

BRONISŁAW SAMUJŁO

Politechnika Lubelska  
Katedra Procesów Polimerowych  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin  
bronek@archimedes.pol.lublin.pl

## Wpływ rodzaju antypirenu i środka ślizgowego na skuteczność uniepalniania polietylenu średniej gęstości<sup>\*)</sup>

EFFECTS OF THE FLAME RETARDANT AND LUBRICANT TYPES ON FIRE RETARDANCY EFFECTIVENESS OF MEDIUM DENSITY POLYETHYLENE

**Summary** — The effects (expressed as oxygen index values — *OI*) of selected commercial halogen free flame retardants (magnesium hydroxide and two grades of aluminum hydroxide) and three lubricants on the ignition and combustion resistances of the extruded medium density polyethylene (PE-MD) were investigated. The relations between the type and concentration of flame retardant (50—60 wt. %) or lubricant and oxygen index (*OI* — Fig. 1), heat of combustion ( $C_{sp}$  — Fig. 2) related to *OI*, and glow resistance (characterized with  $l_z$  value — Table 1) were characterized. It was found magnesium hydroxide FR-20 (C) shows the best fire retardancy effectiveness then in turn less efficient were aluminum hydroxides: Martinal OL-107c (B) and JHK-M10 (A). The results obtained let place the materials investigated into the group of non-flammable and self-extinguishing ones.

**Key words:** halogen free flame retardants, lubricants, medium density polyethylene, combustion resistance, oxygen index, glow resistance.

Mała odporność na zapłon i spalanie jest podstawową wadą polietylenu (podobnie jak większości tworzyw), ograniczając w znacznej mierze jego stosowanie [1—7]. Odporność tę określa się za pomocą umownych wskaźników jakościowych i rzadziej ilościowych, wyznaczanych wieloma metodami badawczymi różniącymi się zarówno warunkami pomiaru, jak i kształtem oraz wymiarami próbek. Określa się przy tym podatność na zapoczątkowanie reakcji spalania, szybkość rozprzestrzeniania się płomienia, odporność na penetrację ognia w głąb tworzywa, efekty cieplne spalania, skład jakościowy i ilościowy gazowych produktów rozkładu oraz spalania (zwłaszcza w aspekcie ich toksyczności), a także gęstość wydzielającego się dymu [3—9].

### METODY BADAŃ ODPORNOŚCI NA ZAPŁON I SPALANIE TWORZYW

Jedną z nielicznych metod charakteryzujących w sposób ilościowy odporność na zapłon i spalanie tworzyw jest wyznaczanie wskaźnika tlenowego (*OI* — *Oxygen Index*). Wskaźnik ten oznacza najmniejsze obje-

tościowe natężenie przepływu tlenu w mieszaninie z azotem, które w określonych warunkach pomiaru podtrzymuje stałe palenie się próbki tworzywa. To graniczne natężenie wyznacza stan równowagi pomiędzy ciepłem wytwarzanym przez palącą się próbkę, a ciepłem oddawanym do otoczenia [1, 2, 4—6, 10, 11]. Metoda ta jest wciąż udoskonalana i rozwijana, m.in. po zmodyfikowaniu [12] można ją wykorzystać do badania tworzyw w postaci granulatu, włókien, folii, pianek, a nawet do scharakteryzowania gazowych produktów rozkładu tworzyw.

Zalety tej metody spowodowały duże zainteresowanie opracowaniem modeli matematycznych, umożliwiających teoretyczne wyznaczenie wartości *OI* tworzyw i uzależnienie jej od budowy chemicznej polimeru, składu tworzywa, kształtu próbki oraz warunków procesu palenia [11, 13, 14]. Na uwagę zasługuje model opracowany przez F. J. Martina, a następnie zmodyfikowany

<sup>\*)</sup> Artykuł jest oparty na referacie wygłoszonym w ramach VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Darłówko, 9—11 czerwca 2003 r.

przez I. A. Bolodjana [11], półempiryczny model R. F. Mc Alevy'ego [11], model empiryczny A. Tewarsona i R. F. Piona [11, 15] oraz model J. Rychly'ego i D. Bakosa [11, 16], a także jeden z nowszych — model A. M. Kanury [11, 17] uwzględniający wprawdzie stosunkowo największą liczbę czynników wpływających na proces palenia się tworzywa, ale wprowadzający również wiele założeń nie do końca potwierdzonych doświadczalnie. Wymienione modele umożliwiają wyznaczenie jedynie przybliżonej wartości *OI* nie uwzględniając, w większości przypadków, składu tworzywa, kształtu próbki, niektórych warunków zapłonu i spalania, jak również metody przetworstwa ocenianego wytworu. Z tego względu wartość *OI* wciąż najczęściej wyznacza się doświadczalnie.

Oprócz wymienionych metod na uwagę zasługuje badanie odporności na żarzenie, którego istota polega na pomiarze długości spalanej części próbki tworzywa i czasu jej spalania. Zapłon próbki jest wymuszony zetknięciem jej w ciągu 180 s z prętem karborundowym rozgrzanym do temp. 955 °C. Pomiar wykonuje się za pomocą przyrządu Schramma—Żebrowskiego [1, 2, 6, 8, 10], wg normy PN-76/C-89026.

W literaturze opisano też wiele innych metod badania skutków uniepalnienia tworzyw, spośród których najczęściej wymienia się metody wykorzystujące sposób wg normy UL-94, badanie zapalności tworzyw w postaci beleczki, normę europejską SBI (*Single Burning Item*), próbę zapalności rozżarzonym drutem, wyznaczanie temperatury zapłonu i samozapłonu, badania kalorymetryczne, termowizyjne, wydzielania dymu oraz toksyczności produktów rozkładu i spalania, jak również symulację przebiegu i efektów pożaru [1, 2, 5, 6, 8—10, 13, 14, 18], norma EN 13823:2002.

W celu zwiększenia odporności polietylenu na zapłon i spalanie wprowadza się do niego głównie pochodne chlorowców, fosforu i boru oraz synergetyczny tlenek antymonu(VI), które powodują, prócz znacznego zmniejszenia palności wytworów, także wydzielanie z nich silnie toksycznych i bardzo korozyjnych dymów [1—7, 18, 19]. Środki te obecnie zastępuje się pozbawionymi wymienionej wady związkami bezhalogenowymi, do których zalicza się m.in. wodorotlenek glinu oraz wodorotlenek magnezu [2, 4, 19—26].

Zastosowanie tego rodzaju środków opóźniających palenie (antypirenów) prowadzi nie tylko do zmniejszenia palności tworzywa, ale również do ograniczenia niekorzystnego wpływu wcześniej wspomnianych antypirenów na procesy przetwórcze oraz na zmianę właściwości wytworów [1—3, 6, 19, 22, 23]. Ze względu na swą złożoność oraz duże znaczenie poznawcze i utylitarne, problem ten był tematem naszych wcześniejszych publikacji [2, 6, 19, 27—31]. W niniejszej pracy zostaną zaprezentowane wyniki badania odporności na zapłon i spalanie wytłaczanego polietylenu modyfikowanego wybranymi bezhalogenowymi środkami opóźniającymi palenie w postaci wodorotlenku glinu oraz wodorotlenku magnezu.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach zastosowano polietylen średniej gęstości (PE-MD) „Daplen DE 3964” ( $\rho = 940 \text{ kg/m}^3$ ,  $MFR_{190/49} = 0,8 \text{ g/10 min}$ ) firmy PCD Polymere GmbH (Niemcy).

Jako bezhalogenowych opóźniaczy palenia użyto w ilości 50—60 % mas. dwóch typów wodorotlenków glinu: „JHK-M10” (ZSMP, Žiar nad Hronom, Závod Kysličníkáreň, Słowacja) — w dalszym tekście symbol A i „Martinal OL-107c” (Martinswerk GmbH, Niemcy) — B oraz wodorotlenku magnezu „FR 20” (Dead Sea Periclase LTD) — C.

Składniki dodatkowe odgrywające rolę środków ślizgowych stanowiły: krzemionka bezpostaciowa, amid kwasu erukowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych, ester gliceryny i kwasu oleinowego, amid kwasu oleinowego. Wchodziły one w skład środków pomocniczych 020-04 i 020-15 z Zakładów Chemicznych Blachownia SA, oznaczanych w dalszym tekście, odpowiednio, jako 1 i 2. Różniły się one zawartością substancji czynnych, mianowicie, odpowiednio, 4 i 10 % mas. krzemionki bezpostaciowej oraz 1,2 i 5 % mas. amidu kwasu oleinowego. Jako środek ślizgowy stosowano też „Lifoslip 220 PE” firmy Lifocolor Farben GmbH (Niemcy) (20-proc. stężenie mydeł i kwasów tłuszczowych), oznaczony jako 3. Szczegółową charakterystykę użytych materiałów oraz skład mieszanin polimerowych zawiera tabela 2 zamieszczona we wcześniejszej publikacji [31].

### Metodyka badań

Próbki do badań otrzymywano w trzyetapowym procesie obejmującym mieszanie walcowe, granulowanie oraz wytłaczanie [31].

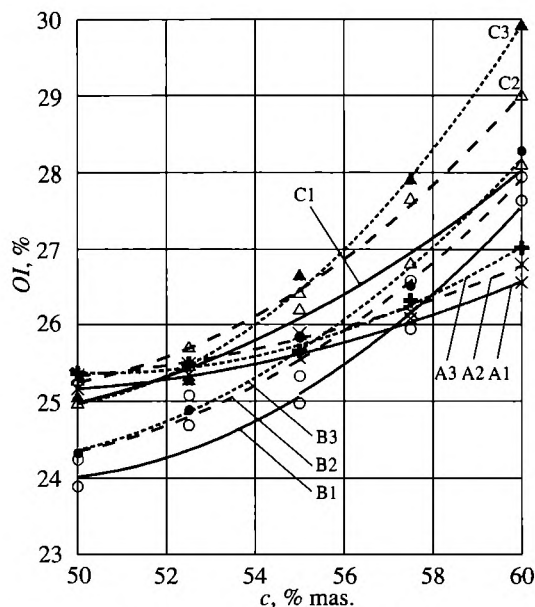
Wartość *OI* oznaczano wg PN-EN ISO 4589-1, 2, 3:1999 wykorzystując stanowisko zaprojektowane i wykonane we własnym zakresie [2, 6]. Próbki do tych badań wycinano ze środkowej części wytłoczyny, wzdłuż kierunku wytłaczania. Długość i szerokość próbek były zgodne z wymaganiami normy, natomiast grubość odpowiadała grubości wytłoczyny. Na podstawie otrzymanych wartości *OI* obliczano wartości ciepła spalania ( $C_{sp}$ ) stosując zależność Johnsona [1, 2, 6]:

$$C_{sp} = \frac{795,49 \cdot 10^6}{OI} \quad (1)$$

Badanie odporności na żarzenie wykonano metodą Schramma—Żebrowskiego wg normy PN-76/C-89026.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wraz ze zwiększaniem zawartości wodorotlenków w PE-MD we wszystkich przypadkach następuje wzrost



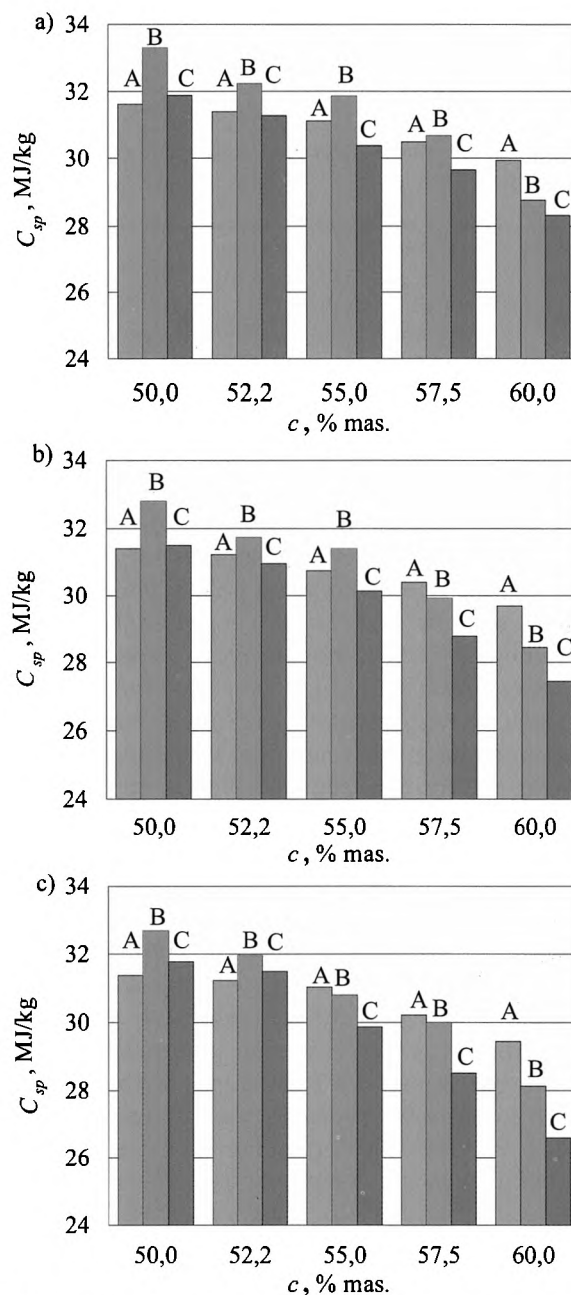
Rys. 1. Zależność wskaźnika tlenowego (OI) uniepalnionego tworzywa od stężenia ( $c$ ) antypirenow A, B i C; cyfry 1, 2, 3 oznaczają środki pomocnicze, odpowiednio, 020-04, 020-15, „Lifoslip 220 PE”

Fig. 1. Dependence of oxygen index (OI) of flame retarded polymer on the concentration ( $c$ ) of flame retardant A, B or C. Digits 1, 2, 3 mean the lubricants: 020-04, 020-15, Lifoslip 220 PE, respectively

wartości wskaźnika tlenowego (rys. 1). Przyrost jednostkowy wartości OI wraz ze zwiększaniem stężenia antypirenu oraz względna efektywność działania uniepalniającego była największa w przypadku zastosowania wodorotlenku C [ $Mg(OH)_2$ ], natomiast najmniejsza — wodorotlenku A. Ogólnie biorąc, zmiana wartości OI uniepalnionych próbek PE w stosunku do wytworzonych i badanych w takich samych warunkach próbek wyjściowego nieuniepalnionego PE-MD ( $OI = 18,4\%$ ) była znaczna i jej wzrost w warunkach zawartości 60 % mas. antypirenu w PE wynosił odpowiednio 44,6—46,8 % w przypadku antypirenu A, 50,0—53,8 % w przypadku B i 52,7—62,5 % w przypadku antypirenu C.

Występuje więc też pewien wpływ środków pomocniczych na OI. Największe wartości OI daje wprowadzenie środka 3, najmniejsze zaś środka 1, przy czym względne różnice wartości OI spowodowane różnymi środkami pomocniczymi w obecności tego samego antypirenu są stosunkowo nieduże. Wpływ środków pomocniczych na przebieg  $OI = f(c)$  można przypisać w głównej mierze ich odmiennemu oddziaływaniu na tworzywo podczas procesu mieszania oraz wytłaczania, co powinno zmieniać stopień zdyspergowania antypirenow w PE.

Zależności  $OI = f(c)$  przybliżano wielomianami drugiego stopnia; wartości współczynnika korelacji przekraczały 0,99. Należy przy tym zauważyć, że zależności te można również z powodzeniem przybliżyć za pomocą funkcji liniowej, w przypadku której wartości współczynnika korelacji były nieznacznie mniejsze (0,94—



Rys. 2. Zależność ciepła spalania ( $C_{sp}$ ) uniepalnionego tworzywa od stężenia ( $c$ ) antypirenow: A — „JHK-M10”, B — „Martinal OL-107c”, C — „FR-20”; oraz rodzaju środka pomocniczego, odpowiednio, a) 020-04, b) 020-15, c) „Lifoslip 220PE”

Fig. 2. Dependence of heat of combustion ( $C_{sp}$ ) of flame retarded polymer on the concentration ( $c$ ) of flame retardant as follows: A — JHK-M10, B — Martinal OL-107c, C — FR-20 and kind of lubricants: a) 020-04, b) 020-15, c) Lifoslip 220 PE, respectively

0,98). Jest to zgodne z oczekiwaniami oraz znajduje pewne potwierdzenie w niektórych danych literaturowych, dotyczących badań PE-LD modyfikowanego wodorotlenkami glinu oraz magnezu [31—33].

Rysunek 2 ilustruje zależności ciepła spalania uniepalnionego PE-MD od czynników zmiennych. Wartość  $C_{sp}$  ulega zmniejszeniu wraz ze zwiększaniem stężenia

Tabela 1. Wpływ składu niepalnionego PE-MD na odporność na żarzenie (dalsze objaśnienia w tekście)

T a b l e 1. Effect of a composition of flame retarded PE-MD on glow resistance (further explanations in the text)

Stężenie antypirenu % mas.	Wartość $l_z$ (w mm) w przypadku antypirenu:		
	A	B	C
50,0	95,0; 95,0; 95,0	(95,0); 46,4; (95,0)	(95,0); 39,4; (95,0)
52,5	95,0; (95,0); (95,0)	(95,0); 47,7; (95,0)	64,4; 36,4; 70,4
55,0	(95,0); (95,0); (95,0)	34,6; 38,6; 46,6	44,6; 31,4; 45,0
57,5	46,4; 58,4; 61,0	36,4; 35,0; 43,0	37,4; 26,2; 36,2
60,0	33,4; 46,0; 37,8	31,2; 27,2; 26,0	26,8; 22,8; 19,6

antypirenu, natomiast przedział i charakter zmian tej wielkości wynika ze zmian wartości  $OI$ .

Tabela 1 zawiera wyniki badania odporności na żarzenie próbek niepalnionego polietylenu. Trzy kolejne wartości długości części spalanej próbki ( $l_z$ ) w przypadku każdego z antypirenow dotyczą odpowiednio środków pomocniczych 1, 2 i 3. Dane podane w nawiasach wskazują na rozbieżności wyników, w związku z czym w tabeli zamieszczono najmniej korzystne (największe) wartości  $l_z$ . Wprowadzenie 60 % mas. antypirenu A do PE spowodowało zwiększenie jego odporności na żarzenie, odpowiednio w przypadku kolejnych środków pomocniczych o 64,8, 51,6 oraz 60,2 % (wartość  $l_z$  nieupalnionego PE-MD wynosi 95 mm). Gdy wprowadzano środki B i C, już pięćdziesięcioprocentowe ich stężenie w niektórych przypadkach powodowało samoistny zanik płomienia, czego nie obserwowano w odniesieniu do antypirenu A. Zwiększenie odporności na żarzenie PE z antypirenem B wynosiło odpowiednio w odniesieniu do kolejnych środków pomocniczych 62,7, 71,4 i 72,6 %. Wpływ wodorotlenku magnezu (antypirenu C) na  $l_z$  był największy — wzrosty 71,8, 76,0 oraz 79,4 %.

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie badań odporności na zapłon i spalanie polietylenu średniej gęstości niepalnianego dwoma rodzajami wodorotlenku glinu i wodorotlenkiem magnezu oraz modyfikowanego pomocniczymi środkami ślizgowymi ustalono, że wzrastająca zawartość antypirenu prowadzi do zwiększenia wartości wskaźnika tlenowego oraz odporności na żarzenie, natomiast zmniejsza wartość ciepła spalania tworzywa. Stwierdzono, że względna efektywność działania nieupalniającego użytych antypirenow rośnie w kolejności A → B → C. Wyniki pozwalają na zaliczenie badanych układów polimerowych do trudno zapalnych, a w przypadku większej zawartości antypirenow (55—60 % mas.) — do samogasnących. Jednocześnie biorąc pod uwagę względy ekonomiczne oraz wyniki innych badań własnych, można przyjąć, że 60-proc. stężenie omawianych antypirenow pozwala na uzyskanie wymaganej zmniejszonej podatności na zapłon oraz spalanie, którą muszą charakteryzować się elementy konstrukcyjne

przystosowane do użytkowania w warunkach stwarzających szczególnie zagrożenie zdrowia i życia ludzi.

#### LITERATURA

- Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe — Rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
- Samujło B.: „Modyfikacja antypirenami bezhalogenowymi próbek polietylenu wytłaczanego”, praca doktorska, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Lublin—Bydgoszcz 2001.
- Brzozowski Z. K.: „Postępy w technologii tworzyw sztucznych”, Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów, Warszawa 1999, str. 23.
- Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, 44, 87, 381, 656.
- Zajkov G. E.: „Flammability of Polymeric Materials”, Nova Scientific Publishers, Commarck, Nowy Jork 1996.
- Samujło B.: VII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2002, materiały str. 59.
- Sawicki T.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2003, nr 3, 65.
- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
- Brzozowski Z., Kijeńska D., Zatorski W.: *Plast. Rev.* 2001, nr 10, 65.
- Samujło B.: Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa, tom I, PAN, Oddział w Lublinie, Lublin 2003, str. 152.
- Rietz G.: *Plaste Kautsch.* 1992, 39, 261.
- Rietz G.: *Plaste Kautsch.* 1990, 37, 127.
- Kalbarczyk J.: *Mechanik* 1982, nr 5, 304.
- Pielichowski K.: II Szkoła Analizy Termicznej SAT'98, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1998.
- Tewarson A., Pion R. F.: *Combust. Flame* 1976, 26, 85.
- Rychly J., Bakos D.: *Plasty Kauč.* 1981, 18, 75.
- Kanury A. M.: „Fire Safety of Combustion Materials Symposium”, University of Edinburgh, Edynburg 1975, str. 187.
- Kolbrecki A.: *Mater. Budowl.* 1997, nr 11, 66.
- Samujło B.: „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Politechnika Śląska, Gliwice 1996, str. 63.
- Pat. pol.* 165 980 (1992).
- Horn W. E., Smith D. R., Stinson J. M.: 50th Annual Technical Conference „ANTEC”, Detroit, 3—7 maja 1992, materiały str. 2020.
- Szablowska B., Pełka J.: *Polimery* 1991, 36, 294.
- Gorbachovich G. M., Fedeev S. S., Bogdanova V. V.: *Plast. massy* 1988, nr 4, 50.
- Pat. pol.* 176 789 (1994).
- Kulawski J.: *Rynek Chem.* 1997, nr 7—8, 19.
- Troitsch J.: *Kunststoffe* 1996, 86, 960.
- Sikora R., Samujło B.: The Polymer Processing Society, North American Meeting, Toronto, Kanada, 17—19 sierpnia 1998, materiały str. 183.
- Samujło B., Sikora R.: The Polymer Processing Society, Fifteenth Annual Meeting, Hartogenbosch, Holandia, 31 maja—1 kwietnia 1999, materiały str. 87.
- Samujło B., Sikora R.: *Polimery* 2000, 45, 50.
- Samujło B., Kowalska B.: VIII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2003, materiały str. 81.
- Samujło B.: *Polimery* 2003, 48, 540.
- Yeh J. T., Yang M. J., Hsieh S. H.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 61, 465.
- Cross M. S., Cusack P. A., Hornsby P. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 79, 309.