

# Новые суперконцентраты добавок для производства изделий из экструдированного пенополистирола

**В данной статье рассматриваются свойства и эффективность действия новых суперконцентрированных огнезащитных добавок (антипиренов), запатентованных компанией A. Schulman, предлагаемых на рынке под торговым названием INNOVEX и предназначенных, прежде всего, для использования в составе полистирола (ПС) при производстве теплоизоляционных теплоизоляционных материалов и, в частности, панелей из вспененного экструдированного ПС (XPS). Эти новые специальные добавки на основе органического соединения и глины придают указанным панелям более низкую теплопроводность, повышенную прочность при сжатии и более равномерное распределение плотности по толщине по сравнению с традиционными аналогами. Все эти преимущества достигаются за счет уменьшения среднего размера ячеек на 25–65 % благодаря применению новой глины, мелкодисперсные частицы которой служат центрами нуклеации, дополнительно упрочняют вспененный материал и взаимодействуют с углекислым газом как со вспенивателем, увеличивая его содержание в составе вспененного материала. Кроме того, взаимодействие органических молекул новых добавок с частицами глины дает синергетический эффект, который открывает возможность удовлетворяющей требованиям REACH замены гексабромциклодекана на новый антипирен.**

**Х. Л. Фейхоо-Гомес**, д-р, **С. Торрес-Гинер**, д-р, **К. Васкес-Торнер**, A. Schulman Castellon S.L.  
(г. Кастельон, Испания)

## Введение

Благодаря хорошему сочетанию свойств, стоимости и технологичности стирольные пластики, особенно полистирол (ПС), широко используются для изготовления вспененных материалов и изделий различного назначения, таких как пленки, листы, плиты, трубы, упаковочные, строительные и изоляционные материалы. Пенополистиролы (ППС) – как экструдированный (XPS) так и полученный из вспенивающегося ПС (EPS) – играют важную роль в строительстве в качестве теплоизоляционных материалов, повышая энергоэффективность зданий и снижая выбросы углекислого газа [1]. Однако ввиду повышенной пожароопасности эти материалы требуют использования специальных огнезащитных добавок (антипиренов).

В качестве нуклеирующих агентов, обеспечивающих большое количество центров зародышеобразования в процессе возникновения газовых ячеек, обычно используются минеральные наполнители. Чаще всего это бывают такие неорганические оксиды как, например, тальк, диоксид титана и каолин. Размер, форма, гранулометрическое распределение и химические характеристики поверхности используемых для формирования пены нуклеаторов оказывают большое влияние на средний размер ячейки и окончательное распределение размеров ячеек. У обычных пенопластов, произведенных с использованием традиционных неорганических нуклеаторов, например, талька, средний размер ячейки составляет более 150 мкм [1]. Однако в литературе можно найти ряд свежих примеров

получения улучшенных ячеистых структур путем добавления небольших количеств хорошо диспергированных, ультратонких (с размером частиц менее одного микрометра) неорганических наполнителей [2]. Такие частицы уменьшенного размера могут также играть роль упрочняющего наполнителя и придавать обычным пенопластам более высокие механические свойства и повышенную теплостойкость.

Цель данной работы состоит в описании эффективности использования нового огнезащитного и одновременно нуклеирующего агента комплексного действия, разработанного на основе натуральных глин с ультратонкой фибриллярной морфологией и предназначенного для применения в производстве теплоизоляционного XPS.

## 1. Экспериментальная часть 1.1. Объекты исследований

Огнезащитные суперконцентраты марочной серии INNOVEX изготавливались с использованием носителя на стирольной основе. Их рецептура включает в себя также мелкодисперсную натуральную глину и патентованное огнезащитное органическое соединение, отличающееся такими положительными в данном случае свойствами как нестойкость, нетоксичность и отсутствие способности к биоаккумуляции. На рынке эти патентованные добавки серии INNOVEX уже предлагаются под торговыми марками FFSB-0388 (Euroclass E) и FFSB-0352 (DIN B1). Для сравнительной оценки характеристик пенообразова-

ния и огнестойкости в ходе исследований также использовались уже известные и имеющиеся на рынке суперконцентраты, производимые A. SCHULMAN на основе талька (CFSB-0016AX) и на основе HBCD (FFSB-0133). Все добавки изготавливались на двухшнековом экструдере на предприятии A. SCHULMAN в г. Кастельоне (Испания). В табл. 1 приведены краткие сведения об использованных в работе суперконцентратах, а также о стандартных марках с тальком и с HBCD.

Таблица 1. Характеристика состава использованных в работе марок полистирольных суперконцентратов добавок

Марка	Добавка (содержание)
INNOVEX 0388	Антипирен*
INNOVEX 0352	Антипирен*
CFSB 0016AX	Тальк (60 %)
FFSB-0133	HBCD (50 %)

\* Патентованное соединение.

## 1.2. Методики исследований

### 1.2.1. Изготовление вспененных образцов

Промышленные панели из XPS изготавливали с использованием экструдера марки ZE 110/KE 400 с производительностью 1500 кг/ч (производитель – компания Verstorff, Германия); в качестве физического вспенивающего агента применялся углекислый газ CO<sub>2</sub> с добавкой этанола.

Стержни из XPS изготавливали на тандеме из двух одношнековых экструдерах со вспениванием чистым углекислым газом (производитель – компания AIMPLAS, Испания).

Твердофазное вспенивание выполнялось в лаборатории CellMat (Университет г. Вальядолида, Испания) [3]. Образцы выдерживались в автоклаве под давлением 8 МПа в течение 24 ч при температуре 60 °С, после чего сразу же помещались в термощкаф с температурой 120° С на 3 минуты. В качестве вспенивателя применялся промышленный углекислый газ.

### 1.2.2. Определение характеристик вспененных образцов

Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием на весах METTLER AE240 с точностью до ±10 мкг.

Ячеистую структуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа модели JEOL JSM-820. Средний размер ячеек и их распределение по размерам определяли на различных электронных микроснимках одного образца с использованием программы обработки изображений Image J по не менее чем 75 ячейкам. Для воссоздания трехмерной структуры ППС использовались три различных плоскости каждого образца. Первая плоскость была перпендикулярна направлению экструдирования (плоскость XY), вторая – перпендикулярна линии действия силы тяжести (плоскость XZ), а третья – перпендикулярна двум другим (плоскость YZ). Имея три этих изображения, можно было произвести количественную оценку распределения ячеек по размерам в трех различных направлениях, по два в каждом изображении.

Характеристики теплопередачи и теплопроводности рассчитывали по методу Фурье. Измерения произ-

водились в соответствии со стандартами ASTM C518 и ISO 830; замеры выполнялись через 90 суток.

Объемную вязкость образцов ПС определяли с помощью реометра AR200EX (производитель – TA instruments, США) при температуре 190 °С и скорости деформирования образца 1 с<sup>-1</sup>. Исследования ячеистой структуры, теплофизических и реологических характеристик выполнялись в лаборатории CellMat.

Предел прочности на сжатие определяли на образцах XPS размером 10×10 см в плане с использованием испытательной машины INSTRON и в соответствии с требованиями стандарта UNE-EN ISO 3386.

Испытания на огнестойкость согласно классификации Euroclass E проводились на фирме AITEX (г. Аликанте, Испания) в соответствии с требованиями стандарта ISO 11925-2.

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Структура и свойства XPS

Результаты электронной сканирующей микроскопии показали, что при использовании новой добавки INNOVEX 0388 на основе тонкодисперсных частиц глины достигаются гораздо более мелкие (примерно на 35 %) размеры ячеек XPS, чем при использовании талька (фото 1).

Более мелкоячеистой структурой образцов XPS с INNOVEX можно объяснить снижение их коэффициента теплопроводности на 3,2 мВт/(м·К) по сравнению с образцами XPS на основе талька (табл. 2). Важно, что одновременно при этом достигается и уменьшение плотности XPS, что дает двойное преимущество, так как обеспечивается не только улучшение теплоизоляционных свойств вспененного материала, но и снижение массы панелей на его основе.

Таблица 2. Средний размер ячеек (D), коэффициент теплопроводности (λ) и плотность (ρ) образцов XPS различных марок (толщин – 50 мм)

Марка добавки	D, мкм	λ, Вт/(м·К)	ρ, кг/м <sup>3</sup>
CFSB 0016AX	132	0,0323	33,0
INNOVEX 0388	87	0,0291	30,6

Было установлено также, что среднее арифметическое значение прочности при сжатии образцов плит из XPS (толщина – 50 мм), изготовленных с применением INNOVEX примерно на 25 % выше, чем у образцов, изготовленных с использованием талька (табл. 3). Очевидно, что этот эффект связан с более высоким значением коэффициента анизотропии ячеек CAR (Cell Anisotropy Ratio), который рассчитывается по следующей формуле:

$$CAR = D_{\text{grav}} / [(D_{\text{ext}} + D_{\text{wide}} + D_{\text{grav}}) / 3],$$

где  $D_{\text{grav}}$ ,  $D_{\text{ext}}$  и  $D_{\text{wide}}$  – соответственно среднестатистический размер ячеек образцов пенопласта в направлении действия силы тяжести, их длины (направление экструзии) и ширины.

Тот факт, что значение CAR возрастает с 1,1 у образцов XPS с добавкой CFSB 0016AX до 1,4 у образцов с добавкой INNOVEX 0388 (см. табл. 3), говорит о более высокой ориентации макромолекул ПС в стенках ячеек этих образцов и объясняет их более высокую прочность при испытании на сжатие именно в этом направ-

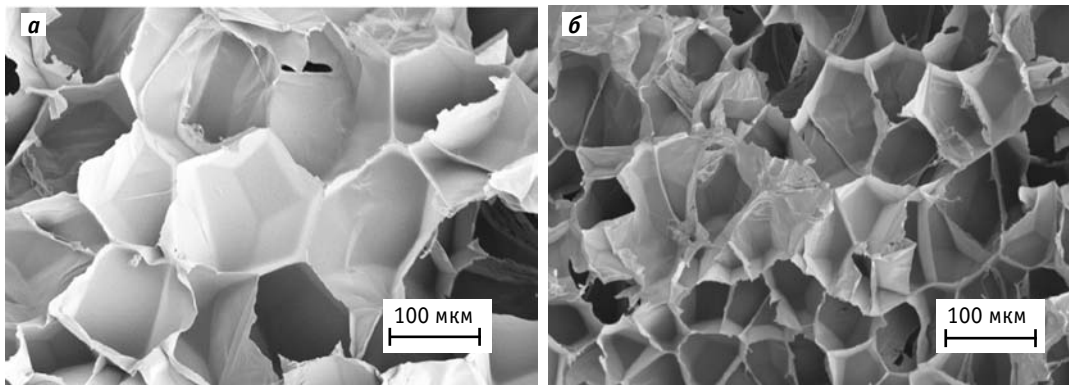


Фото 1. Полученные с помощью электронной сканирующей микроскопии изображения (в плоскости XY) структуры образцов XPS с добавкой, содержащей тальк (а), и с добавкой INNOVEX (б)

Таблица 3. Прочность при сжатии ( $\sigma$ ) и коэффициенты анизотропии (CAR) и ориентации (COR) образцов XPS, изготовленных с применением добавок различных марок

Марка добавки	$\sigma$ , кПа	CAR	COR
CFSB 0016AX	350	1,1–1,2	0,6–0,8
INNOVEX 0388	440	1,3–1,4	0,4–0,6

лении. Эти результаты согласуются со снижением коэффициента ориентации ячеек COR (Cell Orientation Ratio) (см. табл. 3) в направлении длины (экструзии) образцов XPS, который рассчитывается по следующей формуле:

$$COR = D_{ext} / D_{grav}$$

### 2.2. Свойства образцов ППС, вспененных чистым углекислым газом

В табл. 4 для сравнения способности вспениваться приведены некоторые свойства полученных твердофазным вспениванием образцов ППС с добавкой INNOVEX, образцов с традиционными добавками в виде талька и HBCD, а также образцов чистого вспененного ПС. В качестве физического вспенивающего агента использовался чистый углекислый газ (без добавки этанола).

Таблица 4. Плотность ( $\rho$ ), средний размер ячейки ( $D$ ) и содержание  $CO_2$  у образцов ППС, полученных твердофазным вспениванием в автоклаве

Обозначение ППС	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$D$ , мкм	$CO_2$ , % масс.
PS N2380	67	112	7,35
HBCD/Talc (C)	42	100	7,23
INNOVEX/Talc (B)	36	56	7,29
INNOVEX (A)	32	69	7,35

Примечание. 1. PS N2380 – марка чистого вспененного ПС; HBCD/Talc (C), INNOVEX/Talc (B) и INNOVEX (A) – условные обозначения ППС с добавками в виде смеси HBCD и талька, смеси INNOVEX и талька и только INNOVEX соответственно. 2. Буквы в скобках приведены для соответствия образцам, представленным на фото 2.

Из табл. 4 видно, что присутствие INNOVEX в ПС вызывает увеличение поглощения  $CO_2$  примерно на 1,5 % (с 7,23 до 7,35 %) по сравнению с тальком при том же процентном содержании ПС, что приводит к снижению плотности вспененного ПС с INNOVEX на 23 % (с 42 до 32 кг/м<sup>3</sup>). На фото 2 хорошо заметно влияние INNOVEX на пенообразующую способность ПС.

В данных, приведенных в табл. 5 прослеживается та же тенденция к снижению плотности, когда ПС вспенивается в расплаве на одношнековом экструдере или на тандеме из двух одношнековых экструдеров

с применением  $CO_2$  в качестве вспенивающего агента. При использовании INNOVEX плотность вспененных стержней, полученных в тех же технологических условиях и при том же содержании  $CO_2$ , оказалась на 15 % меньше, чем при использовании добавок с тальком. Это является наглядным доказательством того, что входящие в состав INNOVEX неорганические частицы способствуют более эффективному поглощению  $CO_2$ .

Таблица 5. Температура плавления ( $T_{пл}$ ), содержание  $CO_2$  и плотность ( $\rho$ ) у стержневых образцов XPS с добавками различных марок, вспененных в расплаве с использованием только  $CO_2$

Марка добавки	$T_{пл}$ , °C	$CO_2$ , % масс.	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
CFSB-0016AX	123	5,2	70
INNOVEX	123	5,2	60

### 2.3. Огнестойкость

Одним из главных преимуществ суперконцентра-та INNOVEX по сравнению, например, с HBCD является то, что он сочетает в себе свойства нуклеирующего агента и антипирена [4]. В табл. 6 представлены стандартные значения содержания брома в материалах, содержащих HBCD или INNOVEX, необходимые для успешного прохождения испытаний на огнестойкость по классификации Euroclass. Получается, что по сравнению с использованием HBCD применение INNOVEX позволяет сократить на 25 % содержания брома на один килограмм XPS. Это можно объяснить только синергетическим механизмом взаимодействия замедляющих горение органических молекул с частицами глины [5].

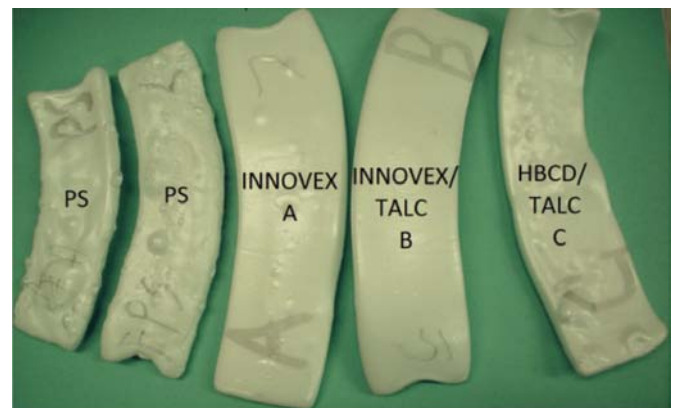
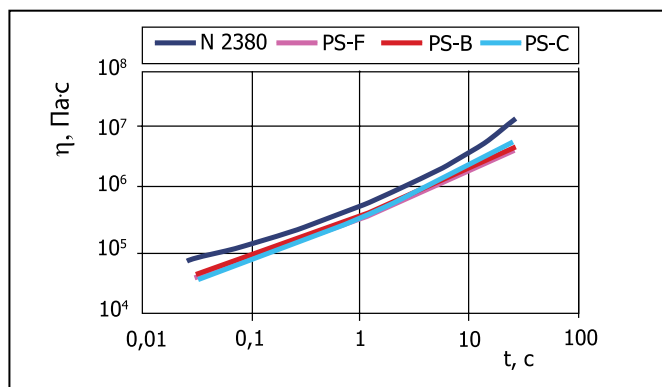


Фото 2. Внешний вид образцов ППС, полученных путем твердофазного вспенивания (см. также табл. 4)





**Зависимость объемной вязкости  $\eta$  различных полистирольных систем от времени  $t$  при температуре 160 °C и скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$  (см. также табл. 4 и фото 2)**

**Таблица 6. Содержание брома (Br) в EPS с различными антипиренами, достаточное для соответствия классу EUROCLASS E по огнестойкости**

Антипирен	Br*, кг/кг
HBCD	0.747
INNOVEX	0.544

\* кг брома/кг XPS.

## 2.4. Реологические свойства

Для соотнесения пенообразующей способности новых суперконцентратов добавок INNOVEX с реологическими свойствами измерялась вязкость во всех системах на основе ПС. Из результатов измерений, приведенных на рисунке, видно, что больших различий между системами, содержащими INNOVEX (PS-A), тальк (PS-B), HBCD (PS-C) и чистым полистиролом (N 2380) в этом отношении нет. Эти данные ясно свидетельствуют о том, что различия в размере ячеек вызваны нуклеирующим эффектом и не связаны с изменением прочности расплава.

## Выводы

Полученные в данной работе результаты позволили выявить основные технико-экономические преимущества нового семейства суперконцентратов антипиренов под торговым названием INNOVEX, разработанных компанией A. Schulman и предназначенных для использования в исходном составе ПС для последующего производства изделий теплоизоляционного назначения из экструдированного ППС (XPS). Помимо своего основного назначения в качестве огнезащитных добавок, серия INNOVEX вносит ряд улучшений в структуру и физико-механические свойства XPS, что дает право назвать INNOVEX многофункциональными добавками.

С одной стороны, содержащиеся в INNOVEX частицы действуют как новый нуклеирующий агент, который улучшает ячеистую структуру XPS благодаря уменьшению среднего размера ячеек, формированию более однородной ячеистой структуры и повышению анизотропии в направлении действия силы тяжести, действующей на экструдат в процессе экструзии (то есть в поперечном направлении плит из XPS). Подобное улучшение ячеистой структуры ведет к снижению теплопроводности и плотности XPS и, соответственно, повышает эффективность работы теплоизолирующих конструкций при одновременном снижении их массы. Кроме того, эти частицы играют роль упрочняющих наполнителей, что в сочетании с по-

вышением коэффициента анизотропии ячеек ведет к повышению механических характеристик XPS.

С другой стороны, содержащиеся в составе INNOVEX частицы вызывают во время экструзии изделий повышенное поглощение углекислого газа по сравнению с чистым ПС или ПС с тальком. В частности, углекислый газ имеет более высокую диффундирующую способность и более низкую растворимость в полистирольной матрице, чем такие стандартные для XPS углеводороды, как бутан, что затрудняет получение ППС с высоким коэффициентом объемного расширения. В этом смысле INNOVEX предлагает более широкие возможности с точки зрения использования более экологичного и безопасного углекислого газа в качестве вспенивающего агента.

И наконец, INNOVEX содержит нестойкие, не биоаккумулирующие и нетоксичные органические галогенсодержащие молекулы, что в сочетании с частицами неорганического наполнителя обеспечивает синергетический эффект огнестойкости. Это делает INNOVEX соответствующей требованиям REACH альтернативой для замены HBCD при меньшем содержании брома.

С учетом вышеизложенного суперконцентраты INNOVEX и технологию их использования можно рассматривать как потенциально новое решение для производства теплоизоляционных и устойчивых к распространению огня изделий из экструдированного пенополистирола.

## Литература

1. Klemmner D., Frisch K. C., eds. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Oxford University Press, Munich, Vienna, New York (1991).
2. Lee L. J., Cao C. Z. X., Han X., Shen J., Xu G. Composite Science and Technology. 65, 2344 (2005).
3. Martini-Vvendenskyand J. E., Shu N. P. US Patent 4473665 (1984).
4. Laoutid F., Bonnaud M., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. M., Dubois Ph. Materials Science and Engineering. R63, 100–125 (2009).
5. N. H. Huang, Z. J. Chen, C. H. Yi, J. Q. Wang. eXPRESS Polym. Letters. 4, 227 (2010).

Авторы выражают признательность лаборатории CellMat Университета г. Вальядолида и лично д-ру Мигелю Ангелу Родригесу-Пересу (Miguel Angel Rodríguez-Pérez) за сотрудничество и помощь в определении характеристик образцов XPS.

## New Technology for Masterbatch Additives for the XPS Industry

J.-L. Feijoo-Gómez, S. Torres-Giner, C. Vázquez-Torner

In the present paper a new masterbatch technology for the use in XPS foam insulation panels is described. These new special additives make possible to obtain XPS insulation panels with lower values in thermal conductivity, increase in compressive strength properties and a better density profile across their thickness. All these properties are achieved by means of a reduction of the average cell size in the 25–65 % range as a consequence of the use of novel nucleating/reinforcing clay particles, which have a favorable interaction with CO2 blowing agent. Additionally, a new synergistic effect of a flame retardant organic molecule/clay is presented as a REACH compliant alternative to hexabromocyclododecane. This new family of masterbatches is presented under the INNOVEX trade registered name. The products here described are particularly focused on the insulation materials industry.