

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы - СПб.: Профессия, 2006. -?624 с., ил.
2. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие - М.: Химия, 1981 - 108 с.
3. Карбонат кальция - переработка и применение: Новые технологии инжиниринг/А.А. Краснов. - Санкт-Петербург, 2005-27 с.
4. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси // Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева - СПб.:НОТ. -2009. Том 2. - 606 с.
5. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. / Нильсен Л.- М.: Химия, 1978. - 312с., ил. 149. Нью-Йорк, 1974.

УДК 678

Безгалогенные антипирены - наполнители на основе смеси гидромагнезит + хантит для полимерных материалов

A.B. НИКИТИНА, И.Д.СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
n_stasie@mail.ru

В статье рассмотрен принцип действия антипирена, состоящего из минералов сложного состава гидромагнезита и хантита. Антипирен используется в качестве наполнителя для безгалогенных кабельных композиций и является альтернативой широко используемого в промышленности тригидрата алюминия и гидроксида магния.

Ключевые слова: гидромагнезит, хантит, безгалогенные антипирены, полимерные композиты

Halogen free flame retardant-fillers based on a mixture of hydromagnesite + huntite for polymer materials

The article considers principle of action of fire retardant consisting of the minerals complex composition of hydromagnesite and huntite. The fire retardant is used as filler for halogen-free flame retardant cable compounds. Mixtures of the two minerals huntite and hydromagnesite is an alternative to widely used in industry aluminum trihydrate and magnesium hydroxide

Keywords: Hydromagnesite, huntite, halogen-free flame retardant

Для снижения горючести полимерных материалов широко используются галогенсодержащие антипирены [1]. Однако в настоящее время, согласно новым экологическим стандартам, ужесточились требования к образованию токсичных продуктов при горении и дымообразованию [2], что привело к резкому сокращению применения традиционных галогенсодержащих антипиренов или их полному запрещению.

В связи с этим резко повысился интерес к использованию в полимерных композиционных материалах антипиренов - наполнителей, не содержащих производных галогенов. Среди них широкое распространение получили гидроксиды металлов: алюминия, магния и кальция, которые при горении полимерных материалов выделяют воду и углекислый газ. Выбор гидроксида металла в качестве антипирена существенно зависит от температуры его разложения и температуры переработки полимера. Всегда желательно, чтобы температура начала разложения гидроксида металла (T_1) была выше температуры расплава (T_p) при переработке полимера и в материале не образовывались дефекты и поры.

Гидроксид алюминия, несмотря на низкую температуру разложения (180–200°C), остается одним из самых востребованных минеральных наполнителей - антипиренов для полимеров с температурой переработки до 200°C. Разложение гидроксида магния начинается в диапазоне 300–330°C, что расширяет его технологические возможности при создании полимерных композиционных материалов.

Гидроксид кальция с более высокой температурой разложения (430°C) может использоваться для термостойких полимеров, однако практически происходит образование карбоната кальция, высокая термоустойчивость которого снижает эффективность применения гидроксида кальция в качестве индивидуального антипирена [3].

При рассмотрении других видов антипиренов наиболее предпочтительным является природная смесь двух минералов гидромагнезита и хантита, поскольку каждый из них вносит значительный вклад в огнестойкие свойства готового полимерного продукта. Гидромагнезит как антипирен является промежуточным решением между гидроксидами алюминия и магния, а хантит охватывает область разложения гидроксида кальция.

Гидромагнезит имеет псевдо-ромбическую кристаллическую структуру, с химической формулой $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [4]. При эндотермическом разложении выделяет воду и диоксид углерода в температурном диапазоне 220–550°C.

Хантит характеризуется ромбоэдрической структурой, формула – $Mg_3Ca(CO_3)_4$. Разложение его происходит в температурном диапазоне – 450–800°C [5].

С увеличением массовой доли гидромагнезита в смеси двух минералов от 5 до 50% от общей массы приводит к значительному увеличению показателя кислородного индекса (КИ) безгалогенного полимерного композита. Дальнейшее увеличение от 50 до 100% не обеспечивает рост КИ [6].

Поскольку, показатель КИ для безгалогенных композиций не является достаточным параметром для оценки негорючести материала. В данной работе приведен сравнительный термогравиметрический анализ смеси с разным содержанием компонентов гидромагнезит + хантита и их эффективности по сравнению со смесью сложного состава гидроксидов минералов алюминия, магния и кальция [7].

Экспериментальная часть

В работе использовали минеральные наполнители - антипирены:

- гидроксид алюминия, марки Фрамиал 03 (ГЕОКОМ, Россия)
- гидроксид магния, марки Фрамитекс 03-97К1 (ГЕОКОМ, Россия)
- тройная смесь гидроксидов минералов: тригидрат алюминия 45 масс. %, гидроксид магния 45 масс. %, гидроксид кальция 10 масс. %, предложенная авторами работы [7].
- смесь Гидромагнезит + Хантит, следующих коммерческих марок:

UltraCarb 1290 (LKab, Турция) с установленным соотношением компонентов гидромагнезит 60 масс.%, хантит – 40 масс. % Securoc C10 (Sibelco, Греция) с установленным соотношением компонентов гидромагнезит 40 масс.%, хантит – 60 масс. %.

Гранулометрический анализ минеральных наполнителей определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGAQ50 (TA Instruments) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере воздуха.

Механизм действия безгалогенных антипиренов заключается в выделении паров воды при деструкции минеральных наполнителей, разбавлении выделяющихся газов поддерживающих горение и образовании паро-газового барьера. Горение полимеров также замедляется, в результате эндотермической реакции деструкции минералов и формирования на поверхности из оксидов металлов (коксового остатка) твердого изолирующего и негорючего слоя.

Наиболее распространенными безгалогенными антипиренами в мировой практике являются гидроксиды алюминия, магния и в качестве синергетика гидроксид кальция.

Результаты их термического анализа представлены ниже.

На рис. 1 приведены ТГА и ДТГ для тригидрата алюминия.

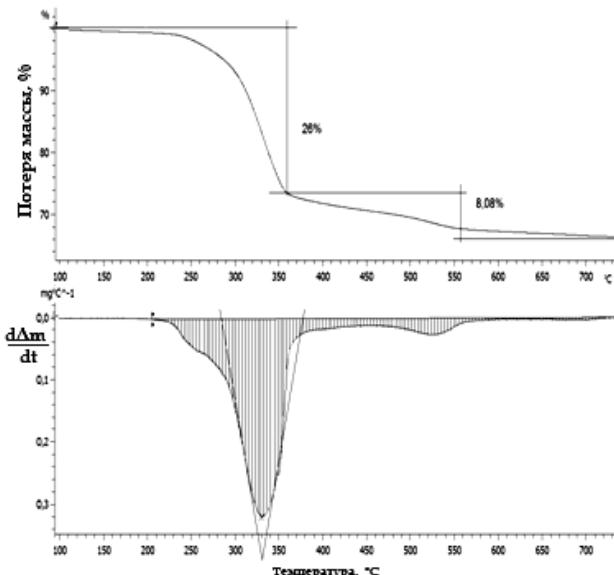
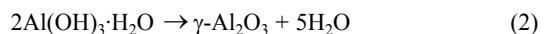


Рис. 1. Диаграммы ТГА и ДТГ для тригидрата алюминия марки Фрамиал 03.

Первая ступень разложения на термограмме тригидрата алюминия (рис.1) при температуре 180–350°C связана с переходом тригидрата оксида алюминия (гипбсита) в моногидрат (бемит) и соответственно, значительной потерей неструктурированной воды (74,3%):



Вторая ступень разложения наблюдаемая при температуре 350–550°C соответствует переходу bemita в фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с потерей неструктурированной воды моногидрата алюминия в виде молекулы H_2O и структурной в форме OH-групп (23%) [8]:



Твердый остаток составляет – 65% при 700°C.

На рис. 2 представлены данные по ТГА и ДТГ для гидроксида магния.

Разложение гидроксида магния (брусита) до кристаллического оксида магния происходит в температурном диапазоне от 320 до 470°C с выделением структурной воды (84%):

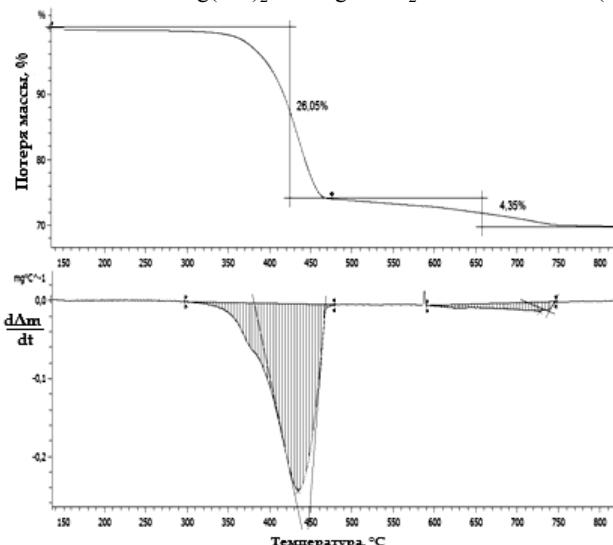
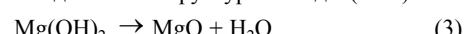


Рис. 2. Диаграмма ТГА и ДТГ для гидроксида магния марки Фрамитекс 03-97К1.

Потери массы составляют в интервале температур 320–470°C достигают 25%. Незначительная потеря массы (4,35%) на начальных стадиях процесса связана с разложением примесей в составе природного гидроксида магния.

Твердый остаток составляет – 70% при 700°C.

На рис. 3 приведена термограмма для гидроксида кальция [9]. Использование гидроксида кальция в качестве отдельного компонента не эффективно, так как температура начала его разложения превышает температуру разложения полимерной матрицы.

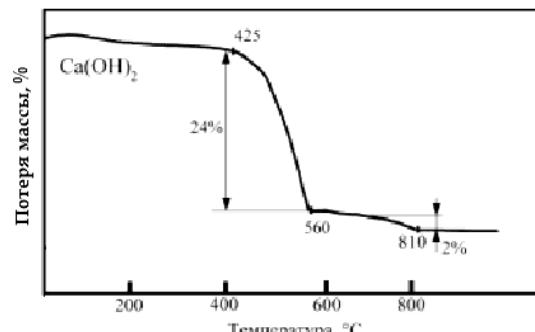
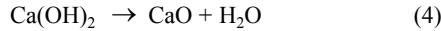


Рис. 3. Термограмма гидроксида кальция [9].

При горении в полимерной композиции гидроксид кальция переходит в термоустойчивую форму карбоната кальция вследствие присутствия в системе углекислого газа.

Разложение гидроксида кальция в температурном диапазоне 425–810°C с общей потерей массы 26% происходит по следующей реакции:



Как показано в работе [7] использование тройной смеси этих минералов в оптимальном соотношении (тригидрат алюминия, гидроксид магния, гидроксид кальция 1:1:0,2) более эффективно, чем отдельных компонентов. Так при введении тройной смеси расширяется температурный диапазон действия наполнителя – антипирена.

На полученной зависимости ТГ для тройной смеси антипиренов (тригидрат алюминия + гидроксид магния + гидроксид кальция) видно, что температурный интервал разложения увеличивается до 560°C.

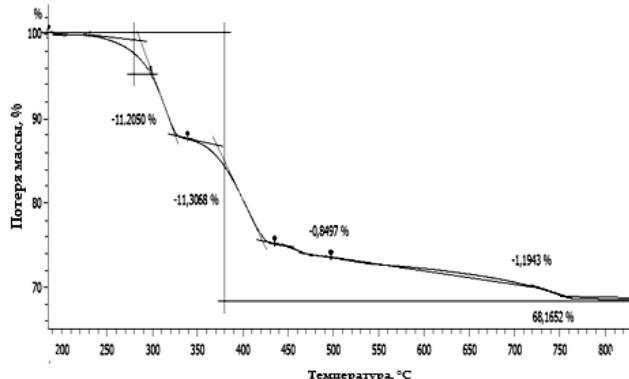


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая тройной смеси гидроксидов металлов.

На ТГА тройной смеси можно выделить три температурные ступени разложения – 200–330°C, 330–430°C и 430–480°C, которые соответствуют разложению тригидрата алюминия, гидроксида магния и гидроксида кальция, соответственно. Четвертая ступень потери массы в температурном диапазоне 580–760°C связана с разложением карбоната кальция. Объединение гидроксидов алюминия, магния и кальция в одну смесь позволяет существенно расширить температурный диапазон разложения антипирена – с 200 до 760°C, что способствует повышению пожарной безопасности полимерного композиционного материала.

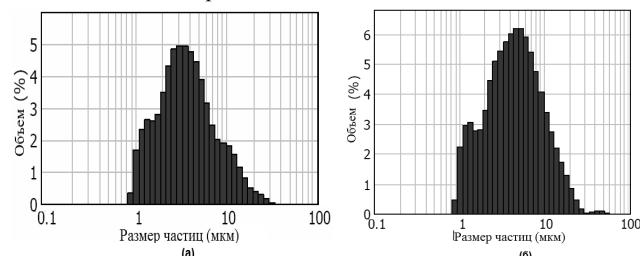


Рис. 5. Кривая распределения размеров частиц наполнителей марки UltraCarb 1290 (а) и Securoc C10 (б).

В качестве альтернативы наполнителям сложного состава рассмотрим процесса разложения смеси гидромагнезит + хантит. Особенностью данных минералов является их уникальная кристаллическая решетка, которая объединяет несколько соединений в своем составе. В состав гидромагнезита входят соединения гидроксида и карбоната магния, в состав хантита – карбонат магния и кальция.

В промышленности применяют смеси двух минералов сложного состава в разном соотношении (гидромагнезит:хантит) – 60:40 масс.% (UltraCarb 1290) и 40:60 масс.% (Securoc C10).

На рис. 5 приведены кривые распределения частиц по размерам для промышленных наполнителей марки UltraCarb 1290 и Securoc C10.

Минеральный наполнитель гидромагнезит + хантит марки UltraCarb 1290 представляет собой белый порошок с размером частиц $d(0,5) – 6,3 \text{ мкм}$ и марки Securoc C10 белый порошок с размером частиц $d(0,5) – 5,0 \text{ мкм}$.

На рис. 6 приведены кривые ТГА и ДТГ для наполнителей на основе смеси гидромагнезит + хантит марки UltraCarb 1290 (LKab) и Securoc C10 (Sibelco).

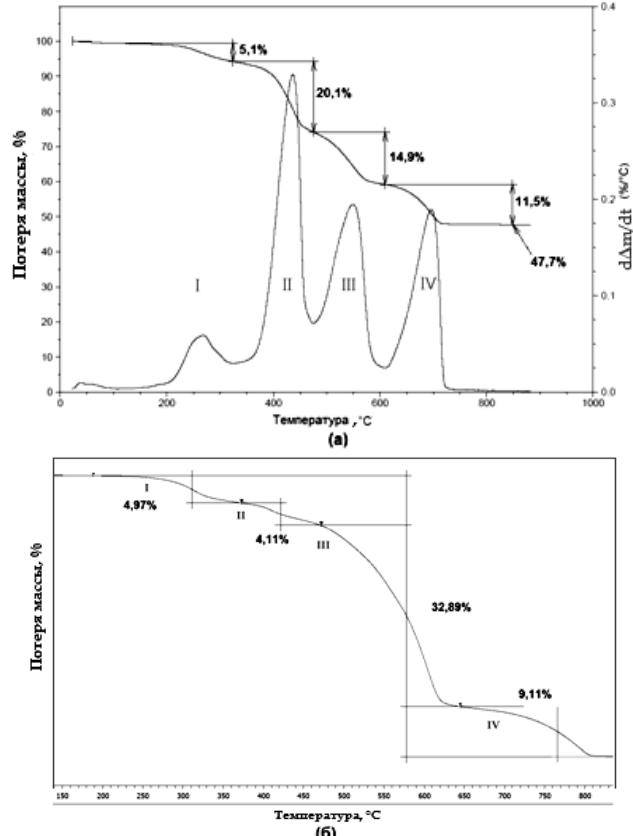


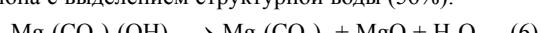
Рис. 6. ТГА и ДТГ наполнителей гидромагнезит + хантит марки UltraCarb 1290 (а) и Securoc C10 (б).

Данные кривой ТГА показывают, что для смеси гидромагнезит + хантит марки UltraCarb 1290 характерен широкий температурный диапазон работы в качестве антипирена – от 210°C до 700°C.

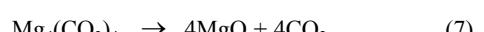
Разложение антипирена марки смеси UltraCarb 1290 происходит в четыре стадии, на что указывают пики на кривой ДТГ. Первые два пика соответствуют гидромагнезиту, хантиту – третий и четвертый. На первой стадии происходит удаление кристаллизационной воды (44%), с потерей массы до ~5,1% в температурном диапазоне от 210°C до 320°C:



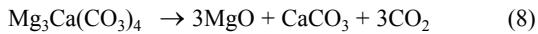
На следующей стадии разложения от 350°C до 475°C потеря массы составляет 20,1% и происходит разложение гидроксида иона с выделением структурной воды (56%):



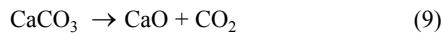
и декарбонизация карбоната магния в составе гидромагнезита (7):



Третья стадия включает декарбонизацию карбоната магния в составе хантита (8) и потеря массы достигают 14,9% в температурном диапазоне от 475°C до 600°C:



На четвертой ступени (9) разложения происходит декарбонизация карбоната кальция из состава хантита до оксида кальция и диоксида углерода. В температурном диапазоне от 610°C до 725°C потеря массы составляет 11,5%:



На рис.6 представлены данные ТГА для смеси гидромагнезит + хантит марки Securoc C10. Разложение также происходит в четыре стадии, соответствующие реакциям дегидратации, разложению гидроксид иона магния, декарбонизации магния, декарбонизации кальция, что и в смеси UltraCarb 1290. Основные отличия термограмм относятся ко вторым и третьим стадиям разложения, которые зависят от соотношения гидромагнезита и хантита в смеси. Отметим, что на кривой ТГ наблюдается увеличение диапазона разложения до 800°C, за счет повышенного содержания карбонатов кальция в составе (хантит) в смеси марки Securoc C10 (Sibelco) по сравнению с UltraCarb 1290.

Результаты и обсуждение

Большинство наполнителей, которые выделяют воду и обладают эндотермическим эффектом при температурном разложении, можно отнести к хорошими антипиренами.

Однако следует рассматривать и другие критерии, например, наполнитель-антипирен должен быть недорогим, нетоксичным и со структурой частиц, подходящей для использования в качестве наполнителя. Эффективность антипиrena-наполнителя повышается при увеличении потери массы при разложении.

В таблице 1 приведены основные характеристики для индивидуальных антипиренов (тригидрат алюминия, гидроксид магния и гидроксид кальция), тройной смеси оптимального состава (тригидрат алюминия - 45масс.% + гидроксид магния – 45масс. % + гидроксид кальция – 10масс. %) и антипиренов сложного состава (хантит, гидромагнезит) и их смеси марки UltraCarb 1290 (гидромагнезит – 60 масс. % + хантит 40 масс. %) и марки Securos S10 (гидромагнезит – 40 масс. % + хантит - 60 масс. %).

Гидромагнезит часто используется в качестве замены гидроксида алюминия, поскольку основным ограничением последнего является низкая температура разложения (~ 180°C). Эти минералы имеют близкую энタルпию разложения (~1300 Дж⁻¹) и основная стадия разложения гидроксида алюминия (180–350°C), связанная с большей потерей массы практически совпадает с первой ступенью разложения гидромагнезита (210–320°C) (рис.9). Вторая ступень разложения гидромагнезита (350–475°C) соответствует основной стадии разложения гидроксида магния (320–470°C) (рис.9), так

как в составе гидромагнезита присутствуют карбонаты и гидроксиды магния. Таким образом, гидромагнезит перекрывает диапазон разложения сразу двух антипиренов (гидроксида алюминия и гидроксида магния).

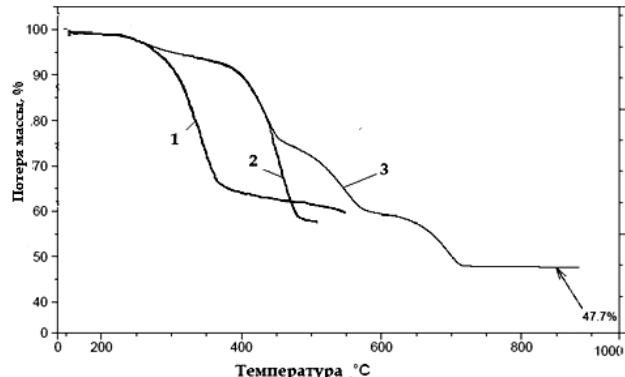


Рис. 9. Термогравиметрические кривые тригидрата алюминия (1), гидроксида магния (2) и смеси гидромагнезит + хантит марки UltraCarb 1290 (3).

Объединенная тройная смесь наполнителей тригидрата алюминия, гидроксида магния и оксида кальция является попыткой получения аналогов антипиренов сложного состава, соединяя в себе процессы разложения сразу нескольких кристаллогидратов, замедляющих горение.

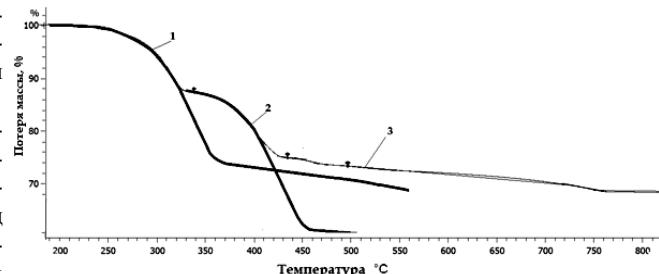


Рис. 10. Термогравиметрические кривые гидроксидов металлов алюминия (1), магния (2) и тройной смеси оптимального состава (3).

Как видно на рис. 10 температурные ступени, соответствующие разложению гидроксидов алюминия и магния в смеси повторяют индивидуальные температурные интервалы разложения, характерные для исходных минералов, что указывает на образования физической смеси при смешении компонентов.

Это является главным отличием тройной смеси гидроксидов алюминия, магния и кальция от антипиренов-наполнителей на основе смеси гидромагнезит + хантит, которые обладают уникальной кристаллической структурой, объединяющей несколько соединений металлов в своем составе.

Таблица 1. Основные характеристики безгалогенных антипиренов-наполнителей для полимеров.

Характеристика антипиренов	Тригидрат алюминия	Гидроксид магния	Гидроксид кальция	Тройная смесь наполнителей	Гидромагнезит	Хантит	Гидромагнезит + хантит (60:40) UltraCarb 1290	Гидромагнезит + хантит (40:60) Securos S10
T1, °C	180-200	300-320	430-450	200	210-230	400	210	235
T2, °C	550	750	500	760	700	750	725	810
ΔT, °C	370	460	60	560	480	350	515	575
υ воды, гН20/мин	0,92	1,53	1,77	0,90	1,11	-	1,11	0,41
ΔH, Дж ⁻¹	1300	1450	1150	1336	1300	980	990	990
Коксовый остаток, %								
Al ₂ O ₃	65	-	-	29	-	-	-	-
MgO	-	69	-	31	43	34	40	37
CaO	-	-	74	7	-	16	6	10,2
Вода*	35	31	24	32	19,9	0	11,9	8
Диоксид углерода*	0	0	0	0	38	50	43	45
Общее	35	31	24	32	57,9	50	54,9	53

Так гидромагнезит состоит из карбонатов и гидроксидов магния, содержит четыре молекулы кристаллизационной воды, которые не присутствуют как в гидроксиде магния, так и в карбонате магния. Физическим смешением компонентов можно получить только хантит, соединяя в молекулярном соотношении карбонаты кальция и магния.

При всех преимуществах гидромагнезита, включая большое количество летучих компонентов (вода и диоксид углерода), позволяющих снизить горение полимерного композита, недостатком его является невысокое значение коксового остатка при сгорании (43%), который может эффективно изолировать и защищать полимерный материал.

Для устранения этого недостатка в качестве антипирена-наполнителя используют гидромагнезит в смеси с хантитом, что позволяет повысить коксовый до 50% и снизить стоимость наполнителя. В процессе декарбонизации хантита, образуется твердый пористый минеральный каркас, который образует защитный слой от воздействия пламени на полимер. Хантит начинает термически разлагаться только при достижении температуры 400–450°C, поэтому в работе [10] данный минерал представлен как инертный наполнитель. Несомненно, в качестве индивидуального антипирена он не так эффективен, как в смеси с другими минералами. В смеси с гидромагнезитом он снижает количество тепловых эффектов при горении [11], за счет образованием коксовых слоев на поверхности образца.

Для оптимизации состава компонентов в смеси гидромагнезит + хантит следует учитывать, что с повышением содержания гидромагнезита увеличивается время воспламенения полимерного композита, в результате эндотермического эффекта реакции и выделения кристаллизационной и структурной воды из минерала. С увеличением содержания хантита повышается температура начала (T_1) разложения и снижается скорость тепловыделений при горении.

При сравнении параметров промышленных марок смесей гидромагнезит + хантит, приведенных в таблице 1, следует отметить, что скорость выделения воды, количество летучих компонентов выше в наполнителе с содержанием гидромагнезита 60 масс.% – марка UltraCarb 1290.

При анализе кривых ТГА обоих образцов смеси гидромагнезит + хантит, также более приемлемым соотношением является 60:40 масс. % (UltraCarb 1290) [6, 11], так как наблюдается равномерное разложение (потеря массы) антипирена-наполнителя и на каждой стадии

Выводы

Смесь минеральных антипиренов-наполнителей гидромагнезит + хантита является новым продуктом на рынке антипиренов-наполнителей. По сравнению с обычно используемыми гидроксидами металлов они обладают рядом существенных преимуществ. Гидромагнезит начинает разлагаться при больших температурах, чем гидроксид алюминия, это означает, что его можно использовать в полимерах с более высокими температурами переработки. Широкий эндотермический диапазон разложения минералов от 210 до 725°C гидромагнезит + хантита обеспечивает охлаждение полимерных композиций в более широком температурном диапазоне, чем гидроксид магния и алюминия.

Литература

1. Пат. № 2407760 Российская Федерация, МПК C08J 9/04. Самозатухающий пенополиэтидрол / Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Синькевич В.А.; заявитель и патентообладатель: ООО "Промпласти-14". - 2008141329/04; заявл. 08.10.2008; опубл. 27.12.2010, Бюл. №36.-7c.
2. ГОСТ 31565-2012 - КАБЕЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ. ТРЕБОВАНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
3. Hull R, Witkowski A, Hollingbery L. Fire retardant action of mineral fillers, Polymer Degradation and Stability.2011, 96 (8): 1462-1469
4. Akao M., Marumo F., Iwai S. The crystal structure of hydromagnesite, Acta Crystallogr. B30, 1974:1273-1275
5. L.A. Hollingbery, T.R. Hull The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review, Thermochimica Acta 2010, 509 :1-11
6. L.A. Hollingbery, T R Hull The Fire Retardant Effects of Huntite in Natural Mixtures with Hydromagnesite, Polymer Degradation and Stability, 2012: 4-9
7. Фомин Д.Л. Кабельные поливинилхлоридные пластикаты повышенной пожаробезопасности: автореф. дис. канд. техн. наук. Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2013
8. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Мосин Ю.М., Красный А.Б., Омаров А.Ю. Исследование свойств порошков гидроксида алюминия. Машиностроение и инженерное образование, 2013, №1, 26-33
9. Шаяхметов А.У., Мустафин А.Г., Массалимов И.А. Особенности термического разложения оксида, пероксида, гидроксида и карбоната кальция. ВестникБашкирскогоуниверситета, 2011, Т.16, № 1, 29-32
- 10.Ozao R, Otsuka R. Thermoanalytical investigation of huntite. Thermochimica Acta. 1985;86:45-58
- 11.L. Hollingbery Decomposition and Fire Retardancy of Naturally Occurring Mixtures of Huntite and Hydromagnesite. University of Central Lancashire, 2011:91-124