

## Обзор минеральных антипиренов-гидроксидов для безгалогенных кабельных композиций

Традиционно основными материалами по потребляемому тоннажу в кабельной отрасли являлись кабельные марки полиэтилена и пластифицированные ПВХ-композиции (ПВХ-пластикат) [1].

Обладая великолепными диэлектрическими свойствами, при отсутствии сколько-нибудь серьезных проблем, связанных с переработкой в кабельные изделия, полиэтилен, в силу своей химической природы, является горючим материалом (кислородный индекс 18,4, теплота сгорания 46,5 мДж/кг) [1].

Проблема снижения горючести кабельных изделий относительно легко решается за счет применения специальных марок кабельного ПВХ-пластиката, имеющих величину кислородного индекса до 40 ед. [2].

Однако, в условиях реального пожара входящих в состав кабельных конструкций, ПВХ-пластикат является источником выделения коррозионно-активных газов (HCl) и сильного задымления [3].

Поэтому для решения проблем, связанных с выделением HCl и задымлением, был создан класс кабельных материалов, не содержащих галогены, т.е. не выделяющих коррозионно-активных газов и имеющих существенно более низкий уровень выделения дыма — так называемых композиций. Проводившиеся с начала 80-х годов в этом направлении исследования, главной целью имели создание продукта с теми же электроизоляционными и механическими свойствами и характеристиками переработки, что и ПВХ-композиции, обеспечивающие соответствие стандартам на кабельные изделия [4].

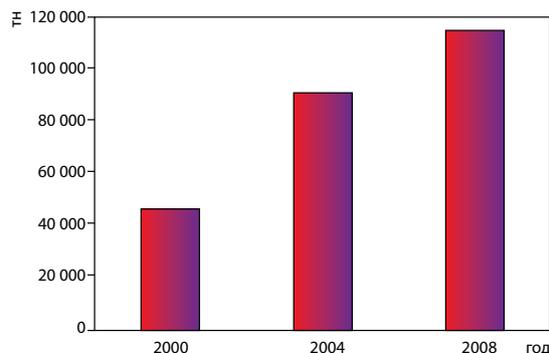
К настоящему моменту существует широкая номенклатура кабельных изделий, где применяются безгалогенные композиции: силовые кабели, кабели связи, телекоммуникационные кабели, кабели для систем пожарной и охранной сигнализации, кабели для подвижного состава железнодорожного транспорта, судовые кабели, автопровода, кабели для прокладки, кабели с безгалогенными материалами с защитой от радиации.

Согласно данным [5], динамика объемов потребления безгалогенных композиций в европейской кабельной промышленности за последние годы выглядит следующим образом (рис. 1).

Очевидна тенденция ускоренного роста потребления безгалогенных кабельных композиций.

Принцип рецептуростроения безгалогенных кабельных композиций вытекает из необходимости увеличения их кислородного индекса до величин порядка 35-40. Это увеличение достигается за счет введения в исходный полимер антипиренов-гидроокисей. Промышленное применение получили гидроокиси алюми-

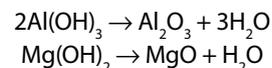
Рис.1. Динамика объемов потребления безгалогенных композиций в европейской кабельной промышленности



ния  $Al(OH)_3$  и магния  $Mg(OH)_2$ , как синтетического, так и природного происхождения.

Природный минерал гидроксида алюминия — гибсит, гидроксида магния — брусит.

Механизм антипиренного действия гидроокисей заключается в поглощении большого количества тепла за счет воды при повышении температуры:



Поглощение тепла для  $Al(OH)_3$  составляет 1051 Дж/г, для  $Mg(OH)_2$  — 1316 Дж/г. Процесс потери воды для гидроокиси алюминия начинается при 200 °С, а для  $Mg(OH)_2$  — при 340 °С [6].

Поскольку полимеры, не содержащие галогенов, имеют величину КИ порядка 20, для достижения значений 35-40, как показывает опыт, необходимо ввести в состав рецептур порядка 150 мас.ч. наполнителя — гидроокиси, на 100 мас.ч. полимера. Если переводить состав композиции в объемные доли, то соотношение будет таким: объемная доля полимера ~0,6, объемная доля наполнителя ~0,4, т.е. при достаточно равномерном распределении наполнителя будет сохраняться непрерывная фаза полимера.

В свете изложенных выше данных, очевидным преимуществом синтетических продуктов является практически 100% содержание основного вещества. Фирма Набалтек в связи с этим указывает, что для достижения одного и того же уровня КИ требуется введение большего количества минерального продукта по сравнению с синтетическим. При решении конкретного вопроса по выбору наполнителя для того или иного материала, однако, надо учитывать и экономическую стадию вопроса, т.е. решать традиционный вопрос цена-качество.

Какие же полимеры применяются в промышленности для выпуска безгалогенных композиций?

Полиэтилен из-за своей высокой кристалличности не может быть использован в качестве базового полимера, так как не может принять столь значительное количество наполнителя. В силу этого базовым полимером для промышленных безгалогенных композиций являются, в основном, сополимеры этилена: этилен-винилацетат (EVA), этилен-акрилатные полимеры (EMA, EEA, EBA), металлоценовые этилен-октен сополимеры (mULDPE) и этилен-пропиленовые сополимеры (EPR/EPDM).

Полимеры с низкой кристалличностью могут принимать очень большие количества наполнителей, как это видно из данных табл. 1:

**Таблица 1. Состав некоторых полимерных композиций**

	1	2	3	4
EVA (28%VA)	100	100	—	—
mULDPE	—	—	100	100
Mg(OH) <sub>2</sub>	300	—	400	—
Al(OH) <sub>3</sub>	—	300	—	400
Стеарат кальция	5	5	5	5
КИ	48	52	50	45

Композиции такого типа применяют в качестве материалов для заполнения в кабельных изделиях. Они имеют очень высокий КИ и перерабатываются при относительно низких температурах (<120 °С).

Так как безгалогенные композиции имеют гетерогенную структуру, свойства их с очевидностью являются функцией не только состава, но и структуры, т.е. зависят от природы поверхности наполнителя (покрытие поверхности наполнителя стеариновой кислотой дает улучшение механических и электроизоляционных свойств композиции [6]), дисперсности наполнителя, вида кривой распределения частиц наполнителя по размерам.

Таким образом, заранее ясно, что нахождение корреляций состав-свойства по примеру пластифицированных ПВХ-пластикатов здесь не следует. Ниже будет приведен некоторый фактический материал, иллюстрирующий это.

Как уже указывалось выше, первым показателем, ориентируясь на который разрабатывали трудногорючие композиции, был кислородный индекс. В табл. 2 приведены данные, взятые в [6] по величинам КИ композиций, содержащих 180 мас.ч. гидроокиси на 100 мас.ч. полимера.

Из данных таблицы видно, что для EVA более эффективным с точки зрения увеличения КИ является Al(OH)<sub>3</sub>, а для ULDPE — Mg(OH)<sub>2</sub>. Как показано в [7], это связано с соотношением температурных интервалов термиче-

**Таблица 2. Характеристики безгалогенных композиций EVA, 19%VA — ULDPE**

	КИ	КЧ	ТИ
Al(OH) <sub>3</sub> (Martinal)	41	32	250
Mg(OH) <sub>2</sub> (Magnifin)	39	35	>330
Смесь 50:50	40	35	320

ского разложения полимеров и гидроокисей. В случае с безгалогенными композициями КИ не является достаточно исчерпывающей характеристикой негорючести материала, необходимо применять и другие показатели. Одним из таких показателей является так называемый температурный индекс (ТИ), т.е. температура, при которой КИ становится равным 21. Очевидна связь ТИ композиций с температурой разложения гидроокисей, входящих в их состав.

Более высокая температура разложения Mg(OH)<sub>2</sub> обеспечивает еще одно преимущество — расширение температурного интервала переработки композиции. За счет этого может быть компенсировано отрицательное влияние Mg(OH)<sub>2</sub> на величину индекса расплава композиции. Например, композиция на основе EVA, содержащая 160 мас.ч. гидроокиси на 100 мас.ч. полимера с Al(OH)<sub>3</sub> имеет индекс расплава (190С, 21.6) 20, а с Mg(OH)<sub>2</sub> — 2. Однако, для композиции с гидроксидом магния возможно безболезненно поднять температуру переработки и увеличить за счет этого индекс расплава композиции.

Продолжая сравнение действия Al(OH)<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> в безгалогенных композициях приведены данные из [6] по дымовыделению (табл. 3).

**Табл.3. Данные по максимальной оптической плотности дыма в NBS-камере по ASTM E662 композиций на основе EVA**

	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Режим тления	210	150
Режим горения	150	70

В настоящее время общепризнанно, что наиболее реальную информацию о поведении материала при пожаре дают исследования с помощью КОНО-калориметра [3].

В таблице 4 содержатся результаты испытаний свойств безгалогенных композиций следующего состава (мас.ч.) [8]:

1. Elvax 265(сополимер EVA фирмы Дюпон) — 70
2. Fusabond MI 250D (совместитель фирмы Дюпон) — 30
3. Полиэтиленовый воск — 3
4. Ирганокс 1010 (антиоксидант фирмы Ciba) — 1
5. Наполнитель-антипирен — 160

Использовались следующие наполнители:

1. Securoc B9 (брусит — натуральная гидроокись магния) — B9
2. Porbaflame CA13 (натуральный борат кальция) — CA13
3. Securoc B/CA (смесь брусита и бората кальция) — B/CA
4. Синтетическая гидроокись алюминия — A
5. Синтетическая гидроокись магния — H5

Из данных таблицы 4 возможно сделать ряд выводов:

а) отсутствует жесткая связь между величиной КИ и поведением образца при горении (UI94);

б) наличие неаддитивных эффектов при использовании смеси наполнителей B9 и CA13 (оба компонента минеральные);

в) параметры, полученные на CONE-калориметре в композициях с бруситом лучше, чем у композиций с синтетическими наполнителями;

г) не наблюдается драматической разницы в величинах индекса расплава композиций с  $Al(OH)_3$  и другими наполнителями;

д) хотя композиции с синтетическими гидроокисями показывают лучшее относительное удлинение, величины E, наблюдающиеся у композиций с бруситом, вполне достаточны для практического применения в кабельной промышленности.

На рис. 2 приведены данные фирмы Padanaplast по зависимости индекса расплава безгалогенных композиций от температуры. Очевидно, что возможность увеличения температуры переработки со 190 до 210 °C позволяет существенно снизить вязкость композиции.

К числу последних достижений в модификации гидроксидных наполнителей относятся так называемые LDH наполнители.

Природные минералы, имеющие слоистую структуру, обрабатываются различными органическими компо-

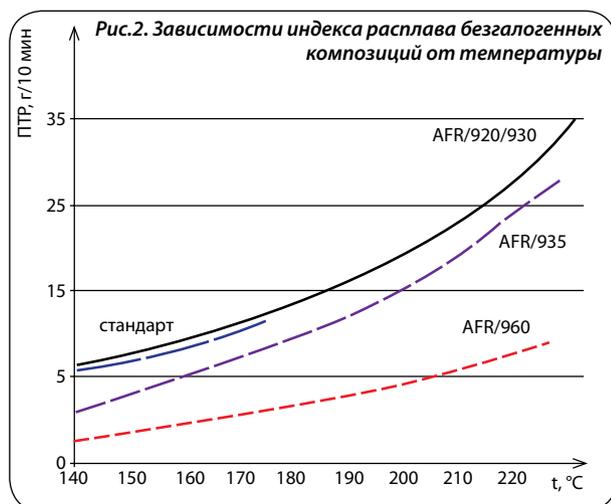


Таблица 4. Свойства безгалогенных композиций

Наполнитель	КИ	UI94	pRHR	SP	MFI, 190C/10кг	S	E
B9	37.5	7 V-0	208.8	16	2.5	17	150
CA 13	28	>250	148.8	31.3	2	12	270
B/CA	36	5 V-0	148.9	16.2	3.2	16	180
A	36	45 V-1	243.3	23.4	3.5	14.5	260
H5	39	20* V-0	298.2	25.4	1.6	16	240

Здесь:

КИ — кислородный индекс; UI94 — результат испытания на горючесть; pRHR — пиковая скорость выделения тепла при испытаниях на CONE-калориметре; SP — дымовой параметр; MFI — индекс расплава композиции; S — прочность на растяжение; E — относительное удлинение

\* Данные по UI получены для композиции, содержащей 180 мас.ч. наполнителя.

нентами, такими как жирные кислоты C12 или C18, либо триэтаноламинстеарат ТЭН. Структурный эффект заключается в увеличении расстояния между слоями с 7,6 до 25-30 Å согласно данным рентгеноструктурного анализа. Указанные продукты классифицируются как нано-наполнители. Введение их в безгалогенные композиции в количестве 5 частей на 100 мас. частей полимера, не влияя заметно на величину КИ, позволяет заметно улучшить огнестойкость кабельных конструкций [5]. Это еще раз свидетельствует о важной роли структурных эффектов в гетерогенных композициях.

## Литература

1. Производство кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / А.Г. Григорян, Д.Н. Дикерман, Н.Б. Пешков. — М., 1992, 304 с.
2. Николаев В.Г. Доклад на конференции Пластикаты. 2007.
3. Поливинилхлорид / Дж. Саммерс, У. Уилчи, Ч. Даниэлс. — С-Пб., 2007, 728 с.
4. Материалы фирмы Scapa.
5. Материалы конференции Cables 2009, Кельн, Германия.
6. Материалы фирмы DBH.
7. Материалы фирмы Nuova Sima.
8. Материалы фирмы Ankerport.

Редакция журнала «КАБЕЛЬ-news» благодарит за предоставленную информацию ООО «Русское Горно-Химическое Общество»



Адрес: 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1, этаж 8.  
Тел.: (495) 789-65-32