

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ И БЕЗГАЛОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Требования к пожарной безопасности кабельных изделий постоянно росли, растут и будут расти как вследствие общих тенденций в этой области в целом, так и в связи со значительной ролью кабельных изделий в процессе возникновения и распространения пламени и, следовательно, в связи с их влиянием на количество пожаров и их масштабы.

Традиционно для изоляции и оболочек кабельных изделий в наиболее значительных объемах применяются композиции на основе поливинилхлоридной смолы (ПВХ) и полиолефинов (ПО), в основном, полиэтилена (ПЭ), как конкретного представителя этого класса полимеров.

В течение долгого времени считалось аксиомой, что там, где требуется повышенная пожаробезопасность, необходимо использовать композиции на основе ПВХ, которые уже по своей природе обладают меньшей горючестью по сравнению с композициями на основе ПЭ. Однако в последние десятилетия, помимо требования пониженной горючести, был остро поставлен вопрос и по другим аспектам проблемы пожаробезопасности: токсичности и коррозионной активности летучих продуктов горения, дымообразующей способности в условиях пожара.

В связи с этим примерно три десятилетия тому назад появилось новое направление работ – создание безгалогенных кабельных композиций на основе ПО. Эти композиции должны были соответствовать по уровню негорючести композициям на основе ПВХ и в то же время иметь преимущества по остальным показателям пожаробезопасности. Появившемуся новому классу материалов был присвоен целый ряд логотипов-синонимов, однако в отечественной практике обычно используется обозначение «HF», что означает безгалогенный негорючий компаунд.

Основанием для проведения таких работ являлось то, что при горении кабелей с серийными ПВХ-композициями выделяются в большом количестве черный дым и такие токсичные летучие продукты, как окись углерода и хлористый водород (HCl). HCl обладает резким раздражающим запахом, а при контакте с водой образуется соляная кислота, имеющая высокую коррозионную активность.

Как правило, придание негорючести безгалогенным композициям на основе ПО обеспечивается введением значительных количеств таких антипиренов, как гидроокись алюминия или магния. При горении безгалогенных полиолефиновых композиций выделяется значительно меньше дыма, а в продуктах горения отсутствует HCl с присущими ему недостатками.

Целью настоящей работы является критическое рассмотрение преимуществ и недостатков композиций на основе

ПВХ и ПО и кабелей в пожаробезопасном исполнении на их основе.

Для такого сравнения использованы многочисленные публикации в технических источниках и экспериментальные данные, полученные при испытаниях кабельных композиций повышенной пожаробезопасности.

Изучение литературных источников по вопросам пожаробезопасности различных кабельных полимерных композиций показывает, что преимущества безгалогенных композиций по сравнению с ПВХ-композициями выглядят не такими уж бесспорными.

Ниже приводятся некоторые сведения по данной проблеме из различных зарубежных источников, опубликованных в различные годы, включая самые последние.

В связи с тем, что в качестве одного из основных показателей негорючести безгалогенных ПО кабельных композиций используется показатель КИ (кислородный индекс), в [1] приведены результаты сравнительных испытаний по определению КИ и испытаний на тепловыделение на кон-калориметре для семи таких композиций. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что ориентация на показатель КИ для безгалогенных композиций может привести к неправильным выводам. Испытания провода с безгалогенной композицией, имеющей наивысший показатель КИ, показали наихудшие результаты по горючести этого провода.

В ряде источников показано, что кабели с использованием безгалогенных композиций по показателю нераспространения горения при пучковой прокладке рекомендуются в основном для тех условий эксплуатации, где необходимо выполнение требований МЭК 332-3 (испытания на нераспространение горения при пучковой прокладке) лишь по категории C, то есть по самой низкой категории [2–6]. В каталоге компании Cleveland Cable Company за 2010 г. [7] указывается на возможность применения безгалогенных композиций для кабельных изделий, отвечающих требованиям МЭК 332-1 (испытания на нераспространение горения одиночных кабелей), МЭК 332-3С и МЭК 332-3А (испытания различной сложности для кабелей при пучковой прокладке). Следует отметить, что кабели типа «нг-LS», выпускаемые с применением современных ПВХ-пластикатов, соответствуют требованиям МЭК 332-3 по категориям А и А FR.

Отмечается, что вследствие низкой технологичности при переработке безгалогенных компаундов возможно выделение части гидратированной воды из применяемых антипиренов, в результате чего кабели на их основе могут не соответствовать заявленным требованиям по нераспространению

нию горения [8]. Также указывается, что области применения кабелей с использованием безгалогенных композиций ограничены из-за низких физико-механических характеристик, а по негорючести они уступают кабелям типа PVC-LSFR.

О недостатках ПО композиций типа «HF» указывается в докладах на конференции «Кабели 2009», Германия [9–12]. Чем выше требования по негорючести, тем больше требуется ввести антипиренов, тем меньше прочность, гибкость, меньше стойкость к истиранию, меньше стойкость к царапинам [9].

Последними требованиями рынка к кабелям типа HFFR являются снижение жесткости, улучшение технологичности, решение проблем применения в зданиях и сооружениях [10].

В [11] отмечены следующие сложности с использованием кабелей типа LSFON:

- из-за высокого наполнения теряется гибкость;
- наполнители легко поглощают влагу и кислоты;
- низкое сопротивление повышенным температурам.

Из ответов на вопрос: почему безгалогенные ПО не так быстро вытесняют ПВХ? [12]:

- высокая цена;
- производители не хотят отказываться от привычных материалов, пока их не заставят;
- подобно другим отраслям промышленности кабельщики с чрезвычайным опасением идут на резкие перемены;
- производители ПО имеют меньший опыт применения своей продукции;
- ПВХ-композиции имеют лучшую технологичность;
- производители ПВХ-композиций имеют более высокую прибыль.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАБЕЛЬНЫХ ПВХ-ПЛАСТИКАТОВ ТИПА «ПП» И ЗАРУБЕЖНЫХ КАБЕЛЬНЫХ КОМПАУНДОВ ТИПА «HF»

В настоящей работе приведены результаты сравнительных испытаний по оценке различных характеристик кабельных ПВХ-пластикатов с пониженной пожароопасностью (ПВХ-пластикаты типа «ПП») и безгалогенных композиций на основе ПО, выпускаемых зарубежными фирмами.

ПВХ-пластикаты с пониженной пожароопасностью разрабатывались в нашей стране с начала 80-х годов прошлого столетия и к настоящему времени имеется широкий ассортимент пластикатов типа «ПП». Пластикаты марок ППИ 30-30 и ППИ 30-35 для изоляции, ППВ-28 и ППВ-32 для внутренних оболочек, ППО 30-35 и ППО 30-32 для наружных оболочек кабельных изделий с индексом «нг-LS» выпускаются ООО фирмой «Проминвест Пластик», г. Харьков, и ОАО «Владимирский химический завод». Пластикаты тех же марок с индексом «Т» выпускаются этими же предприятиями для кабелей, поставляемых в страны с влажным тропическим климатом. Для активно развивающегося рынка кабелей со сшитой полиэтиленовой изоляцией с индексом «нг-LS» были разработаны и выпускаются ООО фирмой «Проминвест Пластик» ПВХ-пластикаты марок ППО 20-40 и ППО 25-40. ОАО «Владимирский химический завод» выпускает для этой цели ПВХ-пластикаты марок ППО 25-40 ВК и ППВ-30 ВК с повышенной коксообразующей способностью.

Различные аспекты пожаробезопасности ПВХ-пластикатов типа «ПП» исследовались на образцах пластикатов и кабелей, начиная с середины 80-х годов, когда были изготовлены первые опытно-промышленные партии ПВХ-пластикатов и кабелей с пониженной пожароопасностью [13]. Эти исследования продолжаются и в настоящее время.

Для сравнительных исследований были выбраны 5 марок безгалогенных композиций ПО фирмы Condor Compounds. Краткая характеристика этих композиций приведена ниже.

1. D-A 898R – безгалогенный негорючий компаунд, являющийся одним из основных продуктов фирмы и широко применяемый в качестве материала для изоляции и оболочек кабелей.

2. CC 7058 EBS – безгалогенный негорючий компаунд на основе ЭВА (сополимера на основе этилена и винилацетата), применяемый для изоляции проводов.

3. CC 7760 – безгалогенный негорючий компаунд, применяемый для изоляции и оболочек кабелей.

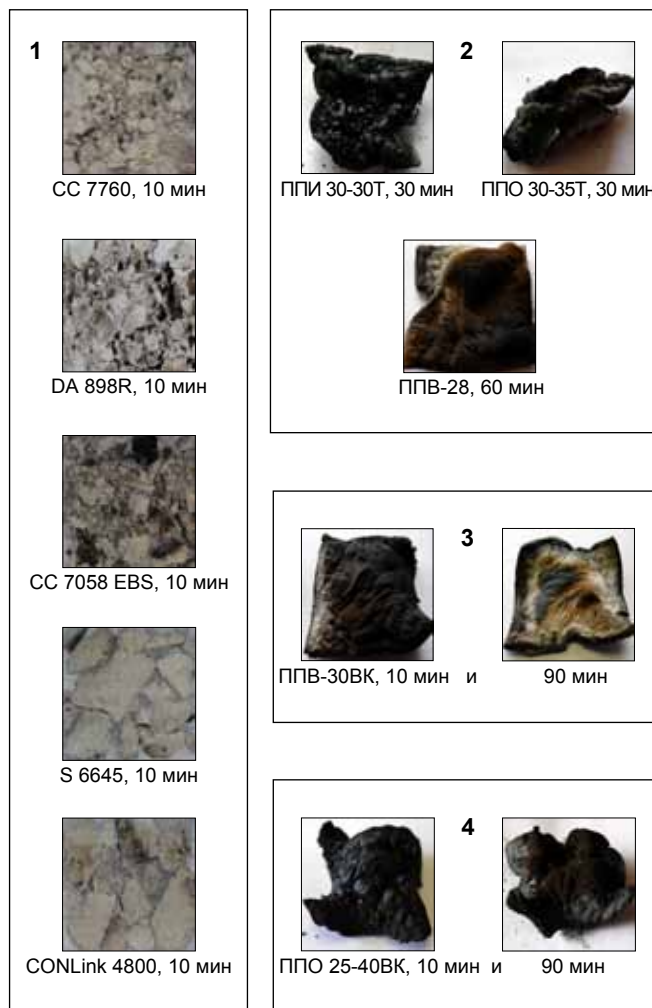


Рис. 1. Состояние образцов после воздействия открытого пламени

1 – все образцы безгалогенных композиций ПО фирмы Condor Compounds, вне зависимости от назначения и степени заявленной негорючести, сгорели до пепла после воздействия открытого пламени в течение 10 мин;

2 – образцы серийных ПВХ-пластикатов марок ППИ 30-30Т, ППО 30-35 и ППВ-28 сохраняют крепкий кокс в течение от 30 до 60 мин;

3 – образцы ПВХ-пластиката с высокой коксообразующей способностью марки ППВ-30 ВК (пластикат предназначен для внутренних оболочек кабельных изделий) сохраняют крепкий кокс как минимум 90 мин;

4 – образцы ПВХ-пластиката с высокой коксообразующей способностью марки ППО 25-40 ВК (пластикат предназначен для наружных оболочек кабельных изделий) сохраняют крепкий кокс как минимум 90 мин.

- 4. CONLink I 4800 – безгалогенный негорючий компаунд, применяемый для изоляции и оболочек проводов и кабелей.
- 5. CONGard S 6645 – безгалогенный негорючий компаунд с очень высокой степенью негорючести (с кислородным индексом 45 %).

ГОРЮЧЕСТЬ КАБЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Пониженной пожарной опасности

Коксообразование при горении

Известно, что способность полимерных композиций образовывать прочный трудногорючий кокс является одной из наиболее значимых характеристик пожаробезопасности. Наличие такого кокса способствует уменьшению горючести, снижению выделения дыма и токсичной окиси углерода. Испытания на коксообразование проводилось на образцах размером 40 × 40 × 1 мм. Время воздействия открытого пламени варьировалось в пределах от 10 до 90 минут. На рис. 1 показано состояние образцов после испытаний. Таким образом, образцы серийных ПВХ-пластиков типа «ПП» превосходят по этому показателю компаунды типа «HF», и тем более видны преимущества ПВХ-пластиков с повышенной коксообразующей способностью типа «ПП-ВК».

Определение тепловыделения на калориметре

Испытания на тепловыделение проводились на калориметре типа OSU марки HRR-3 фирмы Atlas (США). Образцы кабельных компаундов размером 150 × 150 × 2,0 мм подвергались воздействию теплового потока мощностью 35 кВт/м².

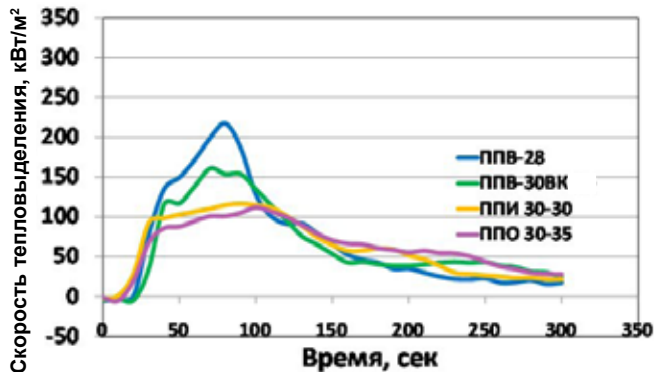


Рис. 2. Тепловыделение образцов типа «ПП»

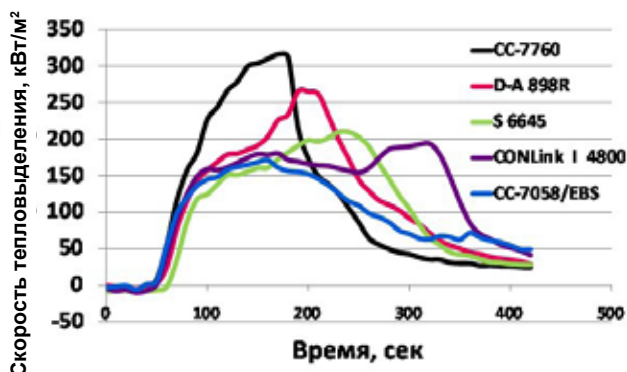


Рис. 3. Тепловыделение образцов типа «HF»

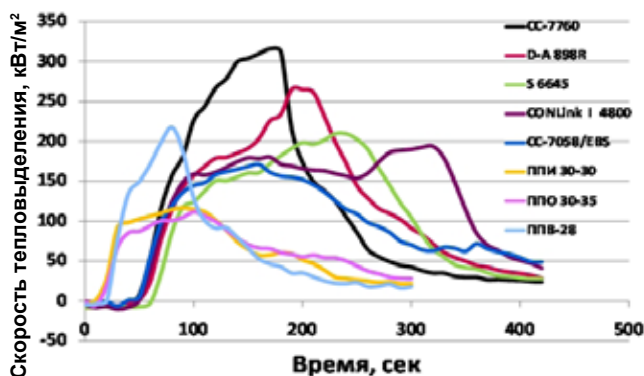


Рис. 4. Тепловыделение образцов типа «HF» и «ПП»

На рис. 2–4 показаны результаты определения тепловыделения образцов ПВХ-пластиков типа «ПП» и безгалогенных композиций типа «HF». Цифровые значения приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видна принципиальная разница по общему тепловыделению образцов типа «ПП» и «HF». Тепловыделение образцов типа «ПП» в 2–3 раза меньше, чем у образцов типа «HF». Это означает, что в равных условиях горение кабелей типа «нг-LS» на основе ПВХ-пластиката типа «ПП» прекратится, а кабели с композициями «HF» будут способствовать дальнейшему распространению зоны горения.

Особенности загорания, горения и затухания композиций типа «ПП» и «HF» при испытаниях на калориметре показаны на рис. 5 и 6.

На примере компаунда типа «HF» марки CONLink I 4800 видно, что вначале наблюдается некоторое замедление загорания, что связано с испарением воды из гидратированного антипирена, однако затем этот компаунд, как и остальные из числа рассматриваемых безгалогенных композиций, горит более 6 мин и сгорает до пепла (рис. 5).

ПВХ-пластикаты типа «ПП» затухают значительно быстрее и образуют несгораемый в этих условиях крепкий

Таблица 1

Тепловыделение образцов типа «HF» и «ПП»

Марка	Общее тепловыделение, кВт/м ²
CONLink I 4800	910
СС 7760	830
D-A 898R	800
CONGard S 6645	730
СС 7058 EBS	710
ППВ-28 партия 02412	380
ППО 30-35 партия 03304	380
ППО 20-35Т партия 01228(3)	380
ППИ 30-30Т партия 02208(3)	380
ППИ 30-30 партия 01291	370
ППВ-28Т партия 02209(3)	370
ППО 30-35 партия 03434	370
ППИ 30-30 партия 02417	370
ППО 25-40ВК партия 03484(2)	280

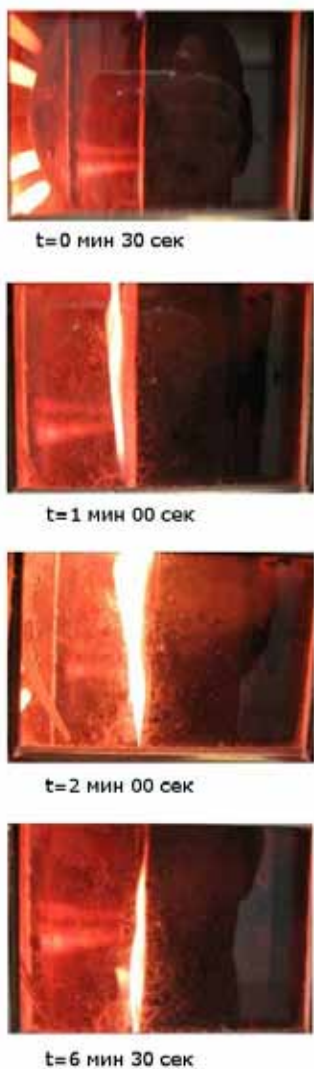


Рис. 5. Особенности горения компаунда типа «HF» CONLink I 4800



Рис. 6. Особенности горения пластикатов типа «ПП»

кокс, в частности, ПВХ-пластикат марки ППО 25-40 ВК затухает менее, чем через 3 мин (рис. 6).

ДЫМООБРАЗОВАНИЕ КАБЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТИПА «ПП» И «HF»

Дымообразование определялось по ГОСТ 24632–81 (ASTM E662-83) «Материалы полимерные. Метод определения дымообразования».

Сущность метода состоит в измерении интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере при термическом разложении материала в условиях горения и тления.

Результаты испытаний представлены на рис. 7–12.

Из приведенных данных по определению дымообразования в условиях горения и тления композиций типа «ПП» и «HF» можно сделать следующие выводы:

- дымообразование композиций типа «HF» в условиях горения значительно меньше, чем у пластикатов типа «ПП».
- дымообразование ПВХ-пластикатов типа «ПП» в условиях тления меньше по сравнению с композициями типа «HF» (усиленное дымообразование в условиях тления некоторых видов кабелей с безгалогенными композициями отмечалось и раньше [14]).

Таким образом, представление о безусловном преимуществе безгалогенных композиций по сравнению

с ПВХ-пластикатами типа «ПП» в части меньшего дымообразования представляется далеко не бесспорным. Косвенным подтверждением этому является и то, что в большинстве публикаций по безгалогенным композициям сравнение по дымообразованию проводится только с серийными ПВХ-композициями, которые действительно являются высокодымными.

О ТОКСИЧНОСТИ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПЛАСТИКАТОВ ТИПА «ПП» И КОМПАУНДОВ ТИПА «HF»

Токсичность летучих продуктов горения за рубежом длительное время оценивалась по британскому стандарту NES-713. Результаты испытаний по методу NES-713 показывали значительно большую токсичность продуктов горения ПВХ-композиций по сравнению с композициями «HF» и основную роль здесь играл выделяющийся при горении HCl. Однако следует отметить, что имеются и другие мнения [8]:

- статистика показывает, что больше всего гибнет людей от отравления окисью углерода;
- метод NES-713 неадекватно показывает высокую токсичность хлористого водорода;
- нет обоснованных данных о соответствии оценки показателя «индекс токсичности» по методу NES-713 реальному положению дел.

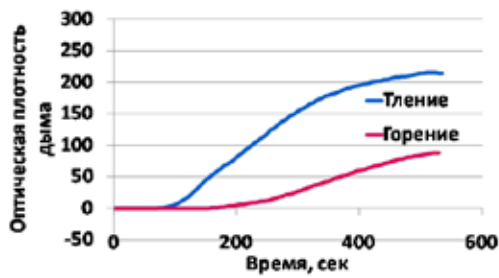


Рис. 7. Оптическая плотность дыма компаунда марки CC 7760

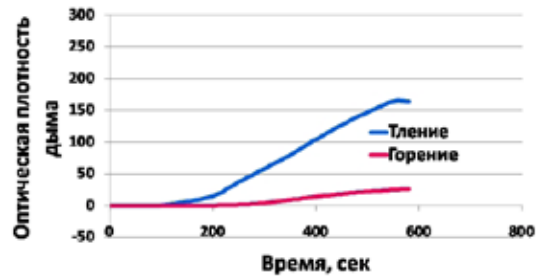


Рис. 10. Оптическая плотность дыма компаунда марки CONLink I 4800

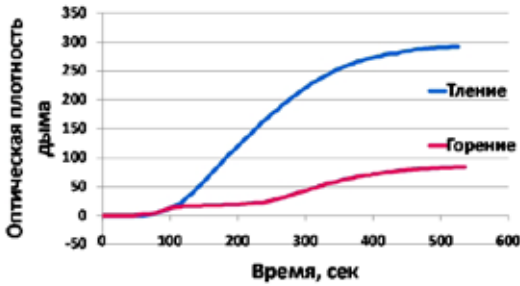


Рис. 8. Оптическая плотность дыма компаунда марки D-A 898R

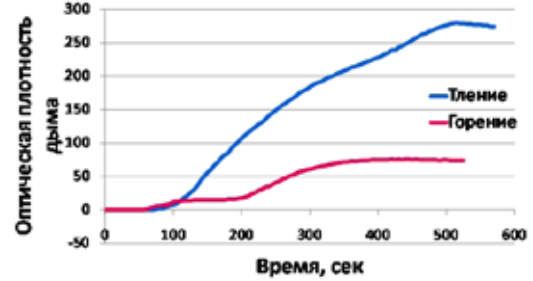


Рис. 11. Оптическая плотность дыма компаунда марки CONGard S 6645

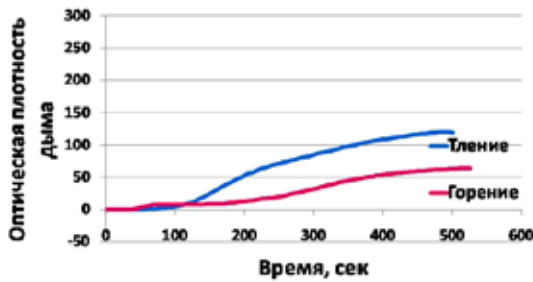


Рис. 9. Оптическая плотность дыма компаунда марки CC 7058 EBS

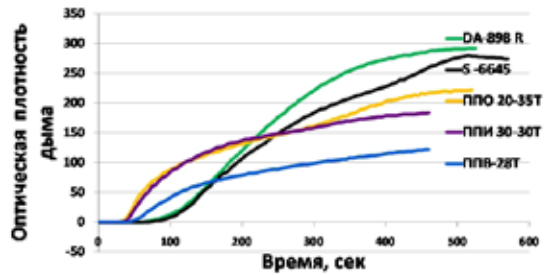


Рис. 12. Оптическая плотность дыма компаунда марки D-A 898R, CONGard S 6645 и пластикаторов ППИ 30-30Т, ППВ-28Т и ППО 20-35Т (тление)

В СССР и России токсичность летучих продуктов горения определялась и определяется по ГОСТ 12.1.044–89.

В соответствии с этим стандартом токсичность летучих продуктов горения оценивается количеством сгорающего

Таблица 2

Токсичность летучих продуктов горения кабельных композиций на основе ПВХ

Марка композиции	Токсичность, $H_{CL_{50}}$ г/м ³	Класс токсичности	Время испытаний, год
И 40-13А	35,5	ВО	1989
ОМ-40	93,3	УО	— « —
НГП 30-32	37,3	ВО	— « —
ИНП (ППИ 30-30)	83,0	УО	— « —
ОНП (ППО 30-35)	101,0	УО	— « —
ОНП-В (ППВ-28)	132,9	МО	— « —
О-25 НДГВ	57,0	УО	— « —
МО 67R	67,0	УО	— « —
7280 В	46,0	УО	— « —
ППВ-1 (ППВ-28)	126,0	МО	2000
ППО-1 (ППО 30-32)	86,4	УО	2000
ППИ-1 (ППИ 30-30)	90,0	УО	2000

Токсичность летучих продуктов горения кабельных композиций на основе ПЭ и других ПО

Марка композиции	Токсичность, $H_{CL_{50}}$ г/м ³	Класс токсичности	Время испытаний, год
ПЭ 153-10К	14,7	ВО	1989
ПЭ 153-117	20,6	ВО	— « —
ПЭ 102-57	12,2	ЧО	— « —
ПЭ 108-273	16,0	ВО	— « —
ПЭ 158-257	17,2	ВО	— « —
D-A 898R («HF»)	46,1	УО	2003
FR 4810 («HF»)	38,0	ВО	— « —

вещества, которое приводит к гибели 50 % подопытных животных (мышей). Согласно стандарту материалы подразделяются на 4 класса:

- чрезвычайно опасные: ($H_{CL_{50}}$ – до 13 г/м³);
- высоко опасные: ($H_{CL_{50}}$ – свыше 13 до 40 г/м³);
- умеренно опасные: ($H_{CL_{50}}$ – свыше 40 до 120 г/м³);
- малоопасные: ($H_{CL_{50}}$ – свыше 120 г/м³).

В табл. 2 приведены данные по определению токсичности летучих продуктов горения композиций на основе ПВХ, в том числе типа «ПП», а в табл. 3 – композиций на основе ПО, в том числе типа «HF» [13]. Все испытания проводились по методике ГОСТ 12.1.044–89.

Очевидны преимущества композиций на основе ПВХ: композиции на основе ПО относятся к классам высоко опасных и умеренно опасных, тогда как ПВХ-пластики типа «ПП» относятся к умеренно опасным и мало опасным.

В настоящее время стоит задача по доведению композиций для изоляции и оболочек кабельных изделий на основе ПВХ и ПО по токсичности летучих продуктов горения до класса малоопасных.

Сопоставляя данные как по серийным композициям, так и по композициям пониженной пожароопасности, можно спрогнозировать, что для ПВХ-пластиков эта задача представляется вполне выполнимой, а для безгалогенных композиций относится к числу труднодостижимых.

О КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПВХ-ПЛАСТИКОВ ТИПА «ПП»

В технической литературе часто отмечается, что при горении кабелей с ПВХ-композициями выделяются в большом количестве черный дым и токсичные летучие продукты, включая окись углерода и HCl. HCl обладает резким раздражающим запахом, а при его контакте с водой образуется соляная кислота, имеющая высокую коррозионную активность.

Однако HCl при горении хлорсодержащих кабелей выполняет и несколько положительных функций:

- под воздействием высоких температур HCl выделяется из ПВХ-композиций в газообразном состоянии и, будучи негорючим газом, уменьшает относительное содержание кислорода в зоне горения, что способствует процессу самозатухания;
- при взаимодействии с трехоксиью сурьмы образуются хлориды и оксихлориды сурьмы, что способствует прерыванию реакции горения в газовой фазе;
- при взаимодействии с мелом в конденсированной фазе образуется негорючий хлорид кальция, а вода и углекис-

лый газ выделяются в газовую фазу с соответствующими огнегасящими эффектами.

Разумеется, отрицательное влияние HCl, выделяющегося при горении ПВХ-композиций, бесспорно:

- HCl приносит свою лепту в токсичность летучих продуктов горения (хотя, как показано ранее, этот вклад не является определяющим);
- HCl обладает раздражающим действием на слизистые оболочки человека.

Однако это явление играет и свою положительную роль: появление в воздухе HCl является своего рода пожарным сигнализатором, в результате чего могут быть приняты более оперативные меры по обнаружению источника загорания, тушению пожара, вызову пожарных команд, своевременной эвакуации людей.

Следует также отметить, что HCl с его раздражающим действием в условиях пожара отнюдь не уникальное явление: при горении безгалогенных ПО-композиций возможно выделение акролеина и фенола, имеющих резкий неприятный запах и высокую токсичность.

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА (ФАКТОР «ФКА»)

Коррозионная активность HCl, выделяющегося при горении кабельных изделий, содержащих ПВХ, наиболее часто используется в качестве доказательства преимущества безгалогенных компаундов, так как другие «преимущества», как показано ранее, носят спорный характер.

В связи с этим следует более подробно остановиться на данной характеристике, которую назовем фактором «ФКА»:

- влияние фактора «ФКА» на степень горючести – нулевое;
- влияние фактора «ФКА» на степень выделения токсичных летучих продуктов горения – нулевое;
- влияние фактора «ФКА» на степень дымовыделения – нулевое.

Таким образом, фактор «ФКА» не влияет на увеличение (уменьшение) пожароопасности кабельных изделий в части условий загорания, распространения зоны горения, гибели людей от задымления и отравления токсичными летучими продуктами. Поэтому фактор «ФКА» следовало бы отнести к постпожарным (послепожарным) характеристикам, являющимся лишь следствием пожара, и вносящим (или не вносящим) некоторую экономическую составляющую в потери от пожара.

Таким образом, повышенная коррозионная активность продуктов горения не может являться серьезным аргументом в пользу повсеместного вытеснения ПВХ-композиций

типа ПП и кабельных изделий типа «нг-LS» на их основе композициями типа «HF» и кабелями типа «нг-HF».

При рассмотрении вопросов пожаробезопасности кабельных изделий следует иметь в виду и степень корректности применяемых методов оценки. Можно привести несколько примеров.

Пример № 1

Применение метода NES – 713 при оценке токсичности летучих продуктов горения искусственно завышает токсичность композиций из ПВХ. Токсичность ПВХ-пластиков типа «ПП», определяемая по ГОСТ 12.1.044–89, в среднем в 2 раза меньше, чем композиций типа «HF».

Пример № 2

Условия испытаний кабелей на дымообразование по МЭК 61034-1,2 воспроизводят, в основном, пламенное горение. В условиях реального пожара не меньшее значение имеет беспламенное (пиролизное) горение, что связано, в частности, с существенным уменьшением содержания кислорода. Поэтому испытания по ГОСТ Р МЭК 61034-1,2 могут искусственно занижать характеристики по выделению дыма при испытаниях кабелей типа «нг-HF».

Пример № 3

Испытания на горючесть методом определения КИ по ГОСТ 12.1.044–89 далеко не всегда пригодны для оценки степени негорючести. В первую очередь это относится к безгалогенным композициям типа «HF». В реальных условиях пожара горючесть кабелей с безгалогенными композициями, имеющими КИ = 30 % и КИ = 50–55 %, может различаться незначительно или, как показано ранее, результаты могут оказаться противоположными по сравнению с ожидаемыми.

Пример № 4

Испытания кабелей типа «нг-HF» по ГОСТ Р МЭК 60332-3 не всегда позволяют достоверно оценивать поведение кабелей, так как одним из основных способов повышения их негорючести является применение огнестойких барьеров в виде стеклянных, стеклослюдинитовых и других огнестойких барьеров, используемых для компенсации относительно высокой степени горючести безгалогенных композиций. Испытания по ГОСТ 12.1.12.044–89 на нераспространение пламени по поверхности изделий может точнее выявить относительно высокую горючесть внешней оболочки, изготовленной из материала типа «HF», и кабеля в целом.

Пример № 5

К очевидным недостаткам метода определения токсичности по ГОСТ 12.1.044–89 относится предлагаемая квалификация материалов, отнесенных к категории «умеренно опасных», (разбег 40–120 г/м³ позволяет отнести к одной категории материалы, различающиеся по токсичности примерно в 3 раза).

Пример № 6

К разряду очевидных недостатков относится градация материалов по коррозионной активности. Принимается, по существу, деление на две категории – на материалы, содержащие галогены, и не содержащие галогенов. Как будто не разработаны ПВХ-пластики типа «ПП» и на их основе кабели с индексом «нг-LS», в которых содержание HCl, выделяющегося при горении, уменьшено в сравнении с общепромышленными продуктами в 2–5 раз. За рубежом

такие композиции и соответствующие кабели классифицируются как «PVC LSFR», то есть компаунды и кабели, выделяющие HCl в условиях горения в количестве не более 15 %.

Такое огрубленное деление не только не позволяет объективно оценить свойства пластиков типа «ПП» и кабелей с индексом «нг-LS», но и ставит ненужные нетехнические барьеры работам по дальнейшему уменьшению выделения HCl из ПВХ-композиций, а также перспективному направлению работ по созданию негорючих ПО композиций с малым содержанием галогенов, например, с использованием бромсодержащих антипиренов – одним из мировых лидеров по приданию негорючести различным полимерным композициям.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ТИПА «ПП» И «HF»

Исходя из вышеизложенного, ниже представлены данные по соотношению пожаробезопасности композиций типа «ПП» и «HF». При этом исходили из следующих предпосылок:

- фактор негорючести представляется решающим с точки зрения пожаробезопасности, и по нему неоспоримое преимущество имеют ПВХ-пластики типа «ПП» и кабели типа «нг-LS»;
- факторы токсичности и дымообразования условно приравнены. Принято во внимание, что в соответствии с Европейской классификацией пожароопасности кабельных изделий CPD характеристики дымообразования и коррозионной активности отнесены к разряду дополнительных;
- фактор коррозионной активности исключен по причинам, изложенным в данной работе.

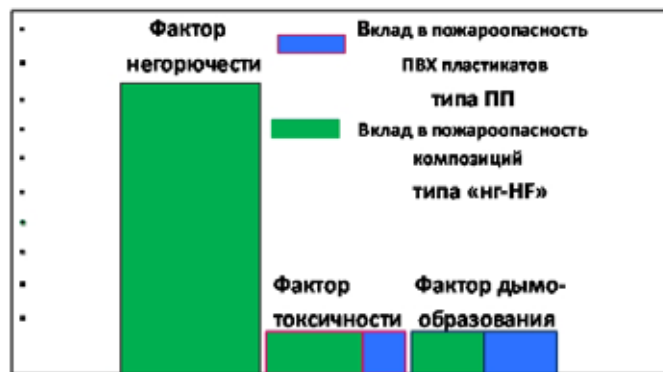


Рис. 13. Относительное соотношение факторов пожароопасности

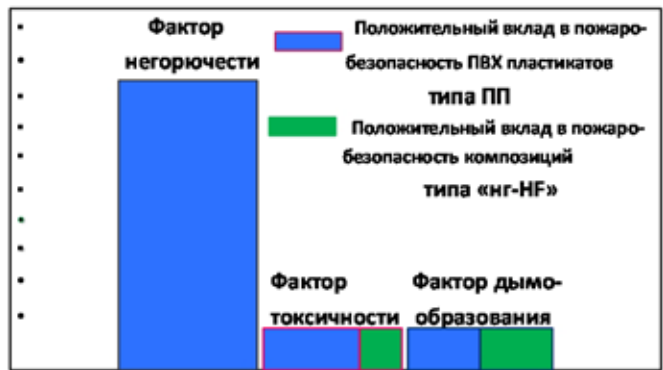


Рис. 14. Относительное соотношение факторов пожаробезопасности

В заключение следует сказать, что нельзя быть сторонником или противником композиций типа «ПП» или «HF» и, соответственно, кабелей типа «нг-LS» и «нг-HF». Необходимо объективно оценивать и руководствоваться целым комплексом важнейших требований, к которым относятся пожаробезопасность, физико-механические и электрические характеристики, экономичность, технологичность, энергоёмкость, трудоемкость переработки, эксплуатационные, экологические и другие характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeffrey M. Cogen. Correlations between pyrolysis combustion flow calorimetry and conventional flammability tests with halogen-free flame retardant polyolefin compounds // Fire and materials 2009. V. 33. – P. 33–50.
2. Dr. Swaraj Paul. Halogen-free flame retardant system for polyolefins based at a novel mechanism // - Germany, Fire resistance in plastics. – 30.11–2.12.2009.
3. Halogen-free cables // Lapp Kabel.
4. Halogen-free cables // Flamex, Nexans.
5. J. Preston. A New Fire Retardant Sheathing Concept for UTP Data Cables and Fire Resistant Cables // Scapa.
6. Tele-Fonika kable. Cables and wires catalogue 2008.
7. Cleveland cable company. A world power in cable supply. The cable and accessory catalogue 2010.
8. Kiddoo D.B. Cables Component Material Innovations for Stringent Fire Safety and Environmental Compliance Requirements // Proceedings of the 56th IWCS, – 2007.
9. Mr. Hiroshi Yokota. Innovative polyolefin elastomers for HFFR compounds. // CABLES 2009. – Germany. – 2009, 2–4 march.
10. Mr Gerd Allermann. Improved wire and cable performance using specialty polymer modifiers. // CABLES 2009. – Germany. – 2009, 2–4 march.
11. Maryline Desseix. Solution for fotovoltaic application. // CABLES 2009. – Germany. – 2009, 2–4 march.
12. Mr. Kerry Satterthwaite. Raw materials consumption and structural change in the European cable industry // CABLES 2009. – Germany. – 2009, 2–4 march.
13. Николаев В.Г., Каменский М.К., Кулев Д.Х., Дикерман Д.Н. Поливинилхлоридные пластикаты для кабелей с повышенной пожаробезопасностью // Кабели и провода. – 1998. – № 3–4. – С. 11–15.
14. Мещанов Г.И., Каменский М.К., Фрик А.А. Развитие производства и расширение областей применения новых типов пожаробезопасных кабелей в России // Кабели и провода. – 2007. – № 4. – С. 5–9.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЙ ПЛАСТИКАТ ИЛИ БЕЗГАЛОГЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ? Другая точка зрения

До последних десятилетий прошлого века области применения кабельной продукции с изоляцией и оболочкой из поливинилхлоридного пластиката (ПВХ-пластиката) и полиолефинов (в основном полиэтилена) были достаточно четко разграничены. При этом в случаях, когда требовалась повышенная пожаробезопасность, в основном использовались кабели и провода на основе ПВХ-пластиката.

Однако развитие техники и, в первую очередь атомной энергетики, привело к возникновению новых требований к кабельной продукции: помимо традиционного требования по нераспространению горения при одиночной прокладке появились требования по нераспространению горения при групповой прокладке, по низкому дымо- и газовыделению, низкой токсичности и коррозионной активности продуктов горения и тления, а в некоторых случаях – по огнестойкости, то есть сохранению работоспособности в условиях пожара.

Кабели и провода, изготовленные с применением традиционных ПВХ-пластикатов, этим требованиям в принципе соответствовать не могут. Это вызвало необходимость разработки новых рецептур. В результате на рынке сначала появились рецептуры НГП 40-32 и НГП 30-32, обеспечивающие нераспространение горения кабелей при групповой прокладке, а затем – пластикаты марок ППИ, ППО и ППВ, применение которых позволило создать кабельные изделия, не распространяющие горение в пучках, с низким выделением дыма и хлористого водорода при горении и тлении. Эти пластикаты начали применяться в отечественной кабельной промышленности с 2002 г., а в 2008 г. объем их переработки составил уже 15,6 тыс. т.

Одновременно с этим ряд зарубежных фирм (AEI Compounds, Великобритания, Poly One, США, Condor Compounds, Германия и др.) проводил разработку нового класса материалов – безгалогенных композиций на основе полиолефинов. Применение этих композиций позволило создать и, начиная с 2002 г., приступить к производству на предприятиях Ассоциации «Электрокабель» новой серии кабелей, отвечающих современным требованиям по пожаробезопасности, что соответствовало мировым тенденциям в этой области техники.

На первом этапе эти кабели использовались только на объектах атомной энергетики, а затем нашли применение и в других отраслях экономики. Круг потребителей «безгалогенных кабелей» продолжает активно расширяться и сегодня. Объем переработки безгалогенных композиций на предприятиях Ассоциации «Электрокабель» в 2008 г. составил 2,8 тыс. т. и продолжает расти.

Фактически обе эти группы материалов занимают одну и ту же нишу – область производства пожаробезопасных кабелей. Возникает естественный вопрос – вытеснят ли безгалогенные композиции ПВХ-пластикаты или у каждого из этих материалов найдется своя область применения, определяемая всем комплексом их свойств? Поэтому обсуждение этой проблемы на страницах нашего журнала представляется весьма актуальным.

Предлагаемая вниманию читателей статья канд. техн. наук В.Г. Николаева посвящена сравнению современных ПВХ-пластикатов и безгалогенных композиций. В статье приведены данные, взятые как из литературных источников,

так и полученные экспериментальным путем. По мнению автора, эти данные показывают, что ПВХ-пластикаты серии ПП (марок ППИ, ППО и ППВ) по основным параметрам, обеспечивающим пожаробезопасность кабельных изделий, не уступают, а по некоторым превосходят безгалогенные композиции на основе полиолефинов.

Однако на самом деле все обстоит не так однозначно. В статье изложена точка зрения материаловеда, много лет занимающегося исследованиями и разработкой новых рецептур ПВХ-пластиков. Насколько основные положения статьи применимы на практике? Соответствуют ли они опыту использования этих материалов в кабельном производстве? Для того, чтобы ответить на эти вопросы, редакция журнала направила рукопись статьи на просмотр ряду специалистов, занимающихся созданием кабелей повышенной пожаробезопасности и имеющих опыт использования в этих изделиях как ПВХ-пластиков, так и безгалогенных композиций на основе полиолефинов. По их мнению, приведенные в статье данные, касающиеся свойств безгалогенных композиций, содержат ряд неточностей и субъективных оценок, которые привели к некорректным выводам. Ниже приводится в обобщенном виде точка зрения этих специалистов на обсуждаемую проблему.

Во-первых, обращает на себя внимание тенденциозность подбора литературных источников и результатов испытаний: в основном приводятся данные, которые подтверждают недостатки безгалогенных композиций или проблемы, которые возникали при их разработке и использовании.

Ссылаясь на источники [2–7] (здесь и далее литературные источники приведены в соответствии со списком литературы рассматриваемой статьи), автор утверждает, что кабели на основе безгалогенных компаундов не могут обеспечить требования по нераспространению горения в пучках выше категории С, а в отдельных случаях – категории А по МЭК 332-3. Однако выпускаемые сегодня как в России, так и за рубежом, кабели с применением современных безгалогенных композиций отвечают требованиям категорий А FR и А по ГОСТ Р МЭК 60332-3-21 (22) по нераспространению горения при групповой прокладке, причем без применения дополнительных термических барьеров.

Ссылаясь на [8], автор утверждает, что при переработке безгалогенных композиций возможно выделение части гидратированной воды из антипиренов, входящих в их состав, что приводит к ухудшению показателей нераспространения горения. Однако в статье умалчивается о том, что подобные явления встречаются при переработке и других полимерных композиций; это обычно является следствием неправильно выбранного режима переработки или несоблюдения установленных режимов в процессе производства. Так, например, в процессе переработки ПВХ-пластиков при нарушении установленных режимов экструзии в изоляции или оболочке кабеля могут появляться поры. Следовательно, во всех этих случаях речь идет о выборе оптимальных режимов переработки материалов и строгом соблюдении этих режимов, а вовсе не о недостатках тех или иных полимерных композиций.

Еще один пример аналогичного подхода. В табл. 2 и 3 статьи приводятся сравнительные данные по токсичности летучих продуктов горения ПВХ-пластиков и композиций на основе полиолефинов. При этом в перечень полиолефиновых композиций включены традиционные рецептуры кабельных полиэтиленов (153-10К, 153-117, 102-57 и др.), не имеющие отношения к безгалогенным композициям, а также безгалогенная композиция FR-4810, не используемая при отечественном производстве кабелей типа «нг-HF».

Такой подбор данных позволяет автору сделать вывод о том, что композиции на основе полиолефинов по уровню токсичности продуктов горения относятся к классам высокоопасных и умеренно опасных. Этот вывод некорректен, так как применяемые на российских заводах безгалогенные композиции относятся к числу умеренно опасных по классификации ГОСТ 12.1.044–89.

Приведенные в статье результаты сравнительных испытаний ПВХ-пластиков типа ПП и безгалогенных композиций вызывают много вопросов. Во-первых, в ряде случаев не указано, кто и где проводил эти испытания, где можно более подробно ознакомиться с их результатами. Во-вторых, некоторые из приведенных результатов противоречат данным, полученным при разработке и испытаниях кабелей типа «нг-HF». Некоторые выводы, сделанные автором на основании этих результатов, носят субъективный и противоречивый характер.

Остановимся на некоторых из этих противоречий, отмеченных оппонентами автора.

Коксообразование при горении

Действительно, ПВХ-пластикаты типа ВК при сгорании образуют достаточно прочный кокс. Однако проведенные испытания кабелей серии «нг-LS» с оболочкой из ПВХ-пластика марки ППО 20-40 ВК показали, что образовавшийся кокс дает сильную усадку, деформируется и образует трещины, что не препятствует распространению горения. Фактически сегодня нет практических результатов, подтверждающих преимущество ПВХ-пластика типа ВК по сравнению с ПВХ-пластиком марки ППО 20–40 и безгалогенными композициями.

Тепловыделение

Приведенные в табл. 1 статьи результаты исследования тепловыделения безгалогенных композиций не согласуются с данными фирмы Condor Compounds по теплоте сгорания этих материалов. В настоящее время проводятся испытания по оценке тепловыделения композиций, используемых при производстве пожаробезопасных кабелей, на двойном кон-калориметре. Это позволит получить достаточно объективную оценку ряда параметров пожарной безопасности, в том числе и тепловыделения как ПВХ-пластиков, так и безгалогенных композиций.

Дымообразование

Все отечественные кабели, изготовленные с применением безгалогенных композиций, соответствуют требованиям ГОСТ Р МЭК 61034-2 по оптической плотности дыма (остаточная светопрозрачность более 60 %). Кабели на основе ПВХ-пластиков типа ПП имеют значительно худшие показатели: у отдельных типоразмеров кабелей серии «нг-LS» отмечена остаточная светопрозрачность меньше 50 %. Утверждение автора о том, что ПВХ-пластикаты типа ПП при тлении обеспечивают лучшие показатели по дымообразованию, чем безгалогенные композиции, не подтверждается результатами испытаний по методике ГОСТ Р МЭК 61034-2 в камере объемом 27 м³.

Коррозионная активность продуктов горения

Автор утверждает, что коррозионная активность продуктов горения материалов изоляции и оболочки не влияет на пожарную безопасность кабельных изделий. Это утверждение противоречит теории и практике обеспечения пожарной безопасности и действующим нормативным документам. В частности, НПБ 248-97 и ГОСТ Р 53315–2009 «Кабели

и провода электрические. Показатели пожарной безопасности» в качестве одного из нормируемых показателей пожарной опасности кабелей и проводов устанавливают показатель коррозионной активности продуктов горения. Экспериментально установлено, что при сгорании безгалогенных композиций выделяются газы галогенных кислот в количестве не более 5 мг/г (0,5 %), в то время как при сгорании ПВХ-пластиков типа ПП выделяется до 130–140 мг/г (13–14 %) хлористого водорода. Именно из-за высокой коррозионной активности хлористого водорода ограничено применение кабелей серии «нг-LS» на основе ПВХ-пластиков типа ПП в помещениях с наличием микропроцессорной техники, так как эта техника необратимо выходит из строя при контакте с хлористым водородом.

Токсичность продуктов горения

О некорректном подборе экспериментальных данных по этому разделу было сказано выше. Следует отметить, что при испытаниях по определению токсичности продуктов

горения имеется ряд нерешенных вопросов. Это связано и с различным подходом к оценке этого показателя в Европе и в России, и с несовершенством методов испытаний. Оптимизация нормирования и методов проверки токсичности – это предмет будущих серьезных исследований.

Выводы

По мнению специалистов, давших отзыв на статью, задача сводится не к сравнению отдельных характеристик изучаемых материалов, а к определению областей применения каждой конкретной композиции с присущим ей комплексом свойств в качестве определенного элемента конструкции кабельных изделий заданного назначения и предназначенных для определенных условий эксплуатации.

При этом следует учитывать, что потенциальные возможности как ПВХ-пластиков, так и безгалогенных композиций далеко не исчерпаны, и работы по их совершенствованию активно ведутся многими отечественными и зарубежными фирмами.

Несмотря на то, что на статью В.Г. Николаева были получены отрицательные отзывы, редакция журнала считает целесообразной публикацию этой статьи для обсуждения и приглашает специалистов, занимающихся вопросами обеспечения пожарной безопасности кабельной продукции, высказать свою точку зрения на затронутую проблему.

Немногие агрегаты для сварки катанки могут быть такими рентабельными

Агрегат для холодной сварки типа Р 1500 обладает достаточной мощностью для сварки катанки из цветных металлов диаметром до 30 мм (1.181") с образованием надежного и прочного сварного шва. Инновационная гидравлическая система потребляет мало электроэнергии, не требуется специального времени настройки агрегата, цикл сварки занимает считанные минуты.

Тихий, безопасный и простой в эксплуатации агрегат Р 1500 представляет собой экологически выгодное решение для повышения производительности и снижения расходов при производстве катанки.

Более подробную информацию о нашем ассортименте рентабельных агрегатов для сварки катанки можно получить, позвонив по телефону +44 (0) 1233 820847 или посетив сайт www.pwmltd.co.uk

PWM. Точность, которой можно доверять

Обращайтесь к нашим агентам в России:
 ЗАО «Торговый Дом ВНИИКП», 111024, Москва, шоссе Энтузиастов, 5
 Тел.: (495) 361-6424; 918-1756; Факс: (495) 911-8060
 E-mail: azamajtin@tdvniikp.ru

Pressure Welding Machines Ltd, Bethersden, Kent England TN26 3DY
 Tel.: +44 (0) 1233 820847 Fax.: +44 (0) 1233 820591 E-mail: pwm@btinternet.com

Welders and dies available from PWM or authorized distributors only.

