

Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии



Смотрите на RusCable.Ru в разделе «Видео»

Р.И. Аблеев, ГОУ ВПО Башкирский государственный университет



Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и создание пожаробезопасных материалов, в том числе для кабельной индустрии — актуальная проблема, требующего неотложного решения. Во многих развитых странах приняты специальные постановления о запрещении или ограничении использования горючих полимерных материалов в строительстве промышленных и жилых сооружений, в производстве самолетов, автомобилей, судов и ж/д вагонов, электротехнике и электронике и т. д.

В разработке полимерных негорючих материалов существует три основных направления — синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация полимеров, применение замедлителей горения (антипиренов).

Первое направление реализуется в полимерах двух типов. К первому относятся полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы (фтор-, хлор-, азот-, кремнийсодержащие полимеры). Ко второму типу относят высокотермостойкие гетероциклические полимеры (полисульфоны, по-

лифениленсульфоксиды, полиимиды и т. п.). Второе направление в разработке негорючих полимеров основано на химической и физической модификации карбоцепных полимеров путем, например, проведения реакций хлорирования (бромирования) или обработкой поверхности полимера каким-либо энергетическим источником.

Однако высокая стоимость затрат на организацию производства новых негорючих полимеров и/или разработку технологий модифицирования ограничивает области практического использования этих двух направлений. Кроме того, поскольку полиолефины не содержат функциональных групп, возможности их химической модификации существенно ограничены.

В связи с этим наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов остается третье направление — применение специальных добавок — замедлителей горения (антипиренов), которые вводятся в расплав полимера на стадии изготовления компаунда в концентрации до 60 % (масс.) и выше.

Таблица 1. Классификация антипиренов

№ п/п	Класс антипиренов	Типичные представители	Примечания и пояснения
1	Бромированные углеводороды, в том числе: а) реактивные; б) аддитивные;	а) тетрабромбисфенол А (ТВА), бромированные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид; б) декабромдифенилоксид (DBDPO), гексабромциклодекан, бромированный полистирол, производные ТВА	Применяют совместно с синергистами — оксидами сурьмы (3:1). Бесперспективны с точки зрения токсичности — с 1.06.2006 г. директивой RoSH ограничено применение в электротехнике
2	Соединения фосфора, в том числе: а) эфиры фосфорной кислоты; б) неорганические соединения фосфора, фосфинаты и N/P-системы	а) трис(хлорпропил)фосфат, три-дихлоризопропилфосфат, триарилфосфат, триалкилфосфаты; б) красный фосфор и полифосфаты аммония, фосфинаты Al (Zn)	Органические фосфаты одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Механизм интумесценции — коксование и вспучивание поверхности горящего полимера и образование защитного слоя
3	Гидроксиды металлов	Алюминия тригидрат (АТН) магния гидроксид	АТН эффективен для пластиков, перерабатываемых до 230 град. (полиолефины, ПВХ). Гидроксид магния более перспективен из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости
4	Хлорированные углеводороды	Олигомерные хлорпарафины	Одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Применяют совместно с синергистами — оксидами сурьмы (3:1)
5	Производные меламина	Цианураты и фосфаты меламина	Механизм интумесценции
6	Другие	Борат цинка, соединения молибдена	Проявляют высокие дымоподавляющие свойства, конкурируют с оксидами сурьмы

Основные классы антипиренов и принцип их действия

Классификация антипиренов приведена в табл. 1.

1) галоидсодержащие антипирены, которые образуют химические соединения с оксидами сурьмы и активно вступают в радикальные реакции с продуктами горения полимеров в газовой фазе. Известно, что полиолефины при горении полностью газифицируются с образованием летучих соединений с высокой теплотой сгорания, практически не образуя карбонизированного остатка. Таким образом, присутствие антипиренов указанного класса приводит к эффективному замедлению и прерыванию автокаталитических реакций образования активных продуктов деструкции полимера (см. рисунок).

Однако использование полигалоидированных низкомолекулярных антипиренов в составе полимерных материалов сопровождается выделением побочных токсичных продуктов, существенно ограничивающих перспективы применения данного класса добавок в электротехнических изделиях согласно резолюции RoSH (ограничения на вредные вещества).

2) неорганические гидроксиды, чье действие основано на разбавлении полимера и газообразных продуктов горения и отводе тепла за счет эндотермических реакций (см. рисунок);

3) фосфорсодержащие соединения, обеспечивающие формирование защитного угольного слоя за счет образующей в процессе горения фосфорной кислоты;

4) интумесцирующие системы (см. рисунок), вызывающие образование керамикообразного защитного слоя (пенококса) на поверхности полимера за счет комбинации действующих веществ (фосфорорганика + вспениватель). Принцип действия пенококсовых слоев для огнезащиты полимера связаны с теплоизолирующими и барьерными эффектами при массопереносе, в частности:

- изменением направления термораспада полимера в сторону образования пенококса и негорючих летучих продуктов;

- изменением теплового баланса горения за счет реакций вспучивания;

- препятствием диффузии топлива (кислорода, углеводородов) в зону горения и т.п.

Важно, что в данном случае полностью отпадает проблема появления токсичных соединений при горении. В качестве компонентов вспучивающихся антипиренов могут использоваться различные комбинации продуктов: неорганическая кислота или ее производная (как катализатор), полиспирты (как карбонизирующиеся продукты), азот- и галогенсодержащее соединения (вспенивающие агенты). Самым

Интумесценция:	Действие галогенсодержащих антипиренов:
<p>1) частичный распад ПФА</p> $(NH_4 PO_3)_n \xrightarrow{t^0 > 250^\circ C} n NH_3 + (HPO_3)_n$ <p>2) сшивка</p> $(HPO_3)_n + \text{синергист} + \text{полимер} \xrightarrow{t^0} \text{сшитый фосфатный кластер}$ <p>3) образование пенококса</p> $(HPO_3)_n + \text{фосфатный кластер} \xrightarrow{t^0} H_3PO_4 + \text{кокс} \quad -H_2O$	<p>Горение – радикально-цепной автокаталитический процесс:</p> $RH(\text{полимер}) \rightarrow R^* + H^*$ $R^* + O_2 \rightarrow RO^*_2 + RH \rightarrow ROOH \rightarrow RO^* + OH^*$ $BrFR + Sb_2O_3 \rightarrow SbBr_3 \uparrow + H^* \rightarrow HBr$ $HBr + H^* \rightarrow H_2 + Br^*$ $HBr + OH^* \rightarrow H_2O + Br^*$
Механизм действия безгалогенных неорганических наполнителей	
<p>Тригидрат алюминия (разложение при 200 °С)</p> $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 6H_2O \quad (-300 \text{ кДж/моль})$ <p>Гидроксид магния (разложение при 300 °С)</p> $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad (-330 \text{ кДж/моль})$ <ul style="list-style-type: none"> • Эндотермическая реакция разложения, сопровождающаяся понижением температуры. • Разложение сопровождается образованием воды, пары которой разбавляют горючие газы и экранируют поверхность полимера от воздействия кислорода. • Образующиеся оксиды действуют как изолирующий защитный слой. 	

распространенным вспучивающимся антипиреном является высокомолекулярный полифосфат аммония (ПФА), химический механизм действия которого представлен на схеме (см. рисунок). Следует отметить, что для эффективного снижения (V-0) требуется относительно высокая степень наполнения полимера до (30 % масс.), что приводит к его удорожанию и снижает физико-механические свойства.

Таким образом, основные перспективы развития рынка антипиренов связаны с неорганическими безгалогенсодержащими материалами. Это подтверждается прогнозами консалтинговой фирмы Heimut Kaiser — объем мирового рынка безгалогенсодержащих антипиренов должен увеличиться с 1,6 млрд долларов в 2005 г. до 2,7 млрд в 2010 г. При этом

главную роль в улучшении их качества, снижении себестоимости и расширении областей применения должны сыграть нанотехнологии. Уже сегодня в мире получили развитие нанокompозитные материалы на основе органоглин, талька, мела и др.

Методы оценки стойкости полимерных материалов к горению

Сложность процесса горения, характеризуемая большим числом параметров, привела к применению большого числа методик определения огнестойкости полимеров (FST-свойства — аббревиатура от fire, smoke, toxicity). Принято характеризовать негорючесть полимерного материала (табл. 2) температурными (температура горения, воспламенения

Таблица 2. Характеристики горючести

№ п/п	Полимеры	Температура воспламенения, °С	Удельная теплота сгорания, МДж/кг	Кислородный индекс, %	Категория по UL94
1	Полиэтилен	380	47,1	17	НВ
2	Полипропилен	367	50,2	17	нв
3	Полистирол	356	41,7	18	НВ
4	Поликарбонат	500	—	25	нв
5	ПВХ (жесткий)	395	18,4	45	V-0
6	ПВХ — пластикат	318	23,5	23-25	V-2
7	Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	407	22,5	25	V-2
8	Полиамид (кевлар)	—	—	32	V-0
9	Полиэфиркетон (виктрекс)	570	9,0	35	V-0
10	Политрафтор этилен (Ф-4)	630	4,5	95	V-0
11	Эластомеры:				
	• изопропеновый	297	—	18	нв
	• силиконовый	407	28,5	32	V-0
	• полиуретановый	271	42,0	17	нв
	• хлоропропеновый	406	—	40	V-0

Таблица 3. Категории стойкости к горению полимеров согласно UL 94 (по испытаниям 5 вертикально закрепленных образцов)

Критерии оценки	Классификация		
	V-0	V-1	V-2
Суммарное время горения каждого образца после двух кратного приложения пламени, с	10	30	30
Суммарное время горения 5 образцов, с	50	250	250
Время горения и тления после 2-го приложения пламени для каждого образца, с	30	60	60
Образцы, прогоревшие до зажима	Нет	Нет	Нет
Горящие капли	Нет	Нет	Да

и др.), тепловыми (теплота сгорания и др.), кинетическими (скорость распространения пламени и др.) и концентрационными (кислородный индекс и др.) критериями, позволяющими условно классифицировать все материалы на группы легковоспламеняемых, горючих, самозатухающих, трудногораемых и негорючих полимеров. Для оценки огнестойкости используется около 40 международных и российских стандартов. Приведем только самые известные:

а) стойкость к действию пламени (воспламеняемость) оценивают по UL 94 и ГОСТ 28157 (классификация V-0, V-1, V-2 (ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2) для электротехники) (табл. 3);

б) определение кислородного индекса (минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, при которой начинается горение материала) является эффективным методом сравнительной оценки го-

рючести полимерных материалов, особенно в присутствии добавок антипиренов. Его определяют согласно международному стандарту ASTM 2863 (ISO 4589-2) и ГОСТ 21793;

в) в ГОСТ 12.1.044 (ИСО 4589) «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов» установлен целый комплекс показателей — кислородный индекс (п. 4.14), коэффициент дымообразования (п. 4.18), индекс распространения пламени (п. 4.19), токсичность продуктов горения (п. 4.20).

Таким образом, для оценки истинной пожароопасности полимерного материала проводят комплексные испытания, определяя набор показателей, характеризующих склонность материалов к воспламенению, способность к распространению процесса горения, огнестойкость, дымообразующую способность, токсичность продуктов пиролиза и горения.

Таблица 4. Олефиновый термоэластопласт с самозатухающими свойствами марки Томполен

Показатель	ТЭП Томполен ЗС-27	ТЭП Сантопрен 451-87	Оп. образец Томполен–HFFR
Твердость при 20 °С, в ед. шкалы Шора А	88	87	90
Плотность, г/см ³	1,10	1,22	1,30
Водопоглощение за 24 ч, %	0,02	0,03	—
Стойкость к растрескиванию, ч	2000	Гарант	2000
Прочность при разрыве, МПа	6,0	6,8	6,0
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 300	500	н/м 300
Морозостойкость (температура хрупкости), °С	Минус 55	Минус 50	Минус 55
Теплостойкость по сохранению упруго-прочностных параметров после выдержки при различных температурах, в % от исходного:			
• 136 °С — 10 суток:			
- прочность при разрыве	100	100	—
- относительное уд. при разрыве	100	100	—
• 158 °С — 5 суток:			
- прочность при разрыве	70	70	—
- относительное уд. при разрыве	70	70	—
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	6·10 ¹⁵	2·10 ¹⁵	2·10 ¹⁶
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 106 Гц	1,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	—
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 106 Гц	2,3	2,5	—
Электрическая прочность при толщине образца 1 мм и переменном напряжении 50 Гц, кВ/мм	38	34	33
Стойкость к горению:			
- по времени затухания и каплепадению, категория	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1
- по кислородному индексу, %	27	27	25,5

Некоторые практические разработки в области электроизоляционных полимерных материалов с повышенной негорючестью

Анализ зарубежной практики и накопленный собственный опыт позволяют заключить, что большой интерес для кабельной и других отраслей промышленности представляют термопластичные эластомеры (ТПЭ) сочетающие свойства резин с возможностью переработки на оборудовании, предназначенном для переработки пластмасс. Это обусловлено простотой и высокой скоростью технологического процесса наложения ТПЭ на жилу, прекрасными эксплуатационными характеристиками компаундов, а также полной утилизируемостью при переработке. При этом особую практическую ценность и перспективу имеют материалы с повышенной сопротивляемостью к воздействию окружающей агрессивной среды в широком интервале температур (от –50 до +160 °С).

Сегодня за рубежом выпускается широкий спектр ТПЭ, обладающих разнообразным комплексом важных эксплуатационных свойств, в том числе агрессивнo-стойкие негорючие материалы категории halogen free. Фирмы Teknor Apex, GLS, Kreiburg и другие предлагают новые современные марки ТПЭ с повышенной стойкостью к нефтепродуктам и негорючими характеристиками категории V-0 (по UL 94) на базе безгалогенсодержащих антипиренов.

В России промышленное производство ТПЭ только зарождается. На рынке практически полностью отсутствуют отечественные негорючие марки этих материалов.

В рамках НИОКР, проводимых совместно с ЗАО «НПК Полимер-Компаунд» (г. Томск), ВНИИКП и производителями кабельной продукции за последнее время было разработано и внедрено в промышленное производство несколько новых марок термоэластопластов.

Таблица 5. Термопластичный виниловый эластомер марки Томполен ТЭП-ПВХ-нг с повышенной стойкостью к нефтепродуктам и негорючестью

Показатель	Показатели для ТЭП-ПВХ-нг	Методы испытаний
Твердость при 20 °С, в ед. шкалы Шора А	82	ГОСТ 263
Плотность, г/см ³	1,3	ГОСТ 15139
Прочность при разрыве, МПа	12,0	ГОСТ 11262
Относительное удлинение при разрыве, %	300	
Температура хрупкости, °С	Минус 60	ГОСТ 16783
Стойкость к горению:		
• по показателю кислородного индекса, %	37	ГОСТ 21793
• категория	ПВ-0	ГОСТ 28158
Удельное объемное эл. сопротивление при 20 °С, Ом·см	4,8·10 ¹²	ГОСТ 6433.2
Электрическая прочность при толщине образца 1 мм и переменном напряжении 50 Гц, кВ/мм	29	ГОСТ 6433.3
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 106 Гц	1,9·10 ⁻³	
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 106 Гц	3,5	ГОСТ 22372
Стойкость к действию химических сред — по сохранению упруго-прочностных свойств, в % от исходного:		
• масло трансформаторное Т-1500У (140 °С — 7 суток):		
- прочность при разрыве	100	
- относительное удлинение при разрыве	80	
- изменение массы образцов (степень набухания), %	+2,5	
• дизтопливо (23 °С — 7 суток):		ГОСТ 12020
- прочность при разрыве	80	ASTM D 471
- относительное удлинение при разрыве	80	
- изменение массы образцов (степень набухания), %	-0,2	
• пластовая жидкость (125 °С — 3 суток и газовый фактор 30 м ³ /м ³):		
- прочность при разрыве	100	
- относительное удлинение при разрыве	90	
- изменение массы образцов (степень набухания), %	-3,0	

А) олефиновый ТЭП с самозатухающими свойствами марки Томполен ТЭП-ЗС-27 — аналог известного в мире термоэластопласта марки Santoprene (фирма «AES» (ExxonMobil Chemical), широкого применяемого за рубежом в качестве изоляции и оболочки разнообразных видов кабельной продукции (табл. 4). Промышленное производство освоено в 2007 г. ЗАО «НПК Полимер-Компаунд». Потребитель — ОАО «Уфимкабель»: при выпуске монтажных (интерфейсных) кабелей МКПсВ, МКПсЭВ различных марок-конструкций, успешно прошедших испытания на пожаробезопасность как для кабелей при одиночной прокладке (ГОСТ Р МЭК 60332-1-1 и ГОСТ Р МЭК 60332-1-2), так и в негорючем исполнении (пучке) (ГОСТ Р МЭК 60332-3-23). Дальнейшее развитие работ связано с переходом на безгалогенсодержащие композиции. В крайней графе табл. 4 приведены

характеристики опытной партии самозатухающего термоэластопласта категории НФ.

Б) в качестве одного из направлений в разработке новых компаундов рассматриваются также эластомерные материалы на основе виниловых пластиков, которые используются за рубежом в различных отраслях промышленности, и составляют конкуренцию резине, полиуретану и другим более дорогим ТПЭ. В этой связи хочется отметить новый термопластичный виниловый эластомер марки Томполен ТЭП-ПВХ-нг на безгалогенных антипиренах и дымоподавителях, обладающий повышенной стойкостью к нефтепродуктам и негорючестью (табл. 5).

Опытные партии компаунда марки ТЭП-ПВХ-нг переданы для опытно-промышленных испытаний в ЗАО «Сибкабель» при освоении новых марок-конструкций установочных кабелей для ОАО «РЖД».