

Wodorotlenek magnezu jako innowacyjny uniepalniacz materiałów polimerowych – porównanie własności wodorotlenków glinu i magnezu.

W artykule przedstawiono podstawowe informacje dotyczące palności polimerów i metod ich uniepalniania oraz porównanie własności mineralnych uniepalniaczy niehalogenowych tj. wodorotlenków glinu i magnezu.

BARTŁOMIEJ SYREK

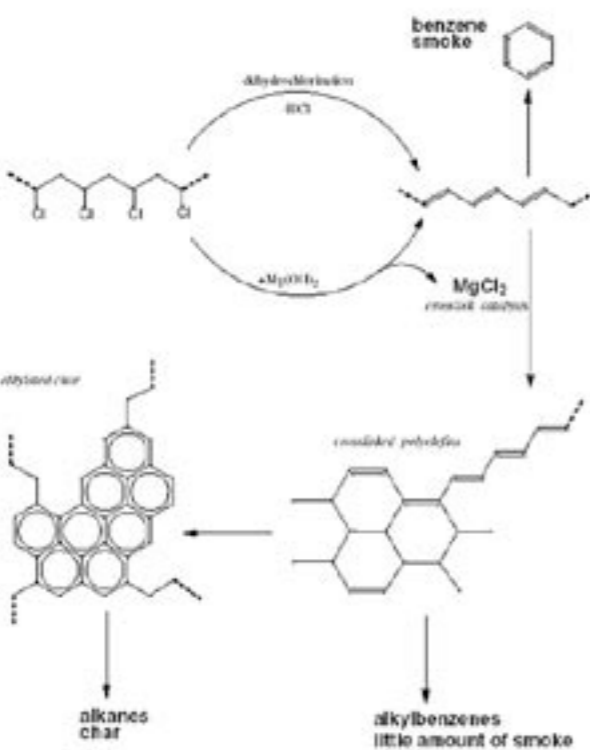
Zjawisko palności polimerów

Tworzywa polimerowe stosowane są obecnie niemal w każdej dziedzinie życia codziennego, głównie dzięki takim ich zaletom, jak mały ciężar właściwy, duża odporność na działanie czynników chemicznych, dobre własności mechano – fizyczne, możliwość uzyskania materiałów o różnych własnościach poprzez ich modyfikację fizyczną i chemiczną, łatwość przetworstwa i barwienia. Materiały oparte na polimerach są obecnie powszechnie wykorzystywane we wszystkich dziedzinach gospodarki (przemysł, rolnictwo, budownictwo, transport lądowy, morski i powietrzny).

Do podstawowych wad tworzyw polimerowych należą głównie: mała odporność cieplna oraz niewielka, w porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi, temperatura rozkładu. Wady te powodują, że tworzywa sztuczne stwarzają duże zagrożenie w warunkach pożaru. Nieomal wszystkie polimery naturalne i syntetyczne, a także powstałe z nich tworzywa sztuczne palą się po wprowadzeniu ich do źródła ognia.

Zjawisko palności jest pojęciem bardzo obszernym. Obejmuje wiele procesów chemicznych i fizycznych i z tego powodu jest trudne do precyzyjnego zdefiniowania. Najogólniej można je określić jako proces fizyko-chemiczny, w czasie którego następuje gwałtowne utlenianie materiału palnego z jed-

noczesnym wydzielaniem ciepła, światła oraz produktów spalania w postaci gazów, dymów oraz pozostałości stałych. Zainicjowanie procesu spalania następuje pod wpływem energii cieplnej, promieniowania lub zewnętrznego źródła ognia w obecności utleniacza, najczęściej tlenu atmosferycznego. Trudność przewidywania przebiegu spalania wynika ze wzajemnych oddziaływań pomiędzy paliwem, utleniaczem i wydzielającym się ciepłem.



Spalanie polimerów i materiałów polimerowych jest złożonym procesem, na który wpływają zarówno reakcje chemiczne, jak i procesy fizyczne zachodzące w materiale, warstwie granicznej i płomieniu. Przebieg spalania zależy od wielu czynników takich jak: budowa chemiczna polimeru, a co za tym idzie jego podatność do depolimeryzacji i destrukcji, rodzaj i stężenie produktów rozkładu termicznego, przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, ciepło spalania, energia kohezji, właściwości reologiczne oraz od składu kompozycji polimerowej.

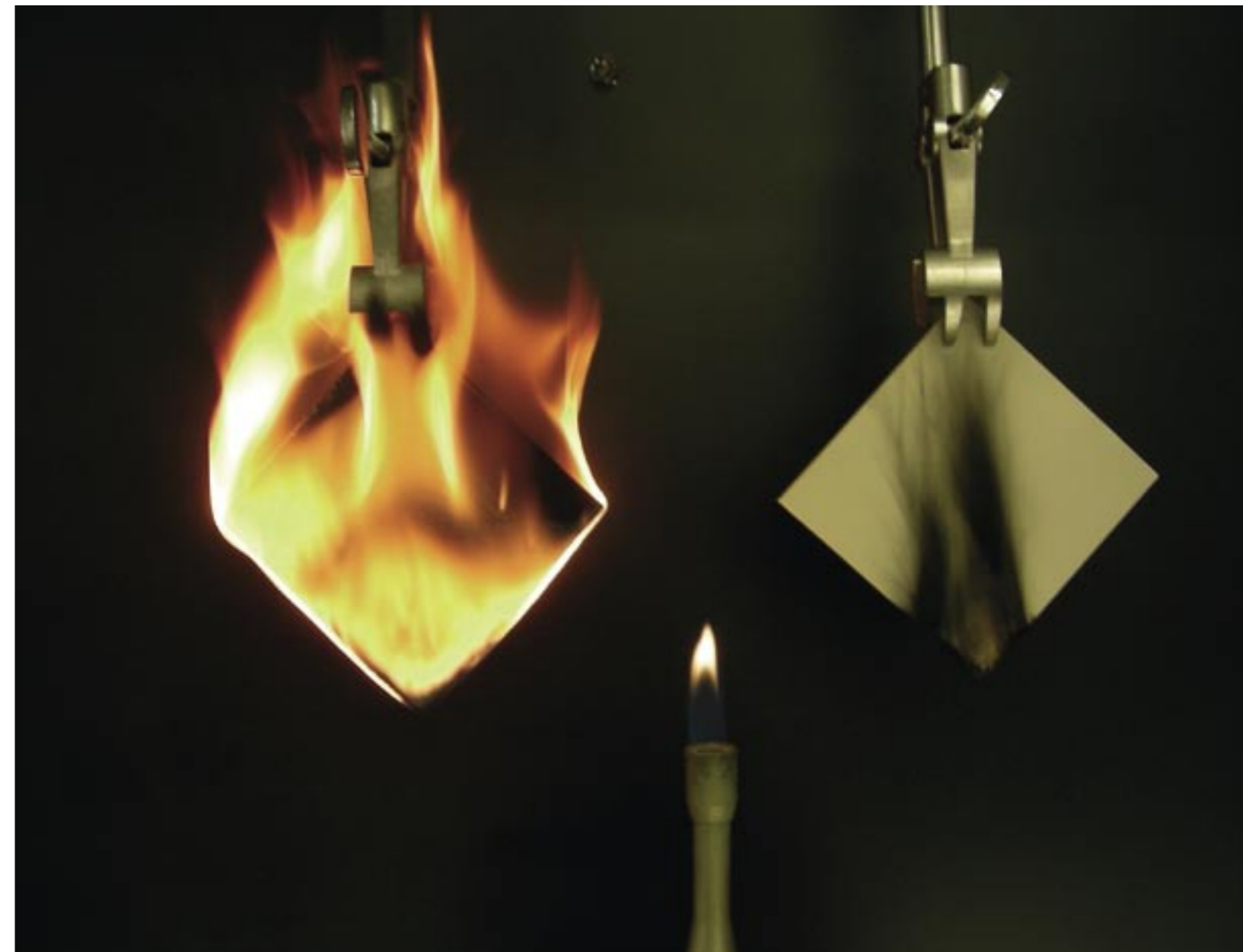
Metody uniepalniania polimerów

Początkowe badania związane z poszukiwaniem środków utrudniających spalanie materiałów organicznych odbywały się metodą prób i błędów. W ciągu ostatnich stu lat znacznie zwiększyła się liczba dostępnych w praktyce materiałów polimerowych. Odkryto dużą liczbę środków, w różnym stopniu utrudniających ich spalanie, jednak metoda prób i błędów nie straciła na aktualności.

Zmniejszenie szybkości spalania lub zahamowanie tego procesu jest możliwe przez aktywne oddziaływanie środkami fizycznymi lub chemicznymi, bądź jednymi i drugimi, w procesie jedno lub kilkuetapowym.

Jedną z metod zmniejszania szybkości spalania jest wprowadzanie do materiału polimerowego antypirenów (uniepalniaczy), które w procesie pirolizy lub spalania inicjują endotermiczne reakcje chemiczne. W ich wyniku następuje ochłodzenie substratu do temperatury niższej niż wymagana do podtrzymania procesu spalania.

Inhibitory spalania (uniepalniacze) można ogólnie podzielić na dwie grupy: addytywne i reaktywne. Do antypirenów reaktywnych zalicza się odpowiednie fragmenty molekularne, np. grupy funkcyjne, chemicznie wbudowane do



łańcucha polimerowego w procesie polireakcji lub późniejszej chemicznej modyfikacji. Taka metoda wprowadzania antypirenów zapobiega ich migrowaniu na powierzchnię tworzywa. Nie działają one plastyfikująco ani też w widoczny sposób nie wpływają na stabilność termiczną polimeru. Uniepalniacze reaktywne są powszechnie stosowane w polimerach chemoutwardzalnych, zwłaszcza w poliestrach, żywicach epoksydowych, poliuretanach, elastomerach i plastomerach, również silikonowych.

Antypireny addytywne mogą być dodawane do tworzywa polimerowego

przed rozpoczęciem polireakcji lub w czasie jej trwania, a najczęściej już po zakończeniu. Typowymi grupami związków addytywnych stosowanych w przetworstwie tworzyw sztucznych są:

- napełniacze mineralne (powodują „rozcieńczenie” tworzywa podatnego na palenie, najczęściej wydzielają wodę)
- związki zdolne do reakcji endotermicznych, np. dehydratacji, dekarboksylacji (zmniejszają ilość ciepła w strefie spalania)
- związki hamujące proces depolimeryzacji (wydzielające się monomery to

Do podstawowych wad tworzyw polimerowych należy mała odporność cieplna.

na ogół związki palne, powiększające strefę płomienia)

- powłoki ochronne zdolne do wytworzenia bariery ognioochronnej, która dodatkowo może tworzyć strukturę porowatą – tworzy się w ten sposób powłoka izolacyjna odcinająca głębsze warstwy polimeru od dostępu ognia.

W badaniach nad opóźnianiem spalania materiałów polimerowych ustalono, że reakcje chemiczne mające wpływ na ten proces przebiegają w fazie stałej lub gazowej. Spośród reakcji przebie-

gających w fazie stałej można wyróżnić dwie kategorie. W pierwszej z nich antypireny przyspieszają reakcję pękania łańcucha polimeru, co sprzyja tworzeniu małowartościowych produktów o niskiej temperaturze topnienia. W rezultacie obniża się temperatura w obszarze spalania. Wpływa to hamująco na rozprzestrzenianie się płomienia i w końcu prowadzi do jego zgaszenia. W drugiej kategorii reakcji antypireny powodują tworzenie warstwy skarbonizowanej na powierzchni palącego się polimeru. Inhibitory spalania przedostają się do strefy płomienia, ingerując w mechanizm rodnikowy przebiegających tam reakcji. Produkty reakcji z udziałem uniepalniaczy mogą działać jako zmiatacze rodników, mogą też z wolnymi rodnikami wchodzić w reakcje chemiczne, w wyniku których rodniki bardziej reaktywne są zastępowane mniej reaktywnymi. Końcowym rezultatem działania inhibitorów jest obniżenie temperatury płomienia, spowolnienie reakcji termodestrukcji i często uruchomienie dodatniego termicznego sprzężenia zwrotnego, powodującego zgaszenie płomienia.

Jednoczesne zastosowanie antypirenów różnego rodzaju może doprowadzić do wystąpienia efektów addytywnych, antagonistycznych lub synergetycznych. Wspomniane efekty występują wtedy, kiedy poszczególne dodatki działają wspólnie w matrycy polimerowej. W mieszaninie polimerów w przypadku efektu synergetycznego stężenie drugiego składnika może być w znacznym stopniu zmniejszone bez widocznego pogorszenia ognioodporności materiału polimerowego.

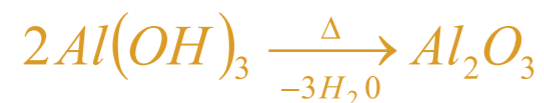
Obecnie dominuje kierunek uniepalniania na drodze wprowadzania związków addytywnych, a więc nie łączących się z polimerem. W tym zakresie przeważają doniesienia o stosowaniu antypirenów niehalogenowych, do których należą między innymi wodorotlenki glinu i magnezu.

Porównanie własności uniepalniających wodorotlenków glinu i magnezu

Zużycie retardantów w świecie wzrasta powoli, ale systematycznie i w roku 2004 wynosiło 1,5 miliona ton przy stabil-

Zmniejszenie szybkości spalania lub zahamowanie tego procesu jest możliwe przez aktywne oddziaływanie środkami fizycznymi lub chemicznymi, bądź jednymi i drugimi, w procesie jedno lub kilkietapowym.

Reakcja 1



Reakcja 2



Reakcja 3



nym wzroście ok. 5% rocznie. Jednymi z najbardziej popularnych antypirenów w Europie oraz w Stanach Zjednoczonych są związki z grupy wodorotlenków.

Ich zaletą jest mała dymotwórczość, znikoma korozyjność, a także łatwość przechowywania i stosunkowo niski koszt w porównaniu z inhibitorami halogenowymi.

Wodorotlenek glinu ATH (aluminium trihydroxide), jest najbardziej rozpowszechnionym nieorganicznym inhibitorem spalania polimerów. Już w latach 70 ubiegłego wieku był stosowany jako środek zmniejszający spalanie polimerów i materiałów polimerowych.

Jest to nietoksyczny, biały proszek o gęstości 2,42 g/cm³. Podczas ogrzewania, w temperaturze 190 – 230°C zaczyna się rozkładać, a w temperaturze 350°C traci 34,6 % masy początkowej, co jest spowodowane uwolnieniem wody. Krzywa temperaturowa rozkładu ATH zależy od wielkości jego cząstek. Wodorotlenek glinu jest znakomitym inhibitorem spalania polimerów, których temperatura przetworstwa nie przekracza 200 – 220°C. W zależności od struktury polimeru, rodzaju zastosowania i wymaganego stopnia uniepalnienia Al(OH)₃ jest dodawany w ilościach 5 – 200% (wag.), a nawet wyższych. Wodorotlenek glinu jest stosowany do uniepalniania elastomerów, plastomerów i żywic. Do najbardziej popularnych uniepalnianych materiałów należą: żywice poliestrowe, epoksydowe i fenolowe; elastyczny i

twardy PVC, kopolimer etylenowo-octanowinyloowy – EVA lub EVM (elastomer – LEVAPREN), polietylen (LDPE i HDPE), silikon, materiały konstrukcyjne z tworzyw sztucznych.

Wodorotlenek magnezu – MDH (magnesium dihydroxide), zajmuje drugie miejsce po ATH pod względem rozpowszechnienia. Najprawdopodobniej wpływ na taki stan rzeczy miały następujące czynniki:

- brak dostępności Mg(OH)₂ o jakości akceptowalnej przez przetwórców kompozycji polimerowych.
- Niższa cena ATH niż MDH
- Opracowywanie nowych receptur w oparciu o dotychczasowe, znane surowce i rozwiązania, pewien automatyzm, szabloność w opracowywaniu nowych materiałów.

W chwili obecnej światowa produkcja MDH wynosi ok. 17 tys. ton, przy czym połowa jest zużywana w Europie.

Mg(OH)₂ jest białym, krystalicznym proszkiem o gęstości 2,4 g/cm³. Jest on bardziej stabilny termicznie niż ATH. Rozkłada się w temperaturze ponad 300°C. Jako inhibitory spalania są stosowane produkty o średnicy cząstek 0,5 do 5 μm i powierzchni właściwej 7 – 15 m²/g. Podczas ogrzewania do temperatury 450°C wodorotlenek magnezu traci 30,9% masy początkowej z powodu uwolnienia pary wodnej. MDH jest stosowany podobnie jak ATH jako inhibitor spalania do uniepalniania takich samych grup materiałów polimerowych.

Oba wymienione wyżej uniepalniacze niehalogenowe pochodzenia mineralnego należą do grupy antypirenów działających poprzez endotermiczną dehydratację (Reakcja 1 i 2)

Endotermiczny rozkład z wydzielaniem pary wodnej rozpoczyna się w temperaturze ok. 180°C w przypadku ATH i ok. 330°C w przypadku MDH a pochłonięte ciepło określone metodą DSC,

Tabela 1. Fizyczne właściwości ATH i MDH

Związek	Wzór chemiczny	Gęstość (g/cm ³)	Temperatura rozkładu (°C)	Energia rozkładu (J/g)	Ilość pary wodnej	Pozostałość z rozkładu
Wodorotlenek glinu	Al(OH) ₃	2,42	190	1130	34,6 %	Al ₂ O ₃
Wodorotlenek magnezu	Mg(OH) ₂	2,40	330	1250	30,9 %	MgO

wynosi odpowiednio 1113 J/g Al(OH)₃ i 1250 J/g Mg(OH)₂. W tabeli 1 znajduje się zestawienie fizycznych właściwości obu wodorotlenków.

Termiczny rozkład ATH i MDH wywołuje następujące procesy fizyczne:

- Ochłodzenie palonego polimeru, powodujące zmniejszenie szybkości pirolizy, przy czym MDH jest skuteczniejszy ponieważ jego energia rozkładu jest wyższa.
- Produkty rozkładu – tlenki metali wyróżniające się stosunkowo dużą pojemnością cieplną – zmniejszają energię cieplną polimeru i szybkość jego pirolizy. Energia potrzebna do ogrzania PP do temperatury 450°C jest prawie dwukrotnie większa w przypadku polimeru napełnionego w 50% (wag.) ATH
- Para wodna uwolniona podczas rozkładu Al(OH)₃ lub Mg(OH)₂ rozcieńcza lotne produkty termodestrukcji polimeru, zmniejszając stężenie palnych gazów poniżej dolnej granicy zapłonu.

Wodorotlenek magnezu jest mniej popularny niż ATH. Zainteresowanie tym produktem jednak systematycznie rośnie. Wynika to z faktu posiadania przez niego kilku bardzo interesujących cech, które sprawiają, że przetwórcy materiałów polimerowych coraz częściej decydują się na wybór tego właśnie uniepalniacza. Chcielibyśmy zwrócić Państwa uwagę na następujące jego własności:

- MDH jest zdecydowanie lepszym akceptorem kwasów (najczęściej bardzo agresywnego chlorowodoru) niż wodorotlenek glinu (charakter amfoteryczny). Zastosowanie tego surowca powoduje wydatne zmniejszenie kwasowości produktów spalania. (Reakcja 3). Zmniejszenie charakteru kwasowego przetwarzanego materiału ma znaczny wpływ na żywot-

ność układów uplastyczniających w urządzeniach, a to przekłada się bezpośrednio na koszty eksploatacji maszyn i ich żywotność.

- Wodorotlenek magnezu posiada większą energię dekompozycji niż Al(OH)₃ (tabela 1) Dzięki temu posiada on lepsze własności uniepalniające (więcej odprowadzonego ciepła = zmniejszenie szybkości pirolizy).
- Ostatnie badania wykazują, że zastosowanie wodorotlenku magnezu nie tylko wywołuje efekt uniepalnienia w wyniku jego termicznego rozkładu ale również powoduje znaczne zmniejszenie ilości powstającego dymu i co ciekawe, zmianę barwy dymu z ciemnej z dużą ilością cząstek stałych, na dym o kolorze jasnym. Schemat 1 przedstawia mechanizm degradacji PVC „czystego” i zawierającego MDH. Powstający w trakcie reakcji chlorek magnezu jest katalizatorem reakcji sieciowania poliolefin i benzeno, który powstaje w wyniku termicznego rozkładu PVC. Powstające w wyniku tej reakcji alkilobenzeny nie są tak dymotwórcze i szkodliwe jak benzeno pochodne (schemat).
- MDH rozkłada się w wyższej temperaturze niż ATH. Jeśli temperatura przetworstwa zbliży się do poziomu 200°C często rozpoczyna się proces rozkładu ATH. Jest to bardzo niepożądane zjawisko. Dodatkowo wydzielająca się woda w tak wysokiej temperaturze również nie wpływa korzystnie na urządzenia przetwórcze (części metalowe). W takich wypadkach MDH jest lepszą alternatywą.
- Z doświadczenia wiemy, że chcąc uzyskać zbliżony stopień uniepalnienia danego materiału, wystarczy zastosować ok. 30% mniej wodorotlenku magnezu w porównaniu z wodorotlenkiem glinu, co w dużym stopniu przekłada się na aspekt finansowo – ekonomiczny.

Zainteresowanie MDH systematycznie rośnie. Wynika to z faktu posiadania przez niego kilku bardzo interesujących cech, które sprawiają, że przetwórcy materiałów polimerowych coraz częściej decydują się na wybór tego właśnie uniepalniacza.

Zakończenie

Podsumowując chciałbym jeszcze raz zwrócić Państwa uwagę na korzyści wynikające z wyboru MDH jako środka uniepalniającego:

- Zastąpienie ATH przez MDH eliminuje często problem porowatości tworzywa sztucznego spowodowanej przedwczesną degradacją wodorotlenku glinu
- Wyższa temperatura rozkładu wodorotlenku magnezu zapewnia większe bezpieczeństwo przetwórstwa polimerów.
- Mg(OH)₂ nie tylko zmniejsza zadymienie, ale również zmienia kolor dymu na kolor jasny. Ma to szczególne znaczenie podczas akcji ratowniczych w pożarach, umożliwia bowiem łatwiejsze znalezienie poszkodowanych oraz dróg ewakuacji.
- MDH jako skuteczny akceptor kwasów ma duży wpływ na zmniejszenie korozji maszyn i urządzeń w przypadku ewentualnego pożaru.
- Zastosowanie Mniejszej ilości MDH niż ATH w celu uzyskania tej samej wartości indeksu tlenowego OI, ma korzystny wpływ na własności mechano-fizyczne gotowego wyrobu, (mniejsze napełnienie mieszanki polimerowej).
- Surowiec ten jest dostępny w atrakcyjnych dla przetwórców postaciach handlowych.

Autor reprezentuje firmę „Torimex-Chemicals” Ltd. Sp. z o.o. przedstawiciela na rynku polskim firmy Van Mannekus producenta wodorotlenku magnezu. W przypadku dodatkowych pytań prosimy o kontakt: Bartłomiej Syrek Torimex-chemicals Ltd. Sp. z o.o.; bartlomiej.syrek@torimex-chemicals.com.pl; mobile: 609 816 760

W artykule wykorzystano następujące materiały:

1. „Palność polimerów i materiałów polimerowych” – G.Janowska, W.Przygocki, A. Włochowicz WNT Warszawa 2007r
2. Materiały informacyjne firmy Van Mannekus
3. Plastics Additives & Compounding April 2002
4. „Polymer Testing”19 (2000)
5. „Tworzywa sztuczne i chemia” Nr 6/2009
6. „Plastic Flame Retardants - Technology and Current Developments”