

**Присадки на основе силикона для термопластичных смол,
обеспечивающие улучшение механических, технологических и
огнезащитных свойств**

Р. Буш, У. Пэйдж и Д. Романеско

Dow Corning Corporation
Мидленд, Мичиган 48686 США

Присадки на основе силикона для термопластичных смол, обеспечивающие улучшение механических, технологических и огнезащитных свойств

Р. Буш, У. Пэйдж и Д. Романеско

Dow Corning Corporation
Мидленд, Мичиган 48686 США

I. Введение

Все пластики горят. Используемые в быту смолы, такие как немодифицированные полиолефины, загораются достаточно легко. Технические смолы иногда труднее поджечь, так как они создавались, чтобы противостоять высоким температурам, но и они тоже будут гореть. Материалы, обработанные замедлителями горения, часто дольше противостоят возгоранию, но горят и они.

При пожаре токсичные газы иногда представляют собой не меньшую опасность, чем сам огонь. Имеются статистические данные, указывающие, что от угарного газа и вдыхания дыма гибнет больше людей, чем от ожогов. Часто можно убежать от пламени, но от образовавшегося угарного газа и дыма ускользнуть значительно труднее. Фактически сродство угарного газа к гемоглобину крови более чем в 200 раз превышает сродство кислорода, поэтому его нелегко вытеснить кислородом или углекислым газом. С учетом этих потенциально опасных эффектов стандарт США на допустимую концентрацию CO на рабочем месте установлен на уровне всего 35 частей на миллион (чнм)¹.

Поскольку все пластики горят, производство присадок, которые повышают их огнестойкость (антипиренов), стало выгодным бизнесом. Антипирены (FR), используемые в пластиках включают неорганические гидраты, вспучивающиеся огнестойкое покрытие (образующие уголь), соединения

галогенов (часто с синергистами на основе окислов металлов), соединения фосфора и amino соединения².

Большое количество продуктов из разных сегментов рынка требует использования огнестойких присадок. Производители пластмасс предлагают широкий ассортимент материалов, призванных удовлетворить этот спрос. К типичным областям применения относятся автомобилестроение, электроника, бытовая техника, упаковка, строительство высотных зданий, провода и кабели, а также транспорт, включая общественный транспорт, поезда, самолеты и суда. Выбор материала для конкретного применения зависит от того, насколько материал соответствует требованиям по физическим свойствам и насколько он экономически выгоден. Однако, хотя от физических свойств может зависеть, будет ли материал принят к рассмотрению, его противопожарные свойства могут определить окончательный выбор. Фактически противопожарные свойства часто являются доминирующими с точки зрения требований клиента для использования в проблемных замкнутых помещениях, где собирается много людей и где, следовательно, могут возникнуть трудности при эвакуации в случае пожара. Однако, физические свойства, такие как ударная прочность и модуль изгиба, крайне важны для обеспечения функционирования материала в этих практических задачах. Производители и составители рецептур не хотят слепо жертвовать технологичностью и рабочими характеристиками; должен

иметь место баланс с противопожарными свойствами.

II. Общие требования к ингибиторам горения

В течение многих лет были разработаны методы тестирования, специально предназначенные для определения горючести пластических материалов. Комитеты D9, E5, D20 и другие комитеты Американского общества специалистов по испытаниям и материалам (ASTM = American Society for Testing and Materials) разработали стандартные методы, которые помогают определить горючие характеристики пластических материалов. Руководство ASTM по Стандартам испытаний на огнестойкость подробно описывает множество таких методов³. «Андеррайтерс лабораториз» (лаборатории UL по технике безопасности в США) разработали одно из наиболее широко используемых испытаний на огнестойкость, UL94.⁴ В руководстве Юргена Тройтча по горючести пластмасс обсуждаются многие аспекты испытаний пластиков на огнестойкость.⁵ Разработано много добавок, предназначенных для того, чтобы снизить время горения в испытании пластических материалов на огнестойкость UL94 до менее чем 10 секунд и, таким образом, помочь рецептуре получить классификацию V-0. Эта классификация в настоящее время требуется для многих сфер применения. Скорость тепловыделения получает все большее признание как важный параметр, который необходимо использовать для определения опасности, возникающей при горении материала. Тьюварсон, Смит и Бабраускас разработали оборудование для измерения этого свойства.⁶ Предлагаемый на рынке измерительный прибор для измерения скорости тепловыделения на стенде называется конусным калориметром. Этот прибор, характеристики которого заданы нормами ASTM E 1354-92 и ISO 5660-1992, оказался очень полезен для

понимания влияния присадок к пластикам, включая их влияние на скорость тепловыделения и выделение газообразных продуктов горения, таких как угарный газ, углекислый газ и дым. Конусный калориметр был разработан в Национальном Институте Стандартов и Технологии (NIST, бывшее Национальное Бюро Стандартов) Министерства торговли США. Главный разработчик Витенис Бабраускас, опубликовал отличную обзорную статью, озаглавленную «Скорость тепловыделения: Наиболее важный индивидуальный параметр для оценки огнеопасности»⁷. Хорошее обсуждение вопросов скорости тепловыделения и конструкций калориметров можно найти и в других статьях и книгах.^{6,8}

III. Программа опытно-конструкторских работ компании Dow Corning

В начале 1970-х годов компания Dow Corning вышла на рынок «менее огнеопасных» трансформаторов с жидкостной изоляцией, разработав силиконовую жидкость для замены содержащих ПХБ (полихлорированные бифенилы) жидкостей «аскарель» в трансформаторах. В более позднее время компания начала проект разработки силиконовых присадок, главная цель которого состояла в улучшении некоторых характеристик огнестойкости пластиков без ухудшения технологических и литейных характеристик. Другие цели состояли в том, чтобы минимизировать отрицательное влияние на механические свойства, такие как ударопрочность, прочность на разрыв и модуль, которое часто оказывают некоторые из предлагаемых ныне на рынке огнезащитных добавок. Проект преследовал еще одну цель: определить возможные дополнительные полезные эффекты добавок, содержащих силикон. Результатом этой программы стало то, что в настоящее время разрабатываются порошки на основе силикона

(Модификаторы смол DOW CORNING®RM 4-7081 и RM 4-7051). Показано, что эти порошки значительно снижают скорость тепловыделения и скорости выделения дыма и угарного газа при горении таких пластиков как полистирол, полипропилен, полиэтилен, поликарбонат и другие. Эти параметры огнеопасности были измерены на конусном калориметре (ASTM E 1354-92).

Модификаторы смол DOW CORNING®RM 4-7081 и RM 4-7051 при добавлении к термопластичным смолам, указанным в данной статье, в концентрациях, составляющих обычно от 1 до 5%, согласно показаниям конусного калориметра уменьшали пиковую скорость тепловыделения, скорость выделения угарного газа и скорость выделения дыма. Существенно, что это улучшение параметров огнестойкости часто достигалось без использования галогеносодержащих огнезащитных средств, безопасность которых вызывает все большие вопросы в Европе, а с недавних пор и в Соединенных Штатах. Эти силиконовые присадки также заметно снижают пиковую скорость тепловыделения, и пиковую скорость выделения угарного газа и дыма при использовании совместно с традиционными огнезащитными добавками, такими как соединения галогенов, фосфорные соединения и неорганические соединения, выделяющие воду, такие как $Mg(OH)_2$. Если требуется соответствие нормам UL 94, силиконовые порошки корпорации DOW CORNING иногда могут быть использованы синергично с традиционными огнезащитными присадками. В некоторых случаях добавление силиконовых порошков приводило к улучшению рецептур с точки зрения механических свойств и технологичности защищаемых от огня пластиков. Подробности приводятся в следующих разделах данной статьи.

IV. Процедуры смешивания смол, использовавшиеся в настоящем исследовании

Экструзия

Каждая смола требует особой процедуры смешивания, соответствующей ее свойствам. Большую помощь в выборе параметров и технологического процесса оказывают рекомендации производителей смол. Модификатор смол DOW CORNING®RM 4-7081 был введен в состав смеси в соответствии с рекомендациями производителей в модельную рецептуру на основе полистирола STYRON® 685D (Dow Chemical). Модификатор смол DOW CORNING®RM 4-7081 и гранулы полистирола смешивались путем экструзии в экструдере TW100® системы Хааке при температурах, указанных в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Заданные параметры экструдера

Параметр экструдера	Заданное значение
Температура в зоне подачи 1	180°C (256°F)
Температура смешивания 2	200°C (392°F)
Температура смешивания 3	200°C (392°F)
Температура в зоне выхода из экструзионной головки 4	200°C (392°F)
Измерение скорости подачи	Нет
Частота оборотов экструдера (об/мин)	50

Экструдер представляет собой двухшнековый экструдер-смеситель с противовращением, у которого каждый шнек имеет диаметр 19,77 мм (спереди) и 31,1 мм (сзади) и длину 331 мм. Допустимо использование как подающих шнеков, так и шнеков интенсивного перемешивания. Время нахождения в аппарате составляет примерно 75 секунд.

Литье под давлением полистирола STYRON® 685D

Мелконарубленный смешанный полистирол из экструдера подвергался

литью под давлением с использованием термопласт-автомата BOY® 15S.

Таблица II. Заданные параметры литья

Параметр литья	Заданное значение
Время сушки в вакууме	Нет
Температура в зоне смешивания 3	204°C (400°F)
Температура в зоне смешивания 2	240°C (464°F)
Настройка шкалы литьевого отверстия зоны 1	52
Температура литьевой формы, зона 1, зона 2	43°C (110°F)
Инжекционное давление	1800 фунтов/кв. Дюйм (12,41 мПа)
Настройка разгрузочного шнека	2,0
Давление смыкания формы	4300 фунтов/кв. Дюйм (29,65 мПа)
Частота оборотов шнека, об/мин	250
Шкала настройки дозы впрыска	36

Машина BOY делает маленькие пластмассовые стержни для измерения прочности на разрыв и стержни для испытаний на ударную прочность. Стержень для испытаний на ударную прочность имеет размеры $\frac{1}{2} \times 5 \times \frac{1}{8}$ дюйма ($12 \times 127 \times 3$ миллиметров). Для единообразия использовалась верхняя половина стержня. В стержне делался надрез и он испытывался на ударопрочность согласно ASTM D 256, ударная вязкость по Изоду.

V. Модификатор смол DOW CORNING®RM 4-7081 в полистироле STYRON® 685D

Улучшения в технологичности, пиковой скорости тепловыделения и скорости выделения угарного газа и дыма для полистирола STYRON® 685D.

Полистирол представляет собой проблемный материал с точки зрения модификации его состава для увеличения огнестойкости. Он деполимеризуется до мономера стирола, крайне горючего материала. Чтобы понять, как различные типы силиконов влияют на огнестойкость модифицированного силиконом полистирола, мы использовали конусный калориметр. Проводилась оценка вязкой силиконовой жидкости с очень высоким молекулярным весом (жидкость 200® от Dow Corning, 60 000 сСт), силиконового каучука с очень высоким молекулярным весом, каучука с силиконовой смолой и модификатора смол DOW CORNING®RM 4-7081 (порошок силикона с метакрилатными функциональными группами). Для испытаний огнестойкости в конусном калориметре стержни для ударных испытаний были обрезаны до 4 дюймов (101 мм). Восемь стержней помещались бок о бок в алюминиевый держатель, установленный в конусном калориметре, и испытывались. Размеры образца составляли $4 \times 4 \times \frac{1}{8}$ дюйма. Результаты подытожены в Таблице III.

Таблица III. Модельный полистирол STYRON® 685D - данные конусного калориметра ($Q_{ext} = 30 \text{ кВт/м}^2$)

Образцы, все в полистироле	% пикового тепловыделения по сравнению с контролем	% СО по сравнению с контролем	% дыма по сравнению с контролем
Контрольный полистирол	100	100	100
15%, жидкость 200 (60 000 сСт)	86	78	94
15%, силиконовый каучук	68	50	87
10% каучука, 5% силиконовой смолы	51	40	57
15%, Модификатор смол DOW CORNING RM 4-7081	30	21	35

В основе испытаний была положена следующая теория: оксид кремния или смола, имеющая в составе больше $\text{RSiO}_{3/2}$, должны обеспечить большее снижение пиковой скорости тепловыделения в горящем полистироле, чем жидкости или каучуки, так как оксид кремния служит барьером для поступающего теплового излучения. Эта теория подтверждается таблицей III, которая показывает, что по мере того, как увеличивается количество SiO_2 в полистироле, уменьшается пиковая скорость тепловыделения и скорости выделения угарного газа и дыма. Уровни присадок свыше 15% оказались чрезмерными. Рис. 1 показывает, что модификатор смол DOW CORNING®RM 4-7081, добавленный к полистиролу в количестве всего 3%, уменьшил тепловыделение до 37% от тепловыделения немодифицированного полистирола.

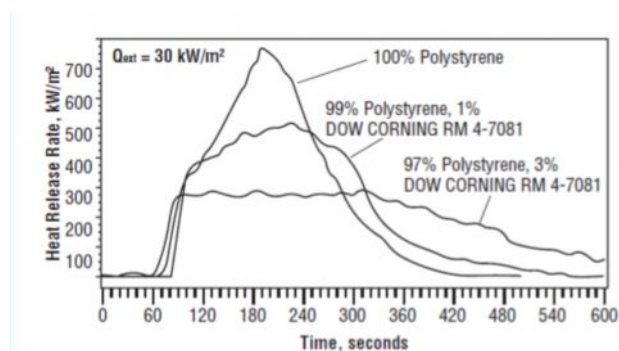


Рис. 1. Скорость тепловыделения для полистирола, модифицированного модификатором смол DOW CORNING®RM 4-7081.

Ось ординат: скорость тепловыделения, кВт/м²;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{\text{ext}} = 30 \text{ кВт/м}^2$; 100% полистирол;

99% полистирола, 1% DOW CORNING RM 4-7081;

97% полистирола, 3% DOW CORNING RM 4-7081;

Так как модификатор смол DOW CORNING®RM 4-7081 уменьшил пиковую скорость тепловыделения для этого полистирола, можно предположить,

что скорость образования угарного газа и дыма, двух других потенциально смертельных факторов пожара, тоже может уменьшиться. Рис. 2 и 3 наглядно показывают уменьшение уровней каждого из них. Добавление 5% модификатора смол DOW CORNING®RM 4-7081 уменьшило выделение угарного газа на 83%, а дыма на 74%. Дальнейшая оценка показала, что уровни присадки в 3% или больше давали одинаковое снижение пиковой скорости тепловыделения и пиковых скоростей выделения угарного газа и дыма для полистирола.

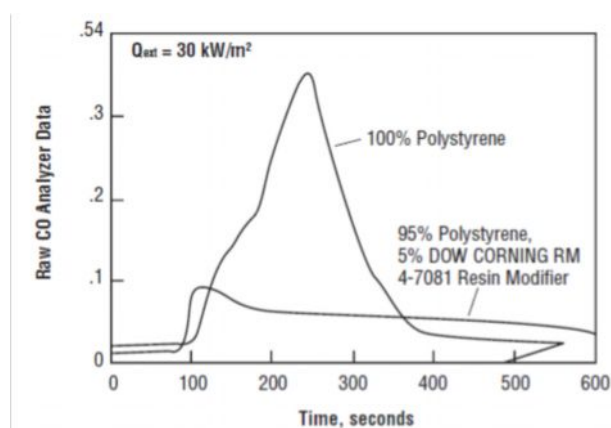


Рис. 2. Скорость выделения угарного газа для полистирола, модифицированного модификатором смол DOW CORNING®RM 4-7081.

Ось ординат: исходные данные анализатора CO;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{\text{ext}} = 30 \text{ кВт/м}^2$; 100% полистирол;

95% полистирола, 5% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081;

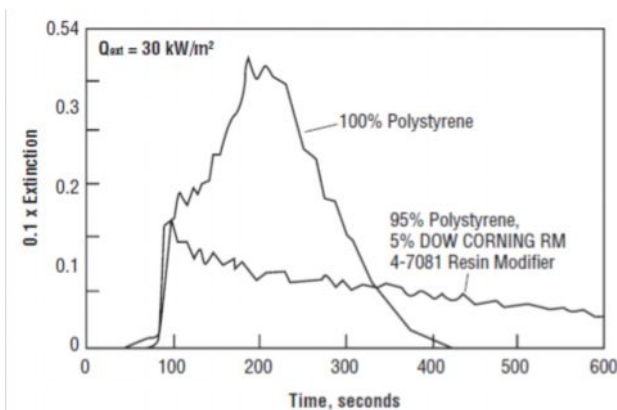


Рис. 3. Скорость выделения дыма, измеренная по коэффициенту затухания, для полистирола, модифицированного модификатором смол DOW CORNING® RM 4-7081.

Ось ординат: $0,1 \times$ коэффициент затухания;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{ext} = 30$ кВт/м²;

100% полистирол;

95% полистирола, 5% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081;

Мы ожидали, что порошковые силиконовые материалы специального состава могут дать аналогичные результаты и с некоторыми другими пластиками. Ожидалось также, что эти материалы потенциально могут улучшить ударную прочность и технологичность пластиков с высоким содержанием наполнителей. Оставшаяся часть статьи будет посвящена рассмотрению

примеров других пластиков и синергии с другими огнезащитными материалами.

VI. Влияние галогенизированных ингибиторов горения (DECHLORANE® Plus) в ударопрочном полистироле (STYRON 438 HIPS) с модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081.

Иногда, ингибиторы горения хотя и замедляют воспламенение, но одновременно существенно повышают скорости выделения угарного газа и дыма. Были проведены испытания, чтобы определить, не оказывает ли модификатор смол DOW CORNING RM 4-7081 положительного эффекта снижения выделения угарного газа и дыма в пластике, в который уже добавлен традиционный ингибитор горения. Использовался DECHLORANE® Plus (Oxychem), циклический углеводород, хлорированный на 65,1%. Ожидалось, что добавление модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 улучшит такие параметры как пиковая скорость тепловыделения и пиковые скорости выделения угарного газа и дыма в ударопрочном полистироле STYRON 438 HIPS, модифицированном добавкой DECHLORANE® Plus. Рецептуры, использованные в этом исследовании, указаны в таблице IV.

Таблица IV. STYRON 438 HIPS, модифицированный добавкой DECHLORANE® Plus и модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081

	Смесь А: HIPS Контроль (%)	Смесь В: DECHLORANE® Plus (%)	Смесь С: 1% DOW CORNING RM 4-7081, (%)	Смесь D: 2% DOW CORNING RM 4- 7081, (%)
HIPS*	100	78	77	76
DECHLORANE® Plus	0,0	18	18	18
Sb ₂ O ₃	0,0	4	4	4
DOW CORNING RM 4-7081	0,0	0,0	1,0	2,0
Ударная вязкость по Изоду, фут-фунт/дюйм	1,38	0,668	0,787	0,79
UL 94,				
1/8 дюйма	HB**	HB	V-1	V-0
1/16 дюйма	HB	V2	V-1	V-2

*HIPS = Ударопрочный полистирол;

**HP = high burn = высокогорючий.

Данные о скорости выделения показаны на рис.4. Обратите внимание, что добавление всего 1% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 значительно снизило скорость тепловыделения. Галогенированные ингибиторы горения иногда могут вызвать усиление выделения как дыма так и угарного газа за счет менее эффективного горения, основного механизма действия галогенированных ингибиторов горения. Таблица V дает сводку параметров огнестойкости модифицированного силиконом ударопрочного полистирола (HIPS) с добавкой DECHLORANE® Plus для рецептур, указанных в таблице IV (от А до D).

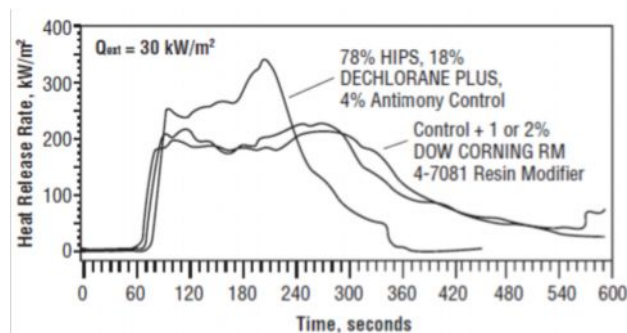


Рис. 4. Скорость тепловыделения для HIPS, модифицированного добавками DECHLORANE® Plus и модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081

Ось ординат: скорость тепловыделения, кВт/м²;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{ext} = 30 \text{ кВт/м}^2$;

78% HIPS, 18% DECHLORANE® Plus, 4% олова – контроль

Контроль + 1 или 2% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081

Таблица V. Данные конусного калориметра по рецептурам из таблицы IV для полистирола STYRON 438 HIPS с добавкой DECHLORANE® Plus, модифицированного модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081.

Материал	Скорость тепловыделения в % DECHLORANE® Plus как контроль	Выделение угарного газа в % DECHLORANE® Plus как контроль	Выделение дыма в % DECHLORANE® Plus как контроль
Контрольный HIPS (смесь А)	200	77,6	67
DECHLORANE® Plus (смесь В)	100	100	100
1% DOW CORNING RM 4-7081 (смесь С)	30,5	70	56
2% DOW CORNING RM 4-7081 (смесь D)	30,1	69	55

Данные табл. V показывают, что HIPS горел, а DECHLORANE® Plus уменьшал скорость горения. Однако, пиковые скорости выделения угарного газа и дыма драматически увеличились. Добавление всего 1% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 резко уменьшило скорость выделения дыма и CO, примерно до того уровня, который был зарегистрирован для STYRON 438 HIPS без каких-либо добавок. Кроме того, значительно уменьшилась пиковая скорость тепловыделения.

Параметры огнестойкости часто измеряют путем тестирования по UL 94 и Предельному Кислородному Индексу (Limiting Oxygen Index, LOI). Оба этих испытания, в сущности, представляют

собой исследования параметров огнестойкости с помощью горелки бунзена. Модификация полистирола путем добавления модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 не оказывала влияния на результаты испытания UL 94, возможно из-за того, что механизм деполимеризации приводил к образованию мономеров стирола. Однако, когда Dow Corning исследовала смесь HIPS/DECHLORANE® PLUS, оказалось, что ее модификация модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081 улучшала результаты теста UL 94. Эти результаты свидетельствуют в пользу возможного наличия синергии между модификатором смол на основе силикона и DECHLORANE® PLUS. На

многих конференциях компания Oxuchem приводила данные по результатам испытаний UL 94 при использовании другого силиконового материала, SFR®100, компании General Electric.⁹ Полученные в исследовании Dow Corning данные о снижении пиковой скорости тепловыделения и скорости выделения дыма и угарного газа дополняют данные Oxuchem.

VII. Полифениленовый эфир модифицированный модификатором смол DOW CORNING® RM 4-7051

Dow Corning также разработала другой порошковый продукт, который, как было показано, тоже улучшает механические свойства и показатели скорости тепловыделения, в том числе у материалов, оценивавшихся в настоящем исследовании. Важной характеристикой модификатора смол DOW CORNING RM 4-7051 является то, что благодаря своему составу она улучшает механическую прочность и технологичность некоторых конструкционных пластмасс. DOW CORNING RM 4-7051 – это еще один модификатор смол из семейства

порошковых присадок к пластикам компании Dow Corning, в которые специально введена эпоксидная функциональная группа, и которые должны вступать в реакцию с конструкционными смолами, имеющими фенольную функциональную группу, или со смолами, способными реагировать с материалами, имеющими эпоксидную функциональную группу. Например, для технологичности, технические смолы на основе полифениленового эфира (ПФЭ) должны быть смешаны с полистиролом, который снижает рабочую температуру смеси. Смеси ПФЭ марки NORIL® (General Electric) сочетают в себе ПФЭ и HIPS. При использовании новой порошковой технологии Dow Corning можно убрать полистирол из смешанной системы и улучшить ее огнестойкость и механические свойства. В этих рецептурах использовался ПФЭ марки Mitsubishi HPX-100L.

UL 94 и LOI широко используются в качестве испытаний на горючесть. Два этих испытания, проведенные со смесями полифениленового эфира, дали результаты, показанные в таблице VI.

Таблица VI. Результаты испытания на воспламеняемость на смесях полифениленового эфира HPX-100L.

Рецептура	Испытание на вертикальное горение UL 94, 1/8 дюйма	Предельный Кислородный Индекс, LOI
NORIL 731 ПФЭ/ HIPS, контроль	Полное сгорание по вертикали, HP	25,6% кислорода
85% ПФЭ, 15% DOW CORNING RM 4-7051	V-1	25,3% кислорода
95% ПФЭ, 5% DOW CORNING RM 4-7051	V-0	26,4% кислорода
99% ПФЭ, 1% DOW CORNING RM 4-7051	V-0	29,3% кислорода

LOI представляет собой процент кислорода в кислородно-азотной смеси, который способен поддерживать горение. Это испытание на гашение, а не на воспламеняемость. Изменение кислорода на 3% часто считается значащим. Результаты этих испытаний, по-видимому, указывают на возможность достижения компромисса между ударной прочностью и огнестойкостью. Образец, модифицированный 15% силикона, состав которого рассчитан на высокую

ударную прочность, имел значительно лучшие результаты в тесте UL 94 по сравнению с NORYL 731. Образцы с более низкими уровнями силикона дали улучшенные результаты и в тесте UL 94 и в тесте LOI. Эти данные могут оказаться весьма ободряющими для клиентов, заинтересованных в ингибиторах горения, не содержащих галогенов.

Таблица VII показывает ударопрочность и некоторые показатели огнестойкости

полифенилового эфира HPX-100L,
модифицированного модификатором

смола DOW CORNING RM 4-7051.

Таблица VII. Смеси ПФЭ – улучшенная ударопрочность, температура размягчения и параметры огнестойкости

Модификатор ударных свойств в ПФЭ	Ударная прочность по Изоду с надрезом, фт-фунт/дюйм (Дж/м)	ТМА ¹ Температура размягчения °C(°F)	Пиковая скорость тепловыделения по сравн. с контролем ² , %	Пиковое выделение СО по сравн. с контролем ² , %	Пиковое выделение дыма по сравн. с контролем ² , %
NORIL 731 ПФЭ/ контроль	2,5-3,0 (133-161)	135 (275)	100	100	100
85% ПФЭ, 15% DOW CORNING RM 4-7051	7,9-8,6 (423-460)	195 (383)	33	30	29
95% ПФЭ, 5% DOW CORNING RM 4-7051	1,85-2,74 (99-147)	Нет данных	33	30	21
99% ПФЭ, 1% DOW CORNING RM 4-7051	1,0-1,4 (54-75)	201 (394)	33	26	21

¹ Термический Механический Анализ

² Измерение коническим калориметром Dow Corning

Результаты испытания на ударную прочность по Изоду с надрезом показаны на рис. 5. Обратите внимание на значительное увеличение ударной прочности при добавлении 15% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7051.

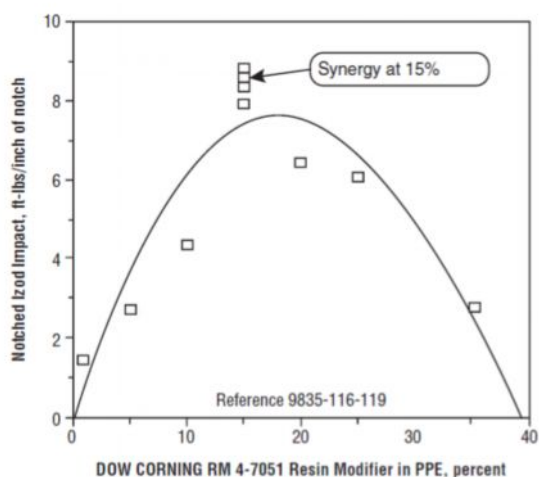


Рис.5. Модификация ударных характеристик ПФЭ с использованием модификатора смол DOW CORNING RM 4-7051.

По оси ординат: Ударная прочность по Изоду с надрезом, фт/фунт/дюйм надреза;
По оси абсцисс: модификатор смол DOW CORNING RM 4-7051 в ПФЭ, %;

Надписи на рисунке: синергия при 15%;
ссылка 9835-116-119

При принятии решения об использовании ингибиторов горения важную роль играют и другие физические свойства. Одним из таких физических свойств являются динамические механические характеристики в широком температурном диапазоне. Рис. 6 показывает зависимость модуля упругости при изгибе от температуры для смесей полифенилового эфира, использовавшихся в обсуждавшихся выше испытаниях. Обратите внимание на более широкий температурный диапазон ПФЭ HPX-100L, модифицированного модификатором смол DOW CORNING RM 4-7051. Этот диапазон достигается за счет того, что полистирол изымается и заменяется значительно меньшим количеством силикона, что ведет к повышению Tg. Это изменение имеет важное значение, так как до сегодняшнего дня считается, что ПФЭ без полистирола очень трудно обрабатывать. Обратите также внимание, что окончательный модуль упругости при изгибе для NORYL 731 практически идентичен модулю ПФЭ, модифицированного 1% DOW CORNING RM 4-7051, во всем температурном диапазоне до достижения Tg для NORYL 731. Затем модуль упругости при изгибе для NORYL 731 резко падает, в то время как кривая для ПФЭ,

модифицированного силиконом, остается относительно плоской.

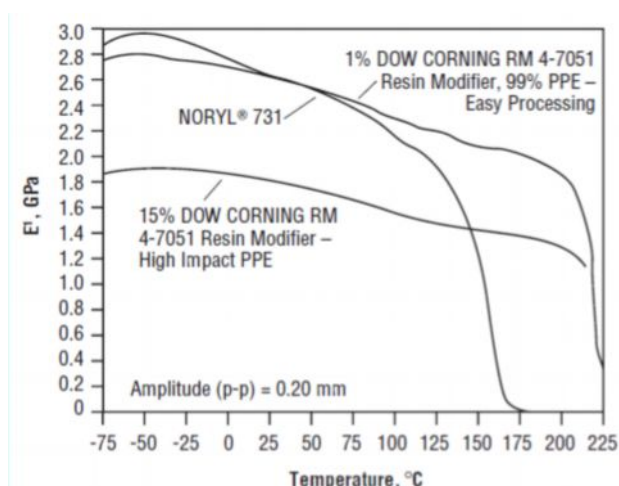


Рис.6. Зависимость модуля упругости при изгибе от температуры для ПФЭ, модифицированного силиконом DOW CORNING RM 4-7051.

По оси ординат: E^1 , ГПа;

По оси абсцисс: температура, °C.

Надписи на рисунке:

Таблица VIII. Данные конусного калориметра для пластмасс, модифицированных силиконом ($Q_{ext} = 30 \text{ кВт/м}^2$).

Материал	Скорость тепловыделения по сравнению с контролем, %	Скорость выделения угарного газа по сравнению с контролем, %	Скорость выделения дыма по сравнению с контролем, %
Поликарбонат (Dow Chemical)	100	100	100
99% ПК, 1% DOW CORNING RM 4-7081	57,17	40,86	38,39
95% ПК, 5% DOW CORNING RM 4-7081	40,38	23,26	44,34
Полипропилен (Exxon)	100	100	100
99% ПП, 1% DOW CORNING RM 4-7081	100,0	89,6	85,48
95% ПП, 5% DOW CORNING RM 4-7081	55,4	39,6	77,4
92% ПП, 8% DOW CORNING RM 4-7081	53,5	31,8	67,7
ЭВА 20% ВА 100% (Exxon)	100	100	100
99% ЭВА, 1% DOW CORNING RM 4-7081	66	51	77,3
97% ЭВА, 3% DOW CORNING RM 4-7081	54	44,9	72,7
95% ЭВА, 5% DOW CORNING RM 4-7081	49	42,8	72,7

VIII. Синергия с безгалогеновым гидроксидом магния в полипропилене

Используя в качестве примера полипропилен ESCORENE® 1012, мы приготовили рецептуры с различными уровнями $\text{Mg}(\text{OH})_2$ VERSAMAG® компании Morton International и провели оценку ударной прочности, а также скорости тепловыделения с помощью конусного калориметра. Цель состояла в получении оценок этих веществ на синергичность характеристик, определяющих огнестойкость и

1% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7051, 99% ПФЭ – хорошая технологичность;

15% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7051 – ПФЭ с высокой ударопрочностью;

Амплитуда (p-p) = 0,20 мм

Динамические механические свойства (модуль упругости при изгибе) других полимеров, таких как поликарбонат и полипропилен почти не меняются в широком диапазоне температур при добавлении от 1% до 5% модификатора смол DOW CORNING RM.

В свете успешности этих оценок кажется целесообразным проведение исследования других пластмасс. Таблица VIII подытоживает исследования поликарбоната, полипропилена, EVA (этиленвинилацетата, ЭВА) и различных смесей этих материалов.

механические свойства. Рис. 7 показывает влияние $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 на скорость тепловыделения.

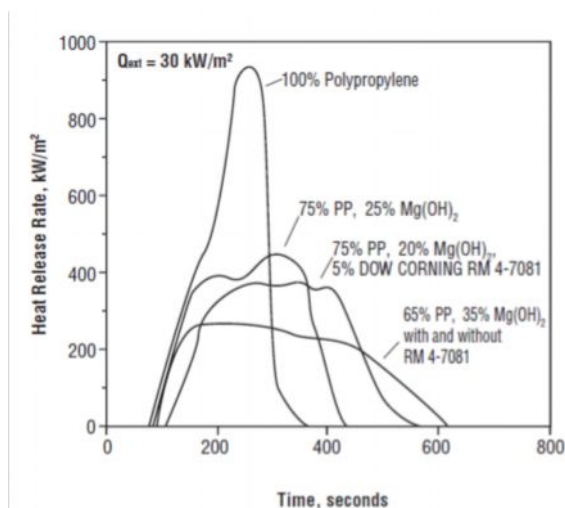


Рис. 7. Скорость тепловыделения полипропилена, модифицированного $Mg(OH)_2$, и полипропилена, модифицированного смесью силикона и $Mg(OH)_2$.

Ось ординат: скорость тепловыделения, кВт/м²;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{ext} = 30$ кВт/м²;

100% полипропилен;

75% ПП, 25% $Mg(OH)_2$;

75% ПП, 20% $Mg(OH)_2$, 5% DOW CORNING RM 4-7081;

65% ПП, 35% $Mg(OH)_2$; с RM 4-7081 и без него

Добавление модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 к полипропилену с 20% $Mg(OH)_2$ улучшало и без того уже значительно улучшившиеся характеристики скорости тепловыделения. Аналогичные результаты были получены в отношении выделения угарного газа. Однако, основной проблемой полимеров, модифицированных $Mg(OH)_2$, является сниженная ударная прочность.

В таблице IX приведена сводка результатов определений ударной прочности и данных конусной калориметрии. Обратите внимание, что добавление небольшого количества силиконового порошка к полипропилену, содержащего в качестве наполнителя 20 или 30% $Mg(OH)_2$, почти удваивало ударную прочность, возвращая ее к уровню, характерному для немодифицированного полипропилена. В особом случае 50% ПП и 50% $Mg(OH)_2$ также наблюдалось драматическое увеличение ударной прочности.

Таблица IX. Полипропилен, модифицированный модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081 и $Mg(OH)_2$:

Скорость тепловыделения, выделение угарного газа и ударная прочность ($= 40$ кВт/м²)

Материал, % по весу	Пиковая скорость тепловыделения, в % к контролю	Пиковая скорость выделения CO, в % к контролю	Ударная прочность по Изоду с надрезом, фт-фунт/дюйм
Полипропилен EXCORENE® 1012	100	100	0,821
95% ПП/5% модификатора смол RM 4-7081	55,4	39,6	0,675
75% ПП/25% $Mg(OH)_2$ Versamag® UF	32,5	23,4	0,389
75% ПП/20% $Mg(OH)_2$ /5% RM 4-7081	26,9	20,0	0,737
65% ПП/35% $Mg(OH)_2$	19,0	12,8	0,352
65% ПП/30% $Mg(OH)_2$ /5% RM 4-7081	19,0	15,2	0,822
50% ПП/50% $Mg(OH)_2$	15,0	9,4	0,711
50% ПП/45% $Mg(OH)_2$ /5% RM 4-7081	15,0	9,0	1,29

IX. Синергия модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 и с полифосфатом аммония.

Аналогичным образом полипропилен был модифицирован добавлением типичных концентраций полифосфата аммония (APP). В этих примерах исследовались данные конусной калориметрии, технологичность, оцениваемая по снижению момента, и

ударная прочность. Пример снижения пиковой скорости тепловыделения показан на рис. 8, где был добавлен модификатор смол DOW CORNING RM 4-7081, а APP был удален.

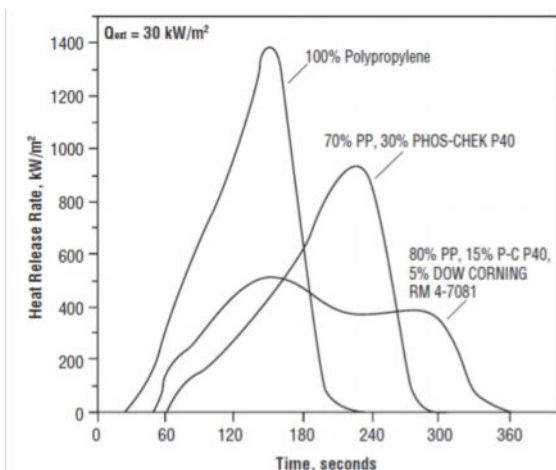


Рис. 8. Скорость тепловыделения полипропилена, модифицированного PHOS-CHEK P40, по сравнению с полипропиленом с добавкой силикона..

Ось ординат: скорость тепловыделения, кВт/м²;

Ось абсцисс: время, секунды

Надписи на графиках: $Q_{ext} = 30 \text{ кВт/м}^2$;

100% полипропилен;

70% ПП, 30% PHOS-CHEK P40;

80% ПП, 15% PHOS-CHEK P40, 5% DOW CORNING RM 4-7081;

Были проведены дополнительные эксперименты, призванные оценить улучшение технологичности (снижение момента). Эти эксперименты

показывают, что силикон улучшает технологичность за счет значительного снижения момента при экструзии компаунда. При добавлении всего 1% модификатора смол DOW CORNING RM 4-7081 к стандартной рецептуре с APP, момент существенно снизился. Это видно в колонке «Момент, в % от контроля» в таблице X. Обратите внимание также, что силиконовый порошок минимизировал и в некоторых случаях устранил совсем налипание состава с APP на шнеках экструдера.

Как указывают данные измерения ударной прочности по Изоду с надрезом, механические свойства тоже улучшились. APP при добавлении в количестве 15-30% значительно уменьшает ударную прочность. При добавлении всего 1% силиконового порошка параметры ударной прочности приближаются к уровню для немодифицированного полипропилена.

Таблица X дает сводку данных конусного калориметра и измерений технологичности и ударной прочности для полипропилена, модифицированного APP и силиконовыми порошками.

Таблица X. Данные конусного калориметра, измерения технологичности и ударной прочности для полипропилена, модифицированного ингибитором горения на основе полифосфата аммония, со модификатором смол DOW CORNING RM 4-7081 и без нее.

Материал, % по весу	Пиковая скорость тепловыделения, в % к контролю	Пиковая скорость выделения CO, в % к контролю	Пиковая скорость выделения дыма, в % к контролю	Момент, в % к контролю	Ударная прочность по Изоду с надрезом, фт-фунт/дюйм
Полипропилен EXCORENE® 1012	100	100	100	N/A	0,821
99% ПП/ 1% DOW CORNING RM 4-7081	100,0	89,6	85,48	N/A	N/A
95% ПП/ 5% DOW CORNING RM 4-7081	55,4	39,6	77,4	N/A	0,675
70% ПП, 30% EXOLITE® 422 (контроль)	62,5	51,1	87,4	100 ¹	0,348
69% ПП, 30% EXOLITE® 422, 1% RM 4-7081	N/A	N/A	N/A	46,4 ²	0,630
85% ПП, 15% EXOLITE® 422	68,3	65,5	92,8	55,8 ¹	0,366
82% ПП, 15% EXOLITE® 422, 3% RM 4-7081	48,7	61,0	107,0	N/A ²	0,702
70% ПП, 30% PHOS-CHEK® P40 (контроль)	68,1	56,9	90,8	100 ³	0,388
80% ПП, 15% PHOS-CHEK® P40, 5% RM 4-7081	37,5	47,4	86,7	64,2 ²	0,681

¹Некоторое накопление фосфоросодержащего ингибитора горения на шнеках

²Нет накопления на шнеках

³Сильное накопление фосфорсодержащего ингибитора горения на шнеках
N/A – нет данных или не применимо

Х. Выводы

Из этого исследования можно сделать следующие выводы по поводу использования модификаторов смол DOW CORNING RM 4-7051 и RM 4-7081 в специфических смолах и рецептурах, описанных в данной статье:

- Наблюдается улучшение параметров огнестойкости в виде снижения скорости тепловыделения и скорости образования угарного газа и дыма в полиолефинах, поликарбонатах, полистироле, ПФЭ и т.п.
- Наблюдается синергия с традиционными огнестойкими присадками, такими как ингибиторы горения на основе галогенов или полифосфата аммония, а также с ингибиторами горения, выделяющими воду, такими как гидроксид магния.
- Для ПФЭ и ППС продемонстрирована реакция с силиконовыми модификаторами смол во время экструзии.
- Наблюдается повышение ударной прочности для конструкционных смол, таких как ПФЭ и ППС и пластики, модифицированные $Mg(OH)_2$ или полифосфатом аммония.
- Наблюдается улучшение технологических свойств (снижение момента) в системах с большим количеством наполнителей.
- Наблюдается улучшение технологических свойств (снижение момента) для высокотемпературных конструкционных смол.
- Силиконовые порошки с функциональной группой метилметакрилата (4-7081) или эпоксидной функциональной группой (4-7051), по всей видимости, обретают улучшенную совместимость с избранными пластиками.

В настоящее время эти силиконовые модификаторы смол доступны в количествах, достаточных для исследовательских работ. Мы советуем вам оценить возможности использования модификаторов смол DOW CORNING RM 4-7051 и DOW CORNING RM 4-7081 в ваших разработках, с тем, чтобы убедиться в указанных выше свойствах. Поданы заявки на соответствующие патенты.

XI. Благодарности

Авторы хотели бы поблагодарить коллег по колледжу Dow Corning Кэвина Луптона, Шона МакДжинли, Дуга Дьюея и Кена Флуда; без их самоотверженной работы наша программа не развивалась бы так быстро. Кроме того, Поль Прецер оказал ценную помощь в работе с конусным калориметром.

XII. Литература

1. *The Condensed Chemical Dictionary*, Ninth Edition; Van Nostrand Reinhold, discussion of carbon monoxide.
2. Camino, G., Costa, L., Luda di Cortemiglia, M. P.; "Overview of Fire Retardant Mechanisms," *Journal of Polymer Degradation and Stability*, Vol. 33, 1991, pp. 131-154.
3. *Fire Test Standards*, Third Edition, ASTM, Philadelphia, 1990.
4. *Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances (UL 94)*, Underwriters Laboratories, Northbrook, IL.
5. *International Plastics Flammability Handbook, Principles, Regulations, Testing and Approval*, Jurgen Troitzsch, Hanser Publishers distributed by Macmillan Publishing, New York.
6. Babrauskas, V. and S.J. Grayson, *Heat Release in Fires*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1992.
7. Babrauskas, V., and R.D. Peacock, "Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard,"

- Fire Safety Journal*, Vol. 18, No 3, 1992, pp. 255-272.
8. Hill, Mark and John Redfern, "The Heat Is On," *Laboratory Practice*, Vol. 40, No 9.
 9. Markezich, Dr. R.L. "Advantages of Chlorinated Flame Retardants II," Occidental Chemical Corp., *Environmentally Friendly Fire Retardant Systems, an Intertech Conference*, Cleveland Marriott Society Center, Sept. 22-23, 1992.
 10. National Electrical Code 1993. Article 450-23; NFPA-70.

СВЕДЕНИЯ О ГАРАНТИИ – ПОЖАЛУЙСТА, ПРОЧТИТЕ ВНИМАТЕЛЬНО

Содержащиеся здесь сведения были добросовестно проверены и могут считаться достоверными. Однако, поскольку у корпорации Dow Corning нет возможности контролировать условия и способы использования своих продуктов, данные сведения не должны заменять контрольные испытания, проводимые клиентами для проверки безопасности продуктов корпорации Dow Corning, их пригодности и полного соответствия техническим требованиям при использовании по назначению. Единственная гарантия, предоставляемая корпорацией Dow Corning, заключается в утверждении о соответствии данного продукта прилагаемым техническим характеристикам корпорации Dow Corning, действующим на момент поставки. Единственным возмещением для вас при нарушении такого рода гарантийных обязательств является возврат цены покупки или замена любых продуктов, не соответствующих характеристикам, указанным в гарантии. Корпорация Dow Corning настоящим особо оговаривает отказ от любых других прямых или подразумеваемых гарантий пригодности для определенных целей или продажи. Корпорация Dow Corning отказывается от ответственности за любые случайные или косвенные убытки, если она не предоставила вам специальное, надлежащим образом подписанное подтверждение пригодности для использования. Предложения по использованию не должны рассматриваться в качестве побуждения к нарушению каких-либо патентных прав.

Дау Корнинг

Мы помогаем вам изобрести будущее

www.dowcorning.com

Dow Corning является зарегистрированной торговой маркой Дау Корнинг Корпорейшн.

Мы помогаем вам изобрести будущее является торговой маркой Дау Корнинг Корпорейшн.