

Антипирены для КОМПОЗИТОВ

Диэго Тирелли, менеджер по R&D компании Nuova Sima



Диэго Тирелли, менеджер по R&D компании Nuova Sima



Предприятие Nuova Sima, Анкона (Италия)

Проблема негорючести композитов на основе полиолефинов (HFFR) и поливинилхлорида не теряет своей актуальности. О последних тенденциях в разработке антипиренов — гидроксидов металлов — рассказал на IX Московском международном химическом саммите Диэго Тирелли, менеджер R&D подразделения итальянской компании Nuova Sima S.r.l.

Гидроксиды металлов — антипиреновые наполнители

Перед производителями пластикатов всегда стоит вопрос выбора наполнителя, выполняющего роль антипирена. Что касается изделий из ПВХ, то сама по себе непластифицированная ПВХ смола из-за высокого содержания хлора (57 %) воспламеняется с большим трудом. Однако в кабельные композиции для получения необходимой эластичности добавляют большое количество пластификаторов, что приводит к резкому снижению пожаростойких свойств ПВХ.

В ПВХ композициях как непластифицированных, так и пластифицированных с целью улучшения огнестойких свойств широко используется триоксид сурьмы (Sb_2O_3), являющийся синергетической антипиренной добавкой. Однако так как Sb_2O_3 действует в газовой фазе, то при горении полимера образуется еще больше дыма. Таким образом, существует потребность в антипиренах, которые могут улучшать огнестойкие свойства, но в тоже время действовать как подавители дымовыделения. Проблемой для использования Sb_2O_3 может стать новый регламент REACH, который лимитирует применение токсичных химических веществ.

Во время пожара из ПВХ изделий, выделяется хлористый водород и другие токсичные газы, такие как, например, монооксид азота. Эффективным поглотителем кислых газов является карбонат кальция, однако он оказывает минимальное воздействие на процесс уменьшения дымовыделения. Поэтому идеальным антипиреном будет добавка, способная повысить огнестойкость,

Таблица 1. Hydrofy в композитах на основе mULDPE

Компоненты (состав в масс. долях)	EVA / mULDPE		mULDPE		
	mULDPE (d=0,885 — ПТР=1)	50		70	
EVA (28% VA — MFI=3)	20				
LLDPE (d=0,92 — MFI=3)	10		20		
Привитой ULDPE	10		10		
Hydrofy G 1.5	160		160	180	200
Hydrofy TV 1.5		160			
Антиоксиданты	0,5		0,5		
Процессинговая добавка	2		2		
Прочность, МПа	12,3	11,9	13,2	12,3	11,7
Относительное удлинение, %	140	163	360	248	206
ПТР (190°C/21.6 кг), г/10 мин	2,7	2,9	7,0	5,9	5,7
Кислородный индекс, % O ₂	35	35	29	31	32

нейтрализовать кислые газы и снизить общее дымообразование.

Применение гидроксидов металлов, а в частности магния и алюминия, позволяет не только увеличить огнестойкость за счет поглощения большого количества тепла, но и нейтрализовать кислые газы, что приводит к снижению дымообразования.

Для решения проблем, связанных с выделением HCl и задымлением, был создан класс кабельных материалов, не содержащих галогены, не выделяющих коррозионно-активных газов и имеющих более низкий уровень выделения дыма.

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. 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. На европейском рынке наблюдается ус-

тойчивая тенденция ускоренного роста потребления безгалогенных кабельных композиций.

Принцип создания рецептур безгалогенных кабельных композиций вытекает из необходимости увеличения их кислородного индекса до величин по-

недостатки можно двумя путями: обработкой поверхности и использованием нужной полимерной матрицы.

Так как безгалогенные композиции имеют гетерогенную структуру, их свойства являются функцией не только состава, но и структуры, т. е. зависят

Обработка поверхности наполнителя стеариновой кислотой улучшает механические и электроизоляционные свойства композиции.

рядка 35–40. Это увеличение достигается за счет введения в исходный полимер антипиренов — гидроксидов металлов. Промышленное применение получили гидроксиды алюминия Al(OH)₃ и магния Mg(OH)₂, как синтетического, так и природного происхождения.

Природные или осажденные

Преимуществом гидроксидов металлов, полученных химическим осаждением, является практически 100 % содержание основного вещества. Природные минералы гидроксида алюминия (гибсит) и гидроксида магния (брусит) имеют неправильную форму частиц, ненасыщенные химические связи на поверхности, разветвленную пористую структуру. Они гигроскопичны, обладают повышенной способностью к агломерации, повышают вязкость композитов. Преодолеть эти

от природы поверхности наполнителя. Природные минералы, имеющие сложную структуру, лучше обрабатывать различными органическими компонентами, такими как жирные кислоты C₁₂ или C₁₈, либо триэтаноламинстеарат ТЭН. Покрытие поверхности наполнителя стеариновой кислотой дает улучшение механических и электроизоляционных свойств композиции, дисперсности наполнителя.

Поскольку полимеры, не содержащие галогенов, имеют величину КИ порядка 20, для достижения значений 35–40, как показали исследования, необходимо ввести в состав рецептур около 150 масс. ч. наполнителя — гидроксида, на 100 масс. 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 наполни-

Рис. 1. Кумулятивные кривые распределения размера частиц

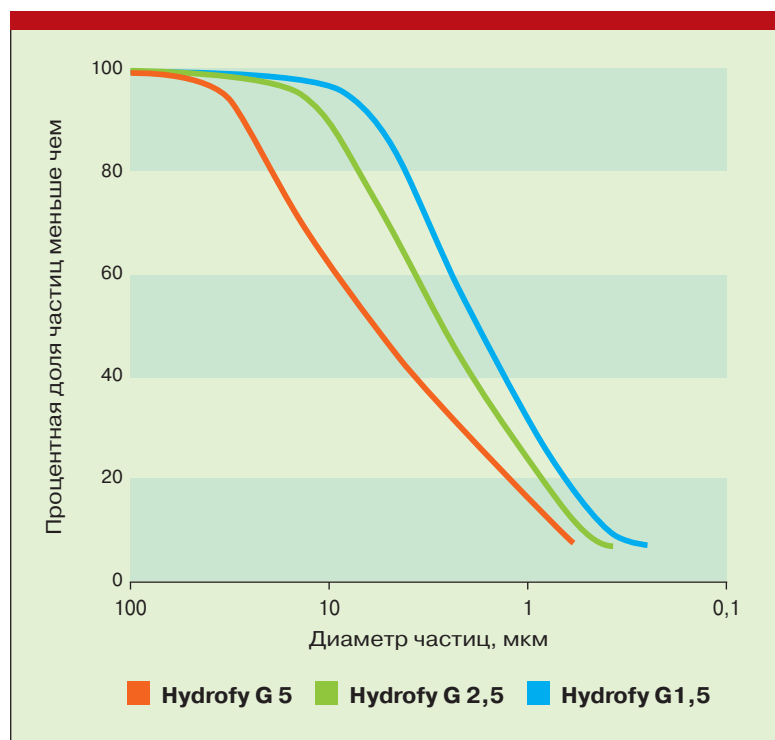


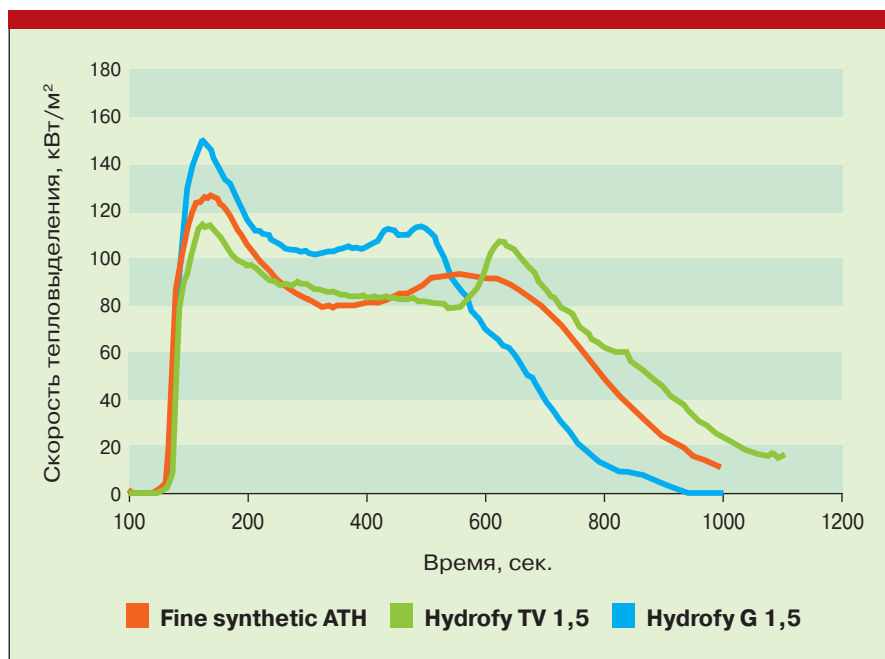
Таблица 2. Hydrofy марки для кабельных композитов компании Nuova Sima

Марки HYDROFY	Тип обработки поверхности	Преимущества
G	необработанная	базовая марка
GS	стеариновая кислота	улучшенная дисперсия
NG	производные жирных кислот	текучесть порошка стабильность при хранении
TV	производные силанов	гидрофобность механические свойства огнестойкость текучесть порошка стабильность при хранении

Таблица 3. Частичное замещение Sb_2O_3 в ПВХ композитах на Hydrofy

Компоненты (состав в масс. долях)	A	B	C	D	E
ПВХ смола K70			100		
ДИНФ			35		
Хлоропарафин (52 % Cl)			15		
Ca/Zn стабилизатор			4		
Стеариновая кислота			1		
Карбонат кальция	80	65	50	35	20
HYDROFY GS 1.5	–	15	30	45	60
Триоксид сурьмы	6,0	4,5	3,0	1,5	–
КИ, % O_2	33,0	32,5	33,0	31,5	29,0
Твердость, Шор А	90	90	90	89	90
Термическая стабильность, при 200 °С, мин	68	68	63	60	65
HCl, %	19,4	19,0	17,4	17,7	21,0

Рис. 2. Скорость тепловыделения композитов



теля будет сохраняться непрерывная фаза полимера.

Полиэтилен из-за своей высокой кристалличности невозможно использовать в качестве базового полимера, так как он не может принять столь значительное количество наполнителя. Поэтому 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). Исследования, проведенные в компании Нуова Сима С.р.л. (Nuova Sima S.r.l.), показали, что металлоценовые сополимеры позволяют улучшить механические свойства композиции даже при высоком наполнении более 150 масс. ч.

Конечно при решении конкретного вопроса по выбору наполнителя для того или иного материала необходимо учитывать и экономическую составляющую.

Продукция Нуова Сима С.р.л.

Компания Nuova Sima, которая находится в городе Генга итальянской провинции Анкона рядом с известняковым месторождением Аппенинских гор, имеет удобный доступ к Адриатическому морю через порт города Анкона, а также многолетний опыт в измельчении натуральных минералов. Компания постоянно инвестирует в увеличение производственных объемов, расширение ассортимента и улучшение качества продукции. В Нуова Сима С.р.л. развита

система управления качеством продукции и вся продукция сертифицирована согласно UNI EN ISO 9001/2000.

Так как кислородный индекс HFFR-композитов не позволяет в полной мере судить об огнестойкости готовой кабельной продукции, испытания на огнестойкость проводятся на специальном коническом калориметре, позволяющем проводить корреляцию между теплотой сгорания композита и теплотой сгора-

Природные гидроксиды даже при соответствующей обработке всегда дешевле, чем химически осажденные.

ния кабеля в одиночной или групповой прокладке. Лаборатория R&D оснащена всем необходимым оборудованием для производства и тестирования прототипов композитов и кабелей. Имеется экструдер типа Ко-Kneader, двухвалковый смеситель, линия для производства кабеля, аппарат для измерения кислородного индекса, физико-механический комплекс и др.

Нуова Сима С.р.л. производит целый ряд продуктов, которые используются для производства композитов. Среди них:

- природный карбонат кальция, выпускаемый под торговой маркой MICROCARB;
- природный карбонат магния MAGFY;
- природный гидромагnezит под торговой маркой HYDROMIX
- природный гидроксид магния под торговой маркой HYDROFY;
- микронизированный гидроксид алюминия ALUFY.

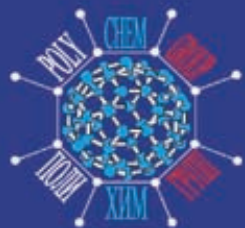
В R&D подразделении компании Nuova Sima разработаны различные марки наполнителей с обработанной поверхностью (см. табл. 1).

HYDROFY и синтетический $Al(OH)_3$ дают одинаковый уровень огнестойкости. Основность гидроксида магния выше, чем гидроксида алюминия, в результате с HCl образуется хлорид магния (катализатор коксообразования), поэтому HYDROFY является для ПВХ-пластиков высоко-

эффективным наполнителем. Его можно использовать для частичной замены Sb_2O_3 без ущерба для кислородного индекса, твердости и термической стабильности.

ALUFY 2 представляет собой микронизированный $Al(OH)_3$, произведенный с использованием новейшей технологии измельчения. Он может конкурировать с химически осажденным гидроксидом алюминия марок Apyral и Martinal благодаря контролируемой морфологии и высокой чистоте. Эти материалы имеют одинаковую степень огнестойкости.

Таким образом, разработка специальной поверхностной обработки для природных наполнителей и поиск подходящей полимерной матрицы позволяют существенно уменьшить разницу между природными и химически осажденными наполнителями. А природные гидроксиды даже при соответствующей обработке всегда дешевле, чем химически осажденные. ■



ПОЛИХИМГРУПП

WWW.PCHG.RU

ПРЕИМУЩЕСТВА

- Бесперебойное обеспечение сырьем промышленных предприятий
- Высокое качество продукции от проверенных поставщиков
- Использование новейших технологий и альтернативных разработок
- Гибкая ценовая политика
- Формирование индивидуальных графиков оплаты и поставок
- Собственная научная база и лабораторные установки
- 10 лет на российском рынке



реклама

1,4-БУТАНДИОЛ



Основное сырье для производства инженерной пластмассы, полиуретнов, эффективных пластификаторов для термопластов, органических растворителей, обширно применяемых в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

ТЕТРАГИДРОФУРАН

Tetrahydrofuran (THF)



Производная 1,4-бутандиола

ГАММАБУТИРОЛАКТОН

Gamma-butyrolactone (GBL)



Производная 1,4-бутандиола

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Polybutylene terephthalate (PBT)



Продукт переработки 1,4-бутандиола

ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАН

Polytetramethyleneetherglycol



Производная тетрагидрофурана

N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН

N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)



Производная гаммабутиролактона

N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН

N-vinylpyrrolidone (NVP)



Производная гаммабутиролактона

