

УДК 679.7:678:544

Е.В. ЧУЛЕЕВА, В.М. ЗОЛОТАРЕВ

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ. ВЛИЯНИЕ МАГНЕЗИТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ГОРЮЧЕСТИ

В зв'язку з підвищеною увагою що до пожежної безпеки кабелів виникла потреба створення нових полімерних матеріалів, які не підтримують горіння. Це матеріали з якнайменшою горючістю. З метою розробки складу полімерних композицій, які забезпечують вищезгадані властивості визначали вплив магnezитів на показники горючості полімерних композицій на основі кополімеру етилену з винилацетатом. Використовували метод диференційної скануючої калориметрії одночасно з моделлю вільної кінетики для кожного складу полімерних композицій. Кінетичні характеристики дозволяють визначити склад з найкращими показниками горючості. Метод є апаратним та забезпечує високу точність та простоту використання у порівнянні з існуючими наразі методами.

Ключові слова: кополімер етилену з винилацетатом, магnezит, горючість, полімерна композиція, кінетика.

В связи с повышенным вниманием по пожарной безопасности требуется создание новых не поддерживающих горение полимерных материалов для кабельной промышленности. Это материалы с как можно меньшей горючестью. Для разработки составов полимерных композиций для кабельной промышленности с вышеупомянутыми свойствами определяли влияние магnezитов на показатели горючести полимерных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом. Использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с моделью свободной кинетики для каждого из составов полимерной композиции. На основании кинетических характеристик определяли состав с наилучшими показателями горючести. Метод относится к аппаратным методам исследования и обеспечивает высокую точность и простоту использования по сравнению с известными и применяемыми в настоящее время методами.

Ключевые слова: сополимер этилена с винилацетатом, магnezит, горючесть, полимерная композиция, кинетика.

In connection with increased attention to fire safety, it is required to create new flame-retardant polymer materials for the cable industry. These are materials with as little combustibility as possible. Used the flame retardants fillers allows to reduce the combustibility. The study tested the inorganic flame retardants in particular magnesites. The study determined the influence of magnesites on the combustibility of the ethylene-vinyl acetate copolymer compositions to obtain HFFR polymer compositions for the cable industry. We used the differential scanning calorimetry method in conjunction with the free kinetics model for each of the formulation of the polymer composition. The study carried out at a temperature from 20 °C to 600 °C and different rates of temperature increase of 50 °C/min, 75 °C/min, 100 °C/min. Based on the kinetic characteristics, the composition with the best HFFR properties we determined, for which the dependence of the conversion degree on the exposure time to an elevated temperature close to the combustion temperature of the polymer compositions we studied. We constructed the graphic dependencies of these characteristics at a temperature of 450 °C. By determining the exposure time and the conversion degree each of the compositions, we can select a polymer composition with the most suitable properties for each specific case, providing a sufficient level of fire safety. The method refers to hardware methods of investigation and provides high accuracy and ease of use in comparison with known and currently used methods.

Keywords: ethylene-vinyl acetate copolymer, magnesites, combustibility, polymeric composition, kinetic studies

Введение. Повышению требований пожарной безопасности к полимерным композициям для изготовления кабельной продукции придается все большее значение из-за возрастающего применения последних в самых различных областях техники и народного хозяйства и ужесточающимися требованиями к пожарной безопасности в строительстве, энергетической отрасли, атомной энергетике, железнодорожном транспорте [1–4].

Одним из способов снижения горючести полимерных материалов на основе полиолефинов является введение в полимерную композицию наполнителей-антипиренов, однако, данные по влиянию на процесс горения полимерных композиций и зависимость его от природы, концентрации вводимых наполнителей, их дисперсности, наличие функциональных групп отсутствуют. Применение получили неорганические наполнители-антипирены в частности магnezиты. Эти материалы не только увеличивают огнестойкость за счет поглощения большого количества тепла, но и нейтрализуют кислые газы, что приводит к снижению дымообразования [5–7].

Нагревание полимерных материалов до температуры, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления за-

канчивается возникновением тления. Тление – беспламенное горение твердого материала при сравнительно низких температурах (400–600) °C, часто сопровождающееся выделением дыма.

Эти процессы целесообразно исследовать при разработке и оценке пожарной опасности полимерных материалов для кабельной продукции.

Целью исследований являлось изучение влияния магnezитов на показатели горючести полимерных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом.

Основные результаты. При проведении исследований использовали сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВ), характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики СЭВ

Наименование показателя	СЭВ 1	СЭВ 2
Плотность, кг/м ³	939	951
Показатель текучести расплава, 2,16 кг, г/10 мин	2,5	5
Содержание винилацетата, %	18	28

В качестве наполнителя-антипирена использо-

вали магнезит, характеристики которого приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики наполнителя-антипирена

Наименование показателя	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O; Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄
Массовая доля, %	
Mg(OH) ₂	98,96
SiO ₂	0,67
Fe ₂ O ₃	0,04
Na ₂ O	< 0,05
Медианный диаметр частиц, мкм	
– Средний (D ₅₀)	1,4
– Максимальный (D ₉₈)	8,35
– Минимальный (D ₁₀)	1,02

Образцы полимерных композиций на основе СЭВ с различным содержанием наполнителя-антипирена изготавливали методом вальцевания при температуре (170 ± 5) °С в течении 7–10 мин. Вальцы имеют фрикцию 1,5.

Состав полимерных композиций приведен в табл. 3.

Таблица 3 – Состав полимерных композиций

Полимерная композиция	Компоненты, %		
	СЭВ 1	СЭВ 2	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O; Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄
1а	60		40
2а		60	40
1в	50		50
2в		50	50
1с	40		60
2с		40	60

Тепловые, температурные и кинетические характеристики определяли по полученным данным на приборе термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей колориметрии TGA/DSC 1/1100 SF компании METTLER TOLEDO при температуре от 20 °С до 650 °С и скорости нагрева (β) 50 °С/мин, 75 °С/мин и 100 °С/мин.

Кинетические расчеты проводились по модели свободной кинетики [8–10]. Модель свободной кинетики основана на зависимости температуры и степени превращения. Каждое превращение дает расчетное значение энергии активации. Скорость реакции при фиксированной степени превращения зависит только от температуры. Используется температурная функция Аррениуса.

Для расчёта использовали анализ трех динамических температурных кривых для каждой полимерной композиции (рис.1). Использовали динамические, изотермические и комбинированные температурные программы.

Обработка кинетических экспериментов основана на теоретическом уравнении С. Вязовкина:

$$\frac{d\alpha}{dt} = ke^{-E/RT} f(\alpha)$$

где, $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость реакции, с⁻¹

k – константа скорости;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная,

Дж/(моль×К);

T – температура, К;

α – степень превращения, %.

Энергия активации $E(\alpha)$ постоянна для определенной степени превращения (изоконверсионный метод).

Скорость химической реакции зависит от степени превращения (α), температуры (T) и времени (t). Скорость реакции зависит от степени превращения $f(\alpha)$. Для каждого процесса скорость своя и определяется экспериментально.

На основании полученных DSC с использованием вышеуказанных программ получаем графические данные зависимости энергии активации $E(\alpha)$ от степени превращения (в нашем случае степени сгорания); зависимость степени превращения (α) от времени испытания (t) при фиксированной температуре (T) и зависимость времени превращения (t) от температуры при фиксированной степени превращения (α) (рис. 1).

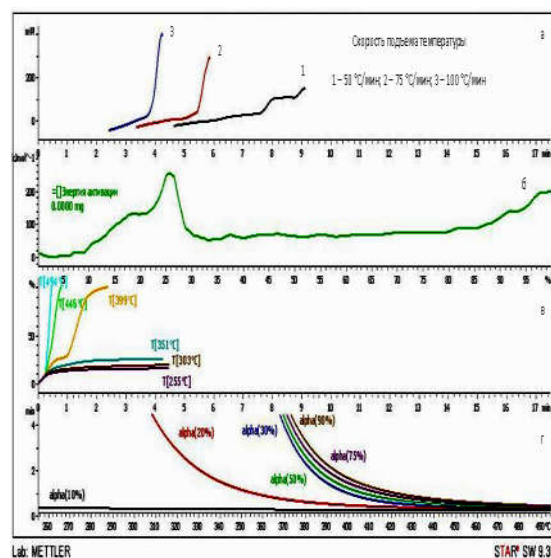


Рис. 1 – Тепловые, температурные и кинетические характеристики : а – зависимость теплового потока от времени испытания; б – зависимость энергии активации от степени превращения; в – зависимость степени превращения от времени испытания; г – зависимость времени превращения от температуры

Для определения влияния ингредиентов полимерных композиций на кинетические характеристики строили графики зависимости времени превращения от температуры при постоянной степени превращения ($\alpha = 75\%$). Результаты представлены на рис. 2, 3.

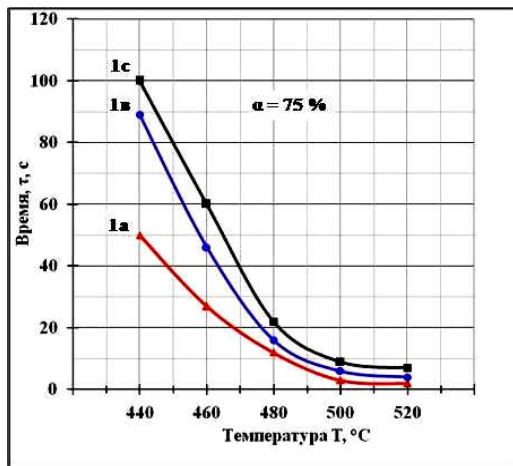


Рис. 2 – Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 1a, 1b, 1c

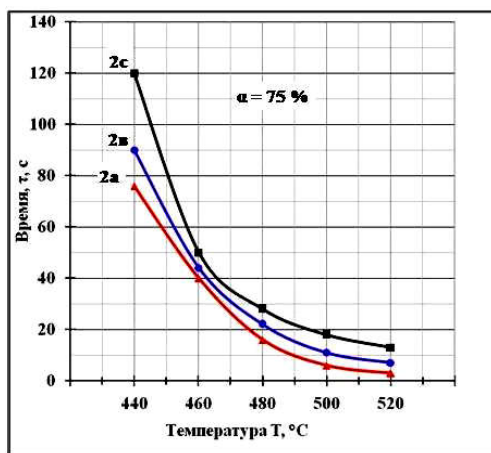


Рис. 3 – Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 2a, 2b, 2c

Из анализа полученных данных следует, что кинетические характеристики полимерных композиций существенно зависят от свойств СЭВ 1 и СЭВ 2.

Время превращения снижается при воздействии повышенных температур. При этом в области температур близких к температурам сгорания (450 °C) время превращения выше для полимерной композиции на основе СЭВ 2. С повышением температуры до 520 °C время превращения снижается (рис. 2, 3).

Для полимерных композиций на основе СЭВ 1 наблюдается аналогичная зависимость. Однако время превращения имеет меньшее значение, чем для полимерных композиций на основе СЭВ 2.

Изучали зависимость степени превращения от времени воздействия повышенной температуры близкой к температуре сгорания полимерных композиций.

Для этого строили графические зависимости этих характеристик при температуре 450 °C (рис. 4, 5).

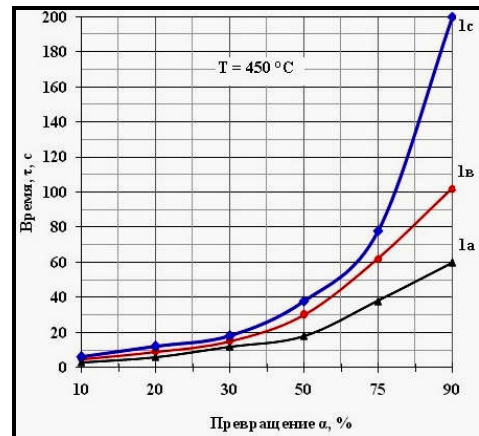


Рис. 4 – Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 1a, 1b, 1c

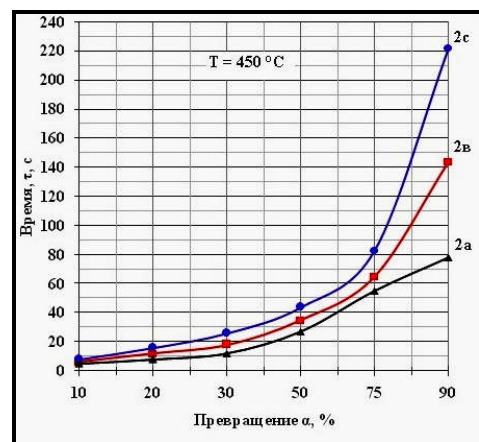


Рис. 5 – Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 2a, 2b, 2c

Из представленных данных следует, что степень превращения α возрастает с увеличением времени воздействия повышенной температуры. При этом время воздействия необходимо значительно увеличивать для полимерных композиций на основе СЭВ 2 (рис. 4, 5).

Вывод. Полученные результаты исследований показывают, что лучшие кинетические характеристики получены для полимерных композиций на основе СЭВ 2 (с большим содержанием винилацетата и большим показателем текучести расплава) и магнетитов в качестве наполнителя-антипирена.

Список литературы

1. ДСТУ EN 50363-7:2010 Матеріали для ізоляції, оболонок і зовнішніх покривів низьконапружних силових кабелів. Частина 7. Безгалогенні термопластичні ізоляційні композиції (EN 50363-7:2005, IDT).
2. ДСТУ EN 50363-5:2010 Матеріали для ізоляції, оболонок і зовнішніх покривів низьконапружних силових кабелів. Частина 5. Безгалогенні вулканізовані ізоляційні композиції (EN 50363-5:2005, IDT).
3. ДСТУ EN 50363-6:2010 Матеріали для ізоляції, оболонок і зовнішніх покривів низьконапружних силових кабелів. Частина 6. Безгалогенні вулканізовані композиції оболонок (EN 50363-6:2005, IDT).
4. *Пешков И.Б.* Материалы кабельного производства / И.Б. Пешков – М.: Машиностроение, 2013. – 456 с.
5. *Тирелли Диего.* Антипилены для композитов / Диего Тирелли // The Chemical Journal. – 2013. – № 1-2. – С. 42-45.
6. Обзор минеральных антипиренов-гидроксидов для безгалогенных кабельных композиций // Кабель-news. – 2009. – № 8. – С. 41-43.
7. *Михайлин Ю.А.* Показа-

тели огнестойкости полимерных материалов и методы их определения / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы – 2011. – № 7. – С. 26–31. 8. Vyazovkin, S, Wight, C.A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim. Acta*, 1999, 340-341: p. 53-68. 9. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low toxic aluminosilicate fillers for phenol formaldehyde adhesives for plywood and particleboard. / *Adhesives in woodworking Industry // Zvolen.*: 1997. c. 114-120. 10. Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // *Journal of Computational Chemistry*. 1997. Vol. 18. № 3. P. 393-402.

References (transliterated)

1. DSTU EN 50363-7:2010 Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 7. Bez-halohenni termoplastychni izolyatsiyi kompozytsiyi [Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 7: Halogen-free, thermoplastic insulating compounds (EN 50363-7:2005, IDT)]. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2013, p. 4. 2. DSTU EN 50363-5:2010 Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 5. Bez-halohenni vulkanizovani izolyatsiyi kompozytsiyi [Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 5: Halogen-free, cross-linked insulating compounds (EN 50363-5:2005, IDT)]. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2013, p. 4. 3. DSTU EN 50363-6:2010 Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 6.

Bez-halohenni vulkanizovani kompozytsiyi obolonok [Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 6: Halogen-free, cross-linked sheathing compounds (EN 50363-6:2005, IDT)]. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2013, p. 4. 4. Peshkov I.B. *Materialy kabel'nogo proizvodstva* [Materials cable production]. Moscow, Mashinostroyeniye, 2013. 456 p. 5. Tirelli Diyeo *Antipireny dlya kompozitov* [Flame retardants for composites]. *The Chemical Journal*. 2013, no. 1-2, pp. 42–45. 6. *Obzor mineral'nykh antipirenov-gidroksidov dlya bezhalogennykh kabel'nykh kompozitsiy* [Overview mineral flame retardants, halogen-free cable for hydroxide compositions]. *Kabel'-news.*, 2009, no. 8, pp. 41-43. 7. Mikhaylin YU.A. *Pokazateli ognestoykosti polimernykh materialov i metody ikh opredeleniy*. [Performance of fire resistance of polymeric materials and methods of their determination]. *Polimernyye materialy – 2011*, no. 7, pp. 26–31. 8. Vyazovkin, S, Wight, C.A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim. Acta*, 1999, no. 340-341, pp. 53-68. 9. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low toxic aluminosilicate fillers for phenol formaldehyde adhesives for plywood and particleboard. *Adhesives in woodworking Industry. Zvolen.*: 1997, pp. 114-120. 10. Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of Computational Chemistry*. 1997, Vol. 18, no. 3, pp. 393-402.

Посмунна (received) 27.11.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Полимерні композиції на основі кополімеру етилену з вінілацетатом. Вплив магнетитів на показники горючості / Чулєєва О. В., Золотарьов В. М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетика: надійність та енергоефективність. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. - No 31 (1253). – С. 74 – 77. Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2224-0349.

Полимерные композиции на основе сополимера этилена с винилацетатом. Влияние магнетитов на показатели горючести / Чулєєва Е. В., Золотарев В. М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Енергетика: надійність та енергоефективність. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. - No 31 (1253). – С. 74 – 77. Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2224-0349.

Polymer compositions based ethylene vinyl acetate copolymer. Influence magnesite on the combustibility performance / Chulieieva O.V., Zolotaryov V.M. // Bulletin of NTU «KhPI». Subject issue: Energy: reliability and energy efficiency. Kharkov: NTU «KhPI». - 2017. - No 31 (1253). – P. 74 – 77. Bibliogr.: 5. – ISSN 2224-0349.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Чулєєва Олена Володимирівна – кандидат технічних наук, головний спеціаліст з полімерних матеріалів науково-технічного центру приватного акціонерного товариства «ЗАВОД ПІВДЕНКАБЕЛЬ», м. Харків; тел.: (057) 754-53-12; e-mail: echuleeva@mail.ru.

Чулєєва Елена Владимировна – кандидат технических наук, главный специалист по полимерным материалам научно-технического центра приватного акционерного общества «ЗАВОД ЮЖКАБЕЛЬ», г. Харьков; тел.: (57) 754-53-12; e-mail: echuleeva@mail.ru.

Olena Chulieieva – Candidate of Engineering Sciences Chief specialist for Polymeric Materials of the Science and Technology Center of Private Joint Stock Company YUZH CABLE WORKS, Kharkiv; tel.: (057) 754-53-12; e-mail: echuleeva@mail.ru.

Золотарьов Володимир Михайлович – доктор технічних наук, професор, генеральний директор приватного акціонерного товариства «ЗАВОД ПІВДЕНКАБЕЛЬ», м. Харків; тел.: (0572) 94-68-30; e-mail: zavod@yuzhcable.com.ua.

Золотарев Владимир Михайлович – доктор технических наук, профессор, генеральный директор приватного акционерного общества «ЗАВОД ЮЖКАБЕЛЬ», г. Харьков; тел.: (0572) 94-68-30; e-mail: zavod@yuzhcable.com.ua.

Volodymyr Zolotaryov – Doctor of Engineering Sciences, Full Professor, Director General of Private Joint Stock Company YUZH CABLE WORKS, Kharkiv; tel.: (0572) 94-68-30, e-mail: zavod@yuzhcable.com.ua