



УДК 678

В.С. Осипчик, А.В. Сухинина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

СОЗДАНИЕ НОВОГО КЛАССА БЕЗГАЛОГЕННЫХ ТРУДНОГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЭВИЛЕНА.

The task of this work is exploitation and investigation of properties of irradiation-crosslinking halogen-free flame retardant compositions for producing cable thermoseating articles. These compositions comprises 40 percents by weight of copolymer ethylene-vinyl acetate, 60 percents by weight of hydrated mineral fillers, such as aluminum trihydrate and magnesium hydroxide, and show excellent flame retardant properties.

Задачей данной работы является создание и исследование свойств радиационно-сшиваемых безгалогенных трудногорючих композиций для производства кабельных термоусаживаемых изделий. Эти композиции содержат 40 весовых процентов сополимера этилена с винилацетатом, 60 весовых процентов минеральных наполнителей, таких как гидроксид алюминия и гидроксид магния, и демонстрируют отличную стойкость к горению.

В настоящее время значительно ужесточились требования к показателям пожарной безопасности к кабелям и кабельным муфтам для электростанций, особенно АЭС, метрополитена, аэропортов, объектов коммунального хозяйства, нефтегазовой и других отраслей.

Наиболее серьезные требования предъявляются по показателям нераспространения горения и дымовыделения. Этим требованиям удовлетворяют так называемые «безгалогенные кабели», изготавливаемые из полимерных композиций пониженной горючести, не содержащих галогенов.

В ближайшем будущем можно ожидать увеличения спроса на пожаробезопасные кабели с изоляцией и оболочкой из полимерных безгалогенных композиций в связи с реализацией программы строительства АЭС в России в 2007-2015 годах и расширением областей использования этих кабелей у других потребителей [1].

Производство таких композиций в России и странах СНГ на данный момент отсутствует. Поэтому вопрос разработки и исследования свойств трудногорючих безгалогенных кабельных композиций, отвечающих современным требованиям и не уступающих по свойствам зарубежным образцам является весьма актуальным.

В качестве полимеров для производства таких композиций в основном применяются полиэтилен низкого давления и сополимер этилена с винилацетатом. В качестве замедлителей горения используются гидроксиды металлов. Основные преимущества этих антипиренов – низкая стоимость и значительно более низкий уровень дымообразования при горении содержащих их материалов по сравнению с материалами, в состав которых входят органические замедлители горения. Однако, эффективность гидроксидов металлов значительно ниже, чем галоген- и фосфорсодержащих соединений, в результате чего действие гидроксидов металлов становится ощутимым при высоких степенях наполнения порядка 50-60% (масс.), когда ухудшаются физико-механические свойства полиолефинов. Уменьшить негативное воздействие больших количеств наполнителя на прочностные свойства полимеров позволяет использование различных типов модификаторов поверхности неорганических наполнителей.

Для модификации или аппретирования неорганических антипиренов, имеющих на поверхности гидроксильные группы, чаще всего применяют органосиланы и органотитанаты. Эти соединения имеют легко гидролизующиеся группы, взаимодействие которых с гидроксильными группами на поверхности антипиренов обеспечивает химиче-



ское связывание с антипиреном, и органические радикалы, придающие поверхности органофильтральность, а, следовательно, улучшающие совместимость с полимерами [2].

Наиболее известным и широко применяемым неорганическим замедлителем горения является тригидрат оксида алюминия. Тригидрат оксида алюминия, предназначенный для применения в качестве антипирена, выпускается различными отечественными и зарубежными фирмами и отличается размером частиц, удельной поверхностью, характером примесей, типом модификатора поверхности. Наряду с гидроксидом алюминия применяется также гидроксид магния. Гидроксид магния обладает тем преимуществом, что в отличие от гидроксида алюминия, который начинает дегидратироваться уже при температуре примерно 190°C, отщепление воды из молекулы гидроксида магния происходит лишь при 340°C. Поэтому композиции, содержащие в качестве антипирена гидроксид магния можно перерабатывать при 200°C и выше [3].

Целью данной работы явилось получение радиационно-сшиваемой безгалогенной трудногорючей композиции, перерабатываемой методами экструзии и литья под давлением, для производства кабельных термоусаживаемых изделий.

В качестве полимерной основы композиций был выбран сополимер этилена с винилацетатом. В качестве антипирена в композиции НГ-1 использовался гидроксид алюминия, а в композиции НГ-2 - гидроксид магния, поверхностно-обработанные органосиланом. Количество антипиренов в обеих композициях составляло 60 (масс.) %.

Смешение компонентов композиций осуществлялось в лабораторном микросмесителе типа Бенбери при температуре 160°C, время смешения составляло 20 минут. Из полученных композиций прессовали образцы для испытаний.

Радиационную обработку образцов осуществляли с использованием β-излучения. В качестве генератора β-излучения использовали ускоритель электронов ЛУЭ-8-5, энергия ускоренных электронов составляла 6,3 Мэв, облучение проводили на воздухе до поглощенной дозы 9 Мрад.

Определение показателя текучести расплава полученных композиций производили на экструзионном пластомере ИИРТ-5 при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг. Значения ПТР композиций приведены в таблице 1.

Табл. 1. Значения ПТР исследуемых композиций.

№ п/п	Композиция	ПТР (190°C; 2,16)
1.	НГ-1	3,6
2.	НГ-2	1,0

Исходя из полученных значений ПТР можно сделать вывод, что композиция НГ-1 может перерабатываться литьем под давлением, а НГ-2 - экструзией.

Физико-механические характеристики композиций НГ-1 и НГ-2 до и после облучения дозой 9 Мрад были испытаны на разрывной машине при скорости перемещения зажимов 25 мм/мин. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Табл. 2. Прочность и относительное удлинение при разрыве образцов из композиций НГ-1 и НГ-2 до и после облучения дозой 9 Мрад.

Композиция	σр, МПа до / после облучения	εр, % до / после облучения
НГ-1	6,1 / 7,1	52 / 85
НГ-2	7,6 / 9,2	40 / 76

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, прочность образцов для обеих исследуемых композиций после облучения возрастает, что обусловлено, по-видимому,



увеличением среднего молекулярного веса. После облучения также происходит возрастание относительного удлинения, что может быть связано с пластифицирующим действием низкомолекулярной фракции, образующейся в процессе облучения, а также вследствие некоторого возрастания молекулярного веса [4].

Для оценки горючести полимерных материалов разработан ряд методов, утвержденных стандартами ГОСТ. Полимеры и полимерные материалы с пониженной горючостью часто характеризуются значениями кислородного индекса (КИ) по ГОСТ 21793-76 и категорией горючести по ГОСТ 28157-89. Кислородный индекс (КИ) или предельный кислородный индекс (ПКИ) – минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, обеспечивающее свечеподобное горение материалов в условиях, регламентированных стандартом ГОСТ 21793-76. КИ (ПКИ) выражают в объемных процентах или объемных долях. Метод КИ позволяет относительно просто сравнить горючесть различных полимерных материалов.

Метод оценки стойкости к горению по ГОСТ 28157-89 предназначен для оценки способности к самозатуханию полимерных материалов. Согласно этому методу самозатухающие полимерные материалы подразделяются на три категории ПВ-0 (время затухания не более 10 с), ПВ-1 (время затухания не более 30 с, горение не сопровождается образованием капель, способных поджечь хлопок) и ПВ-2 (время затухания не более 30 с, горение сопровождается образованием капель) [2].

Были проведены испытания облученных дозой 9 Мрад образцов композиций НГ-1 и НГ-2 по выше перечисленным методам. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Табл. 3. Значения кислородного индекса и категории стойкости к горению для композиций НГ-1 и НГ-2.

Композиция	Категория стойкости к горению	КИ, %
НГ-1	ПВ-0	34
НГ-2	ПВ-0	35

Основным требованием к термоусаживающимся изделиям является возможность их деформирования и последующей усадки при высоких температурах. Эффективность облучения для обеспечения необходимых свойств в этом случае оценивается по специально разработанной методике, заключающейся в измерении относительного удлинения (ползучести) при постепенном увеличении нагрузки при повышенной температуре.

Вычисляли относительное удлинение, соответствующее постепенному увеличению нагрузки на сшитый материал при температуре 130⁰C, и по полученным результатам строили график зависимости относительного удлинения от нагрузки. Результаты испытания образцов из исследуемых композиций, облученных дозой 9 Мрад, представлены на рисунке 4.

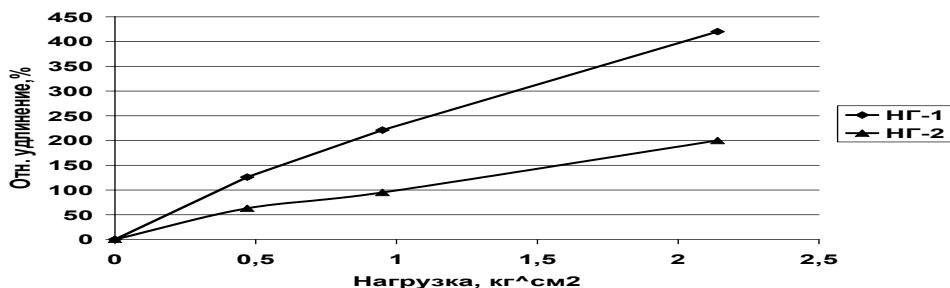


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения от нагрузки образцов из исследуемых композиций, облученных дозой 9 Мрад, при $T=130^0\text{C}$.



По опытным данным производителя термоусаживаемой кабельной арматуры величина сшивки (доза облучения) считается оптимальной и однородной, если относительное удлинение для всех образцов при нагрузке 2 кг/см² находится в пределах 150-450%. Если относительное удлинение составляет менее 150%, то материал переоблучен (высокие степени сшивки); если более 450%, то степень сшивки недостаточна (доза облучения мала).

Из приведенного на рис.4 графика видно, что обе исследуемые композиции имеют достаточные степени сшивания при данной дозе облучения, причем композиция НГ-2 проявляет меньшую деформацию по сравнению с композицией НГ-1 при приложении одинаковой нагрузки, очевидно, за счет приобретенной в процессе облучения более высокой степени сшивания.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о пригодности композиций НГ-1 и НГ-2 для производства кабельных термоусаживаемых изделий.

Список литературы

1. Каменский, М.К. Оценка долговечности пожаробезопасных кабелей/ М.К. Каменский, А.А. Крючков, В.А. Байков// Кабели и провода. – 2007. - №4. - 76 с.
2. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью/ В.В.Копылов, С.Н.Новиков, Л.А.Оксентьевич и др.. М.: Химия. - 1986. - 224 с.
3. Патент РФ № 2114134 от 27.06.1998. Огнестойкая полиолефиновая композиция, имеющая низкое дымообразование и токсичность.
4. Финкель, Э.Э. Радиационная химия и кабельная техника/ Э.Э. Финкель, С.С. Лещенко, Р.П. Брагинский. – М.: Атомиздат. - 1968. - 313 с.

УДК 677.3.027.4.016

А.Е. Третьякова, Н.Н. Почеховская, В.В. Сафонов, А.И. Черняк

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОЛОРИРОВАНИЯ КЕРАТИНА И ФИБРОИНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Use of ions of metals in processes dyeing of textile materials from albuminous fibres allows to reach many of tasks in view, including increase color parameters of painting, and also its durability to operational conditions, decrease in expenses for a power consumption and reactants, maintenance of stable ecological safety.

Применение металлосодержащих комплексообразующих соединений в процессах колорирования текстильных материалов из белковых волокон позволяет достичь многих из поставленных задач, включая повышение колористических параметров окраски, а также ее прочности к эксплуатационным условиям, снижение затрат на расход энергии и реагентов, обеспечение стабильной экологической безопасности.

Катионы металлов оказывают существенное влияние в процессах отделки текстильных материалов. Из литературы известно, что катионы металлов образуют различные по прочности и строению комплексы как с красителем, так и с волокном, оказывают влияние на электрохимические свойства волокна, структуру и жесткость воды.

Ионы металлов могут выполнять роль дополнительных активных центров сорбции на волокне.