

ANNA WOJTALA

ICSO „Blachownia”

ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

e-mail: wojtala.a@icso.com.pl

Właściwości kompozytów polietylenowych z udziałem modyfikowanego związkami silanowymi wodorotlenku magnezu i dodatkiem acetyloacetonianu żelaza(III)

Streszczenie — Na podstawie polietylenu małej gęstości (PE-LD) sporządzono kompozyty z udziałem 45–65 cg/g wodorotlenku magnezu modyfikowanego związkami silanowymi (MH) oraz z dodatkiem acetyloacetonianu żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ w ilości 0,05–0,5 cg/g. Oznaczano wskaźnik szybkości płynięcia, gęstość i właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu otrzymanych materiałów. Wpływ obecności i ilości użytego związku żelaza na ograniczenie palności kompozytów z jego udziałem oceniano w teście palenia próbek w położeniu poziomym oraz pionowym a także na podstawie indeksu tlenowego (*OI*). Stwierdzono, że dodatek $\text{Fe}(\text{acac})_3$ zmniejszył palność wytworzonych kompozytów, zwiększyła się też ich wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie przy zerwaniu. Niekorzystnym efektem zastosowania związku żelaza był spadek wartości wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*) uzyskanych materiałów.

Słowa kluczowe: polietylen małej gęstości, wodorotlenek magnezu, acetyloacetonian żelaza(III), palność, właściwości.

PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILLED WITH MAGNESIUM HYDROXIDE MODIFIED WITH A SILANE COMPOUND AND PROMOTED WITH IRON(III) ACETYLACETONATE

Summary — In order to ensure the flame retardancy of polymers, popular non-toxic hydroxides of aluminum and magnesium are introduced into it in large amounts. This however adversely inhibits processing possibilities and worsens the functional properties of the final product. The performed studies confirm that the addition of various amounts of iron(III) acetylacetonate $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ can improve selected properties of PE-LD filled with 50–65 cg/g of magnesium hydroxide (MH) previously modified with a silane compound. The melt flow rate (MFR) (Fig. 1), tensile properties (Table 3, Fig. 2) density (*d*) were determined. Furthermore, the combustibility of the composites based on their oxygen flame tests was evaluated (Fig. 4, Table 3). The addition of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ improved the flame retardant as well as the tensile properties of the composites. The main disadvantage of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ application in flame retardancy of polymers is the reduction of the melt flow rate values.

Keywords: low density polyethylene, magnesium hydroxide, iron(III) acetylacetonate, fire retardancy, properties.

ZMNIEJSZANIE PALNOŚCI POLIOLEFIN PRZY UŻYCIU WODOROTLENKÓW METALI

Zastosowanie poliolefin w różnorodnych gałęziach przemysłu wiąże się z koniecznością zapewnienia szeroko rozumianego bezpieczeństwa ich użytkowania. Jednym z uwzględnianych aspektów jest bezpieczeństwo pożarowe. Tymczasem najpowszechniejsze tworzywa wspomnianej grupy, w tym także polietylen, spalają się nawet w atmosferze uboższej w tlen niż powietrze atmosferyczne, co wymaga ich modyfikowanie w kierunku zmniejszenia

stopnia palności materiału. Jedną ze stosowanych metod takiej modyfikacji jest wprowadzanie do polimeru uniepalniaczy.

Liczbę substancji chemicznych wykorzystywanych w charakterze uniepalniaczy szacuje się na ok. 180 [1], przy czym wyróżnia się cztery główne grupy takich środków: nieorganiczne, organiczne halogenopochodne, związki fosforoorganiczne oraz związki zawierające azot [1]. Uniepalniacze są używane w produkcji kabli i przewodów, do zastosowań elektrycznych i elektronicznych, a także w budownictwie i w przemyśle motoryzacyjnym oraz tekstylnym.

Według danych z końca lat 90. [2, 3] największy udział w rynku uniepalniaczy miały związki halogenopochodne. Dużą ich zaletą jest skuteczność działania już w przypadku stosunkowo niewielkich udziałów ilościowych w materiale. Zawartość związków halogenowych w tworzywie, w zależności od oczekiwanej klasy palności, może sięgać 40 cg/g [4]. W wyniku prowadzonych badań stwierdzono jednak, że podczas pożaru produkty rozkładu halogenowych uniepalniaczy, w połączeniu z wodą użytą do gaszenia, powodują silną korozję metalowych elementów, przyczyniając się do powstania większych strat materialnych niż spowodowane działaniem ognia [3]. Z kolei zastosowanie układów typu halogenopochodna aromatyczna/tlenek antymonu jest przyczyną wydzielania się trujących oparów i dużego zadymienia, utrudniającego prowadzenie akcji ratowniczej podczas pożaru.

W odniesieniu do poliolefin, najlepszą obecnie alternatywą dla związków halogenopochodnych są wodorotlenki glinu (ATH) i magnezu (MH) [4]. Ten pierwszy, tańszy, w 2006 roku pokrywał 38 % światowego zapotrzebowania na środki zmniejszające palność [5], w 2011 roku jego udział w rynku ma wynosić już 45 % [6]. W przemyśle kablowym ATH i MH to najchętniej wykorzystywane uniepalniacze. Stosowane są także w przemyśle budowlanym i w transporcie — zwłaszcza w miejscach użyteczności publicznej, ze względu na minimalizowanie ryzyka zatrucia ludzi w czasie ewentualnego pożaru.

Nieorganiczne wodorotlenki metali ulegają podczas ogrzewania rozkładowi na tlenki metali z wydzielaniem pary wodnej. W tym endotermicznym procesie następuje odbieranie ciepła z materiału polimerowego, co opóźnia proces termodegradacji tworzywa. Para wodna rozcieńcza palne gazy wydzielające się w czasie rozkładu polimeru. Produkty rozkładu wodorotlenków — tlenki metali aktywują tworzenie się warstwy zwęgliny izolującej materiał polimerowy od otoczenia i tym samym utrudniającej dostęp tlenu i jednocześnie wydzielanie palnych produktów rozkładu polimeru. Wodorotlenki glinu i magnezu skutecznie zmniejszają emisję dymu podczas palenia tworzywa [3, 8, 9]. Różnią się temperaturą dehydratacji — wodorotlenek magnezu wykazuje większą stabilność termiczną niż wodorotlenek glinu.

Zastosowanie wodorotlenków jako uniepalniaczy poliolefin skutkuje zmianami charakterystyki rozkładu termicznego tworzywa także w procesach bezpłomieniowych. Analiza termogravimetryczna wykazuje opóźnienie degradacji termicznej kompozytu z ATH i MH w porównaniu z degradacją polimeru bez dodatków, oraz wzrost ilości stałej pozostałości [10].

Niewątpliwą zaletą wodorotlenków glinu i magnezu jest ich nietoksyczność. Z kolei podstawową wadę stanowi konieczność wprowadzania ich do tworzywa w dużej ilości, w niskiej temperaturze (temperatura wprowadzania do polimeru ok. 120 °C) w celu uzyskania oczekiwanego poziomu zmniejszenia palności. W materiałach

polimerowych różnego typu, niezawierających związków halogenowych, udział ATH wynosi 35–70 cg/g, a MH 50–70 cg/g. Ilość dodatku zależy m.in. od oczekiwanego stopnia palności i rodzaju modyfikowanej matrycy polimerowej. Zawartość wodorotlenków w tworzywach polietylenowych, potrzebną do zmniejszenia ich palności w stopniu klasyfikującym je do kategorii V-0 (w teście palenia próbek w położeniu pionowym) ocenia się na 50–67 cg/g [4]. Duży udział nieorganicznych dodatków wpływa jednak bardzo niekorzystnie na możliwości przetwórstwa materiałów oraz ich parametry użytkowe [4, 11].

Zainteresowaniu ze strony przemysłu towarzyszą prace badawcze nad kompozytami z ATH i MH [12–29], zmierzające w wielu przypadkach do zmniejszenia koniecznej ilości wodorotlenku w kompozytach poliolefinowych. Stałym kierunkiem badań jest natomiast poszukiwanie związków współdziałających z już stosowanymi uniepalniaczami, których obecność wzmacniałaby efekt ograniczenia palności tworzywa, dzięki temu zmniejszałaby ilość dodatków w matrycy polimeru. Oczekiwana korzyścią byłoby zniesienie trudności związanych z przetwórstwem i użytkowaniem takich kompozytów.

Stwierdzono na przykład, że wprowadzenie glinki o strukturze warstwowej do kompozytu poliolefiny z wodorotlenkiem glinu lub magnezu wzmacnia efekt ich działania — zmniejsza się szybkość wydzielania ciepła i kapanie tworzywa podczas palenia, łatwiej też tworzy się warstwa zwęgliny [11].

Aby ograniczyć udział ATH bądź MH w kompozycie polimerowym stosuje się także dodatek boranu cynku [30, 31]. Wpływa on na zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła i sprzyja tworzeniu odpornej warstwy zwęgliny. Korzystne też jest wprowadzenie do układu, obok boranu, np. polifosforanu melaminy i talku.

Dodatek do matrycy, obok wodorotlenku, 3–5 cg/g czerwonego fosforu umożliwia zmniejszenie ilości tego pierwszego do poziomu ok. 40–50 cg/g. Zastosowanie wspomnianego układu jest jednak ograniczone ze względu na niepożądaną zmianę barwy produktu. Korzystne efekty obserwowano także po użyciu 0,5–1 cg/g poliakrylonitrylu, co pozwoliło na ograniczenie ilości wodorotlenku o ok. 5–7 cg/g (z poziomu ok. 60 cg/g), a jednocześnie obserwowano zwiększenie wytrzymałości na zerwanie badanych materiałów polimerowych. Porównywalny efekt uniepalniający osiągnięto po wprowadzeniu do kompozytu z wodorotlenkiem ok. 2–5 cg/g tlenków metali przejściowych (Ni, Co) [32]. Pod tym względem stosunkowo słabo zbadaną grupą związków w układach bezhalogenowych są związki żelaza [4]. Tlenki żelaza stosuje się jako synergiczne dodatki w układach halogenowych, zwłaszcza w PVC [4]. Chlorek żelaza zaś, wraz z innymi modyfikatorami, wykorzystano do zmniejszenia palności PP, ABS i kopolimeru etylen/octan winylu [33–36]. Linteris ze współpr. [37] związki żelaza wymienia w grupie skutecznych inhibitorów płomienia,

dobrze efekty uzyskiwano po użyciu acetyloacetonianu żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$. W tworzywach polimerowych wspomniany związek służy jako inicjator reakcji polimerizacji i szczypania [38, 39] lub jako związek przyspieszający procesy utleniania [40, 41].

Celem naszych badań nad kompozytami polietylenu z wodorotlenkami metali jest wytypowanie dodatków działających synergicznie z podstawowym uniepalniaczem, dzięki temu pozwalających na znaczne zmniejszenie całkowitej zawartości modyfikatorów w materiale. Istotnym kryterium oceny badanych dodatków jest także ich wpływ na przetwórstwo i właściwości użytkowe wytwarzanych kompozytów. We wstępnych badaniach własnych interesujące wyniki osiągnięto stosując acetyloacetonian żelaza(III) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ jako środek dodatkowo zmniejszający palność kompozytów polietylenu małej gęstości z wodorotlenkiem magnezu (MH) [42]. Analizowano wybrane właściwości kompozytów zawierających po 45 cg/g różnego typu wodorotlenku, różniącego się sposobem modyfikacji przeprowadzonej przez producenta, z dodatkiem 0,1 cg/g $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Szczególnie korzystne wyniki uzyskane w przypadku kompozytu z udziałem MH modyfikowanego związkiem silanowym, skłoniły do rozszerzenia zakresu prac, podczas których analizowano wpływ udziału acetyloacetonianu żelaza(III) w kompozytach polietylenowych na wybrane ich właściwości w zależności od zawartości w układzie wodorotlenku magnezu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Polietylen małej gęstości (PE-LD) – FG NX 23D022, MFR = 2,0 g/10 min (190 °C/2,16 kg), prod. Basell-Orlen Polyolefins Sp. z o.o.;

– Magnifin H-10 A – wodorotlenek magnezu modyfikowany związkiem silanowym, prod. Albemarle Corporation;

– acetyloacetonian żelaza(III) – prod. Sigma-Aldrich Chemical Company.

Przygotowanie próbek

Kompozyty polietylenowe sporządzano przy użyciu dwuwalcarki laboratoryjnej rozgrzanej do temp. 150–160 °C. Do stopionego polietylenu wprowadzano wybrane dodatki w ilości podanej w tabeli 1. Wszystkie kompozyty poddawano homogenizacji w ciągu 10 min.

W celu uzyskania wyprasek o żądanej grubości i kształcie, próbki polimerowych kompozytów umieszczano w odpowiedniej ramce metalowej, pomiędzy dwiema płytami, w prasie laboratoryjnej rozgrzanej do temp. 180 °C. Wstępne ogrzewanie prowadzono przez 4 min, a prasowanie przez 2 min. Po zakończeniu prasowania próbki chłodzono w zimnej prasie.

T a b e l a 1. Zawartości dodatków w kompozycie polietylenu małej gęstości z wodorotlenkiem magnezu i acetyloacetonianem żelaza(III)

T a b l e 1. The contents of magnesium hydroxide (MH) and iron (III) acetylacetonate $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ in low density polyethylene composites

MH cg/g	$\text{Fe}(\text{acac})_3$, cg/g							
	0	0,05	0,08	0,1	0,12	0,2	0,3	0,5
45	+	+	+	+	+	+	+	+
50	+			+		+	+	
55	+			+	+	+	+	+
65	+			+		+	+	+

Metodyka badań

Palność kompozytów oznaczano dwiema metodami. Wartość indeksu tlenowego (OI) – według normy PN-ISO 4589-2, za pomocą aparatu FTA określano na próbkach typu I, stosując sposób podpalania próbki A wg podanej normy. Wynik stanowi arytmetyczną średnią trzech wartości. Materiały wykazujące wartości $OI < 21\%$ v/v O_2 uważa się za łatwopalne, zaś te, których wartość indeksu > 28 zalicza się do kategorii materiałów trudno-palnych [2]. Oznaczony indeks tlenowy służy głównie do porównania efektów modyfikacji i nie powinien być jedyną metodą oceny palności tworzywa.

Istotne znaczenie mają testy palenia próbek w położeniu pionowym i poziomym. Realizowano je na podstawie normy PN-EN 60695-11-10:2002. Ostatecznym wynikiem badania jest kategoria palności. Próbki sklasyfikowane w kategorii palności jako V-2, V-1 i najwyższej V-0 – praktycznie biorąc nie spalają się w położeniu poziomym, a czas ich palenia w pozycji pionowej jest bardzo krótki, w porównaniu z czasem palenia próbek zaliczanych do niższych kategorii palności HB. Wynik badania palności jest wypadkową wyników obserwacji i oznaczeń cząstkowych. Obejmują one czas palenia pojedynczych próbek serii w położeniu pionowym, całkowity czas palenia serii próbek w położeniu pionowym (t_f), czas żarzenia próbek, stwierdzenie czy podczas palenia próbka kapie zapalając umieszczoną pod nią bawełnę i wreszcie czy próbka pali się w położeniu poziomym i jaka jest w tym położeniu szybkość spalania wyznaczonego odcinka próbki. Każdą z tych cząstkowych danych wykorzystano jako informację dotyczącą efektów modyfikacji kompozytów. W dalszym tekście opisano jedynie te, które ulegały zmianie w tym procesie.

– Oznaczenia wartości naprężenia przy zerwaniu (σ_B) oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu (ϵ) wykonano wg normy PN-EN ISO 527-1, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4466. Szybkość rozciągania wynosiła 100 mm/min.

– Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano na podstawie normy PN-EN ISO 1133, za pomocą plastometru firmy Zwick, w temp. 190 °C i pod obciążeniem 2,16 kg.

— Gęstość (d) określano metodą grawimetryczną stosując wagę analityczną AG 204 z przystawką do oznaczania gęstości ciał stałych, firmy Mettler Toledo.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Kompozyty z udziałem wodorotlenku magnezu

Tabela 2. Wybrane właściwości kompozytów PE-LD/MH

T a b e l e 2. Selected properties of PE-LD composites with magnesium hydroxide (MH)

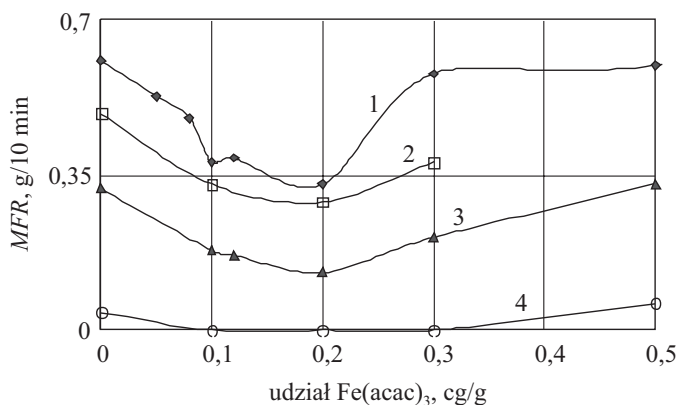
Zawartość MH cg/g	Właściwości kompozytów						Kategoria palności
	MFR g/10 min	d g/cm ³	σ_B MPa	ε , %	OI, % v/v O ₂	t_p , s	
0	2,10	0,922	13,9	565	17,0	—	HB-40
45	0,61	1,268	15,8	17	27,2	925	
50	0,49	1,322	16,5	19	28,3	1015	
55	0,32	1,381	16,9	6	29,5	765	
65	0,04	1,510	18,3	5	39,8	268	

Właściwości kompozytów zawierających w matrycy polimerowej tylko wodorotlenek magnezu (próbki odniesienia) przedstawia tabela 2. Wraz ze wzrostem udziału wodorotlenku w kompozycie obserwowano zmniejszenie wartości wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i zwiększenie gęstości (d). Większa ilość MH wpływała również na wzrost naprężenia przy zerwaniu (σ_B), a jednocześnie drastyczny spadek wartości wydłużenia przy zerwaniu (ε). Zwiększenie wartości indeksu tlenowego (OI) oraz zmniejszenie całkowitego czasu palenia próbek w położeniu pionowym (t_p) świadczyło o ograniczeniu palności kompozytów. Żaden z omawianych kompozytów nie palił się w położeniu poziomym, a próbki zawierające 65 cg/g MH, jako jedyne, nie kapały podczas spalania w położeniu pionowym. Pozostałe, kapiąc zapalały umieszczoną pod nimi bawełnę. Wszystkie kompozyty zaklasyfikowano do klasy palności HB-40. Wartość indeksu tlenowego jedynie w przypadku kompozytu z udziałem 45 cg/g wodorotlenku nie przekraczała 28 % v/v O₂, zaś wartość OI uzyskana w odniesieniu do kompozytu zawierającego 65 cg/g była znacznie większa niż pozostałych.

Tabela 3. Wybrane właściwości kompozytów PE-LD/MH modyfikowanych Fe(acac)₃

T a b e l e 3. Density (d), tensile strength at break (σ_B) and flammability category of polyethylene composite with magnesium hydroxide modified with iron (III) acetylacetonate

Właściwość	Ilość MH, cg/g																			
	45				50				55				65							
	Ilość Fe(acac) ₃ , cg/g																			
d , g/cm ³	0,05	0,08	0,1	0,12	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2	0,3	0,1	0,12	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2	0,3	0,5	
σ_B , MPa	1,266	1,263	1,27	1,269	1,270	1,269	1,269	1,325	1,323	1,325	0,379	1,377	1,381	1,384	1,385	1,510	1,508	1,517	1,521	
Kategoria palności	HB-40																			
					V-1				V-0				V-1				V-0			



Rys. 1. Wpływ udziału acetyloacetianu żelaza(III) na wartości wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) kompozytów polietylenowych zawierających: 1 — 45 cg/g, 2 — 50 cg/g, 3 — 55 cg/g, 4 — 65 cg/g wodorotlenku magnezu

Fig. 1. Influence of amount of iron(III) acetylacetonate on melt mass flow rate value of polyethylene composites with: 1 — 45 cg/g, 2 — 50 cg/g, 3 — 55 cg/g, 4 — 65 cg/g of magnesium hydroxide

Kompozyty PE-LD/MH z dodatkiem acetyloacetianu żelaza(III)

Wskaźnik szybkości płynięcia

Niezależnie od udziału wodorotlenku magnezu w matrycy polietylenowej, wzrost ilości acetyloacetianu żelaza(III), w zakresie 0–0,2 cg/g, skutkował stopniowym zmniejszaniem wartości wskaźnika szybkości płynięcia (rys. 1). Dalszy wzrost zawartości związku żelaza powodował stopniowe zwiększanie wartości wskaźnika. Najmniej intensywne zmiany obserwowano w przypadku kompozytów zawierających 65 cg/g MH. Wartości tego parametru dotyczące całej serii próbek z udziałem największej, badanej ilości wodorotlenku wskazują na duże utrudnienia podczas ich przetworstwa w stanie stopionym.

Gęstość

Obecność Fe(acac)₃ w kompozycie, niezależnie od ilości, nie zmieniała w stopniu istotnym gęstości kompozytów PE-LD/MH (tabela 3).

Wytrzymałość przy rozciąganiu

Wprowadzenie do polietylenowego kompozytu zawierającego 45 cg/g wodorotlenku magnezu, dodatkowo acetyloacetonianu żelaza(III) spowodowało nieznaczne zmniejszenie jego naprężenia przy zerwaniu. Jedynie próbki z udziałem 0,12–0,3 cg/g $\text{Fe}(\text{acac})_3$ wykazywały naprężenia niemal niezmienną w stosunku do σ_B próbki bez związku żelaza (tabela 3).

Naprężenie przy zerwaniu próbek pozostałych trzech serii kompozytów, a zwłaszcza zawierających 55 i 65 cg/g wodorotlenku magnezu, było korzystnie większe po wprowadzeniu do nich badanego związku żelaza. Największą wartość σ_B wykazywały próbki kompozytów, w których zawartość $\text{Fe}(\text{acac})_3$ mieściła się w zakresie 0,1–0,2 cg/g.

Zmiany wydłużenia próbek przy zerwaniu obserwowane po wprowadzeniu do kompozytu związku $\text{Fe}(\text{acac})_3$ przedstawia rys. 2. Materiały zawierające 45 cg/g MH oraz 0,05–0,2 cg/g acetyloacetonianu wykazywały wydłużenie korzystnie trzy- do czterokrotnie większe niż próbki bez dodatku związku żelaza. Dalszy wzrost ilości $\text{Fe}(\text{acac})_3$ skutkował zmniejszeniem wydłużenia, ale jego wartość, w całym zakresie badanych udziałów ilościowych, była większa niż kompozytów z zawartością tylko MH.

Podobny do opisanego powyżej charakter zmian odnotowano także w przypadku kompozytów z udziałem 50, 55 i 65 cg/g MH, zmiany były tym wyraźniejsze im mniej wodorotlenku zawierał kompozyt (por. rys. 2). Największe wydłużenie cechowało próbki kompozytów z dodatkiem 0,1–0,2 cg/g związku żelaza.

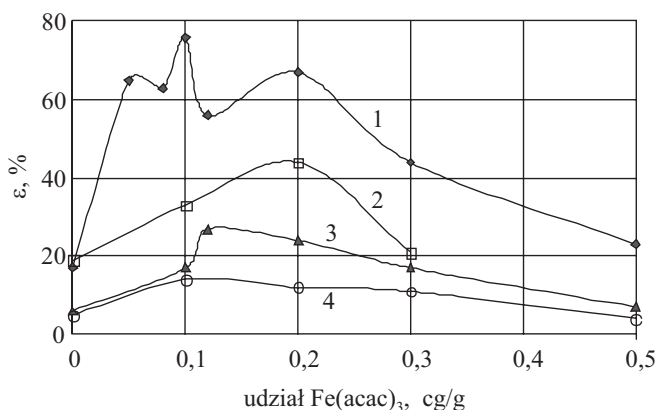
Prabha [38], opierając się na wynikach polimeryzacji metakrylanu metylu oraz styrenu, realizowanych w temperaturze niższej niż 80 °C, potwierdził rolę $\text{Fe}(\text{acac})_3$ w

inicjowaniu tworzenia rodników, wskazując jednocześnie na aktywny udział monomerów w reakcji rozkładu chelatu żelaza, poprzez pośredni etap tworzenia kompleksu. Zauważył także, że bezpośredni rozkład $\text{Fe}(\text{acac})_3$ jest możliwy jedynie w temperaturze zbliżonej do temperatury jego topnienia (164 °C). Prowadzenie procesów przygotowania i przetwarzania kompozytów polietylen w temp. 160 °C i 180 °C stwarza zatem prawdopodobieństwo rozkładu acetyloacetonianu z redukcją jonu Fe^{3+} i utworzeniem rodników. Opisane powyżej zmiany wydłużenia przy zerwaniu i wskaźnika szybkości płynięcia mogą być skutkiem reakcji przebiegających z udziałem powstających rodników. Poza reakcjami sieciowania lub pękania wiązań istnieje także możliwość reakcji z udziałem związku silanowego obecnego w wodorotlenku magnezu.

Poznanie mechanizmów tych przemian wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań. Duża zawartość wodorotlenku magnezu w próbkach determinująca gęstość materiału, jest prawdopodobnie przyczyną braku zmian jej wartości po podaniu do układu acetyloacetonianu żelaza(III).

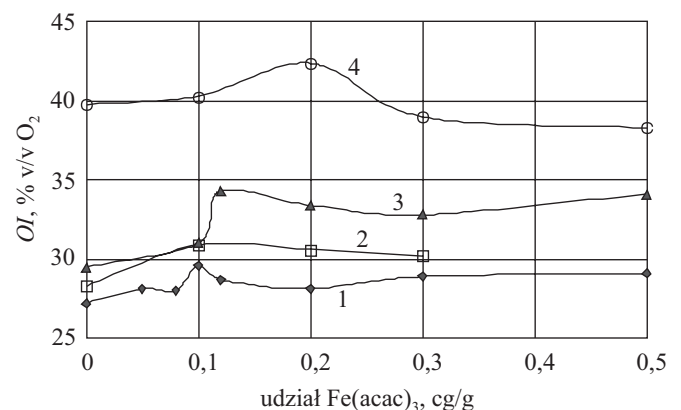
Indeks tlenowy

Po wprowadzeniu do kompozytów z wodorotlenkiem magnezu acetyloacetonianu żelaza(III) obserwowano wzrost wartości indeksu tlenowego (rys. 3) świadczący o zmniejszeniu palności materiałów. Zmiany IO były zauważalne już po wprowadzeniu najmniejszych dawek $\text{Fe}(\text{acac})_3$, przy czym w kompozytach zawierających 45, 50 lub 55 cg/g wodorotlenku, większa ilość związku żelaza nie wpływała w istotnym stopniu na wartość indeksu. Wyznaczone OI pozwalają na sklasyfikowanie większości kompozytów z udziałem MH do



Rys. 2. Wpływ udziału acetyloacetonianu żelaza(III) na wartości wydłużenia przy zerwaniu (ϵ) kompozytów polietylenowych, zawierających: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g wodorotlenku magnezu

Fig. 2. Influence of amount of iron(III) acetylacetonate on ultimate elongation at break (ϵ) of polyethylene composites with: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g of magnesium hydroxide



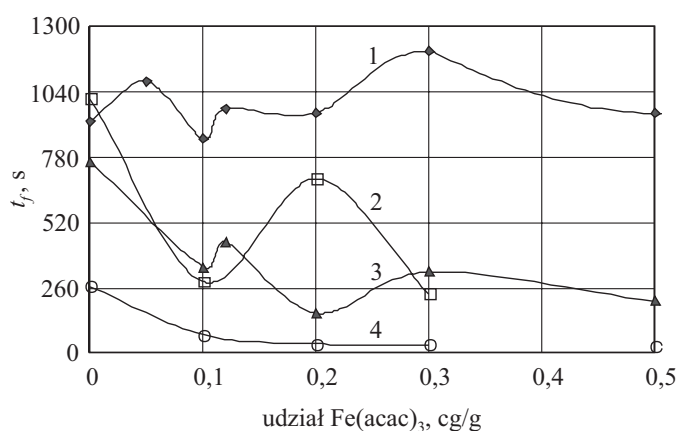
Rys. 3. Wpływ udziału acetyloacetonianu żelaza(III) na wartości indeksu tlenowego (OI) kompozytów polietylenowych, zawierających: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g wodorotlenku magnezu

Fig. 3. Influence of amount of iron(III) acetylacetonate on oxygen index (OI) of polyethylene composites with: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g of magnesium hydroxide

kategorii materiałów trudnopalnych. Najwyraźniejsze zmiany indeksu tlenowego po wprowadzeniu do układu acetyloacetonianu następowały w kompozytach zawierających 55 cg/g wodorotlenku. W przypadku próbek z udziałem 65 cg/g MH charakter obserwowanych zmian był nieco odmienny. Kompozyty z dodatkiem 0,3 i 0,5 cg/g $\text{Fe}(\text{acac})_3$, jako jedyne w serii, cechowały się mniejszą wartością indeksu niż próbka odniesienia (PE-LD/MH).

Testy palenia próbek w położeniu pionowym i poziomym

Wszystkie próbki z udziałem 45, 50 i 55 cg/g wodorotlenku magnezu oraz z dodatkiem acetyloacetonianu żelaza(III) zaklasyfikowano w testach palności do kategorii HB-40 (por. tabela 3). Zauważono jednak różnice w przebiegu testu zależne od ilości zarówno $\text{Fe}(\text{acac})_3$, jak i MH. W przypadku próbek zawierających 45 cg/g wodorotlenku palność nie zmieniała się po dodaniu acetyloacetonianu a stwierdzone podczas wstępnych badań skrócenie czasu palenia próbki z udziałem 0,1 cg/g $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [42] było wyjątkiem od ogólnej tendencji w danym zakresie udziałów acetyloacetonianu żelaza(III) (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ udziału acetyloacetonianu żelaza(III) na wartości całkowitego czasu palenia w teście palenia próbek w położeniu pionowym (t_f) kompozytów polietylenowych, zawierających: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g wodorotlenku magnezu

Fig. 4. Influence of amount of iron(III) acetylacetonate on total burning time for the whole series of samples in vertical position (t_f) of polyethylene composites with: 1 – 45 cg/g, 2 – 50 cg/g, 3 – 55 cg/g, 4 – 65 cg/g of magnesium hydroxide

Zmiany świadczące o zmniejszeniu palności obserwowano natomiast w odniesieniu do kompozytów trzech pozostałych serii.

W przypadku kompozytów zawierających 50 cg/g wodorotlenku magnezu bardzo korzystne zmiany skrócenia całkowitego czasu palenia próbek w położeniu pio-

nowym obserwowano po wprowadzeniu 0,1 i 0,3 cg/g acetyloacetonianu żelaza(III) (rys. 4).

Czas palności serii próbek z udziałem 55 cg/g MH ulegał skróceniu wraz ze wzrostem ilości dodawanego acetyloacetonianu żelaza(III) do poziomu 0,2 cg/g, a powyżej tego poziomu skutkowało tylko korzystnym ograniczeniem kapania próbek podczas spalania.

Zmniejszenie czasu palenia próbek z 65 cg/g wodorotlenku magnezu i dodatkiem związku żelaza obserwowano w całym zakresie badanego udziału ilościowego $\text{Fe}(\text{acac})_3$, a uzyskane wartości t_f pozwoliły na zaklasyfikowanie próby z udziałem 0,1 i 0,3 cg/g związku żelaza do klasy palności V-1 (por. tabela 3). Próbki kompozytów z udziałem 0,2 i 0,5 cg/g $\text{Fe}(\text{acac})_3$ zakwalifikowano natomiast do najwyższej klasy palności V-0.

Wyniki testów palności próbek w położeniu pionowym i poziomym wskazują, że obecność acetyloacetonianu w kompozytach z udziałem 50, zwłaszcza 55 cg/g MH, zmniejsza ich palność w zakresie całkowitego czasu palenia w położeniu pionowym do poziomu palności kompozytu z udziałem 65 cg/g samego MH (por. rys. 4), a dodatek $\text{Fe}(\text{acac})_3$ także korzystnie ograniczał palność tego ostatniego kompozytu.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie acetyloacetonianu żelaza(III) w kompozytach polietylenu małej gęstości z wodorotlenkiem magnezu modyfikowanym związkiem silanowym powodowało korzystne zmiany wartości indeksu tlenowego, całkowitego czasu ich palenia w położeniu pionowym i wartości wydłużenia przy zerwaniu próbek kompozytów, zwłaszcza, gdy udział wodorotlenku magnezu w kompozycie wynosił 45 cg/g. Większą wartość naprężenia przy zerwaniu niż próby odniesienia wykazywały tylko kompozyty o największym udziale MH i zawartości $\text{Fe}(\text{acac})_3$ w zakresie 0,1–0,2 cg/g.

Niekorzystnym zaś efektem stosowania związku żelaza jako dodatku do kompozytów (PE-LD/MH) jest zmniejszenie ich wskaźnika szybkości płynięcia. Pożądane zmiany ich palności i wytrzymałości skłaniają jednak do wykorzystania w uniepalnianych kompozytach matrycy polimerowej o większym wskaźniku szybkości płynięcia a także do zabarwienia kompozytu.

Można stwierdzić, że dodatek $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ogranicza palność kompozytów zawierających 50–65 cg/g MH, umożliwiając tym samym zmniejszenie całkowitej zawartości modyfikatorów w matrycy polimerowej, wpływając przy tym na poprawę właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu tych materiałów.

LITERATURA

- Alaee M. i in.: *Environ. Int.* 2003, **29**, 683.
- Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.

3. Murphy J.: *Reinf. Plast.* 2001, **10**, 42.
4. Praca zbiorowa: „Fire Retardancy of Polymeric Materials” (red. Grand A. F., Wilkie Ch. A.), Marcel Dekker Inc., 2000.
5. Cusack P.: *Plast. Addit. Compd.* 2007, **7/8**, 26.
6. Anonim: *Addit. Polym.* 2007, **10**, 11.
7. Heinrich V. E., Cox P. A.: „The Surface Science of Metal Oxides”, Cambridge University Press, 1994, str. 102.
8. Innes J., Innes A.: *Plast. Addit. Compd.* 2002, nr 4, 22.
9. Sauerwein R.: *Plast. Addit. Compd.* 2002, nr 12, 22.
10. Costa F. R. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1813.
11. Markarian J.: *Plast. Addit. Compd.* 2007, nr 7/8, 20.
12. *Zgłosz. pat. JP* 2001 310 977 (2001).
13. *Zgłosz. pat. JP* 2001 329 141 (2001).
14. *Zgłosz. pat. JP* 11 286 580 (1999).
15. *Zgłosz. pat. JP* 2002 097 319 (2002).
16. *Zgłosz. pat. CA* 2 350 293 (2001).
17. *Zgłosz. pat. JP* 2005 139 357 (2005).
18. *Zgłosz. pat. JP* 2008 101 150 (2008).
19. *Zgłosz. pat. US* 2008 300 342 (2008).
20. *Zgłosz. pat. KR* 100 179 442 (1999).
21. *Zgłosz. pat. JP* 11 181 163 (1999).
22. *Zgłosz. pat. US* 5 925 700 (1999).
23. *Zgłosz. pat. JP* 2001 139 735 (2001).
24. *Zgłosz. pat. JP* 2001 040 153 (2001).
25. *Zgłosz. pat. JP* 2007 217 474 (2007).
26. *Zgłosz. pat. JP* 2000 143 898 (2000).
27. *Zgłosz. pat. JP* 2000 290 442 (2000).
28. *Zgłosz. pat. JP* 2000 212 291 (2000).
29. *Zgłosz. pat. JP* 2000 344 963 (2000).
30. Markarian J.: *Plast. Addit. Compd.* 2007, nr 7/8, 32.
31. Peneva Y. i in.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 228.
32. Lewin M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 13.
33. Jang J., Kim J., Bae J.-Y.: *Polymer* 2005, **90**, 508.
34. Nawani P. i in.: *Polymer* 2007, **48**, 827.
35. Fang S. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **113**, 1664.
36. Kong Q. i in.: *Polym. Adv. Technol.* 2009, **20**, 404.
37. Linteris G. T., Rumminger M. D., Babushok V. I.: *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008, **34**, 288.
38. Prabha R., Nandi U. S.: *J. Polym. Sci: Polym. Lett. Ed.* 1976, **14** (1), 19.
39. *Zgłosz. pat. EP* 0 964 011 (1999).
40. Amin M. U., Scott G.: *Eur. Polym. J.* 1974, **10**, 1019.
41. Allen N. S.: „Degradation and Stabilization of Polyolefins”, Applied Science Publishers, London & New York 1983.
42. Wojtala A.: *Polimery* 2010, **55**, 685.

Otrzymano 4 I 2010 r.