

Механизм действия антипиренов и их выбор для изготовления полимерных кабель-каналов

Comparison of the heat resistance of flame retardants of various classes for polymer cable channels

А.Т. ЭРГАШЕВ¹, Т.Л. ГОРБУНОВА², Е.В. КАЛУГИНА²

A.T. ERGASHEV¹, T.L. GORBUNOVA², E.V. KALUGINA²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В статье представлено сравнение различных классов антипиренов, механизмы их действия и влияние на физико-химические свойства полимерных материалов. На основе проведенных исследований термостойкости антипиренов предложен оптимальный вариант рецептуры для изготовления полимерных кабель-каналов.

Ключевые слова: антипирены, антипирированные полимерные композиции, динамический ТГА/ДТА, полиэтилен, термостойкость

The article presents a comparison of different classes of flame retardants, the mechanisms of their action and their effect on the physico-chemical properties of polymer materials. Based on studies of the heat resistance of flame retardants, an optimal formulation for the manufacture of polymer cable channels has been proposed.

Keywords: flame retardants, flame retardant polymer compositions, polyethylene, dynamic TGA/DTA, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-45-48

В современном мире, где стремительно развиваются промышленность и технологические процессы, эффективность и надежность транспортировки энергии и информации является важной частью любого предприятия. Важным аспектом, обеспечивающим бесперебойную передачу электроэнергии и информации, является использование гибких кабельных каналов.

Гибкие кабельные каналы – это трубопроводные системы, состоящие из одно- или многослойных гладких или гофрированных труб и соединительных элементов, специально разработанных для организации электро- и телекоммуникационных сетей. Прокладка электрических и/или оптоволоконных кабелей в трубе (канале) позволяет защитить кабельные линии прежде всего от механических повреждений. Гибкие полимерные трубы могут изгибаться и принимать нужную форму в соответствии с архитектурными особенностями при прокладке внутри строительных объектов или под землей. Важнейшими техническими требованиями к кабель-каналам в условиях эксплуатации являются долговечность (сохранение механических характеристик на протяжении не менее, чем 30 лет) и стойкость к короткому замыканию (огнестойкость), что позволяет значительно снизить затраты на замену поврежденного кабеля.

Для снижения горючести пластмасс традиционно применяют специальные добавки-антипирены – добавки, которые вводят в полимеры на стадии компаундирования. В настоящее время в научно-технической, специальной справочной литературе и патентной документации подробно расписаны составы трудногорючих рецептур практически для всех известных полимеров [1]. Серийно в промышленных масштабах производятся антипирены различной химической структуры и, соответственно, разного механизма действия.

В данной статье рассматриваются роль и функциональные свойства антипиренов, применяемых в полимерах при производстве полимерных труб для кабельных каналов. Анализируются различные типы антипиренов, механизмы их действия и влияние

на физико-химические свойства полимерных материалов. Кроме того, рассматриваются основные требования к материалам для кабель-каналов и стандарты безопасности, которым должны соответствовать эти материалы.

Механизм действия антипиренов заключается либо в выделении при термодеструкции продуктов, препятствующих горению, либо формировании защитного слоя (коксообразование полимеров). Часто достаточно эффективно введение в полимер минеральных наполнителей, устойчивых до 1000°C (оксиды металлов, силикаты, графит и т.д.). В данном случае механизм заключается в дополнительных затратах тепла на нагревание наполнителя. Однако наиболее распространено применение минеральных добавок, разлагающихся при температурах ниже 400°C (гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты) с выделением большого количества негорючих газов (например, паров воды) и снижающих горючесть полимерной композиции [1, 2]:



Реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению материала до температур ниже точки воспламенения. Выделение паров воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере [3].

В некоторых тестах, используемых для оценки электротехнических изделий и кабельной изоляции, основными параметрами являются самозатухание материала и стойкость к возгоранию. Гидроксиды металлов подходят для применения в этих областях. Более того, после разложения образуется теплоизолирующий слой, который предотвращает выделение дыма. Основным недостатком гидроксидов металлов является высокая дозировка (50–70 масс.%), что приводит к снижению технологичности за счет увеличения вязкости расплава при переработке в изделия и к снижению физико-механических свойств.

В качестве антипиренов используются также галогенсодержащие вещества [4], наиболее распространенными из которых являются бром- и хлорсодержащие, которые обычно вводят в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов OH^* , аналогично действию HCl и HBr . Ниже приведены примерные схемы стадий механизма реакций [5].

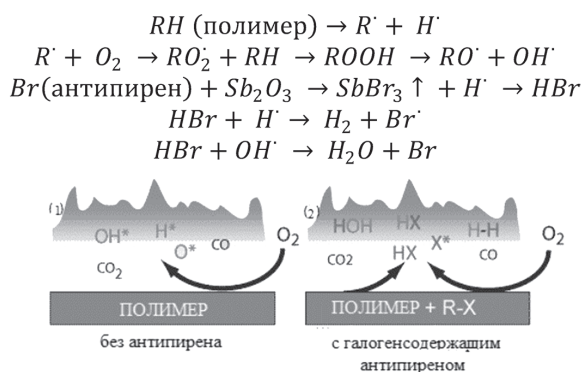


Рис. 1. Механизм действия галогенсодержащих антипиренов.

Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения, происходит в газовой фазе. Поэтому эффективность добавок определяется по скорости диффузии галогенрадикалов и скорости их взаимодействия со свободными радикалами [5].

Однако важным условием является поведение самого антипирена при компаундировании композиционного материала (ПКМ) и при переработке ПКМ в изделия, а именно – термостойкость, температура плавления, совместимость с полимерной матрицей – равномерность диспергирования, что оказывает влияние на физико-механические, электрические и прочие свойства изделий. Рекомендуется [5] выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. При этом поглотители свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с горючими газами, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих.

Азотно-фосфорные [1, 2] интумесцентные (вспучивающиеся) системы относятся к числу новых экологически безопасных и эффективных антипиренов. В процессе горения они оказывают одновременные эффекты вспенивания и карбонизации горящего полимера (рис. 2).

Главное преимущество антипиренов этого класса заключается в их способности задерживать распространение огня благодаря образованию плотного коксового слоя на поверхности, что также замедляет выделение горючих газов в случае пожара. Плотный кокс предотвращает возникновение дыма и токсичных газов.

В каждом конкретном случае выбор антипирена для применения не является произвольным. Некоторые антипирены могут оказаться слишком летучими в выбранном полимере, а другие – недостаточно. Также они могут по-разному влиять на эксплуатационные характеристики готового продукта. Поэтому для того, чтобы правильно подобрать антипирен для того или иного полимера, необходимо руководствоваться не только требованиями эксплуатации по критериям снижения горючести, но и термостойкостью химического соединения, что связано с температурно-временными интервалами переработки при компаундировании ПКМ и изготовлении деталей, например, методом литья под давлением или экструзией. Поэтому при выборе антипиренов целесообразно проводить первичную оценку термостойкости методами динамического ТГА/ДТА.



Рис. 2. Процесс горения полимера, наполненного интумесцентным антипиреном.

На рисунках 3–5 и в таблице 1 в качестве примера представлены результаты динамического ТГА–ДТА различных антипиренов: декабромдифенилоксида (ДБДФО), гидроксида магния (Brucite⁺, ТУ 23.99.19-003-93957848-2020), гидроксида алюминия (Alpina) и двух коксообразующих антипиренов: цианурата меламина (МЦ), и азотно-фосфорного комплекса (N/P-комплекс).

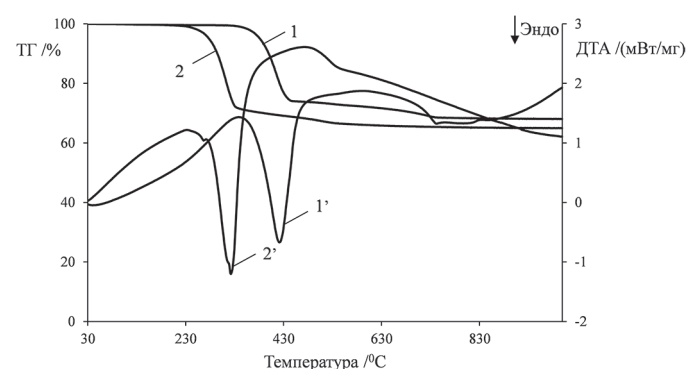


Рис. 3. Термограммы гидроксида магния (1, 1') и гидроксида алюминия (2, 2'): ТГА (1, 2); ДТА (1', 2').

Судя по результатам динамического ТГА, гидроксид алюминия и N/P комплекс характеризуются наименьшей термостойкостью среди исследованных антипиренов. Тестирование композиций ПЭ с гидроксидом алюминия при производстве трубы не позволило сформировать изделие нужного качества. Хотя начало разложения гидроксида магния на 100° выше, чем у гидроксида алюминия, получить трубу с монолитной стенкой из композиции ПЭ + гидроксид магния также не удалось. Причина – высокое содержание наполнителя. При продавливании материала в узких каналах трубной головы за счет высоких сдвиговых напряжений антипирен деструктурирует с выделением воды, что приводит к формированию рыхлой шершавой стенки. При тестировании

Таблица 1. Результаты динамического ТГА образцов антипиренов на воздухе при скорости нагрева 25°С.

Параметры	ДБДФО	Гидроксид магния	Гидроксид алюминия	МЦ	N/P-комплекс
Температура начала разложения, °С	330	~ 370	~ 270	~ 390	~ 280
Температура 5% потерь массы, °С	406	381	277	383	287
Температура 10% потерь массы, °С	423	400	295	400	309
Диапазон температур 1-й стадии разложения, °С	330–630	370–440	270–335	390–460	280–315
Диапазон температур 2-й стадии разложения, °С	–	440–660	335–630	460–665	315–440
Диапазон температур 3-й стадии разложения, °С	–	–	–	–	440–730
Содержание коксового остатка, масс. %, при температуре, °С	0% при T = 750	68% при T = 930	65% при T = 900	0% при T = 670	15% при T = 895

композиции ПЭ с добавкой классической синергической смеси ДБДФО/ Sb_2O_3 , хотя начало массовых потерь ДБДФО по данным ТГА отмечено при 330°C, т.е. на 100°C выше температуры расплава при экструзии трубы, сформировать качественную трубу также не удастся из-за механодеструкции с интенсивным тепло- и газовыделением. Введение специальных внешних и/или внутренних смазок и специальных процессинговых добавок практически не влияет на качество трубного изделия.

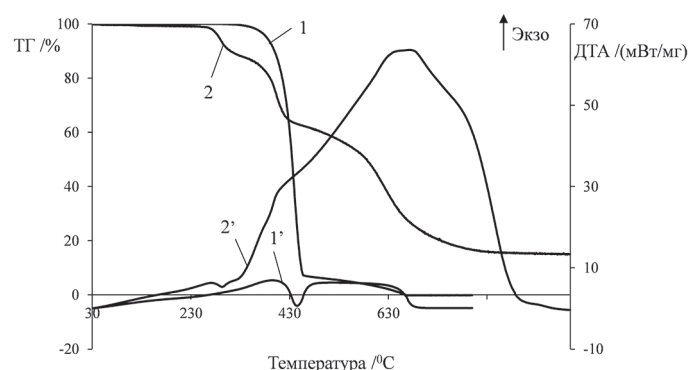


Рис. 4. Термограммы интумесцентных антипиренов меламин цианурата (1, 1') и N/P комплекса (2, 2'): ТГА (1, 2); ДТА (1', 2').

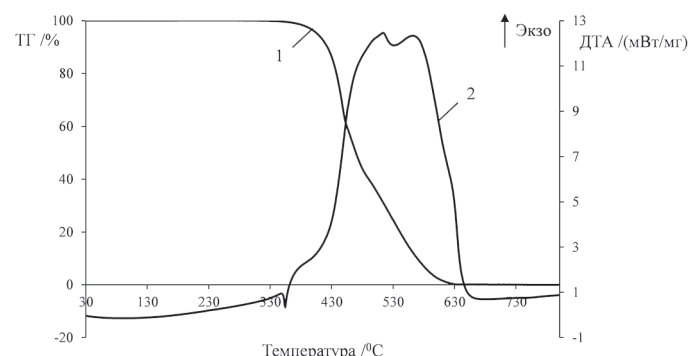


Рис. 5. Термограмма антипирена ДБДФО: 1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТА.

Единственным эффективным техническим решением оказались рецептуры на основе полиолефинов с добавкой Р/Н комплекса – антипирена с эффектом коксообразования. Следует отметить, что, хотя МЦ относится к интумесцентным антипиренам и характеризуется значительно более высокой термостойкостью по ТГА, чем Р/Н комплекс, композиции полиолефинов с его добавкой значительно уступают композициям с Р/Н-комплексом по огнезащите.

Исследования по сравнительному изучению термостойкости и эффективности огнезащиты различных антипиренов легли в основу разработки рецептур трудногорючих полимерных композиционных материалов для применения в качестве защитных наружных или внутренних слоев гладких труб для прокладки кабеля, а также однослойных и двухслойных гофрированных кабель-каналов. Полимерные композиционные материалы серийно выпускаются НПП «ПОЛИПЛАСТИК» под торговыми марками Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

Основными показателями, характеризующими горючесть полимерных композиций, являются: стойкость к горению, стойкость к воспламенению раскаленной проволокой и кислородный индекс. Целесообразно разъяснить, о чем конкретно нам говорят эти показатели.

К горючим (сгораемым) относятся вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. К трудногорючим (трудносгораемым) относятся вещества и материалы, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления [6].

Категория стойкости пластмасс к горению устанавливает ГОСТ 28157 [7] (аналог стандарта UL94). Сущность метода заключается в определении времени горения и тления вертикально закрепленного образца. По стойкости к горению вертикально

закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2, где ПВ-0 – это наивысшая стойкость к горению.

Воспламенение определяется как пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления [6].

При испытании на воспламенение раскаленной проволокой [8] образец считается прошедшим испытание, если после отведения проволоки от образца отсутствуют пламя или продолжающееся свечение, или пламя и свечение исчезают в течение 30 с. Температура испытаний подбирается применительно к условиям эксплуатации материала в изделии.

Кислородный индекс характеризует минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала в условиях специальных испытаний [9].

В таблице 1 представлены результаты испытаний материалов Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

Таблица 1. Характеристики горючести трудногорючих композиционных материалов Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

№	Наименование показателя	Стандарт испытаний	Армлен ПЭ-1АПК	Армлен ПО-5АПК
1	Категория стойкости к горению на образцах толщиной 2 мм	ГОСТ 28157	ПВ-0 (V0)	ПВ-0 (V0)
2	Стойкость к воспламенению раскаленной проволокой, °C	ГОСТ Р МЭК 60695-2 – 11	960	960
3	Кислородный индекс, %	ГОСТ 21793	37,2	41,7

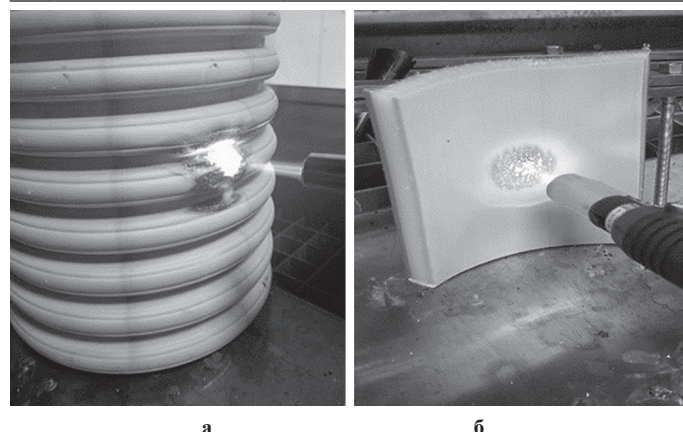


Рис. 6. Фотографии процесса испытания на горючесть: а – труба типа ЭЛЕКТРОКОР ОС (производство ГРУППА ПОЛИПЛАСТИК, ТУ 22.21.21-028-73011750-2017) и б – труба типа ЭЛЕКТРОПАЙП ОС.

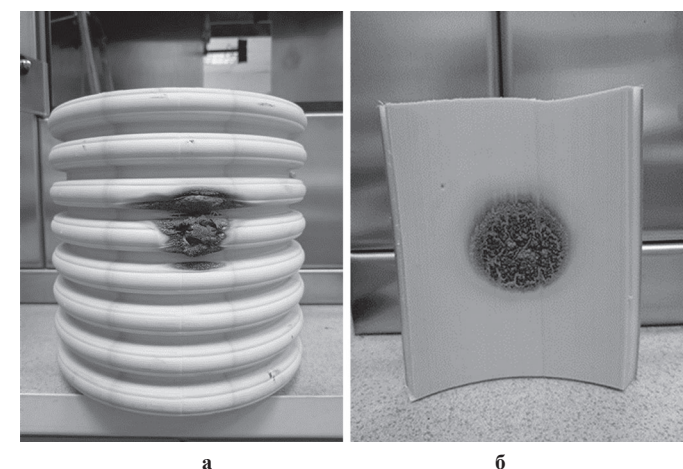


Рис. 7. Фотографии образцов после испытания на горючесть: а – ЭЛЕКТРОКОР ОС и б – ЭЛЕКТРОПАЙП ОС.

Для проведения испытания на стойкость к горению применялись образцы толщиной 2 мм. В процессе испытания образец не поддерживал горение после каждого приложения пламени, не наблюдалось и падения горящих капель.

В документации ПАО «Россеть» принят тест для труб (кабель-каналов) воздействием пламенем горелки непосредственно на поверхность трубы со стороны огнезащитного слоя. Для наглядности на рис. 6 представлены фотографии процесса испытания труб на стойкость к воздействию пламени по методике ПАО «Россеть».

Во время воздействия пламени образуется плотная карбонизированная «корка» огнестойкого слоя. Карбонизированный слой дополнительно защищает трубу от возгорания. При прекращении воздействия пламени горение образцов прекращается.

Литература

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов А.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения для полимеров // Электронный ресурс. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zamedliteli-goreniya-dlya-polimerov/viewer> (дата обращения: 04.02.2024).
2. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
3. Плешакова Е.В., Гусев Ю.С. Бромированные антипирены, их воздействие на человека и окружающую среду. Саратов: ООО «Амирит». 2024, 195 с.
4. Корольченко А.Я. Проблемы определения горючести веществ. // Пожаровзрывобезопасность. 2015. том 24, №12. С. 6–8.
5. Хашхожева, Р.Р. Композитные материалы пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Нальчик, 2016. 123 с.
6. ГОСТ 12.1.044–89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введен в действие с 01.01.91 г. М.: Изд-во стандартов, 1987. 196 с.
7. ГОСТ 28157-2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. Введен в действие с 1 февраля 2019 г. М.: Стандартинформ. 8 с.
8. ГОСТ Р МЭК 60695-2-11–2013. Испытания на пожароопасность. Часть 2–11. Основные методы испытаний раскаленной проволокой. Испытание раскаленной проволокой на воспламеняемость конечной продукции. Введен в действие с 1 июля 2014 г. М.: Стандартинформ. 11 с.
9. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. Введен в действие 01.07.1977 г. М.: Стандартинформ. 13 с.