

О специализированных гидроксидных антипиренах

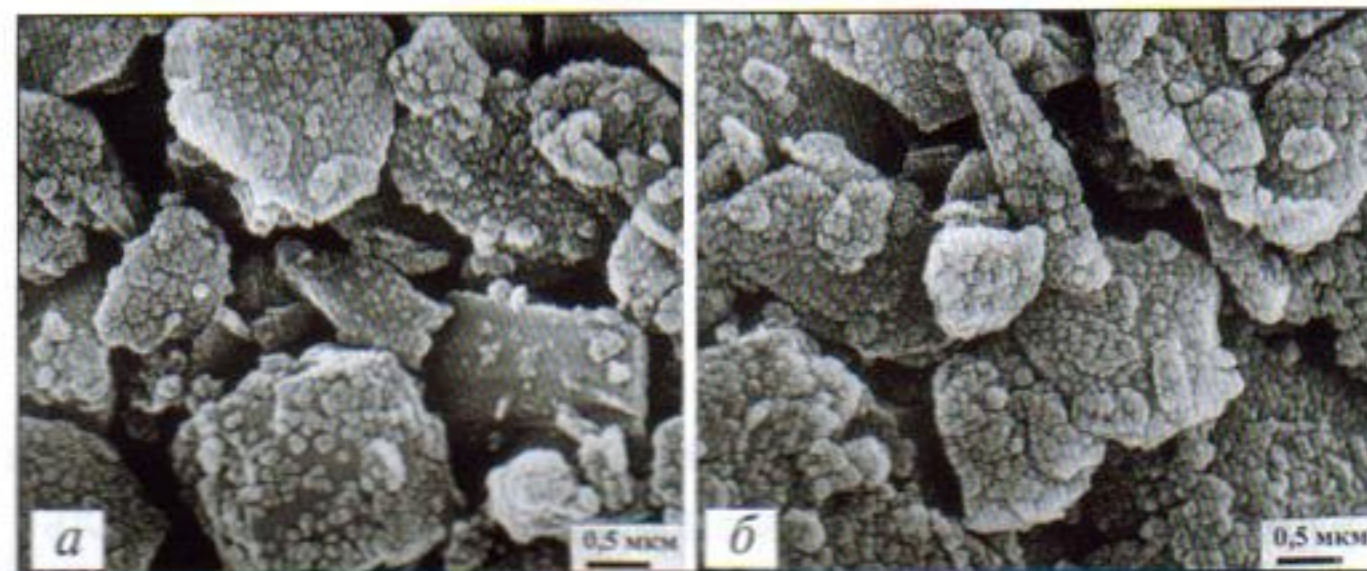
В.В. Дегтярев, к.э.н.,
ЗАО «ГЕОКОМ»

В определенных областях применения, прежде всего, в авиации и транспорте, при подземных и подводных работах, в электротехнике и бытовом обустройстве, полимерные материалы (ПМ) должны обладать повышенной пожаробезопасностью в сочетании с минимальными дымообразованием и токсичностью. И хотя законодательные ограничения для применения галогенсодержащих антипиренов часто отсутствуют или недостаточны, тем не менее тенденция к применению безгалогеновых, экологически «дружественных» антипиренов объективно обусловлена. Она отражает эволюцию достигнутого обществом и промышленностью уровня осознания экологической ответственности. Соответственно все более востребованными становятся безопасные, неорганические формы антипиренов – гидроксиды алюминия и магния.

Развитие перерабатывающих производств в направлении более интенсивных и высокотемпературных процессов также определяет преобладающий рост применения гидроксидных антипиренов. По оценкам (Herbiet R. Mineral Flame Retardants: Market Outlook and Latest Developments// High Performance Filler. – 2005, Par. 4. – P. 20), с 2001 по 2006 г. (прогноз) рост мирового потребления минеральных антипиренов, например, кабельной промышленностью составил 87 %, в том числе в Западной Европе – 56 % (или 55 % от общего объема использования), в Восточной Европе – 359 % (4,6 %), в Китае – 350 % (12 %). Российский рынок в целом также демонстрирует высокие темпы роста по использованию таких добавок в целях обеспечения пожаробезопасности продукции, увеличившись в 2,9 раза с 2004 по 2006 г. При этом доминируют высокотехнологичные минеральные антипирены компаний Nabaltec (торговые марки Arugal & Arumag), Albemarle (Martinal & Magnifin). ЗАО «ГЕОКОМ» освоено производство гидроксидных антипиренов ФРАМИАЛ® и ФРАМИТЕКС®.

ФРАМИАЛ представляет собой серию специальных антипиренов на основе синтетического гидроксида алюминия – $Al(OH)_3$ – с концентрацией основного вещества более 99 % при минимальном содержании примесных ионов и хромофоров. Частицы имеют близкую к плитчатой форму (см. фото, а) со сравнительно низким коэффициентом анизотропии (обычно в пределах 2 – 3). Базовые марки данной серии отличаются особенно узким гранулометрическим составом и высокой плотностью упаковки частиц, что обеспечивает лучшую технологичность (дозированность, сыпучесть, диспергируемость) и низкую адсорбцию органической фазы в сравнении с обычными полидисперсными марками с аналогичными средними размерами частиц. Ритмичность подачи антипирена, легкость его ввода и распределения в полимере обуславливают возможность использования более эффективных рецептур и совре-

менных скоростных методов производства наполненных ПМ, а также повышенную стабильность их свойств. Кроме того, подготовлен выпуск термически стабилизированных модификаций базовых марок ФРАМИАЛ, допускающих ведение технологических процессов при повышенных температурах (до 200 – 220 °С).



Характерная форма частиц антипиренов марок ФРАМИАЛ® 01C2 (а) и ФРАМИТЕКС® 02-97K1 (б) (увеличение $\times 20\,000$)

ФРАМИТЕКС – это модифицированный технический гидроксид магния (содержание основного вещества, $Mg(OH)_2$, составляет 92 – 98 %), частицы которого имеют ярко выраженную плитчатую форму (см. фото, б) с типичным коэффициентом анизотропии в пределах 7 – 8 и соответственно с более высокой удельной поверхностью, чем у частиц ФРАМИАЛ одинакового среднемедианного размера.

В промышленности ПМ такие гидроксидные антипирены применяются как нетоксичные неорганические огнезащитные добавки с хорошими дымоподавляющими свойствами взамен неэкологичных, галогенсодержащих антипиренов. Некоторые технологические свойства ФРАМИАЛ и ФРАМИТЕКС приведены в табл. 1 и 2.

Механизм огнезащитного действия гидроксидных антипиренов

Считается, что огнезащитное действие гидроксидных антипиренов, ингибирующих разложение и горение ПМ, основано:

Таблица 1. Типичные технологические показатели базовых марок ФРАМИАЛ

Показатель	Марка					
	25	15	10	05	03	01
Средний медианный размер частиц D_{50} , мкм	25	15	8	5	2,7	1,7
Кажущаяся плотность (ISO 787/11), кг/м ³	1000 – 1200	800 – 1000	600 – 800	500 – 700	400 – 600	300 – 500
Влажность (ISO 787/2), %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Белизна по CIELab, W_{lab} (ISO787/1), %	96	97	97,5	98	98	98
Коэффициент отражения (ISO 2470), %	89	92	93	94	95	96

Примечания: 1. Медианный размер частиц измерен методом лазерной дифракции на приборе Микросайзер-201А.
2. Потери при прокаливании (при 1000 °С в течение 1 ч) – около 34,6 % масс.

Таблица 2. Типичные технологические показатели базовых марок ФРАМИТЕКС

Показатель (стандарт испытаний)	Марка					
	25-97	15-97	10-97	05-97	03-97	02-97
Средний медианный размер частиц D_{50} , мкм	23	15	10	5	3	2
Кажущаяся плотность (ISO 787/11), кг/м ³	–	–	800 – 1000	700 – 900	600 – 800	500 – 600
Влажность (ISO 787/2), %	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Белизна по CIELab, W_{lab} (ISO787/1), %	95	95	96	97	97	97
Коэффициент отражения (ISO 2470), %	87	88	89	90	91	92

Примечание. Потери при прокаливании (при 1000 °С в течение 1 ч) – около 31,0 % масс.

- на выделении кристаллизационной воды при разложении этих антипиренов и эндотермическом эффекте;

- на эффекте разбавления, заключающемся в увеличении доли негорючего, неорганического компонента в наполненном ПМ;

- на стабилизирующем действии, обусловленном отсутствием миграции частиц к поверхности изделия

(в отличие от органических компонентов), нейтрализацией кислотных компонентов разложения полимерной фазы и снижением токсичности продуктов пиролиза.

Разложение $Al(OH)_3$ начинается, как правило, при 180 °С (200 – 220 °С у термически устойчивых модификаций), $Mg(OH)_2$ – при 340 °С. Данные антипирены не используются в ПМ, производимых,

перерабатываемых или эксплуатируемых выше указанных температур. При их разложении происходит выделение кристаллизационной воды (соответственно 34,2 – 34,6 и 30 – 31 % масс.) в виде пара, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Так, удельная теплота разложения $Al(OH)_3$ составляет около 1170 кДж/кг, а $Mg(OH)_2$ – 1370 кДж/г. В целом это способствует:

- образованию защитного парового барьера на пути поступления кислорода к зоне горения и отвода продуктов термической деструкции;
- замедлению роста температуры в зоне пиролиза и, как следствие, снижению скорости горения;
- связыванию и разбавлению потенциально огнеопасных газов – продуктов пиролиза.

Эндотермическая дегидратация в совокупности со свойствами модифицированной поверхности частиц антипирена, динамикой его разложения и другими факторами промотирует реакции поперечного сшивания макромолекул полимера и его карбонизацию с сокращением газообмена сквозь такой защитный слой, что имеет дополнительный дымопонижающий и огнеподавляющий эффект. Причем этот эффект наиболее отчетлив у $Mg(OH)_2$, который отодвигает начало дымообразования в область более высоких температур и существенно понижает его интенсивность (Innes J., Innes A. Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments// Rapra Review Reports. – Vol. 14. N. 12, Report 168. – 2004. – P. 148). Оба типа антипиренов отличаются и динамикой разложения, также зависящей от состава полимерной композиции, площади, интенсивности и вида источника температурного воздействия, условий его осуществления.

Весьма важным преимуществом производства, использования и действия гидроксидов Al и Mg является их экологичность, особенно в сопоставлении с галоген- и фосфорсодержащими антипиренами, участие которых сопровождается образованием коррозионных и токсичных газов, в том числе в установках по сжиганию бытовых отходов ПМ.

К выбору марки антипирена

При выборе предпочтительной марки гидроксидов Al и Mg необходимо учитывать влияние таких факторов, как требуемая степень наполнения композиции, крупность и гранулометрическое распределение частиц, их поверхностные свойства, синергизм при сопутствующем применении иных антипиренов и других добавок на основные технико-экономические показатели наполненных ПМ:

- огнестойкость и дымообразование;
- физико-механические, электрические и другие эксплуатационные свойства;
- технологичность при переработке;
- критическую концентрацию наполнения;
- стоимость.

Известно (Montezin F., Cuesta Lopez J.-M., Crespy A., Georlette P. Flame retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc// Fire and Materials. – Vol. 21. – 1998. – P. 245–252), что высокопластинчатый тальк при равновесной замене им гидроксидов в количестве около 5 % может служить эффективной добавкой, дополнительно улучшающей механические характеристики ПМ без снижения их огнестойкости. Взаимное усиление свойств наблюдается при использовании сочетания антипиренов «сурьма – галоген – гидроксид» вместе с тальком (Montezin F., Cuesta Lopez J.-M., Crespy A., Georlette P. Flame retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc// Fire and Materials. – Vol. 21. – 1998. – P. 245–252). Отмечен также определенный синергетический эффект в отношении эксплуатационных свойств трудногорючих композиций при совместном использовании гидроксидов Al и Mg (табл. 3). Возможно, что этот эффект обусловлен определенным соотношением температурных диапазонов разложения гидроксидов и их эффективным наложением на динамику потенциального горения конкретного ПМ.

Как правило, необходимые огнезащитные свойства гидроксидов металлов обеспечиваются при более вы-

Таблица 3. Влияние гидроксидных антипиренов на характеристики негорючих композиций резин серной вулканизации (на основе каучуков Наирит ДП, СКС30-АРК, СКД), предназначенных для производства транспортных лент

Марка антипирена	Содержание антипирена, масс. ч.								
	25	25	25	30	30	30	25	25	12,5
ФРАМИТЕКС 05-97Н2	25	–	–	30	–	–	–	–	–
ФРАМИТЕКС 05-97Н3	–	25	–	–	30	–	–	–	–
ФРАМИАЛ 05Н4	–	–	25	–	–	30	–	–	–
ФРАМИАЛ 05Н5	–	–	–	–	–	–	25	–	–
ФРАМИАЛ 05Н6	–	–	–	–	–	–	–	25	12,5
ФРАМИТЕКС 05-97Н7	–	–	–	–	–	–	–	–	12,5
Характеристика									
Вязкость, ед. Муни	46,0	44,0	44,0	50,0	46,5	46,0	51	49,5	65
Условная прочность, МПа	18,5	17,0	16,4	14,0	15,7	15,3	15,4	15,5	17,6
Относительное удлинение, %	630	650	700	510	560	540	670	610	650
Твердость по Шору, усл. ед.	63	63	60	67	60	61	63	64	62
Потери объема при истирании, мм ³	138	136	134	131	132	131	131	116	114
Кислородный индекс, %	29,7	31,1	31,8	30,9	31,3	31,9	29,2	28,5	30,2

соких (относительно галогенсодержащих антипиренов) степенях наполнения. Например, для безгалогеновых составов на основе полипропилена достижение огнестойкости уровня V-0 по стандарту UL-94 требует почти 65%-ного содержания таких антипиренов. В ряде случаев это неблагоприятно отражается на механических свойствах композиций.

В определенной степени решить эти проблемы позволяет применение гидроксидов Al и Mg в мелкодисперсной форме, поскольку увеличенная в этом случае удельная поверхность частиц потенциально способствует наращиванию общей площади контакта с матричным полимером и, как следствие, более равномерному распределению в нем возникающих напряжений по сравнению с более крупными частицами (при одинаковой степени наполнения). Существенным может оказаться и влияние дисперсности антипирена на пожаробезопасные свойства полимерных композиций. Например, отмечено (Rothon R.N. Effects of Particulate Fillers on Flame Retardant Properties of Composites: Particulate-Filled Polymer Composites // Rapra Review Reports. – 2003. – P. 263-302), что при 50%-ном наполнении ПММА гидроксидом Al кислородный индекс возрастает на 15 % при переходе от частиц со средним диаметром $D_{50} \approx 40$ мкм к частицам с $D_{50} \approx 1$ мкм. Видимо, это во многом связано с благоприятным изменением динамики разложения антипирена в данном ПМ.

Вместе с тем более мелкие частицы (с более высокой удельной поверхностью) при прочих равных условиях имеют более высокую суммарную свободную поверхность энергию, определяющую склонность к агломерированию. Они существенно хуже диспергируются, обуславливают рост вязкости системы (что не всегда допустимо) и понижают порог критической концентрации наполнителя за счет увеличения адсорбции связующего и жидких аддитивов. Поэтому особое внимание при выборе дисперсности антипирена уделяется как правило, противоречивому влиянию дисперсности частиц на технологические и эксплуатационные свойства полимерных композиций, поскольку улучшение и текучести, и прочностных характеристик ПМ имеет отчетливую разнонаправленность приоритетов.

О модифицировании поверхности частиц антипирена

В значительной мере преодолеть указанное выше противоречие, а также реализовать дополнительные возможности позволяет поверхностная обработка гидроксидных антипиренов органическими соединениями, в частности:

- алкоксисиланами, органотитанатами, цирконатами и функциональными комплексами (такое модифицирование поверхности частиц антипирена приводит в последующем к формированию эластичных связей на границе контакта, доступной для смачивания расплавом полимера, что придает приемлемые вязкоупругие свойства и позволяет сочетать в дальнейшем высокую прочность и ударную вязкость ПМ);



МИКАО® Природный, кальцинированный каолин.

МИТАЛ® Макрочешуйчатый белый тальк.

МИБАРИ® Микробарит\сульфат бария.

МИВОЛЛ® Игольчатый волластонит.

МИКАРБ® Микромрамор\карбонат кальция.

МИДОЛ® Микродоломит.

ФРАМИТЕКС® Антипирен на основе гидроксида магния.

ФРАМИАЛ® Антипирен на основе гидроксида алюминия.

ФРАМИКА® Высокопластинчатая слюда-мусковит.

ФРАМИЛИТ® Органоглины.

Все наполнители могут поставляться в аппретированной (силанами и др.) и/или компактированной форме. Специальные марки с высокоанизотропными и субмикронными размерами частиц.

ЗАО «ГЕОКОМ»: 249844 Калужская область, пос.Полотняный Завод,
ул.Слободка, 111А, тел/факс. (+48434)32412, 46006, 46311, 46453, 46456, 4645
www.geokom.com

- жирными кислотами, их производными, полимерными модификаторами и др.

В целом это позволяет обеспечить:

- улучшение дозируемости и диспергируемости антипиренов, регулирование их абразивности и смазывающих свойств, гидрофобности или гидрофильности;
- промотирование адгезионного взаимодействия поверхности гидроксидных частиц и полимерной матрицы для повышения прочностных свойств и оптимизации физико-механических характеристик ПМ;
- повышение стабильности свойств антипирена при хранении и использовании, а также улучшение водостойкости композиции в целом, электрических свойств, износо-атмосферо-, тепло-, морозо- и коррозионностойкости;
- регулирование адгезии покрытий к сопряженным поверхностям;
- регулирование влияния антипирена-наполнителя на реологические свойства расплава ПМ;
- повышение степени наполнения.

Определенные проблемы вызывает подбор функционального модифицирующего покрытия антипирена-наполнителя и метода его нанесения, которые были бы оптимальны с учетом природы полимерной матрицы. Не существует универсальных и при этом максимально эффективных аппретов. Наиболее распространенные оксикислотные методы обработки поверхности частиц наполнителей весьма экономичны, но только при допустимости некоторого снижения физико-механических свойств ПМ, и применяются они чаще всего для наполнителей в пластифицированных ПВХ, когда особое значение приобретает минимальная вязкость композиции при ее максимальном наполнении. Поэтому для улучшения упругопрочностных характеристик ПМ перспективны именно функциональные модификаторы, реализующие устойчивые химические связи между поверхностью частиц минеральных наполнителей и органической основой композиции. Образованием эластичных структур на границах раздела фаз, особенно

в условиях высокой доступности поверхности частиц, можно оптимально сочетать высокую прочность и вязкость разрушения, так как при этом достигаются снижение концентрации напряжений и их равномерное распределение. Подбор таких модификаторов и условий их нанесения – это задачи, удачные решения которых чаще всего составляют собственность разработчиков.

В табл. 4 показано влияние размеров частиц некоторых марок $Al(OH)_3$ и типа их аппрета на прочностные параметры наполненных силиконовых резин. В частности, видно, что модифицирующий комплекс, примененный для ФРАМИАЛ 10Н14, сделал возможным достижение упругопрочностных характеристик Marginal OL104/S, у которого в 4,1 раза меньший средний диаметр частиц (но иная поверхностная обработка), и одновременно улучшить сопротивление раздиру и адгезии к стали. Аналогично, образец 4 по отношению к образцу 5 предпочтителен по всем приведенным показателям, несмотря на значительно более крупные размеры частиц.

Подобные свойства специальных обработок наблюдаются и при наполнении негорючих ПВХ-композиций: оба варианта функционализированного покрытия базовой марки ФРАМИАЛ 03 обеспечивают требуемые эксплуатационно-технологические свойства пластика, несмотря на сравнительно крупные размеры частиц антипирена (табл. 5).

Нельзя не отметить распространенного, несколько упрощенного отношения к проблеме выбора принципиального способа аппретирования поверхности наполнителей, когда почти равнозначными рассматриваются два варианта: предварительное нанесение модификатора и так называемый вариант «на месте», т. е. в процессе приготовления полимерной композиции. Рецептурные сравнения и количественная оценка являются здесь не лучшим подходом, так как их результат зависит от множества сопряженных и взаимозависимых факторов. Качественная оценка – это более

Таблица 4. Влияние типа гидроксида Al и вида аппрета на характеристики силиконовых резин

Тип аппрета и характеристика	Марка (тип) гидроксида Al				*
	Martinal OL 104/S	ФРАМИАЛ			
		10Н14	01Н24	10К1	
	1	2	3	4	5
Тип аппрета					
Комплекс на основе винилсилана	+	–	–	–	–
Комплекс на основе кремнийорганических соединений	–	+	+	–	–
Комплекс на основе жирных кислот и стабилизаторов	–	–	–	+	–
Гидрофобный органический	–	–	–	–	+
Характеристика					
Твердость по Шору, усл. ед.	64	61	66	41	37
Условная прочность при растяжении, МПа	4,3	4,0	4,6	2,3	2,0
Удлинение при разрыве, %	300	290	330	820	760
Сопротивление раздиру, кН/м	11	13	15	10	9
Прочность на отрыв от нержавеющей стали, Н/м	304	240	–	896	1 296
Средний медианный размер частиц D_{50} , мкм	2,0	8,2	1,7	8,5	1,8

* Гидроксид Al производства КНР.

Таблица 5. Влияние типа гидроксида Al и вида аппрета на характеристики кабельного ПВХ-пластиката марки НПП 30-32

Тип аппрета и характеристика	Норма	Марка гидроксида Al		
		APYRAL 40CD	ФРАМИАЛ	
			03Н62	03Н66
Тип аппрета	*	**	—	—
Комплекс на основе жирных кислот и стабилизаторов	—	—	+	—
Комплекс на основе кремнийорганических соединений	—	—	—	+
Характеристика				
Удельное объемное электрическое сопротивление при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, Ом·см	$\geq 3 \cdot 10^{11}$	2×10^{13}	2×10^{14}	5×10^{13}
Прочность при разрыве, МПа	≥ 14	17	18	18
Относительное удлинение при разрыве, %	≥ 280	310	350	324
Температура хрупкости, $^\circ\text{C}$	≤ -32	-30	-33	-33
Кислородный индекс, %	≥ 32	32,5	33	34
Показатель текучести расплава, г/10 мин	*	24,9	46,1	32,6
Водопоглощение, %	$\geq 0,25$	0,08	0,06	0,07
Твердость по Шору, усл. ед.	≤ 75	80	81	83
Твердость при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, МПа	1 – 2	1,6	1,5	1,5
Средний медианный размер частиц D_{50} , мкм	*	1,5	2,7	2,5

* Не нормируется.

** Информация отсутствует.

приемлемый путь, когда обоснование правомерности почти очевидно. Так, если аппрет бифункционален (по отношению к наполнителю и полимеру), то:

- в варианте «на месте» чаще всего нельзя достичь оптимальных условий (по температуре и времени, количеству модификатора, подготовке и состоянию поверхности и др.) для образования покрытия на поверхности частиц наполнителя (известно, например, что и в готовом изделии возможно завершение процессов гидролиза и уплотнения силанов, побочные продукты которых становятся источником разупрочнения ПМ и других проблем);

- в варианте «на месте» обязательно будет перерасход модификатора, так как его распределение осуществляется по всему объему композиции и отведенного для этого времени может оказаться недостаточно для равномерного и полноценного образования покрытия на поверхности частиц минерального наполнителя и прохождения необходимых процессов сшивания;

- наполнители с непокрытой поверхностью, как правило, имеют высокую поверхностную энергию, полярны, излишне гидрофильны и плохо диспергируются в гидрофобных системах. Остающиеся в результате агломераты, состоящие из мелких частиц, ведут себя как непрочные крупноразмерные частицы и не позво-

ляют в полной мере реализовать потенциал упрочнения ПМ. Их поверхность не может быть достаточно обработана в варианте «на месте» за обычное время технологического цикла. Предварительно же модифицированные наполнители в полной мере лишены этих недостатков;

- известны преимущественные альтернативные реакции с реагентами на непокрытых активных центрах наполнителя, что может вызвать некоторую дестабилизацию композиции.

Таким образом, использование экологически чистых и физиологически приемлемых антипиренов на основе гидроксидов Mg и Al, должным образом функционализированных для эффективной работы в конкретных типах ПМ, позволит обеспечить высокий уровень огнезащиты и дымоподавления в сочетании с требуемым комплексом физико-механических свойств ПМ.

Special Purpose Hydroxide Flame Retardants

V.V. Degtiariyov

Properties and specific application features of aluminum and magnesium hydroxides - mineral ecologically safe fire retardants added to polymers - are discussed.