

Е.В. Чулеева, В.М. Золотарев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИГИДРАТА ОКСИДА МАГНИЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Мета.* Метою статті є визначення впливу дигідрату оксиду магнію на показники горючості полімерних композицій на основі кополімеру етилену з вінілацетатом для розробки складу полімерних композицій, що використовуються під час виготовлення кабелів з підвищеними вимогами з пожежної безпеки. *Методика.* Для проведення досліджень використовували метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК) та визначили зміну теплового потоку в залежності від тривалості іспиту кожного з складів за значень температур від 20 °С до 600 °С та різних швидкостях підвищення температури: 50 °С/хв, 75 °С/хв, 100 °С/хв. Використовуючи модель вільної кінетики визначали залежність енергії активації від ступеню перетворення, залежність ступеню перетворення від тривалості випробування, залежність тривалості перетворення від температури для кожної концентрації. З метою порівняння цих показників кожної з композицій будували графіки залежності тривалості перетворення від температури та залежності ступеню перетворення від терміну впливу температури під час згоряння кожної композиції. *Результати.* Отримано кінетичні характеристики, які дозволяють визначити склад, що забезпечує кращі результати зі зниження кінетичних показників горючості полімерних композицій. *Наукова новизна.* Вперше використано ДСК та модель вільної кінетики з метою визначення впливу властивостей компонентів полімерних композицій на показники горючості. *Практичне значення.* Результати досліджень доцільно використовувати для розробки складу полімерних композицій, що використовуються під час виготовлення кабелів. Бібл. 18, табл. 3, рис. 9.

*Ключові слова:* кополімер етилену з вінілацетатом, дигідрат оксиду магнію, горючість, полімерна композиція, кінетика.

*Цель.* Целью статьи является определение влияния дигидрата оксида магния на показатели горючести полимерных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом для разработки составов полимерных композиций для кабельной продукции с повышенными требованиями по пожарной безопасности. *Методика.* Мы применили метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и определили зависимость теплового потока от времени испытания для каждого состава при температурах от 20 °С до 600 °С и разной скорости подъема температуры: 50 °С/мин, 75 °С/мин, 100 °С/мин. Используя модель свободной кинетики определили зависимость энергии активации от степени превращения, зависимость степени превращения от времени испытания, зависимость времени превращения от температуры для каждой концентрации. Для сравнения этих показателей для каждой композиции строили графики зависимости времени превращения от температуры и зависимости степени превращения от времени воздействия температуры при сгорании каждой из композиций. *Результаты.* Получены кинетические характеристики, позволяющие определить состав, обеспечивающий лучшие результаты по снижению кинетических показателей горючести полимерных композиций. *Научная новизна.* Впервые мы использовали ДСК и модель свободной кинетики для определения влияния свойств ингредиентов полимерных композиций на показатели горючести. *Практическое применение.* Результаты исследований могут быть использованы при разработке полимерных композиций для кабельной продукции. Библ. 18, табл. 3, рис. 9.

*Ключевые слова:* сополимер этилена с винилацетатом, дигидрат оксида магния, горючесть, полимерная композиция, кинетика.

**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. Применение получили неорганические наполнители-антипирены, в частности гидроксиды магния. Эти материалы не только увеличивают огнестойкость за счет поглощения большого количества тепла, но и нейтрализуют кислые газы, что приводит к снижению дымообразования [5-9].

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

чивается возникновением тления. Тление – это беспламенное горение твердого материала при сравнительно низких температурах (400-600) °С, часто сопровождающееся выделением дыма.

К кабельной продукции предъявляются требования по показателям горения: экзотермической реакции с окислителем, теплоте сгорания, температуре сгорания, энергии тепловыделения, скорости горения. Данные по этим показателям для полимерных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом и оксида магния отсутствуют [10, 11]. Поэтому эти процессы целесообразно исследовать при разработке и оценке пожарной опасности полимерных материалов для кабельной продукции.

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

**Экспериментальная часть.** При проведении исследований использовали сополимеры этилена

© Е.В. Чулеева, В.М. Золотарев

с винилацетатом (СЭВ), характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики СЭВ

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

В качестве наполнителей-антипиренов использовали дигидраты магния, характеристики которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики наполнителей-антипиренов

Наименование показателя	Mg(OH) <sub>2</sub>	
	Образец № 1	Образец № 2
Массовая доля, %		
Mg(OH) <sub>2</sub>	> 93	> 93,2
SiO <sub>2</sub>	< 0,05	2,2 ± 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,3	0,12 ± 0,02
Na <sub>2</sub> O	< 0,05	–
CaO	–	2,2 ± 0,2
Медианный диаметр частиц, мкм:		
средний (D <sub>50</sub> )	3,0	3,7
максимальный (D <sub>98</sub> )	20,0	12,5
минимальный (D <sub>10</sub> )	1,0	1,1

Состав полимерных композиций приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав полимерных композиций

Полимерная композиция	Компоненты, %			
	СЭВ 1	СЭВ 2	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
			Образец № 1	Образец № 2
1а	60		40	
2а		60	40	
3а	60			40
4а		60		40
1в	50		50	
2в		50	50	
3в	50			50
4в		50		50
1с	40		60	
2с		40	60	
3с	40			60
4с		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.

Дифференциальная сканирующая калориметрия базируется на известном принципе Бюэрса, или принципе теплового потока, в соответствии с которым осуществляется сравнение тепловых потоков образца и контрольного измерения.

TGA/DSC 1 – это высокочувствительный измерительный прибор термогравиметрического анализа

(TGA). Главный узел TGA/DSC 1 – измерительная ячейка, в состав которой входят печь и весы. Помимо массы образца, которая измеряется с помощью встроенных высокоточных весов, TGA/DSC 1 обеспечивает измерение температуры образца. Вместе со значением опорной температуры, эти значения составляют основу термогравиметрического анализа образца. Кроме того, TGA/DSC 1 позволяет измерять сигнал теплового потока, тем самым обеспечивает применение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Температуру образца и сигнал теплового потока определяют на основе показаний датчиков температуры, которая измеряется непосредственно с помощью термопары, установленной в держателе тигля.

Тепловой поток вычисляется по сигналу ДТА (дифференциальный термический анализ), который представляет собой разность между температурой образца и значением температуры, заданным в температурной программе. Данные измерений модуль передает в программное обеспечение, которое определяет величину теплового потока исходя из формул:

$$\varphi = E_{(T)}SDTA,$$

$$SDTA = T_s - T_{set},$$

где  $\varphi$  – тепловой поток,  $E_{(T)}$  – калориметрическая чувствительность,  $T_s$  – измеренная температура образца,  $T_{set}$  – значение температуры, заданное в температурной программе [12].

Кинетические расчеты проводились по модели свободной кинетики [13-18]. 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<sup>-1</sup>;  $k$  – постоянная скорости;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К);  $T$  – температура, К;  $\alpha$  – степень превращения, %.

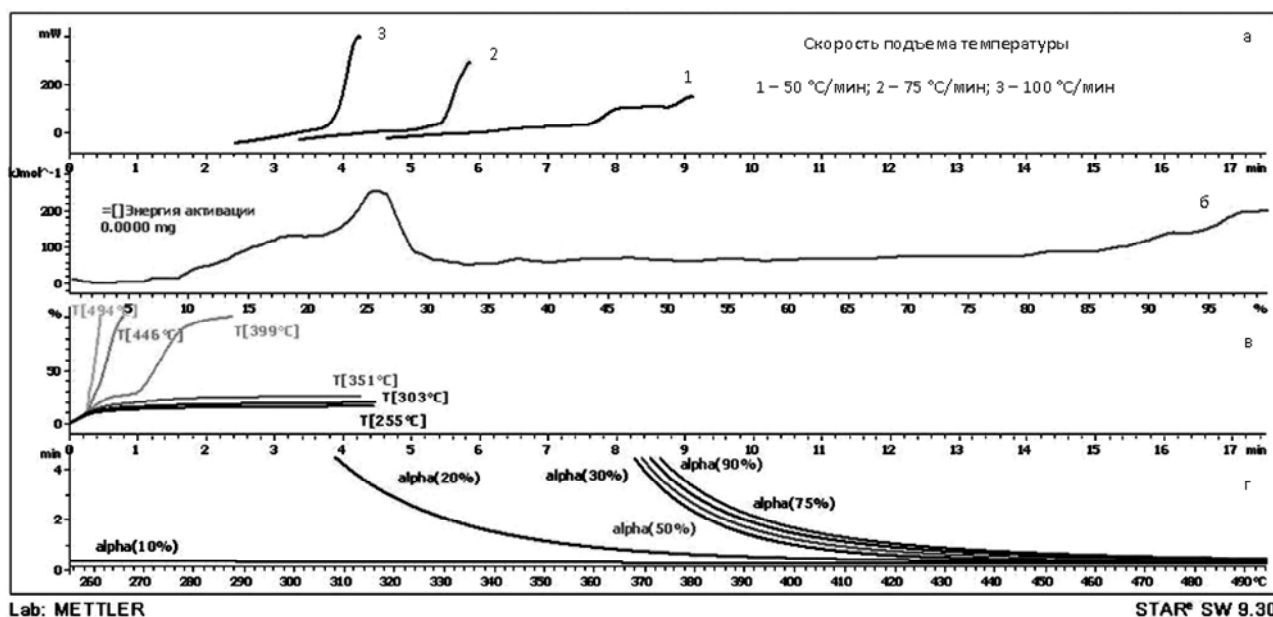
Энергия активации  $E(\alpha)$  постоянна для определенной степени превращения (изоконверсионный метод).

Скорость химической реакции зависит от степени превращения ( $\alpha$ ), температуры ( $T$ ) и времени ( $t$ ). Скорость реакции зависит от степени превращения  $f(\alpha)$ . Для каждого процесса скорость своя и определяются 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 ( $\alpha$ ) от времени испытания ( $t$ ) при фиксированной темпера-

туре ( $T$ ) и зависимость времени превращения ( $t$ ) от температуры при фиксированной степени превращения ( $\alpha$ ) (рис. 1).



Lab: METTLER

STAR® SW 9.30

Рис. 1. Тепловые, температурные и кинетические характеристики: *a* – 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. 2-5.

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

Время превращения снижается при воздействии повышенных температур. При этом в области температур близких к температурам сгорания (430 °С) время превращения выше для полимерной композиции

на основе СЭВ 1 и антипирена (образец №1). С повышением температуры до 520 °С время превращения снижается.

Аналогичная зависимость наблюдается для полимерных композиций на основе СЭВ 2. Однако время превращения имеет большее значение, чем для полимерных композиций на основе СЭВ 1.

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

Для этого строили графические зависимости этих характеристик при температуре 440 °С (рис. 6-9).

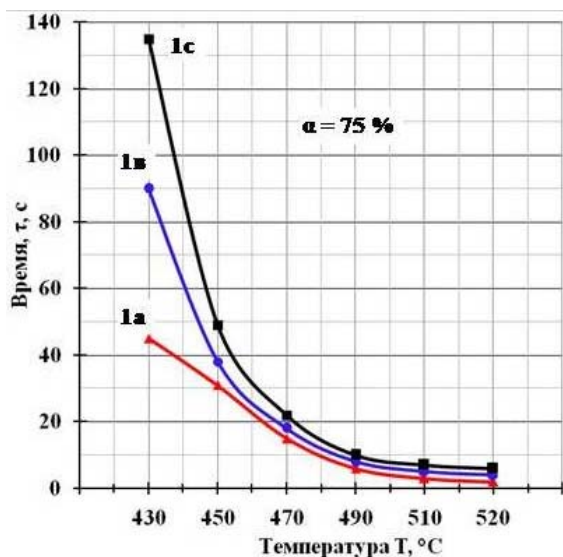


Рис. 2. Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 1а, 1в, 1с

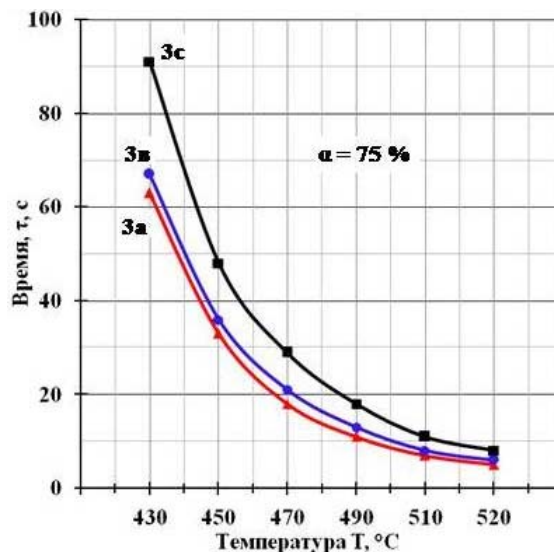


Рис. 3. Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 3а, 3в, 3с

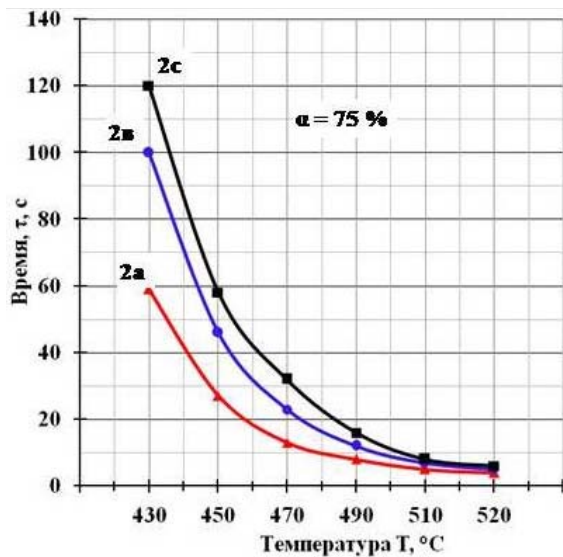


Рис. 4. Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 2а, 2в, 2с

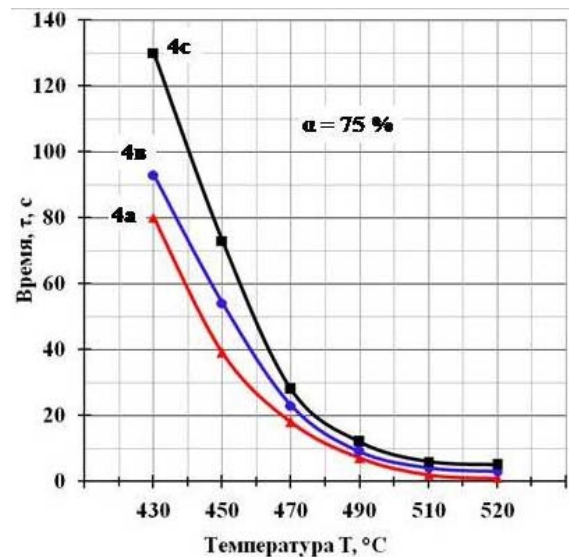


Рис. 5. Зависимость времени превращения от температуры для полимерных композиций 4а, 4в, 4с

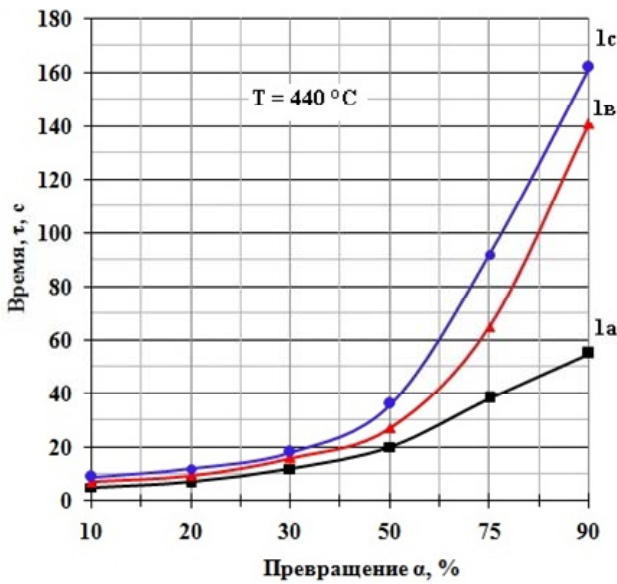


Рис. 6. Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 1а, 1в, 1с

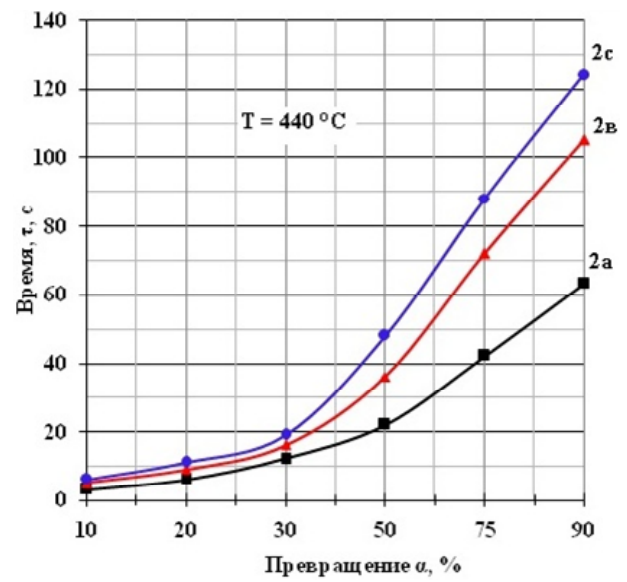


Рис. 7. Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 2а, 2в, 2с

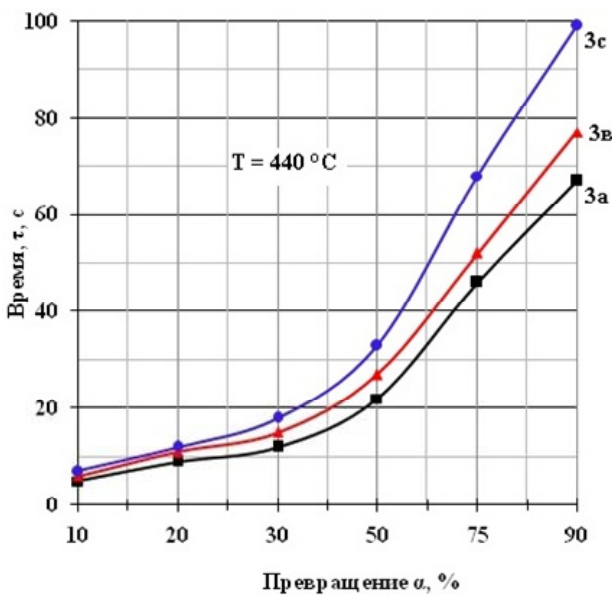


Рис. 8. Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 3а, 3в, 3с

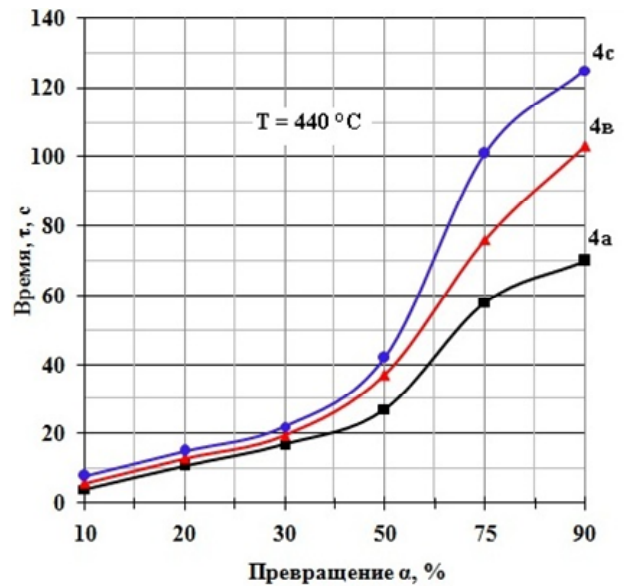


Рис. 9. Зависимость степени превращения от времени воздействия температуры для композиций 4а, 4в, 4с

Из представленных данных следует, что степень превращения  $\alpha$  возрастает с увеличением времени воздействия повышенной температуры. При этом время воздействия необходимо значительно увеличивать для полимерных композиций на основе СЭВ 2 и наполнителя (образец № 2).

#### Выводы.

1. Получены кинетические характеристики, для полимерных композиций на основе СЭВ с использованием в качестве наполнителя антипирена дигидрата оксида магния.

2. Лучшие результаты по снижению показателей горючести обеспечивает композиция на основе СЭВ 2 (с большим содержанием винилацетата и большим показателем текучести расплава) с наполнителем (образец № 2) с меньшим максимальным диаметром частиц и большим содержанием SiO<sub>2</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДСТУ EN 50363-7:2010 Матеріали для ізоляції, оболонки і зовнішніх покриттів низьконапружних силових кабелів. Частина 7. Безгалогенні термопластичні ізоляційні композиції (EN 50363-7:2005, IDT).
2. ДСТУ EN 50363-5:2010 Матеріали для ізоляції, оболонки і зовнішніх покриттів низьконапружних силових кабелів. Частина 5. Безгалогенні вулканізовані ізоляційні композиції (EN 50363-5:2005, IDT).
3. ДСТУ EN 50363-6:2010 Матеріали для ізоляції, оболонки і зовнішніх покриттів низьконапружних силових кабелів. Частина 6. Безгалогенні вулканізовані композиції оболонки (EN 50363-6:2005, IDT).
4. Пешков И.Б. Материалы кабельного производства. – М.: Машиностроение, 2013. – 456 с.
5. Диего Тирелли Антипирены для композитов // 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. Показатели огнестойкости полимерных материалов и методы их определения // Полимерные материалы. – 2011. – №7. – С. 26-31.
8. Herbiet R. Mineral Flame Retardants: Market Outlook and Latest Developments // High Performance Filler. – 2005, pap. 4. – p. 20.
9. Innes J., Innes A. Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments // Rapra Review Reports. – 2004. – vol.14. – no.12. – report 168. – p. 148.
10. EN 13501-6:2014 (E) Fire classification of construction products and building elements – Part 6: Classification using data from reaction to fire tests on electric cables.
11. EN 50399:2011 Common test methods for cables under fire conditions –Heat release and smoke production measurement on cables during flame spread test –Test apparatus, procedures, results.
12. Система термического анализа STAR<sup>e</sup>, руководство по эксплуатации TGA/DSC 1. – Швейцария, Mettler Toledo AG, 2007.
13. Tips on model free kinetics // METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 8. – 1998. – pp. 1-3.
14. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // Thermochimica Acta. – 1999. – no.340-341. – pp. 53-68. doi: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1.

15. Vyazovkin S. What can model free kinetics tell us about reaction mechanisms? // METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom.10. – 1999. – pp. 9-10.

16. Schawe J. Kinetic studies of complex reactions. Part 1: model free kinetics // METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 18. – 2003. – pp. 13-16.

17. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low toxic aluminosilicate fillers for phenol formaldehyde adhesives for plywood and particleboard // Adhesives in woodworking Industry. – 1997. – pp. 114-120.

18. 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. doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.

#### REFERENCES

1. DSTU EN 50363-7:2010. Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 7. Bez-halohenni termoplastychni izolyatsiyini kompozytsiyi [State Standard of Ukraine EN 50363-7:2005. Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 7: Halogen-free, thermoplastic insulating compounds]. Kyiv, 2013. p. 4. (Ukr).
2. DSTU EN 50363-5:2010. Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 5. Bez-halohenni vulkanizovani izolyatsiyini kompozytsiyi [State Standard of Ukraine EN 50363-5:2005. Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 5: Halogen-free, cross-linked insulating compounds]. Kyiv, 2013. p. 4. (Ukr).
3. DSTU EN 50363-6:2010. Materialy dlya izolyatsiyi, obolonok i zovnishnikh pokryviv nyz'konapruznykh sylovykh kabeliv. Chastyna 6. Bez-halohenni vulkanizovani kompozytsiyi obolonok [State Standard of Ukraine EN 50363-6:2005. Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 6: Halogen-free, cross-linked sheathing compounds]. Kyiv, 2013. p. 4. (Ukr).
4. Peshkov I.B. Materialy kabel'nogo proizvodstva [Materials of cable production]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2013. 456 p. (Rus).
5. Tirelli D. Flame retardants for composites. *The Chemical Journal*, 2013, no.1-2, pp. 42-45. (Rus).
6. Overview mineral flame retardants, halogen-free cable for hydroxide compositions. *Kabel-News*, 2009, no.8, pp. 41-43. (Rus).
7. Mikhailin Y.A. Criteria of plastics fire resistance and methods of their testing. *Polimernye materialy*, 2011, no.7, pp. 26-31. (Rus).
8. Herbiet R. Mineral Flame Retardants: Market Outlook and Latest Developments. *High Performance Filler*, 2005, pap. 4, p. 20.
9. Innes J., Innes A. Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments. *Rapra Review Reports*, 2004, vol.14, no.12, report 168, p. 148.
10. EN 13501-6:2014 (E) Fire classification of construction products and building elements – Part 6: Classification using data from reaction to fire tests on electric cables.
11. EN 50399:2011 Common test methods for cables under fire conditions –Heat release and smoke production measurement on cables during flame spread test –Test apparatus, procedures, results.
12. STAR<sup>e</sup> thermal analysis system, operating instructions to the TGA/DSC 1. Switzerland, Mettler Toledo AG, 2007.

13. Tips on model free kinetics. *METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom* 8, 1998, pp. 1-3.
14. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 1999, no.340-341, pp. 53-68. doi: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1.
15. Vyazovkin S. What can model free kinetics tell us about reaction mechanisms? *METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom*.10, 1999, pp. 9-10.
16. Schawe J. Kinetic studies of complex reactions. Part 1: model free kinetics. *METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom* 18, 2003, pp. 13-16.
17. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low toxic aluminosilicate fillers for phenol formaldehyde adhesives for plywood and particleboard. *Adhesives in woodworking Industry*, 1997, pp. 114-120.
18. 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. doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.

Поступила (received) 10.01.2017

Чулеева Елена Владимировна<sup>1</sup>, к.т.н., главный специалист по полимерным материалам,  
Золотарев Владимир Михайлович<sup>1</sup>, д.т.н., ген. директор,  
<sup>1</sup> ПАО «ЗАВОД ЮЖКАБЕЛЬ»,  
61099, Харьков, ул. Автогенная, 7,  
тел/phone +380 57 7545312; e-mail: echuleeva@mail.ru

E.V. Chuleyeva<sup>1</sup>, V.M. Zolotaryov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Private Joint-stock company Yuzhcable works,  
7, Avtogenayaya Str., Kharkiv, 61099, Ukraine.

**Study of the influence of magnesium hydroxide on the combustibility performance of polymer compositions based on ethylene vinyl acetate copolymer.**

**Purpose.** To obtain the flame retardants polymer compositions for cables tested the effect of use EVA compositions with magnesium hydroxide, on indicators combustibility polymer.

**Methodology.** We used the method of differential scanning calorimetry and defined heat flux dependence on the test time for each composition at temperatures from 20 °C to 600 °C rate of temperature rise: 50 °C/min, 75 °C/min, 100 °C/min.

Using the model of free kinetics we determined dependence of the activation energy from the conversion, a dependence of the conversion on the time of the test, the dependence of the time of the conversion from the temperature for each concentration.

To comparison of these parameters for each composition we plotted the dependence of the time of the conversion from the temperature and the dependence the degree of conversion from the time of temperature exposure during the combustion of each of the compositions.

**Results.** We obtained the kinetic characteristics, allowing to determine the composition, which provided the best results to reducing the kinetic parameters of flammability of polymeric compositions.

**Originality.** For the first time we used the DSC and model-free kinetics to determine the effect properties of ingredients of the polymer compositions on the combustibility performance.

**Practical use.** The research results can be used to develop polymer compositions for cable products. References 18, tables 3, figures 9.

**Key words:** ethylene vinyl acetate copolymer, magnesium hydroxide, combustibility, polymeric composition, kinetics.