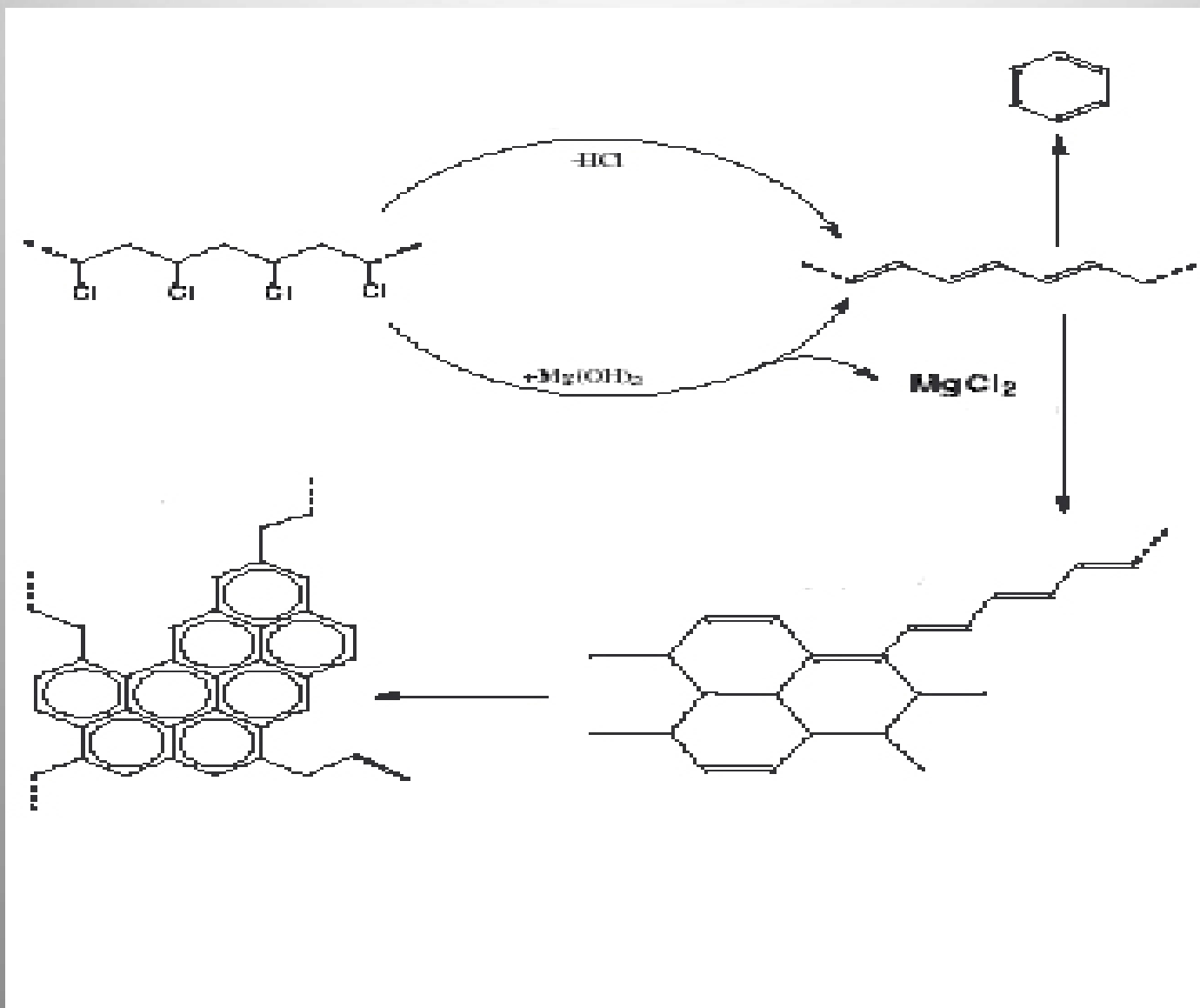


**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ
ГИДРОКСИДА МАГНИЯ КАК
АНТИПИРЕННОГО
НАПОЛНИТЕЛЯ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
КАБЕЛЬНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Механизм разложения ПВХ в присутствии гидроксида магния и без него



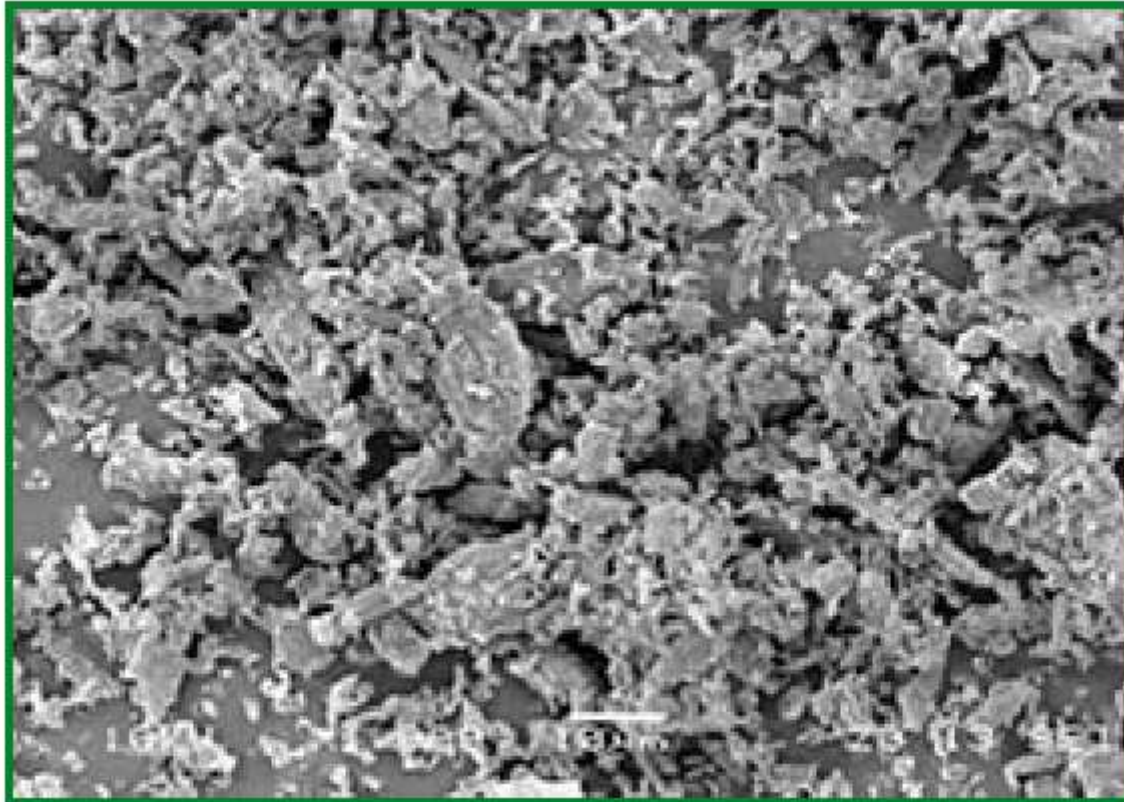
Физические характеристики использованных минеральных наполнителей
Физические характеристики использованных минеральных наполнителей

Наполнитель	Удельный Вес г/см ³	Темп. Разлож. °С	Энергия Разложения (Дж/г)	Выделяющийся газ	Твёрдый Продукт разложения
Al(OH)₃	2,36	180	1100	35% H ₂ O	Al ₂ O ₃
Mg(OH)₂	2,36	330	1250	30% H ₂ O	MgO
MgCO₃	2,90	500	800	50% CO ₂	MgO

Добыча и переработка гидроксида магния в нашей стране

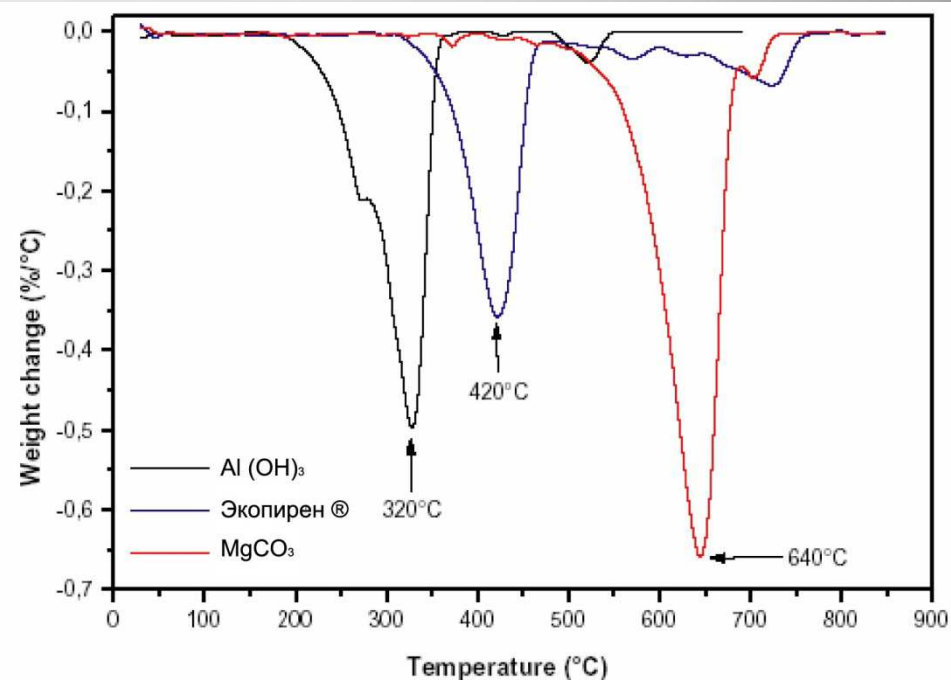
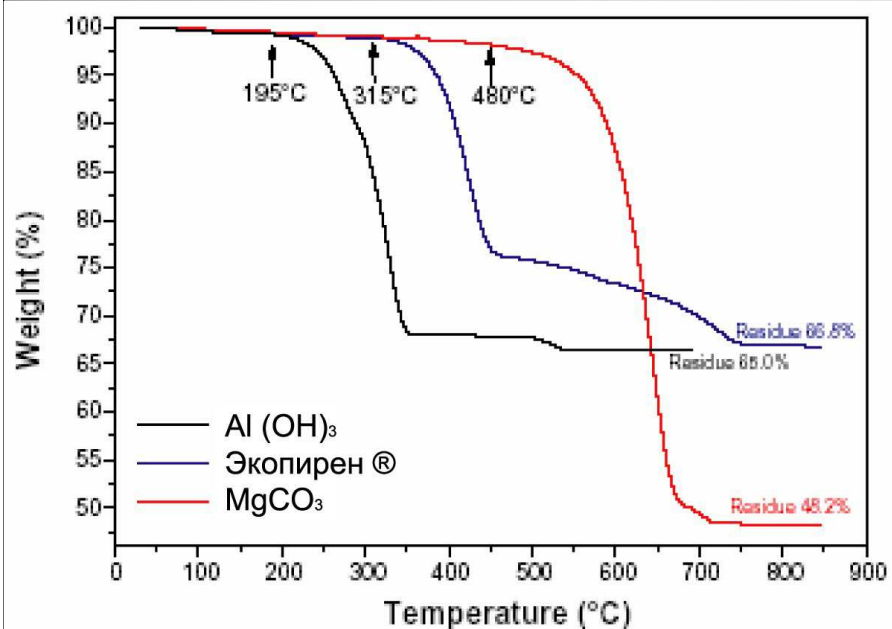


Внешний вид гидроксида магния (Экопирен) в электронном микроскопе



- Температура разложения гидроксида магния максимально точно соответствует температуре пиролиза ПВХ ($\approx 400^{\circ}\text{C}$)
- Температура разложения гидроксида магния выше температурного режима экструзии полиолефинов, а следовательно отсутствие порообразования (в отличие от $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
- Температура разложения гидроксида магния ниже «запредельной» температуры разложения карбоната магния.
- Максимальная энергия разложения приводит к наибольшему эффекту охлаждения полимерной основы при горении

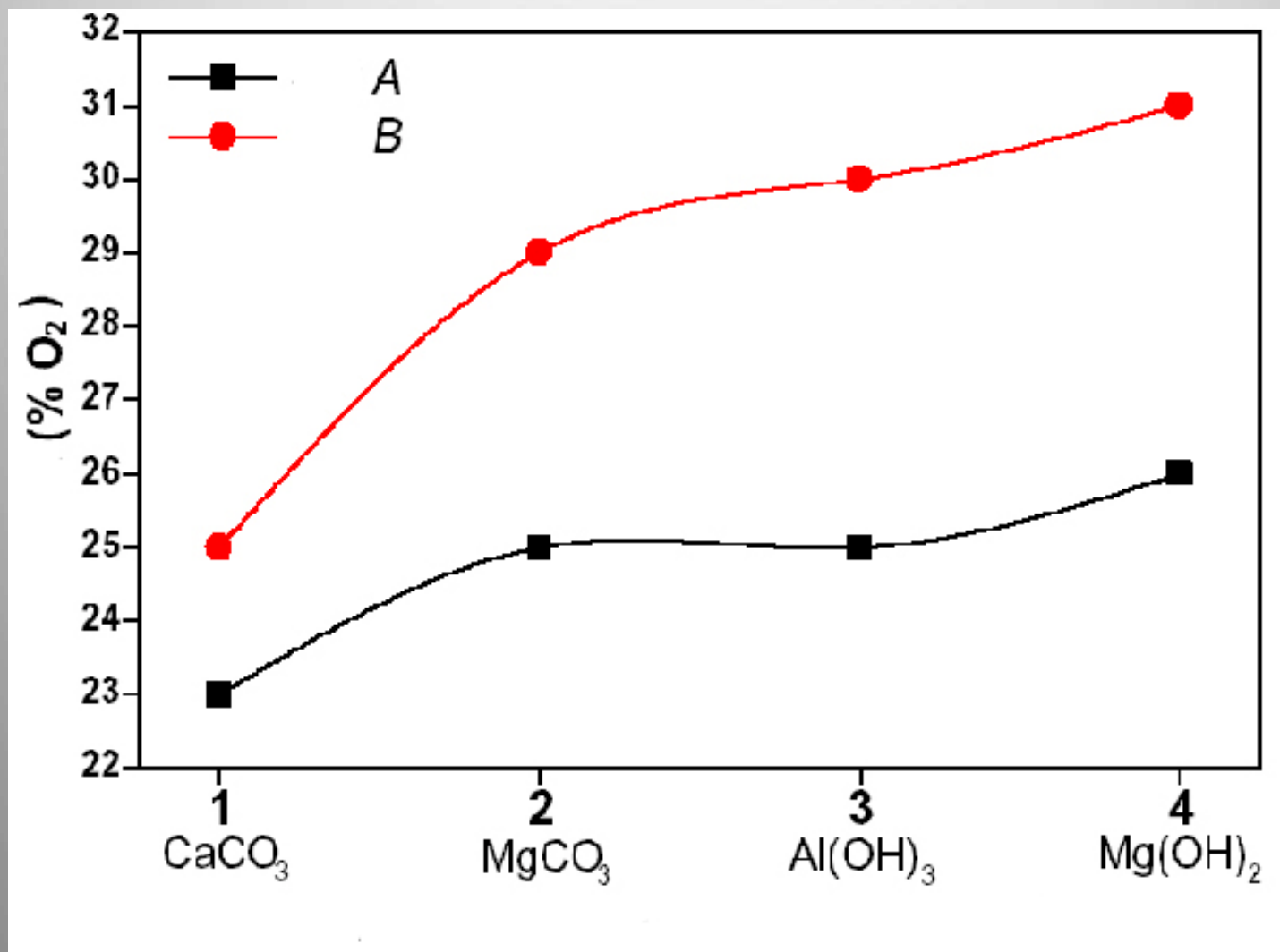
Термогравиметрический анализ гидроокиси алюминия и карбоната магния. На первом графике отображены температуры начала разложения; на втором графике показаны температуры максимального разложения.



Составы из пластифицированного ПВХ с различными антипиренными наполнителями

	<i>Набор А</i>				<i>Набор В</i>			
ПВХ К70	100				100			
Диоктилфталат	45				25			
Фосфорилированный пластификатор	-				25			
Ca/Zn стабилизатор	3				3			
Формулы (рецептуры)	1	2	3	4	1	2	3	4
CaCO₃	70	35	35	35	70	-	-	-
MgCO₃	-	35	-	-	-	70	-	-
Al(OH)₃	-	-	35	-	-	-	70	-
Mg(OH)₂ (Экопирен)	-	-	-	35	-	-	-	70
Характеристики								
КИ (% O₂)	23	26	25	26	25	29	30	31

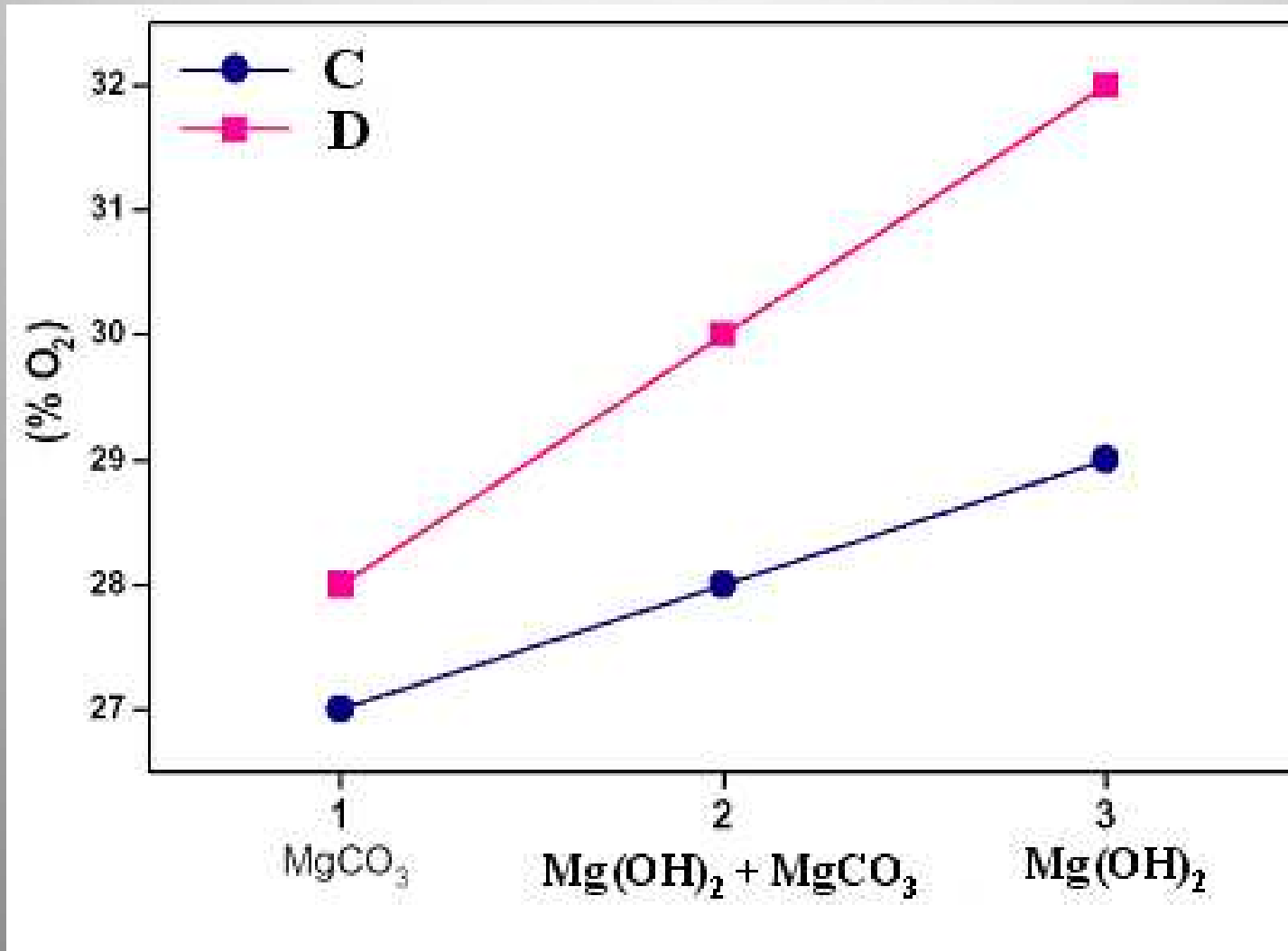
Значения КИ пластифицированных ПВХ компаундов, содержащих различные антипиренные наполнители (цифры на оси X соответствуют номеру формулы в таблице 2)



Составы из пластифицированного ПВХ без содержания тяжелых металлов с различными антипиренными наполнителями и синергетическими пластификаторами (с хлорпарафином)

	<i>Набор С</i>				<i>Набор D</i>		
ПВХ полимер К70	100				100		
Диоктилфталат	35				20		
Фосфорилированный пластификатор	-				15		
Хлорпарафин (52% Cl)	15				15		
Ca/Zn стабилизатор	3				3		
<i>Формулы (рецептуры)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
CaCO ₃	25	25	25	-	40	40	40
MgCO ₃	55	-	-	-	40	-	-
Mg(OH) ₂ (Экопирен®)	-	-	55	-	-	-	40
Mg(OH) ₂ + MgCO ₃	-	55	-	80	-	40	-
<i>Характеристики</i>							
Плотность	1,57	1,54	1,51	1,53	1,58	1,56	1,54
Твердость	88	87	88	87	90	91	90
Стабильность при 200°C (мин)	55	56	54	52	48	53	50
КИ (% O ₂)	27	28	29	30	28	30	32

**Значения КИ пластифицированных ПВХ компаундов,
содержащих различные антипиренные наполнители**



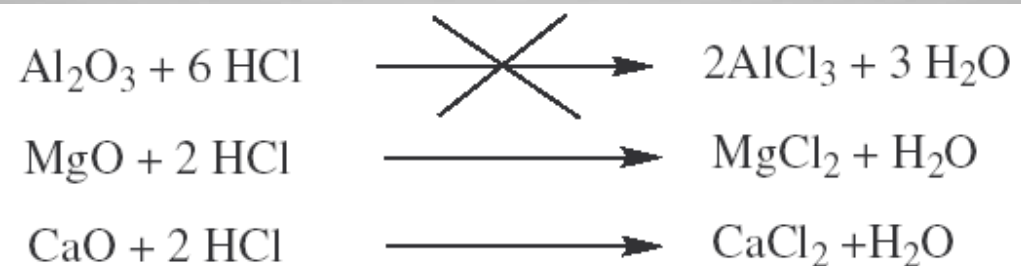
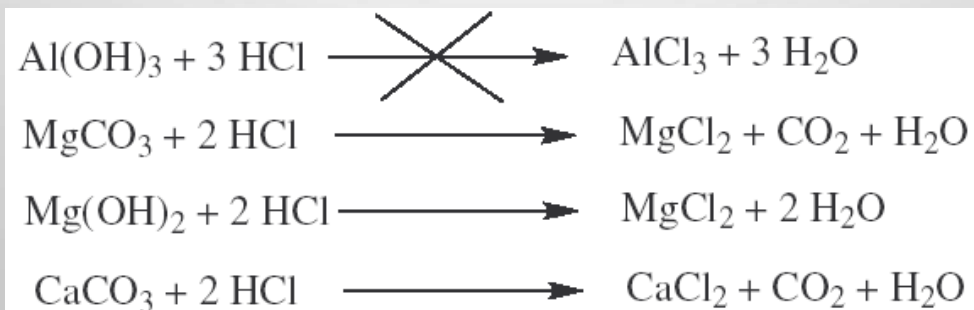
Комментарии

- Эффективность огнестойкости уменьшается в ряду:



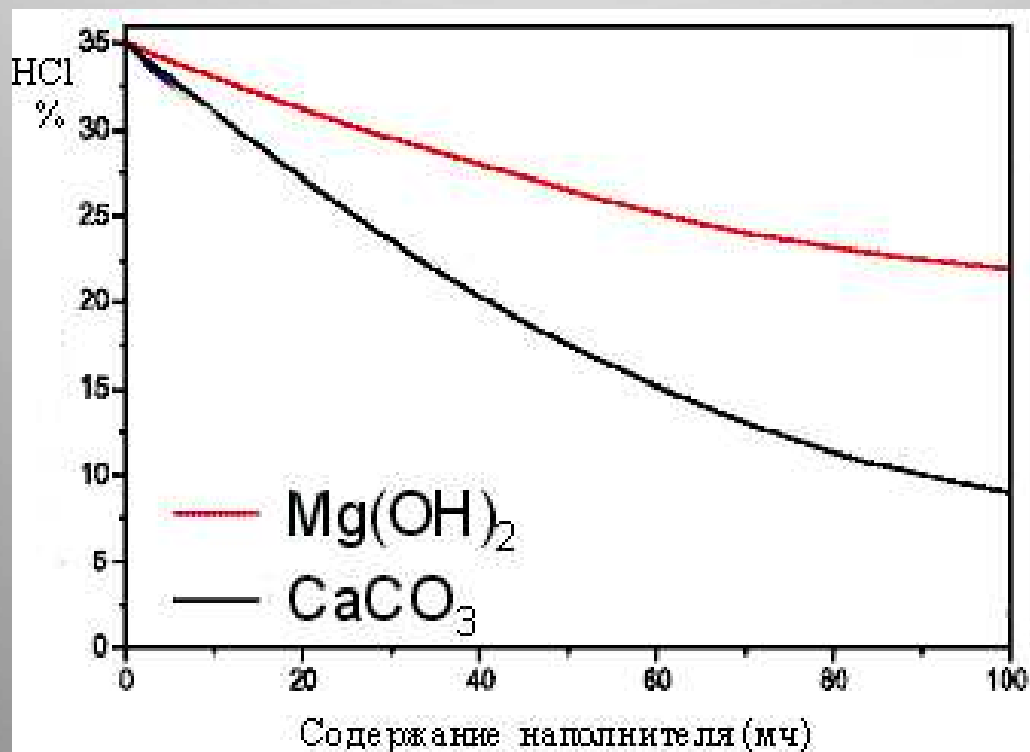
- Использование различных фосфорилированных пластификаторов увеличивает значение КИ до 38, однако это является довольно дорогостоящим решением
- По соотношению функциональность/цена, самым эффективным пластификатором для огнестойкости является хлорпарафин
- Наполнитель на основе гидроксида магния не оказывают влияния на термическую стабильность пластифицированных ПВХ соединений.

Поглощение хлористого водорода

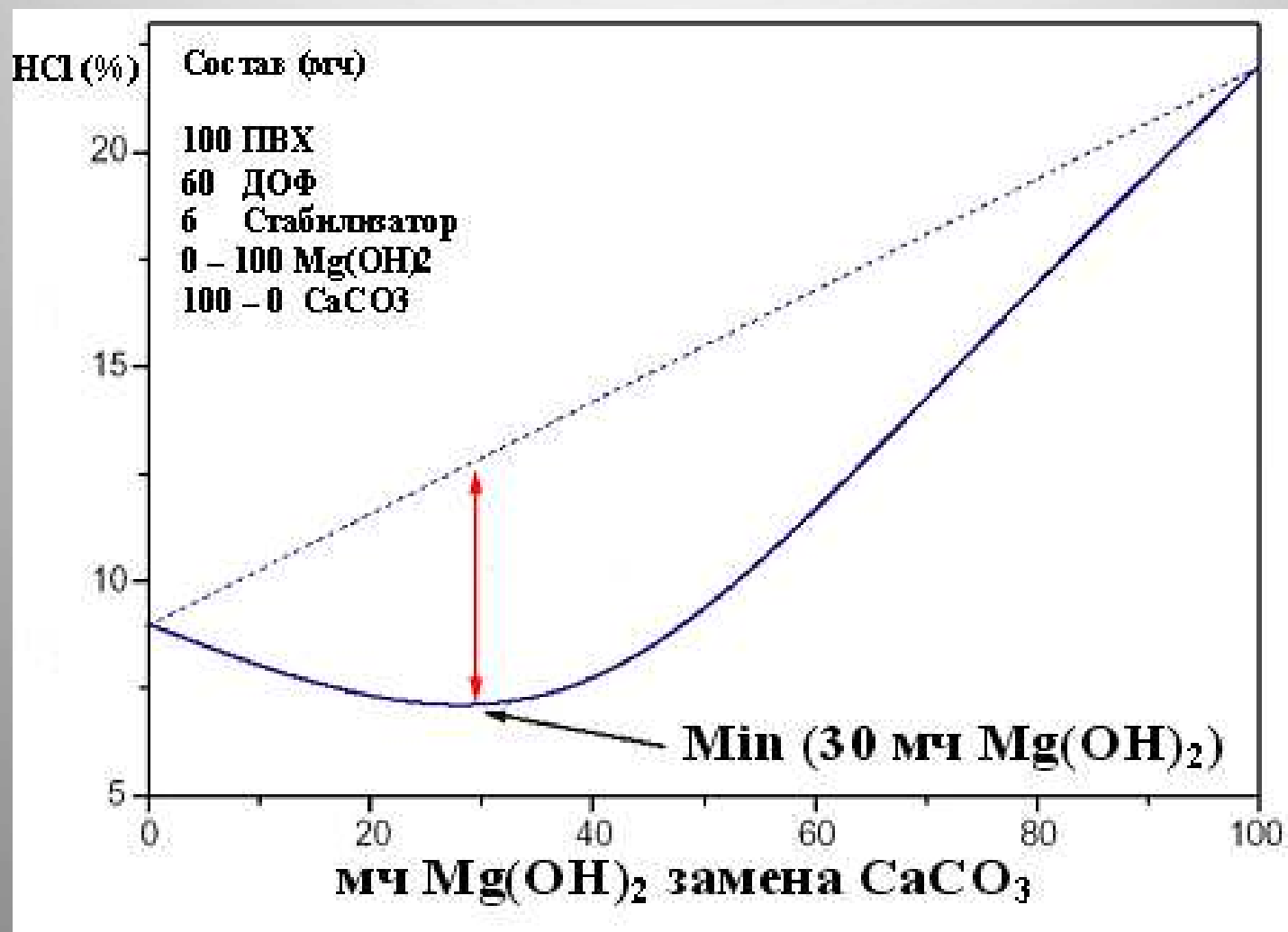


Эффективность поглощения хлористого водорода зависит от:

- Природы наполнителя: $\text{CaCO}_3 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3$
- Размера частиц минерального наполнителя



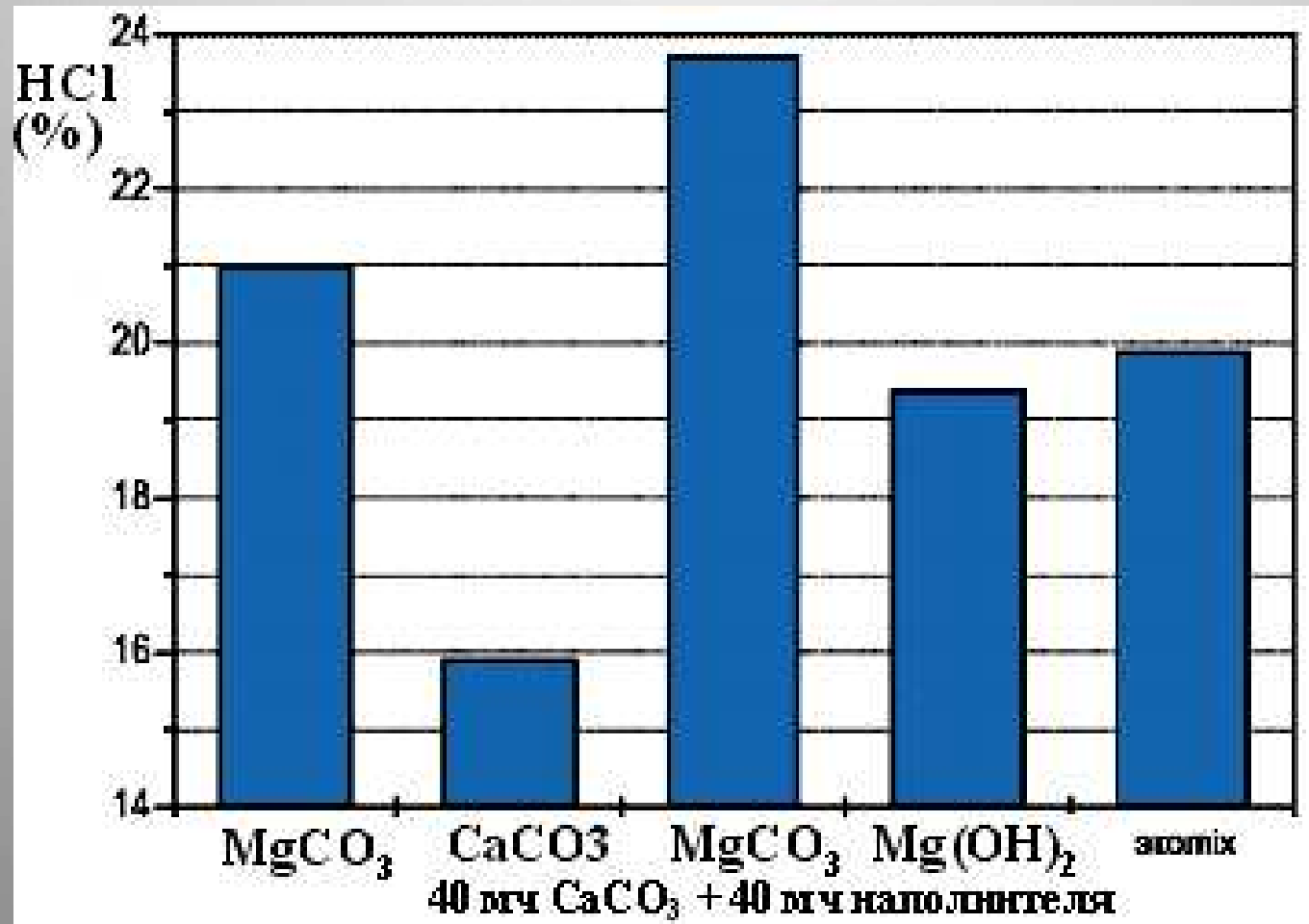
Применение смесевых композиций с высоким КИ и поглощающей способностью



Тестовые композиции для оценки эффективности поглощения HCl

	<i>Набор E</i>				
ПВХ полимер K70	100				
Диоктилфталат	35				
Хлорпарафин (52% Cl)	15				
Ca/Zn стабилизатор	4				
Sb ₂ O ₃	2				
CaCO ₃	40				
<i>Формулы (рецептуры)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
CaCO ₃	40	-	-	-	-
Winnofil S	-	40	-	-	-
MgCO ₃ Карбонат магния	-	-	40	-	-
Mg(OH) ₂ (Экопирен®)	-	-	-	40	-
Mg(OH) ₂ + MgCO ₃	-	-	-	-	40
<i>Характеристики</i>					
Плотность (г/см ³)	1,55	1,55	1,57	1,53	1,54
Эмиссия HCl (%)	21,0	15,9	23,7	19,4	19,9

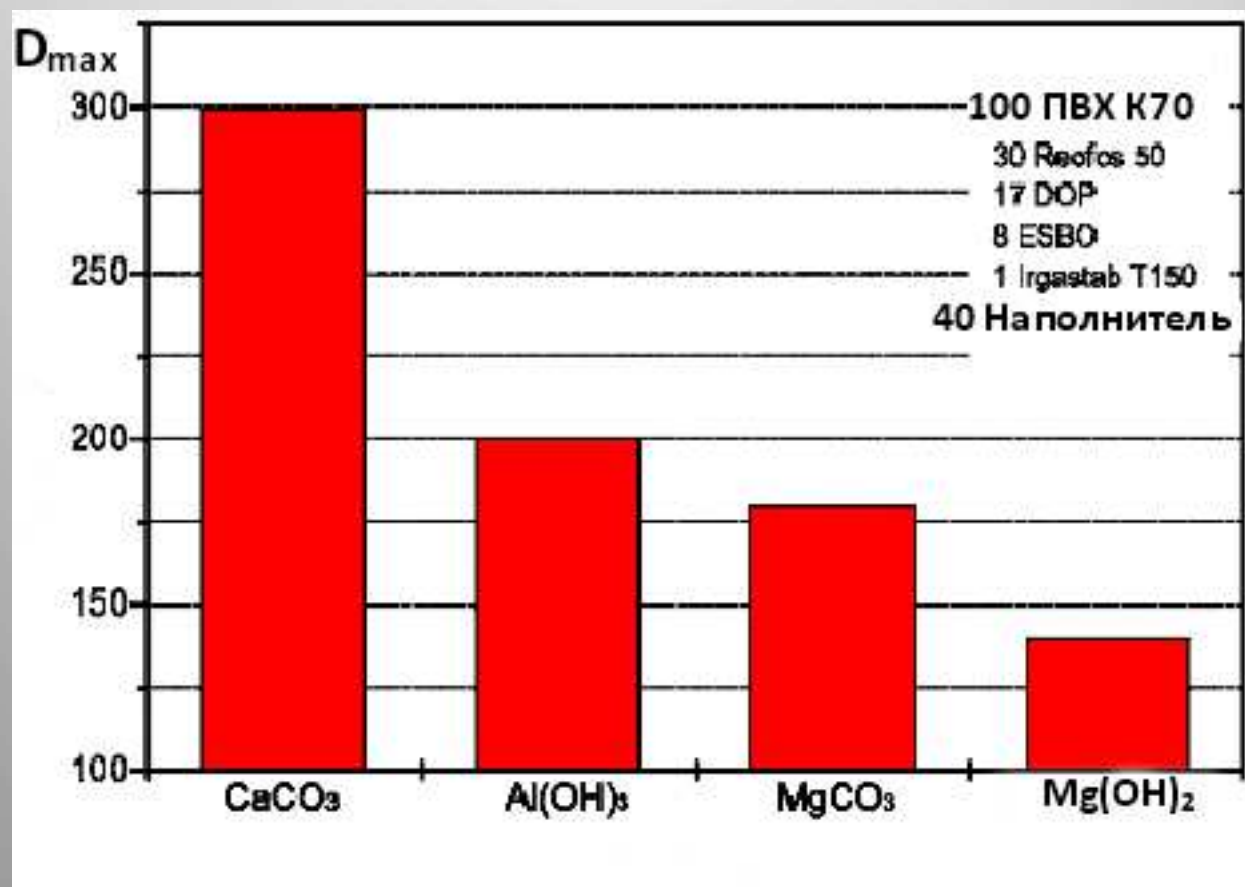
Эмиссия HCl из пластифицированных ПВХ соединений, содержащих 40 мч CaCO₃ и 40 мч другого наполнителя



Уменьшение дымовыделения

Цель – снизить степень образования легколетучих ароматических соединений и увеличить процент образования сшитых ароматических структур

Влияние различных наполнителей на выделение дыма (стандарт ASNМ E-662, «Режим горения»).



MgCl_2 – кислота Льюиса

В отличие от CaCl_2 хлористый магний, образующийся в ходе поглощения HCl является кислотой Льюиса, вызывая «сшивку» ненасыщенной цепи в поликонденсированные структуры (коксование).

Гидроксид магния в сочетании с оксидом сурьмы

	<i>Набор F</i>				
ПВХ полимер К70	100				
Диоктилфталат	35				
Хлорпарафин (52% Cl)	15				
Ca/Zn стабилизатор	4				
Стеариновая кислота	1				
<i>Формулы (рецептуры)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Sb ₂ O ₃	-	1,5	3	4,5	6
CaCO ₃	20	35	50	65	80
Mg(OH) ₂ (Экопирен®)	60	45	30	15	-
Mg(OH) ₂ + MgCO ₃	-	-	-	-	-
Оксид кальция	3	2,25	1,5	0,75	-
<i>Характеристики</i>					
Плотность (г/см ³)	1,52	1,52	1,54	1,56	1,56
Твердость (Sh A)	90	89	90	90	90
Термическая стабильность при 200°C (мин)	65	60	63	68	68
КИ (%)	29	31,5	33	32,5	33
Эмиссия HCl (%)	21,0	17,7	17,4	19	19,4

Замена сурьмы в очень мягких ПВХ соединениях

	<i>Набор G</i>					<i>Набор H</i>		
ПВХ полимер К70	100					100		
Диоктилфталат	60					55		
Хлорпарафин (45% Cl)	15					-		
Хлорпарафин (52% Cl)	-					25		
Ваеростаб 114	3					3		
Стеариновая кислота	1					1		
<i>Формулы (рецептуры)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
CaCO ₃	40	50	60	70	80	40	50	60
Mg(OH) ₂ (Экопирен®)	60	45	30	15	0	60	45	30
Sb ₂ O ₃	0	2	4	6	8	0	2	4
<i>Характеристики</i>								
Плотность (г/см ³)	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,48	1,48	1,48
Твердость (Sh A)	73	73	72	72	73	74	75	75
Термическая стабильность при 200°C (мин)	33	31	33	28	18	24	21	22
КИ (%)	25,0	26,5	27,5	28,0	28,0	26,5	28,0	29,5

**Сравнительные промышленные испытания
гидроксида магния (Экопирен) и тригидрата окиси
алюминия (Апирал). ОАО «Каустик» г. Стерлитамак**

Согласно программы опытно-промышленных работ, утвержденной 25.10.2007г., в цехе №8 в период 10.12.07г.÷11.12.07г. были проведены опытно-промышленные наработки пластика типа НГП марки НГП 30-32 с использованием гидроксида магния марки «ЭКОПИРЕН» с поверхностной обработкой стеариновой кислотой и без неё.

1. Замена $\text{Al}(\text{OH})_3$ на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ снимает проблему пористости, вызванную ранней деградацией гидроокиси алюминия при повышенных температурах, возникающих высокоскоростной экструзией кабелей.
2. Использование гидроокиси магния, позволяет достичь низких кислородных индексов. Использование фосфорилированных пластификаторов и хлорпарафинов помогает увеличить значения КИ в соединениях без содержания сурьмы.
3. Возможна полная или частичная замена оксида сурьмы.

Безгалогенные композиции

Гидроксид магния, благодаря своей высокой температуре разложения наиболее полно удовлетворяет все требования предъявляемые к антипиренам при применении в безгалогенных композициях

Полимерные основы

(EVA) – Этилен-винилацетатный сополимер

(EMA, EEA, EBA) – Этилен-алкилакрилатные сополимеры

(ULDPE) – Металлоценовые полимеры низкой плотности

(Hifax) – Полипропиленовые сополимеры

Виды обработок возможных при применении материалов содержащих гидроксид магния

Модификаторы

- 1) **Силаны**: жидкие вещества, которые вступают в химическую реакцию с поверхностью гидроксидных наполнителей
- 2) **Функциональные полимеры**: полимеры, содержащие реактивные группы (трансплантируемые или сополимеризованные), такие как малеиновый ангидрид, акриловая кислота, глицидил метакрилат.

Технологические добавки

- 1) **Внутренние смазки**: масла или воски, химически совместимые с полимерной смесью
- 2) **Внешние смазки**: добавки, несовместимые с полимерной матрицей и, соответственно, выделяющиеся на поверхности расплавленного соединения во время смешивания или экструзии (фторированные полимеры или воски и силиконовые масла).
- 3) **Стеараты/стеариновая кислота**: традиционные ингредиенты, частично совместимые с полиолефинами.

Эффективность наполнителей в повышении антипиренных свойств этилен-винил ацетатных сополимеров.

	<i>Набор А</i>				
EVA 19	85				
LLDPE-g-MA	15				
Силиконовая смазка	3				
Антиоксидант	1				
	1	2	3	4	5
Тригидрат окиси алюминия	180			90	90
Mg(OH)₂ (Экопирен®)		180		90	
Mg(OH)₂ + MgCO₃			180		90
<i>Характеристики</i>					
КИ (% O₂)	41	39	37	40	38
Температурный показатель при 21% O₂ (°C)	250	>330	320	320	300

Эффективность наполнителей в повышении антипиренных свойств ULDPE сополимеров и Hifax.

	<i>Набор В</i>				
mULDPE или Hifax	85				
LLDPE-g-MA	15				
Силиконовая смазка	3				
Антиоксидант	1				
	1	2	3	4	5
тригидрат окиси алюминия	180			90	90
Mg(OH)₂ (Экопирен®)		180		90	
Mg(OH) ₂ + MgCO ₃			180		90
<i>Характеристики</i>					
КИ (% O ₂)	32	35	28	35	30

Антипиренность комбинации тонкодисперсного осажденного тригидрата алюминия (Р-АТН) и других наполнителей

	<i>Набор D</i>								
EVA 18 + EVA 28	90								
LLDPE-g-MA	10								
Силиконовая смазка	3								
Антиоксидант	1								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Р-АТН 4 м ² /Г	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Mg(OH) ₂ (Экопирен®)		40							
Mg(OH) ₂ + MgCO ₃			40						
Гидроксид магния осажд.				40					
Хунтит/гидромагнезит					40				
Hydrobor*						40			
Борат цинка							40		
Основная соль станната цинка								40	
Станнат цинка									40
<i>Характеристики</i>									
Потери при обжиге (% O ₂)	41	41	40	37	38	38	36	37	35

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

Минеральное сырье используемое для получения Экопирена проходит тщательный лабораторный физико-химический анализ в сертифицированной лаборатории



КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

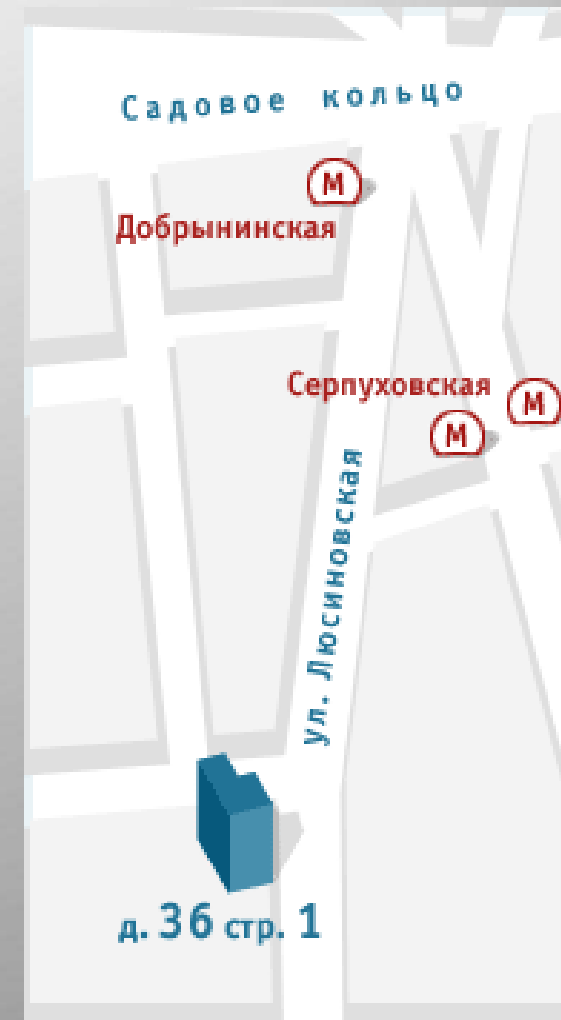
ООО «Русское горно-химическое
общество»

Ул. Люсиновская, д.36, стр.1, 8 этаж
115093, Россия, г. Москва

Тел/факс отдел продаж: +7 495 789 65
30

E- mail: info@ecopiren.ru

Наш сайт: www.ecopiren.ru



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ