

BRONISŁAW SAMUJŁO

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

## Charakterystyka procesu wytłaczania polietylenu modyfikowanego bezhalogenowymi antypirenami i środkami pomocniczymi<sup>\*)</sup>

CHARACTERISTIC OF THE EXTRUSION OF POLYETHYLENE MODIFIED WITH HALOGEN FREE FLAME RETARDANTS AND ADDITIVES

**Summary** — The effects of commercial halogen free flame retardants (two grades of aluminum oxide and magnesium hydroxide, Table 1) and three auxiliary materials acting as external lubricants (Table 2) on the course and efficiency of medium density polyethylene (PE-MD) extrusion process have been investigated. The relations between polymer pressure in the extruder head ( $p$ ), screw torque ( $M$ ), polymer flow rate (mass flow —  $\dot{G}$  and volume flow —  $\dot{W}$ ) and the type and concentration of flame retardant (50—60 wt. %) and auxiliary material (Table 3, Fig. 1 and 2) were characterized. Aluminum hydroxide Martinal OL-107c appeared to be most advantageous because it least affected the increase in  $p$  and  $M$  values. It has been stated that auxiliary materials used improved the extrusion process. The amounts of lubricants used should not exceed 0.8 wt. %.

**Key words:** extrusion, halogen free flame retardants, external lubricants, medium density polyethylene, screw torque, polymer flow rate.

Uwodnione tlenki i wodorotlenki metali są obecnie najważniejszymi przemysłowymi środkami opóźniającymi palenie tworzyw polimerowych (antypirenami). Mechanizm działania takich środków wymaga wprowadzenia ich do tworzywa w stosunkowo dużych ilościach, najczęściej 50—70% mas. Powoduje to, oprócz pożądanego zmniejszenia palności tworzywa również dodatkowe korzystne oddziaływanie na proces wytłaczania, zostaje mianowicie ograniczone rozszerzenie strumienia tworzywa wypływającego z dyszy głowicy wytłaczarskiej, zmniejsza się skurcz oraz następuje ułatwienie odprowadzania ciepła. Jednocześnie pojawiają się jednak niekorzystne czynniki: nietypowe trudności podczas wprowadzania antypirenów do tworzywa, wzrost lepkich oporów przepływu i temperatury w układzie uplastyczniającym oraz trudności z otrzymaniem wytworów o zadowalających właściwościach mechanicznych [1—11].

Niekorzystne zjawiska związane ze stosowaniem antypirenów bezhalogenowych (np. wodorotlenek glinu, wodorotlenek magnezu, zasadowy węglan magnezu, środki oparte na fosforanie amonu, organiczne związki

azotu, związki cynku [2, 12—16]) rekompensuje brak toksycznych i korozyjnie oddziałujących produktów rozkładu i spalania oraz zmniejszanie wydzielania dymów podczas spalania modyfikowanych nimi tworzyw. Oddziaływania przeciwstawne do wymienionych powyżej charakteryzują chlorowcowe i fosforowe środki opóźniające palenie oraz związki antymonu o działaniu synergicznym [1, 7, 12, 17—19]. Zagroza to zdrowiu i życiu ludzi, zwłaszcza w miejscach ich gromadzenia się (metro, pociągi, samoloty, kopalnie, hale widowiskowe, szkoły, biurowce) [1, 2, 20].

Ze względu na złożoność, a także duże znaczenie poznawcze oraz użytkowe problem ten był tematem naszych wcześniejszych badań [2, 7, 21—26]. Między innymi podjęliśmy badania przebiegu oraz efektywności procesu wytłaczania polietylenu modyfikowanego wybranymi bezhalogenowymi środkami opóźniającymi palenie — wodorotlenkiem glinu oraz wodorotlenkiem magnezu. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badania wpływu wymienionych antypirenów i środków pomocniczych na przebieg i efektywność procesu wytłaczania. Scharakteryzowaliśmy mianowicie zależności pomiędzy ciśnieniem tworzywa w głowicy wytłaczarskiej, momentem obrotowym ślimaka wytłaczarki oraz natężeniem przepływu tworzywa a stężeniem opóźniaczy palenia i rodzajem środka pomocniczego.

<sup>\*)</sup> Wykład wygłoszony w ramach VII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Puszczykowo, 2—5 czerwca 2002 r.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Materiały

W badaniach stosowano 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 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 — C (Dead Sea Periclase LTD). Charakterystykę tych antypirenów zawiera tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka antypirenów<sup>1)</sup>

Table 1. Characteristic of flame retardants

Właściwość	Antypiren <sup>1)</sup>		
	A	B	C
Udział masowy ziaren o wymiarze, $\mu\text{m}$ :			
do 50%	9,3	2,0	1,5
do 90%	21,1	2,5	2,5
do 100%	30,6	4,5	10,0
Powierzchnia właściwa (BET), $\text{m}^2/\text{g}$	1,2	6,0—8,0	3,5
Gęstość, $\text{kg/m}^3$ :			
normalna	2400	2400	2360
nasypowa	781	300	500
Liczba olejowa, $\text{cm}^3/100 \text{ g}$	22,5	30,0—39,0	—
Ilość wody związanej, %	34,5	34,6	31,0
Wilgotność, %	0,10	0,30	0,10
Temperatura rozkładu (przybliżona), $^{\circ}\text{C}$	—	230	340

<sup>1)</sup> Symbole — patrz tekst.

Składniki dodatkowe, działające tu głównie jako środki ślizgowe, zawierały następujące substancje: krzemionkę bezpostaciową, amid kwasu erukowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych, ester gliceryny i kwasu oleinowego oraz amid kwasu oleinowego. Wchodziły one w skład środków pomocniczych 020-04 i 020-15 produkcji ZCh Blachownia SA (oznaczonych w dalszym tekście odpowiednio jako 1 i 2) różniących się zawartością substancji czynnych (odpowiednio 4 i 10% mas. krzemionki bezpostaciowej oraz 1,2 i 5% mas. amidu kwasu oleinowego), a także środka „Lifoslip 220 PE” (20-proc. koncentracja mydeł i kwasów tłuszczowych) firmy Lifocolor Farben GmbH (Niemcy) oznaczonego jako 3.

Materiał dyspergujący w tych środkach stanowił polietylen małej gęstości (PE-LD) [2, 21—25].

## Otrzymywanie mieszanin polimerowych

W badaniach stosowano mieszaniny polimerowe o składach podanych w tabeli 2.

Tabela 2. Skład mieszanin polimerowych

Table 2. Compositions of polymer blends

Składniki	Stężenie w tworzywie polimerowym, % mas.				
	50,00	52,50	55,00	57,50	60,00
Antypiren	50,00	52,50	55,00	57,50	60,00
Środek 1	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
w tym: krzemionka bezpostaciowa	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
amid kwasu oleinowego	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096
Modyfikowany PE (PE-MD)	42,0	39,5	37,0	34,5	32,0
Suma PE-MD + PE-LD	49,584	47,084	44,584	42,084	39,584
Środek 2	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
w tym: krzemionka bezpostaciowa	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
amid kwasu oleinowego	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Modyfikowany PE (PE-MD)	44,0	41,5	39,0	36,5	34,0
Suma PE-MD + PE-LD	49,1	46,6	44,1	41,6	39,1
Środek 3	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
w tym: mydła i kwasy tłuszczowe	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Modyfikowany PE (PE-MD)	46,0	43,5	41,0	38,5	36,0
Suma PE-MD + PE-LD	49,2	47,452	44,2	42,452	39,2

Składniki dodatkowe tworzywa wprowadzono do PE-MD za pomocą układu złożonego z dwuwalcowej walcarki laboratoryjnej ( $L = 420 \text{ mm}$ ,  $D = 150 \text{ mm}$ ). W układzie grzejnym walców walcarki temperaturę nastawiano na wartość niższą od początkowej temperatury rozkładu zastosowanych antypirenów ( $170^{\circ}\text{C}$ ).

## Metodyka badań

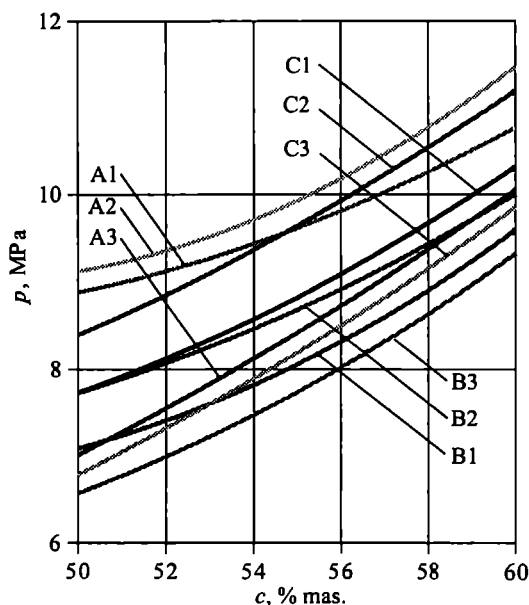
Badania procesu wytłaczania przeprowadzono w laboratoryjnej linii wytłaczania obejmującej wytłaczarkę laboratoryjną Brabender, typ „Plasti-corder PLV 151”, głowicę szczelinową do wytłaczania taśmy oraz taśmowe urządzenie odbierające typu „Brabender GNM M-3250”. Wyznaczano ciśnienie ( $p$ ) tworzywa w głowicy wytłaczarskiej oraz moment obrotowy ( $M$ ) ślimaka wytłaczarki.

Na podstawie ciężaru oraz czasu wytłaczania odcinków pomiarowych wytłoczony obliczano masowe natężenie przepływu tworzywa  $\dot{G}$  (wydajność masową procesu wytłaczania), jak również objętościowe natężenie przepływu tworzywa  $\dot{W}$  (wydajność objętościową procesu wytłaczania). W obliczeniach uwzględniano gęstość tworzywa w temperaturze wytłaczania, której wartość ustalano na podstawie charakterystyk  $p$ - $v$ - $T$ , wyznaczonych w urządzeniu „pvT 100” firmy SWO Polymertechnik GmbH (Niemcy). Szczegółowe charakterystyki techniczne stosowanych stanowisk i urządzeń, jak również metodyki postępowania opisano we wcześniejszych publikacjach [2, 21—27].

## WYNIKI BADAŃ

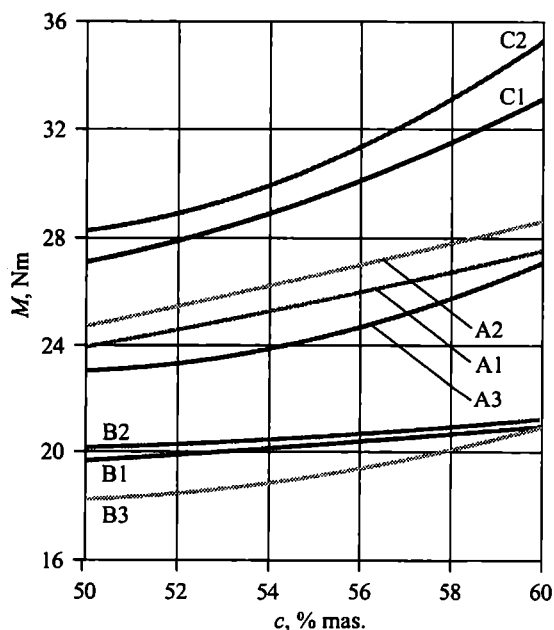
Podczas procesu wytłaczania wszystkich badanych mieszanin zaobserwowano wzrost wartości ciśnienia

tworzywa w głowicy wylączarskiej oraz momentu obrotowego ślimaka wylączarki wraz ze wzrostem stężenia antypirenu. Największe średnie wartości  $p$  podczas



Rys. 1. Zależność ciśnienia ( $p$ ) tworzywa w głowicy wylączarskiej od stężenia ( $c$ ) antypirenow A, B i C; cyfry 1, 2, 3 oznaczają środki pomocnicze odpowiednio 020-04, 020-15, „Liposlip 220 PE”

Fig. 1. Dependence of polymer pressure in the extruder head ( $p$ ) on the concentrations ( $c$ ) of flame retardants A, B and C. Digits 1, 2, 3 designate auxiliary materials 020-04, 020-15 and „Liposlip 220 PE” respectively



Rys. 2. Zależność momentu obrotowego ( $M$ ) ślimaka wylączarki od stężenia ( $c$ ) antypirenow: A, B i C; oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 2. Dependence of torque ( $M$ ) on the concentrations ( $c$ ) of flame retardants A, B and C. Designations as in Fig. 1

wylączania wykazywał PE modyfikowany antypirenem A, pośrednie — antypirenem C, najmniejsze — antypirenem B (rys. 1).

Tabela 3. Wpływ składu mieszanin polimerowych na natężenie masowe ( $\dot{G}$ ) i objętościowe ( $\dot{W}$ ) przepływu<sup>\*)</sup>

Table 3. Effects of polymer blends compositions on the mass flow ( $\dot{G}$ ) and volume flow ( $\dot{W}$ ) of the polymer

Symbol mieszanin <sup>*)</sup>	$\rho$ (temp. 170°C), kg/m <sup>3</sup>	$\dot{G}$ , kg/h	$\dot{W} \cdot 10^{-3}$ , m <sup>3</sup> /h
A I 1	1110	1,711	1,541
A II 1	1131	1,785	1,578
A III 1	1159	1,850	1,596
A IV 1	1181	1,967	1,665
A V 1	1209	2,090	1,729
A I 2	1183	1,652	1,396
A II 2	1186	1,669	1,407
A III 2	1160	1,690	1,457
A IV 2	1186	1,719	1,449
A V 2	1217	1,769	1,453
A I 3	1105	1,689	1,528
A II 3	1137	1,764	1,551
A III 3	1162	1,836	1,580
A IV 3	1178	1,931	1,639
A V 3	1202	2,014	1,675
B I 1	1092	1,283	1,175
B II 1	1116	1,317	1,180
B III 1	1128	1,333	1,182
B IV 1	1140	1,355	1,188
B V 1	1170	1,394	1,191
B I 2	1085	1,109	1,022
B II 2	1114	1,164	1,045
B III 2	1142	1,250	1,094
B IV 2	1176	1,317	1,120
B V 2	1217	1,388	1,140
B I 3	1107	1,302	1,176
B II 3	1136	1,341	1,180
B III 3	1154	1,363	1,181
B IV 3	1160	1,373	1,184
B V 3	1206	1,423	1,180
C I 1	1157	1,975	1,707
C II 1	1182	2,079	1,759
C III 1	1200	2,161	1,801
C IV 1	1246	2,344	1,881
C V 1	1301	2,438	1,874
C I 2	1169	2,040	1,745
C II 2	1179	2,130	1,807
C III 2	1187	2,205	1,858
C IV 2	1204	2,247	1,866
C V 2	1280	2,397	1,873
C I 3	1242	2,051	1,651
C II 3	1248	2,151	1,723
C III 3	1303	2,215	1,700
C IV 3	1346	2,374	1,764
C V 3	1301	2,512	1,931

<sup>\*)</sup> I—V stężenie antypirenu (% mas.) odpowiednio: 50,00; 52,50; 55,00; 57,50 i 60,00.

W zależności od rodzaju antypirenu moment obrotowy zwiększa się w kolejności B→A→C (rys. 2).

Badając wpływ środków pomocniczych 1—3 stwierdzono, że największymi wartościami  $p$  i  $M$  charakteryzowały się tworzywa zawierające środek 2, pośrednimi — 1, a najmniejszymi — 3 (rys. 1 i 2).

Masowe natężenie przepływu tworzywa rośnie wraz ze zwiększeniem stężenia antypirenu (tabela 3). Niezależnie od rodzaju środka pomocniczego 1—3 największe wartości  $\dot{G}$  występują w przypadku antypirenu C, pośrednie — A, a najmniejsze B. Podobny charakter wpływu składu obserwuje się w odniesieniu do wartości  $\dot{W}$ , co wynika z uprzednio opisanej metodyki badań.

Zależności  $p$  i  $M$  przybliżano wielomianem drugiego stopnia, przy czym wartości współczynnika korelacji przekraczały 0,99 w przypadku zależności  $p(c)$  i 0,97 w przypadku  $M(c)$ . W odniesieniu do zależności  $\dot{G}(c)$  i  $\dot{W}(c)$  współczynniki korelacji przekraczały odpowiednio 0,97 oraz 0,92. Warto zauważyć, że zależności te można również z powodzeniem przybliżyć za pomocą funkcji liniowej charakteryzującej się nieznacznie mniejszymi wartościami współczynnika korelacji. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ wraz ze wzrostem stężenia nietypowego napełniacza proszkowego, jaki stanowi każdy z zastosowanych antypirenów bezhalogenowych, zwiększa się lepkość tworzywa, której zależność od stężenia napełniacza może przybrać postać zarówno funkcji liniowej, jak i wielomianu oraz innych złożonych funkcji matematycznych [1, 2, 28]. Przebieg otrzymanych zależności znajduje pewne potwierdzenie w danych literaturowych dotyczących badań PE-LD modyfikowanego wodorotlenkiem magnezu (antypiren C) [29, 30].

Wpływ zmniejszających lepkość środków pomocniczych 1—3 na proces wytłaczania należy uznać za istotny, gdyż mimo znacznych stężeń antypirenu w tworzywie polimerowym, wartość momentu obrotowego ślimaka wytłaczarki była mniejsza lub porównywalna z wartościami uzyskanymi podczas wytłaczania w tych samych warunkach polietylenu niemodyfikowanego (30,9 Nm), przekraczając je tylko podczas wytłaczania próbek polietylenu zawierającego 55—60% mas. wodorotlenku magnezu (antypiren C). Odpowiednio, ciśnienie w głowicy wytłaczarskiej tworzywa zawierającego 50% antypirenu przybierało wartość bliską wartościom uzyskiwanym w przypadku polietylenu niemodyfikowanego (6,98 MPa), natomiast podczas wytłaczania tworzywa z 60-proc. stężeniem antypirenu ciśnienie było o 30—60% wyższe.

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie badań procesu wytłaczania polietylenu średniej gęstości modyfikowanego dwoma typami wodorotlenku glinu i wodorotlenkiem magnezu oraz środkami pomocniczymi, ustalono że wraz ze wzrastającą zawartością antypirenu w tworzywie zwiększa się

moment obrotowy ślimaka, ciśnienie tworzywa w głowicy wytłaczarskiej oraz natężenie przepływu tworzywa. Stwierdzono korzystny wpływ środków ślizgowych na przebieg procesu wytłaczania tworzywa. Ułatwiają one przepływ tworzywa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki oraz w kanale dyszy głowicy wytłaczarskiej, poprawiając dzięki temu wytłaczalność stosowanego tworzywa. Najkorzystniej wpłynęło na proces wytłaczania wprowadzenie mydeł i kwasów tłuszczowych (amidów kwasu erukowego, kwasu oleinowego, nienasyconych kwasów karboksylowych oraz oleinianu glicerylu).

Biorąc pod uwagę efektywność procesu wytłaczania tworzyw polimerowych, można przyjąć, że zawartość substancji czynnych w stosowanych tu środkach ślizgowych nie powinna przekraczać 0,8% mas.

Spośród trzech przebadanych antypirenów najkorzystniejszy okazał się wodorotlenek glinu „Martinal OL-107 c”, ponieważ w najmniejszym stopniu wpływa na wzrost momentu obrotowego ślimaka.

Warto jednak podkreślić, że przedstawione w niniejszym artykule wyniki nie wyjaśniają wpływu wielu jeszcze czynników na przebieg rozpatrywanego procesu. Tak więc np. odrębne zagadnienie stanowi zmiana temperatury tworzywa wytłaczanego w strefie dozowania wraz ze zmianą stężenia antypirenu, co może wpływać na efektywność wytłaczania. Inny problem, wynikający ze zmiany stężenia antypirenu typu wodorotlenku metalu, to trudna do oceny zmiana spadku ciśnienia w strefie dozowania, związana z następującą wówczas zmianą współczynnika tarcia pomiędzy powierzchnią roboczą elementów układu uplastyczniającego i głowicy a wytłaczanym tworzywem. Te i inne zjawiska towarzyszące wytłaczaniu wymagają dalszego badania przedstawianej tematyki.

#### LITERATURA

1. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe — rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
2. Samujło B.: „Modyfikacja antypirenami bezhalogenowymi próbek polietylenu wytłaczanego”, rozprawa doktorska, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Lublin—Bydgoszcz 2001.
3. *Pat. pol.* 165 980 (1992).
4. Anonim: *Mod. Plast. Int.* 1992, 4, 75.
5. Horn W. E., Smith D. R., Stinson J. M.: 50<sup>th</sup> Annual Technical Conference „ANTEC”, Detroit, 3—7 maja 1992, materiały str. 2020.
6. Szablowska B., Pełka J.: *Polimery* 1991, 36, 294.
7. Samujło B.: „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Politechnika Śląska, Gliwice 1996, str. 63.
8. Danilina L. I., Shavlenkova F. V., Novikov S. N., Pravednikov A. N.: *Plast. Massy* 1984, nr 9, 62.
9. Gorbachovich G. M., Fedeev S. S., Bogdanova V. V.: *Plast. Massy* 1988, nr 4, 50.

10. Brzozowski Z. K.: „Postępy w technologii tworzyw sztucznych”, Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów, Warszawa 1999, str. 23.
11. Sikora J. W.: *Polym. Deg. Stab.* 2001, 41, 1636.
12. Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, 44, 656.
13. *Pat. pol.* 176 789 (1994).
14. Costes B., Henry Y., Muller G. i in.: *Polym. Deg. Stab.* 1996, 54, 305.
15. Kulawski J.: *Rynek Chemiczny* 1997, nr 7—8, 19.
16. Troitzsch J.: *Kunststoffe* 1996, 86, 960.
17. Zajkov G. E.: „Flammability of polymeric materials”, Nova Scientific Publishers, Commarck, Nowy Jork 1996.
18. *Pat. pol.* 139 410 (1982).
19. *Pat. pol.* 166 760 (1992).
20. Kolbrecki A.: *Mater. Budowl.* 1997, nr 11, 66.
21. Sikora R., Samujło B.: „The Polymer Processing Society”, North American Meeting, Toronto, Kanada, 17—19 sierpnia 1998, str. 183.
22. Samujło B.: „Stosowanie i przetwórstwo materiałów polimerowych”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1998, str. 59.
23. Samujło B., Sikora R.: „The Polymer Processing Society” — Fifteenth Annual Meeting, Hartogenbosch, Holandia, 31 maja—1 kwietnia 1999, materiały str. 87.
24. Samujło B., Sikora R.: *Polimery* 2000, 45, 52.
25. Samujło B.: VII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2002, str. 59.
26. Samujło B.: „The Polymer Processing Society — Asia/Australia Meeting”, Taipei, Taiwan, 4—8 listopada 2002, materiały str. 129.
27. Kowalska B., Samujło B., Jachowicz T.: „The Polymer Processing Society”, Fifteenth Annual Meeting, Hartogenbosch, Holandia, 31 maja—1 kwietnia 1999, materiały str. 89.
28. Beluch W., Jaworski J., Stabik J.: *Polimery* 1994, 39, 698.
29. Coates P. D., Rose R. M., Woodhead M., Kelly A. L.: *Int. Polym. Process.* 1998, 13, 172.
30. Kelly A. L., Woodhead M., Coates P. D. i in.: *Int. Polym. Process.* 2000, 15, 355.