

Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах

FMagnesium hydroxide-based flame-retardant fillers for polymer materials and the effect of particle size on the dehydration process at high temperatures

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.A. BREKHOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

kr-otaku@mail.ru

На примере гидроксида магния различных марок, используемых в качестве безгалогенных наполнителей-антипиренов, были впервые рассмотрены закономерности процесса деструкции и дегидратации в зависимости от размера частиц дисперсной фазы – от крупных (45 мкм) до наночастиц (50–100 нм).

Методами ДТА и ТГА установлено влияние размера частиц гидроксида магния на температуру начала разложения, температурный интервал реакции дегидратации, кинетику и объемы выделения воды, тепловые эффекты реакции и формирование коксового остатка при воздействии высоких температур.

Анализ полученных данных позволяет сделать основной вывод: размер частиц безгалогенных наполнителей-антипиренов оказывает существенное влияние на параметры и кинетику процесса разложения гидроксида магния (минерал брусит) при высоких температурах, что необходимо учитывать при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и их переработке.

Показано, что с точки зрения процесса разложения и выделения воды наполнителями-антипиренами при высоких температурах наиболее эффективными для получения ДНПКМ являются марки на основе гидроксида магния с диаметром частиц более ~10 мкм.

Ключевые слова: антипирены, наполнители, гидроксид магния, деструкция, размер частиц, кинетика разложения

Exemplified by various grades of magnesium hydroxide used as halogen-free flame-retardant fillers, the regularities of the destruction and dehydration process depending on the size of the disperse phase particles – from large (45 microns) to nanoparticles (50–100 nm) – were considered for the first time.

By DTA and TGA methods, the effect of the size of magnesium hydroxide particles on the temperature of the beginning of decomposition, the temperature range of the dehydration reaction, the kinetics and volumes of water release, the thermal effects of the reaction and the formation of coke residue when exposed to high temperatures was established.

The analysis of the data obtained allows us to draw the main conclusion - the particle size of halogen-free fire-retardant fillers has a significant effect on the parameters and kinetics of the process of decomposition of magnesium hydroxide (the brucite mineral) at high temperatures, which must be taken into account when creating and processing dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM).

It has been established that from the point of view of the decomposition process and the release of water by flame retardants at high temperatures, grades based on magnesium hydroxide with a particle diameter of more than ~10 μm are the most effective for the production of DFPCMs.

Keywords: flame retardants, fillers, magnesium hydroxide, destruction, particle size, decomposition reaction kinetics

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому институту ООО «НПП ПОЛИПЛАСТИК» за проведение исследований термического анализа.

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных областях существенно ограничивается их способностью к горению. Для создания негорючих и трудногорючих ПКМ в их состав вводят антипирены различной химической природы с разным механизмом действия [1].

Наиболее широкое применение в качестве антипиренов получили галогенсодержащие вещества-антипирены [2], которые при нагревании разлагаются с выделением атома галогена, а также кристаллогидраты, которые выделяют воду и образуют твердый остаток (коксовый остаток – КО, коксовое число – КЧ).

Принятый стандарт ГОСТ 31565-2012 существенно ограничил применение галогенсодержащих антипиренов для ассортимента ка-

бельной продукции в сооружениях с массовым пребыванием людей до показателя НГ, который обозначает кабели, не выделяющие коррозионно-активные газообразные продукты при горении и тлении.

В связи с этим наиболее востребованными оказались минеральные безгалогенные наполнители-антипирены на основе гидроксидов металлов – алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca) – выделяющие при разложении воду в замкнутом объеме со взрывом перегретого пара, причем эндотермическая реакция способствует охлаждению и снижению газообмена на поверхности материала, а также уменьшению дымообразования (высокодисперсная твердая фаза в продуктах горения) [3, 4].

Механизмы действия минеральных антипиренов в полимерах достаточно хорошо изучены [5]. В основном их действие сводится к выделению парогазовой фазы воды при разложении кристаллогидратов, снижению температуры окружающей среды и образованию негорючего твердого остатка (КО) [6].

Дегидратация гидроксида металла (Al, Mg и Ca) в совокупности с направленной кинетикой его разложения промотирует химическую реакцию с образованием трехмерной структуры полимера и его карбонизацию, формируя защитный коксовый слой и увеличивая огнеподавляющий эффект [7, 8]. Причем среди распространенных антипиренов данный эффект наиболее выражен у гидроксида магния $Mg(OH)_2$, присутствие которого в ПКМ сдвигает начало дымовыделения в область более высоких температур (до $500^\circ C$), а также снижает его интенсивность [9, 10].

При уменьшении размера дисперсных частиц возрастает их избыточная поверхностная энергия, изменяется элементный состав поверхности и снижается температура плавления (разложения), что может оказывать влияние на термическое разложение частиц гидроксида магния при создании негорючих и трудногорючих полимерных композиционных материалов [11].

В связи с этим представляет интерес рассмотреть вопросы, связанные с разложением минеральных наполнителей-антипиренов и выделением воды из частиц наполнителей разных размеров.

Целью работы является исследование влияния размера частиц и структуры гидроксида магния $Mg(OH)_2$ (минерал брусит) на кинетику разложения, выделение воды, температуры переходов и формирование коксового остатка при воздействии высоких температур.

В качестве объектов были выбраны наполнители-антипирены на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$ с разным диаметром частиц (от 2,5 до 45 мкм) и распределением частиц по размерам – минеральные антипирены марки ЭкоПирен (ЭП), предоставленные компанией ООО «РГХО» (Россия), производящей порошкообразный наполнитель-антипирен из минерала брусита, добытого в ЕАО (Россия).

Для исследования использовали марки гидроксидов магния с разным размером частиц и удельной поверхностью: ЭП 2СА ($d_{cp} \approx 2,8$ мкм), ЭП 3,5 ($d_{cp} \approx 5,2$ мкм), ЭП 5,5 ($d_{cp} \approx 9,86$ мкм), ЭП 10R ($d_{cp} \approx 24,1$ мкм), ЭП 20R ($d_{cp} \approx 45,6$ мкм).

Гранулометрический состав наполнителей-антипиренов с разными диаметрами частиц определяли с помощью анализатора Malvern Mastersizer 2000 фирмы Malvern Panalytical (Великобритания). Были определены гранулометрический состав, средний диаметр частиц, и рассчитан средний диаметр Саудера и Де Брукера, а также удельная поверхность $S_{уд}$ (таблица 1).

Исследованные наполнители-антипирены имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам.

Ниже приведены данные о термохимическом разложении наполнителя-антипирена на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$ различных марок с разным размером частиц.

Процесс термического разложения гидроксида магния разных марок с различными размерами частиц изучали методом дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия).

Нагрев осуществляли в интервале $25-997^\circ C$ при скорости нагрева 10 К/мин, масса образцов составляла 50 ± 5 мг. За эталонный образец принимали корунд Al_2O_3 . Эксперимент проводили в инертной среде, а также в среде воздуха со скоростью подачи азота или азота/воздуха – 100 мл/мин.

В результате были получены температурные, временные и массовые параметры разложения гидроксида магния и имеющихся примесей, относительный объем выделившейся воды, энтальпия ΔH реакции разложения, конечная температура образования и доля коксового остатка.

Таблица 1. Характеристики наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния с разными размерами частиц.

Наполнитель – антипирен, марка	Минимальный и максимальный размер частиц, мкм	Средний диаметр частиц d_{cp} , мкм	Диаметр Саудера*, мкм ($D [3,2]$)	Диаметр Де Брукера**, мкм ($D [4,3]$)	$S_{уд}$, м ² /г
ЭП 2СА	0,6–5,0	2,75	1,71	2,97	3,50
ЭП 3,5	1–10	5,20	2,3	5,25	2,63
ЭП 5,5	1–9	9,86	2,9	8,26	2,06
ЭП 10R	2–47	24,0	3,74	15,7	1,60
ЭП 20R	2–89	45,6	4,90	31,1	1,23

Примечание: * – средневзвешенный диаметр, отнесенный к единице поверхности; ** – средневзвешенный диаметр, отнесенный к единице объема.

На рис. 1 приведены кривые ДТА и ТГА для гидроксида магния с частицами разного размера для всех исследованных марок.

Кривые ТГА можно разделить на 4 характерные температурные области: область 1 – до температуры начала разложения – T_H – ($\Delta T = T_H - 20^\circ C$); область 2 – собственно реакция дегидратации и выделение воды ($\Delta T_1 = T_d - T_H$); область 3 – разложение примесей и начало формирования коксового остатка ($\Delta T_2 = T_{k1} - T_d$) и область 4 – завершение формирования коксового остатка ($\Delta T_3 = T_{k2} - T_{k1}$).

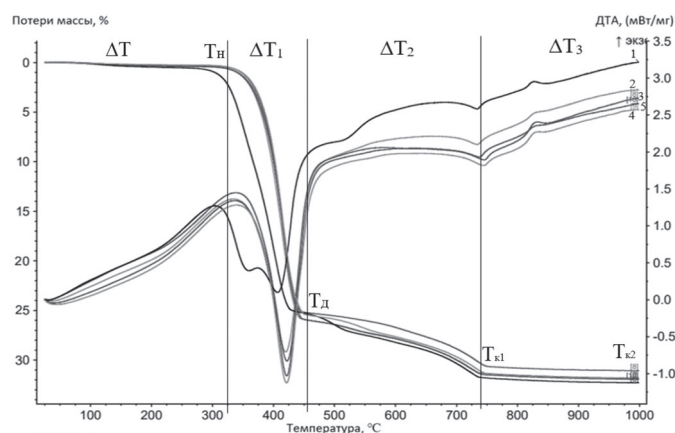


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГА гидроксида магния с частицами разного размера для различных марок: 1 – ЭП 2СА ($d_{cp} = 3$ мкм); 2 – ЭП 3,5 ($d_{cp} = 5$ мкм); 3 – ЭП 5,5 ($d_{cp} = 10$ мкм); 4 – ЭП 10R ($d_{cp} = 25$ мкм) и 5 – ЭП 20R ($d_{cp} = 45$ мкм).

Из приведенных данных следует, что температура начала разложения гидроксида магния находится в пределах от 320 до $380^\circ C$ и возрастает с увеличением размера частиц.

На рис. 2а показана зависимость температуры начала дегидратации (T_H) гидроксида магния от диаметра частиц наполнителя-антипирена.

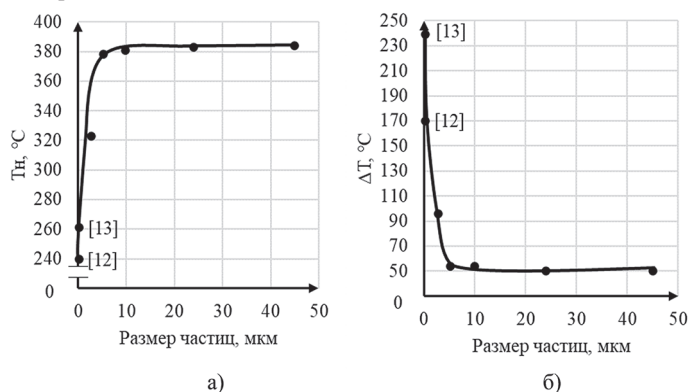


Рис. 2. Зависимость T_H (а) и температурного интервала разложения ΔT_1 (б) гидроксида магния от диаметра частиц наполнителя-антипирена.

С уменьшением размера частиц гидроксида магния от крупных (~ 50 мкм) до макрочастиц (~ 5 мкм) T_H практически не изменяется и составляет $\sim 380^\circ C$. Заметное снижение T_H (на $\sim 60^\circ C$) происходит при размере частиц гидроксида магния менее ~ 3 мкм ($320^\circ C$). В работах [12, 13] были получены данные о температурах начала разложения для наночастиц гидроксида магния с диаметром частиц $100-200$ и $55-300$ нм. Общая тенденция снижения температуры начала дегидратации T_H с уменьшением размера частиц гидроксида магния четко прослеживается, и для наночастиц T_H снижа-

ется с 380 до 240°C, что необходимо учитывать при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе полимерных матриц с достаточно низкой термостабильностью.

Для более корректного анализа данных о влиянии размера частиц гидроксида магния на процесс разложения на рис. 3а и 3б приведены кривые ТГА и ДТА для частиц размером 3 (ЭП 2СА) и 10 мкм (ЭП 5,5).

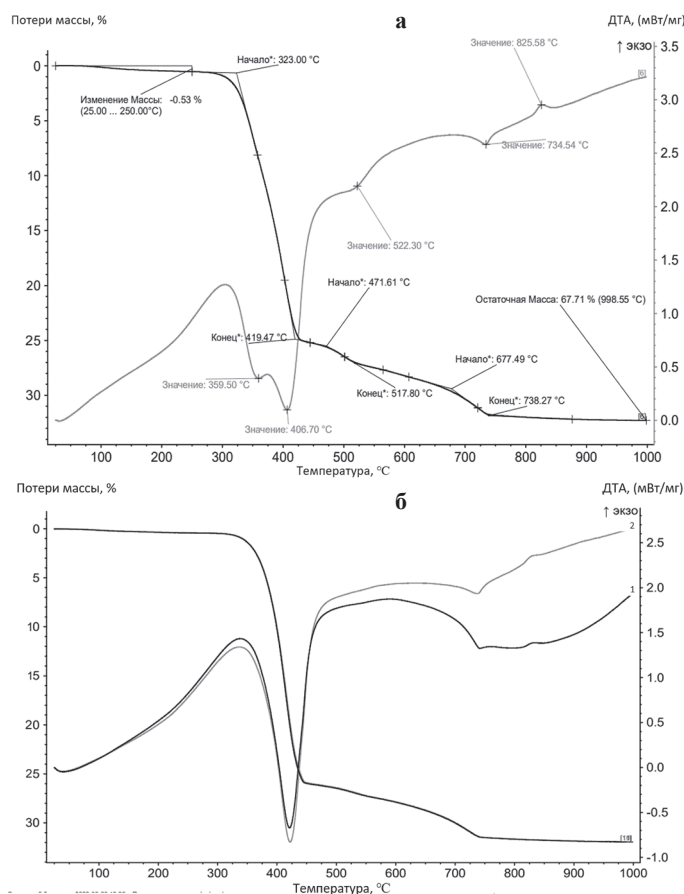


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА гидроксида магния различных марок с частицами разного размера: а – ЭП 2СА ($d_{ср} \approx 3$ мкм) (а); б – ЭП 5,5 ($d_{ср} \approx 10$ мкм) – 1) на воздухе, 2) в азоте.

На примере частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром 10 мкм представлены данные, полученные в разных средах – в азоте и на воздухе. Показано, что на процесс дегидратации $Mg(OH)_2$ среда проведения эксперимента практически не оказывает влияния (рис. 3б).

Таким образом, впервые показано, что размер частиц гидроксида магния оказывает существенное влияние на начало процесса дегидратации при высоких температурах.

В области 2 (ΔT_1) происходит собственно реакция дегидратации $Mg(OH)_2$ с образованием оксида магния и выделением газообразной воды, согласно реакции:



Температура окончания дегидратации (T_d) гидроксида магния разных марок с диаметром частиц от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) практически не изменяется и составляет $\sim 434^\circ C$. При уменьшении диаметра частиц до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) T_d снижается всего на $\sim 15^\circ C$ (до $419^\circ C$), а для наночастиц – на $\sim 25^\circ C$ (до $\sim 410^\circ C$).

Температурный интервал разложения ($\Delta T_1 = T_d - T_n$) гидроксида магния с уменьшением размера частиц наполнителя-антипирена существенно расширяется (рис. 2б). Для частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) $\Delta T_1 \approx 50$ – $54^\circ C$ и практически не изменяется. Уменьшение размера частиц до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) приводит к увеличению ΔT_1 в ~ 2 раза (до $96^\circ C$), а для наночастиц (55–300 нм) наблюдается резкий рост ΔT_1 до $240^\circ C$ (~ 5 раз).

Наибольший интерес при разложении наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния вызывает процесс образования и кинетика выделения паров воды из частиц разного размера. Минерал брусит представляет собой гидроксид магния, который при нагреве выделяет адсорбционную и структурную воду.

Адсорбционная вода выделяется из частиц гидроксида магния при температурах 100– $250^\circ C$ (область 1). Из кривых ТГ для частиц $Mg(OH)_2$ разного размера следует, что содержание адсорбционной воды в них не превышает $\sim 0,5\%$. Предоставленные наполнители-антипирены на основе гидроксида магния характеризуются низкой пористостью частиц и содержанием адсорбционной воды.

Потери массы и объем выделившейся структурной воды из гидроксида магния с частицами разного размера составили: для частиц от 3 (ЭП 2СА) до 45 мкм (ЭП 20R) – 77–83 мл/г, или 245–252 мг/г. Значения объема паров воды были рассчитаны при нормальном давлении и конечной температуре разложения гидроксида магния, которая в условиях эксперимента составляла 419 (ЭП 2СА) – $434^\circ C$ (ЭП 20R).

Известно, что обеспечить трудногорючие свойства ДНПКМ с минеральным антипиреном можно при достаточно большой массовой доле антипирена, составляющей 40–60 масс.% (~ 20 – 35 об.%) от общей массы ДНПКМ. В таком случае композиционный материал должен выделять не менее 100–150 мг воды на 1 грамм композиционного материала, данное значение эквивалентно ~ 250 мг выделяемой воды на грамм наполнителя-антипирена на основе гидроксида магния. Данному критерию соответствуют марки, диаметр частиц которых ≥ 5 мкм (ЭП 3,5).

Полученные данные по потерям массы и выделению структурной воды из частиц $Mg(OH)_2$ при постоянной массе навески (50 мг) в условиях разложения практически не зависят от диаметра частиц (менее $\sim 2\%$). Однако следует иметь в виду, что запас воды в одной частице наполнителя-антипирена тем больше, чем больше ее диаметр и, соответственно, масса.

Результаты исследования скорости потери массы и выделения воды в температурном интервале разложения (ΔT_2) гидроксида магния показали, что она зависит от размера частиц наполнителя-антипирена (рис. 4а).

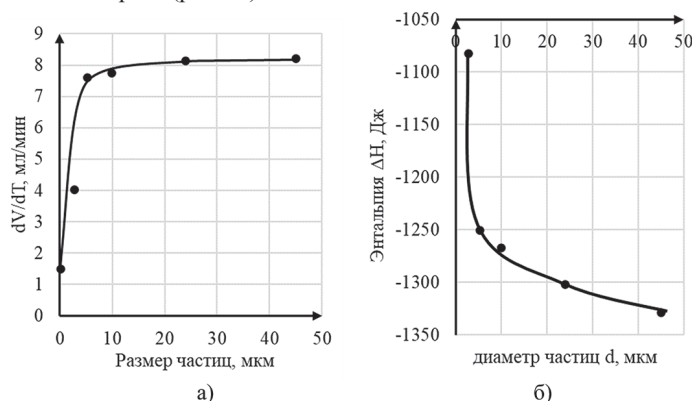


Рис. 4. Зависимость скорости выделения воды dV/dT (а) и энтальпии ΔH (б) при разложении от диаметра частиц d , мкм.

Для частиц с диаметром от 5 (ЭП 3,5) до 45 мкм (ЭП 20R) скорость потери воды (dV/dT) при разложении гидроксида магния практически постоянна и составляет $\sim 8,0$ мл/мин.

При уменьшении размера частиц до 3 мкм (ЭП 2СА) скорость потерь воды снижается в ~ 2 раза, а для наночастиц – в 5 раз, несмотря на увеличение удельной поверхности и границы раздела фаз.

Разложение гидроксида магния и выделение воды при высоких температурах сопровождается различными тепловыми эффектами. По данным ДТА (рис. 1 и 2) были изучены тепловые эффекты реакции дегидратации гидроксида магния в температурной области 2 (ΔT_2).

Установлено, что реакция дегидратации гидроксида магния происходит с выделением воды, ее испарением и поглощением тепла, а энтальпия процесса (ΔH) возрастает с уменьшением диаметра частиц наполнителя-антипирена (рис. 4б).

Энтальпия разложения $Mg(OH)_2$ с диаметром частиц 10–45 мкм (ЭП 20R) составила от -1267 до -132 Дж, а с уменьшением диаметра до ~ 3 мкм (ЭП 2СА) ΔH увеличилась до -1083 Дж. Причем у частиц с диаметром 3 мкм наблюдается эндотермический пик сложного строения, а процесс разложения гидроксида магния проходит в несколько стадий, связанных с перестройкой кристаллической структуры.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энтальпия реакции дегидратации гидроксида магния является функцией размера частиц наполнителя-антипирена.

№ п/п	Параметр	Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния разных марок						
		ЭП 2СА	ЭП 3,5	ЭП 5,5	ЭП 10R	ЭП 20R	[12]	[13]
1	Средний диаметр частиц d , мкм	2,8	5,2	10,0	24,0	45,6	0,15	0,18
2	Удельная поверхность наполнителей-антипиренов, $S_{уд}$, м ² /г.	3,5	2,6	2,1	1,6	1,2	73 (БЭТ)	–
3	Температура дегидратации, °С							
		начала T_H	378	381	383	384	240	261
	окончания T_D	419	432	435	433	434	410	500
4	Температурный интервал разложения ΔT_1 , °С	96	54	54	50	50	170	239
5	Время разложения гидроксида в интервале ΔT_1 , мин	9,6	5,4	5,4	5	5	23,9	17
8	Скорость выделения воды dV/dT в интервале ΔT_1 , мл/мин	4,04	5,59	7,74	8,13	8,22	1,5	–
6	Объем/Масса выделившихся паров воды в интервале ΔT_1 , (мл/г)/(мг/г)	77,2/244,7	81,5/ 253,5	83/257,1	80,6/250,3	81,4/252,5	–	–
9	Энтальпия ΔH процесса разложения, Дж	-1083	-1250	-1267	-1302	-1329	–	–
10	Температурный интервал разложения примесей ΔT_2 , °С	288	287	292	298	296	–	–
11	Температура формирования КО, T_{K1} , °С	738	737	742	445	743	1200	800
12	Коксовый остаток при T_{K2} , %	68	68	68	69	68	67	–

С точки зрения процесса разложения и выделения воды наполнителями-антипиренами при высоких температурах наиболее эффективными для получения ДНПКМ являются марки на основе гидроксида магния с диаметром частиц более ~ 10 мкм.

1. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски // М.: Химия, 1981. – С. 12–48.
2. Каблов В.Ф. Основные способы и механизмы повышения огне-теплозащитной стойкости материалов / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, А.Г. Лапина // Известия ВГТУ. – 2016. – №4. – С. 46–60.
3. Никитина А.В. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромагнезит+хантит для полимерных материалов / А.В. Никитина, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2018. – №7–8. – С. 37–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-37-42.
4. Сватиков А. Ю. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном / А.Ю. Сватиков, И.Д. Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т. 13. – №6. – С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
5. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков // М.: Наука, 1981. 280 с.
6. Егоров А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / Егоров Анатолий Николаевич; науч. рук. А.К. Халиуллин; ИрИХ СО РАН. – Иркутск, 2004. – 142 с.
7. Дегтярев В.В. О специализированных гидроксидных антипиренах // Полимерные материалы – 2008. – №2. – С. 34–39.
8. Hull R. Fire retardant action of mineral fillers / R. Hull, A. Witkowski, L. Hollingbery // Polymer Degradation and Stability – 2011. – Т. 96. – №8. – P. 1462–1469. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2011.05.006
9. Innes J. Plastic Flame: Technology and Current Development / J. Innes, A. Innes // Rapra Review Reports. – 2004. – Vol. 14. – №12, – P. 148. ISBN 1859574351.
10. Hornsby P. R., Watson C. L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide / P. R. Hornsby, C. L. Watson // Polymer Degradation and Stability. – 1990. – Т. 30. – №1. – P. 73–87.
11. Харламова К.И. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью / К.И. Харламова, Л.Д. Селезнева, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2020. – №9–10. – С. 13–18. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18.
12. Mironyuk I.F. Magnesia formed on calcination of $Mg(OH)_2$ prepared from natural bischofite / I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Lebeda // Applied Surface Science. – 2006. – Т.252. – 12. – P. 4071–4082. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.06.020.
13. Лановецкий С.В. Влияние температурного режима и поверхностно-активных веществ на процесс формирования частиц MgO / С.В. Лановецкий, Д.И. Зыков, В.З. Пойлов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – №12. – С. 21–28.