . Скорость перемешивания реакционной массы в стеклянном реакторе 600 об/мин, в металлическом реакторе – 2500 об/мин.

### *Методы исследования состава и свойств полимеризационно наполненного ПЭ*

Состав полученных композиционных материалов, степень наполнения ПЭ ф, контролировали по расходу этилена в полимеризации и путем выжигания полимера из композиции (дериватограф Q-1500 D).  $\phi = B/Q(1 - A)$ , где  $Q$  – масса образца композиции,  $B$  – остаток наполнителя после выжигания,  $A$  – потеря массы наполнителя после удаления содержащейся в нем воды и разложения других компонентов в случае комплексного антиприена. ММ полиэтиленовой матрицы определяли вискозиметрическим методом (декалин,  $135^\circ\text{C}$ ) после обработки композиций плавиковой кислотой, отмыки полимера водой, этиловым

Таблица 1. Расход компонентов катализатора и условия синтеза ПЭ-композиций

Наполнитель			Расход катализатора, мас. % от наполнителя		Мольное отношение Al : V	$P_{C_2H_4}$ , атм	[H <sub>2</sub> ], об. %	$T_{\text{пол.}}$ , °C	Степень наполнения, мас. %	$t_{\text{пол.}}$ , мин	
	состав	способ активации	количество, г	VOCl <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl						
ГА		1	1	0.4	2.4	8	0.5	2.6	70	20	110
		2	4.6	0.4	3	10.5	8.5	—	70	30	40
ГА(65%)–ДБДФО(33%)–Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%)		1	1	0.4	2.4	8	0.5	2.6	70	20	110
ГА(79.5%)–ДБДФО(19%)–Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5%)		1	4	0.27	2	9	15	1.7	70	53	1.5
ГА(43%)–H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (5%)–CaCO <sub>3</sub> (43%)–ZnO(4%)–Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)		1	3.5	0.3	9	30	15	1.7	70	42	4

спиртом и сушки под вакуумом при 80°C.  $M_n$  полимера рассчитывали по формуле [13]

$$[\eta] = 4.6 \times 10^{-4} M_n^{0.73}$$

Деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов получали при испытании образцов на растяжение на универсальной машине "Instron 1122" по ГОСТ 11262 (ASTM D 638) при комнатной температуре и скорости деформации 0.67 мин<sup>-1</sup> и 1 мин<sup>-1</sup>. Образцы толщиной 500 мкм готовили горячим прессованием при температуре 190°C и давлении 10 МПа. Ударную вязкость наполненного ПЭ определяли по методу Шарпи на маятниковом копре "Cheast" по ГОСТ 4647.

Испытания композиций и ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ на износостойкость проводили по ГОСТ 11012. Коэффициент изнашивания материала "по шкурке"  $I$  (мм<sup>3</sup>/м) рассчитывали по формуле  $I = \Delta m / \rho \times 0.4 \times 3$ , где  $\Delta m$  – изменение массы образца при изнашивании;  $\alpha$  – коэффициент при "шкурке", равный единице;  $\rho$  – плотность материала; путь 0.4 м, число оборотов 3.

Для оценки горючести наполненного ПЭ использовали метод КИ (минимальной концентрации кислорода в азот-кислородной смеси, необходимой для самостоятельного горения полимерного материала), ГОСТ 21793 (ASTM D 2863). Испытания проводили на образцах ПЭ и наполненного ПЭ размером 50 × 5 × 1 мм. Чтобы избежать ошибок, связанных с уносом тепла из зоны горения расплавом полимера, значения КИ ком-

позиций определяли в условиях, предотвращающих стекание капель ПЭ [7]. Точность определения КИ составляла ±0.5%. Огнестойкость ПЭ-композиций устанавливали по международному стандарту UL-94 (метод ASTM D 635) [14], дымообразование композиционных материалов (плотность дыма по светопоглощению при горении полимера) – согласно ГОСТ 121044 (ASTM D 2843).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по синтезу ПЭ-композиций с наполнителями-антипиренами и нанесенными катализаторами VOCl<sub>3</sub> + AlEt<sub>2</sub>Cl/антипирен, полученными по способу 1, и VOCl<sub>3</sub>/антипирен + AlEt<sub>2</sub>Cl – по способу 2, представлены в табл. 1. Согласно таблице, расход ванадиевого компонента катализатора как при полимеризации этилена в присутствии ГА, так и с комплексными антипиренами на основе ГА составляет 0.3–0.4 мас. % от наполнителя. Комплексные антипирены, в состав которых помимо ГА входили борная кислота и ДБДФО с Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не были инертными по отношению к алюминийорганическому компоненту катализатора. Поэтому для получения полимеризационно наполненного ПЭ с указанными антипиренами требовалось больше алюминийалкила, чем в случае использования ГА.

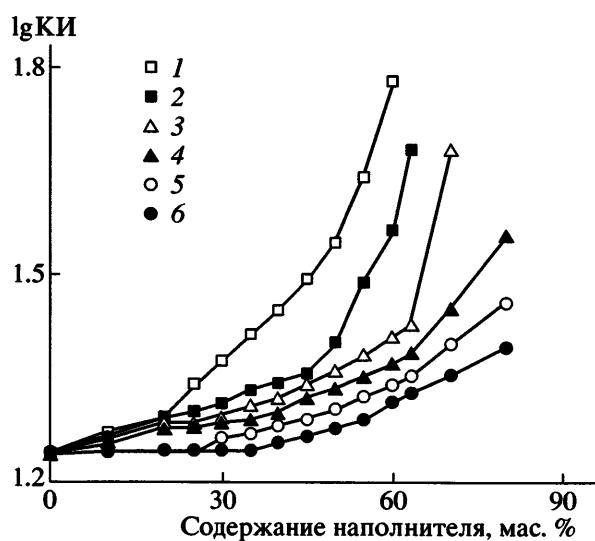
Время, необходимое для получения ПЭ, наполненного ГА и комплексными антипиренами, зависит от состава антипирена, концентрации мономера и регулятора ММ полимерной матрицы H<sub>2</sub>, степени наполнения композиционного материала.

При использовании наполнителей-антиприренов синтезированы ПЭ-композиции со степенью наполнения 20–76 мас. % и ММ полимерной матрицы ( $1.2 \times 10^4$ )–( $1.4 \times 10^6$ ).

Самым эффективным антиприреном среди использованных наполнителей является система ДБДФО– $Sb_2O_3$  (рис. 1, кривая 1). Она оказывает более сильное ингибирующее действие на процесс горения по сравнению с ДБДФО без  $Sb_2O_3$ . В отсутствие  $Sb_2O_3$  значение КИ, равное 27, имеют композиции, содержащие 50 мас. % ДБДФО. Заметное снижение горючести полимерных композиций под действием неорганических наполнителей (ГА, каолин, природный цеолит, вспученный перлит) проявляется при еще более высоких, чем в случае ДБДФО, степенях наполнения ПЭ (табл. 2). Это обусловлено различием в механизме действия ДБДФО и использованных в качестве антиприренов неорганических наполнителей. В случае неорганических наполнителей роль процессов их дегидратации при горении композиций, выделении связанный воды и воды, заключенной в каналах и полостях частиц наполнителя, зависит от температуры разложения неорганической составляющей. Если у ГА основная масса связанный воды теряется при  $220^\circ\text{C}$ , то у каолина только выше  $600^\circ\text{C}$ . Вода природного цеолита и вспученного перлита, заключенная в каналах и полостях частиц, практически полностью удаляется химической дегидратацией наполнителя с помощью алюминийалкила при комнатной температуре на стадии, предшествующей закреплению ванадиевого компонента катализатора.

**Таблица 2.** Кислородный индекс ПЭ-композиций с ГА и комплексным антиприреном ГА + ДБДФО +  $Sb_2O_3$ , (ДБДФО :  $Sb_2O_3$  = 5)

Наполнитель-антиприрен	Средний размер частиц, мкм	$M \times 10^{-6}$ ПЭ-матрицы	Способ получения композиции	Содержание наполнителя, мас. %	КИ, %
ГА	8.0	1.60	1	35	20.8
	8.0	0.16		30	19.8
	8.0	1.60		30	19.8
	2.5	1.60		28	19.5
	1.0	1.60		30	20.0
	8.0	1.40		62	25
	2.5	1.40		60	25
	1.0	1.40		61	25
ГА : ДБДФО (2 : 1)	5.0	0.55	2	52	27.7
ГА : ДБДФО (2 : 1)	5.0	0.12	Механическое смешение	55	28



**Рис. 1.** КИ полиэтиленовых композиций в зависимости от вида и содержания наполнителя-антиприренов. Наполнители: 1 – ДБДФО +  $Sb_2O_3$ , 2 – ДБДФО +  $Sb_2O_3$  +  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , 3 –  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , 4 – природный цеолит, 5 – вспученный перлит, 6 – каолин.

Исследование горючести этих композиций показало, что значения КИ не зависят от дисперсности наполнителя, ММ полимерной матрицы, способа получения композиционного материала (полимеризационное наполнение или механическое смешение) (табл. 2).

Возможность прогнозирования горючести композиционных материалов без проведения огневых испытаний имеет важное значение для выбора оптимального состава композиционного материала. При выводе эмпирического уравнения,

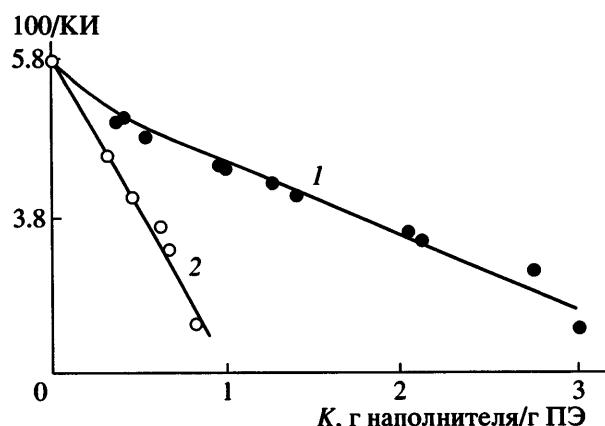


Рис. 2. Изменение 100/КИ полиэтиленовых композиций с увеличением массового отношения наполнитель : ПЭ. Наполнитель: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2 – ДБДФО.

связывающего величину КИ наполненного ПЭ с составом комплексного антипарена, использовали результаты по горючести композиционного материала отдельно с каждым компонентом комплексного антипарена. Изучение композиций с ГА в широком диапазоне изменения степени наполнения ПЭ показало, что обратная величина предельной концентрации кислорода (100/КИ) линейно зависит от массового отношения наполнителя к ПЭ ( $K$ ) (рис. 2, прямая 1). Экспериментальные результаты хорошо описываются соотношением

$$100/\text{КИ} = 5.70 - 0.95K \quad (1)$$

Множитель перед  $K$  в уравнении (1) пропорционален количеству тепла, поглощаемому наполнителем в условиях горения.

Подобным же образом была проведена обработка данных по КИ ПЭ-композиций с ДБДФО

(рис. 2, прямая 2). Для оценки КИ этих композиций можно использовать уравнение

$$100/\text{КИ} = 5.70 - 1.90K \quad (2)$$

Поскольку известно, что введение в полиэтиленовые композиционные материалы наряду с бромсодержащими соединениями оксида сурьмы и изменение в них соотношения Br : Sb от 3 : 1 до 8 : 1 в ряде случаев может приводить к возрастанию эффективности наполнителя как ингибитора горения [3], для установления количественных показателей этого влияния, выбора оптимального соотношения компонентов в комплексном антипарене исследована горючесть ПЭ, содержащего смесь ДБДФО– $\text{Sb}_2\text{O}_3$  различного состава. Было показано, что независимо от степени наполнения ПЭ оптимальное соотношение Br:Sb в композиционном материале должно быть близко к пяти (табл. 3). При дальнейшем увеличении концентрации оксида сурьмы в композиционном материале горючность наполненного ПЭ не изменяется. При мольном отношении Br : Sb = 5 уравнение для КИ имеет вид

$$100/\text{КИ} = 5.70 - 3.56K \quad (3)$$

Различная эффективность ГА и бромсодержащих соединений позволяет в широких пределах менять состав и количество комбинированного наполнителя, вводимого в полимерную матрицу для достижения заданного показателя горючести. При аддитивном влиянии компонентов наполнителя на горючесть композиционных материалов вклад каждой составляющей комплексного антипарена в изменение 100/КИ должен определяться его эффективностью и степенью наполнения полимера. Для ПЭ, содержащего ГА, ДБДФО и оптимальное количество  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , выражение для КИ композиции можно записать в следующем виде:

$$100/\text{КИ} = 5.70 - K(0.95a + 3.56)/(1 + a), \quad (4)$$

где  $K$  – отношение комплексного антипарена (без  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и ПЭ (по массе);  $a$  – отношение ГА к ДБДФО (по массе). С целью проверки применимости уравнения (4) для оценки горючести композиционных материалов на основе ПЭ и комплексного антипарена были проведены измерения КИ композиций различного состава. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетом (табл. 4) показывает их удовлетворительное соответствие и свидетельствует о пра-

Таблица 3. Кислородный индекс ПЭ-композиций с ДБДФО– $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Мольное отношение Br : Sb	Степень наполнения ПЭ, %	$K$	КИ*, %
2 : 1	33	0.37	22.5/22.6
	50	1.00	27.4/32.6
5 : 1	32	0.47	24.0/24.8
	40	0.66	30.0/29.8

\* В числителе – измеренный, в знаменателе – рассчитанный по уравнению (3).

**Таблица 4.** Влияние состава комбинированного наполнителя ГА–ДБДФО на величину КИ композиций

<i>a</i> *	<i>K</i> **	КИ, %
0.5	0.50	22.5/22.5
2	0.65	22.9/22.2
2	0.82	24.0/23.7
2	1.07	27.7/26.6
2	1.25	28.5/29.1
2	1.95	42.0/46.3
4	1.09	25.0/24.5
4	1.34	27.2/26.9
6	1.70	29.8/26.0

Примечание. В числителе – экспериментальные значения, в знаменателе – расчетные.

\* Отношение ГА : ДБДФО (по массе).

\*\* Отношение наполнитель : ПЭ (по массе).

**Таблица 5.** Состав самозатухающих ПЭ-композиций с комплексными антипиренами (КИ 27%)

Содержание компонентов комплексного антипиrena, мас. %			Степень наполнения ПЭ, мас. %
ГА	ДБДФО	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
–	93.0/34.4	7.0/2.6	37
48.2/21.7	48.2/21.7	3.6/1.6	45
65.0/34.4	32.5/17.2	2.5/1.4	53
78.6/46.6	19.6/11.6	1.7/1.0	59

Примечание. В числителе – в наполнителе, в знаменателе – в ПЭ-композиции.

вильности сделанного предположения об аддитивном влиянии полимера и компонентов антипиrena на процесс горения композиционных материалов. Некоторое различие в экспериментальных и расчетных значениях КИ, наблюдаемое только при высоких степенях наполнения (*K* > 1.70), по-видимому, связано с недостаточно равномерным распределением наполнителя в полимерной

матрице. Подход к оценке горючести наполненного ПЭ, рассмотренный для композиционных материалов с ГА, ДБДФО и окисью сурьмы, может быть использован и в случае применения других наполнителей. Таким образом, различная эффективность антипиренов ГА и ДБДФО в сочетании с Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет варьировать состав и количество комбинированного наполнителя в композиции для достижения заданного показателя горючести. Из рис. 1 следует, что введение в ПЭ вместо ГА комплексного антипиrena привело к снижению содержания ДБДФО в композициях пониженной горючести с КИ, равным 23% и выше. В композиционном материале оптимального состава вводимое количество ДБДФО было снижено в 2 раза. Применение комплексного антипиrena вместо чистого ГА повысило эффективность ингибирующего действия наполнителя на горение ПЭ и позволило получить самозатухающие ПЭ-композиции (КИ не ниже 27%) при меньших степенях наполнения (табл. 5). В то же время при частичной замене основных компонентов ингибирующей системы менее эффективными наполнителями, например каолином, их влияние на горючесть ПЭ в основном сводится к увеличению в композиции неорганической составляющей.

С ГА и комплексными антипиренами синтезированы самозатухающие композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ, которые обладают способностью к пластической деформации. В табл. 6 представлены деформационно-прочностные характеристики ( $\sigma_t$  – предел текучести при растяжении,  $\sigma_p$  – разрушающее напряжение при растяжении,  $\varepsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве и  $E$  – модуль упругости при растяжении) для композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с ГА, комплексным антипиреном

**Таблица 6.** Деформационно-прочностные характеристики композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с ГА и комплексным антипиреном ГА–ДБДФО–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материал	Содержание наполнителя, мас. %	КИ, %	$\sigma_t$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E$ , МПа
ПЭ–ГА ( $d_{cp} = 8$ мкм)	62	25	19	22.5	250	1800
	68	28	17	20.0	200	2000
	76	32	16	17.5	90	2700
ПЭ–ГА(65%)–ДБДФО(32.5%)–Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5%) ( $d_{cp} = 5$ мкм)	46	24	22.5	24.5	380	1500
	53	28	21	23.0	280	1800
ПЭ	0	17	28	40	400	900

**ГА–ДБДФО–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ. Как видно из табл. 6, полученные высоконаполненные композиционные материалы характеризуются высокими деформационно-прочностными показателями: имеют высокую жесткость (модуль упругости при растяжении в 2–3 выше, чем у ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ) и высокую ударную прочность (не разрушаются при 22°C, 4–5 кДж/м<sup>2</sup>). Износостойкость сверхвысокомолекулярного ПЭ при наполнении ГА повышается. Согласно результатам испытания в одинаковых условиях износостойкости ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ и сверхвысокомолекулярного ПЭ, содержащего 60 мас. % ГА, коэффициент изнашивания ПЭ при введении в него ГА снижается от 2.1 до 1.4 мм<sup>3</sup>/м.

Самозатахющие композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ с содержанием тригидрата алюминия более 65 мас. %, согласно стандарту UL-94, по огнестойкости относятся к классу V–O и характеризуются малой дымообразующей способностью (плотность дыма  $D_{\text{макс}}$  при горении 47–50, при пиролизе – 163–166). Огнестойкий композиционный материал сверхвысокомолекулярный ПЭ–ГА отличается высокой химической стойкостью, не токсичен, перерабатывается термопрессованием и плунжерной экструзией и может эксплуатироваться в широком диапазоне температур (от очень низких до 100°C).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.

2. Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Рудакова Т.А., Зеленецкий С.Н., Шевченко В.Г., Облонкова Е.С., Кечекян А.С., Егорова Н.А. // Пласт. массы. 2006. № 7. С. 13.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. С. 274.
4. Isarov A., Baker B., Tong Chen // International Polyolefins Conference. Houston, Texas, 2007. SPE-19.
5. Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 326.
6. Howard E.G., Lipscomb R.D., MacDonald R.N., Glarar B.L., Tullo K.C.W., Collette J.W. // Ind. Eng Chem. Prod. Dev. 1981. V. 20. № 3. P. 429.
7. Туманов В.В., Лалаян В.М., Широкова И.Р., Точин В.А., Миронов Н.А., Телешов В.А. // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 50.
8. Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Товмасян Ю.М., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 629.
9. Тополкаров В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1418.
10. Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
11. А.с. 1066193. СССР // Б.И. 1985. № 11. С. 1074.
12. Ушакова Т.М., Гульцева Н.М., Ларичев М.Н., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 1987.
13. Henry P.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 3.
14. Tests for Flammability of Plastic Materials for Part in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories, Northbrook, ANSI/ASTM D635-77, Philadelphia, 1977.

## A Comparative Analysis of Polymerization Filled Polyethylene Composites with Reduced Flammability

I. N. Meshkova, A. I. Petrosyan, V. M. Lalayan, I. L. Dubnikova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: lnov@chph.ras.ru

**Abstract**—Fire-resistant polyethylene-based composites and self-extinguishing composites with high stress-strain characteristics have been synthesized with vanadium-based Ziegler–Natta catalysts in the presence of fillers, such as aluminum hydroxide and complex flame retardants based on aluminum hydroxide and decabromodiphenyl oxide in combination with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The correlation between oxygen index and filler content in the composites has been established. Empirical relationships relating oxygen index to the formulation and content of flame-retardant agents in the composites are proposed; these relationships allow one to predict flammability of the filled PE without any fire tests.