

Badania wpływu dodatku antypirenu na wytrzymałość na ściskanie kompozytu WPC

Marcin Oszust, Daniel Pieniak, Monika Blukacz, Agata Walczak

W artykule zostało poruszone zagadnienie wpływu dodatku antypirenu na wytrzymałość na ściskanie kompozytu WPC. Badania zostały przeprowadzone na czterech grupach próbek o odmiennym składzie oraz wykonanych w dwóch technologiach wytwarzania. Do kompozycji użyto mączki drzewnej drewna bukowego (W) oraz granulatu polichlorku winylu (PVC), jako dodatku antypirenu użyto trójtlenku antymonu i boranu cynku. Badania zostały przeprowadzone na próbkach o tych samych wymiarach, w temperaturach normalnych tj. 20°C w warunkach obciążenia statycznego zgodnie z Polską Normą PN-EN ISO 604:2006 Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości przy ścisaniu.

Słowa kluczowe: kompozyty WPC, antypiren, badanie wytrzymałości na ściskanie.

Wstęp

Kompozyty stanowią grupę materiałów, w których przez połączenie różnych surowców uzyskuje się możliwość doboru pożądanych cech elementu, niemożliwych do uzyskania w przypadku konstrukcji monolitycznych [7]. Szczególnie kompozyty drewno-polimer (WPC) znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Są to materiały kompozytowe oparte na polimerach, jako osnowie, gdzie napełniaczem mogą być różne frakcje drewna. Tworzywa polimerowe stosowane do wytwarzania WPC mogą występować zarówno w postaci granulatu pierwotnych (PVC, PP, PE) jak również pochodzić z recyklingu [1]. Napełniacz stosowany do wytwarzania WPC może być różnego pochodzenia i mieć różną postać: drzazg, wiórów i zrębków.

Wynaleziony w 1916 roku bakelit można uznać za początki kompozytu WPC. Bakelit powstał poprzez połączenie napełniacza w postaci mączki drzewnej z żywicą fenolowo-formaldehydową PF [6]. Stosowano również azbest i papier. Powstały w ten sposób kompozyt charakteryzował się dużą kruchością oraz nie najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi, posiadał natomiast szereg zalet m.in.: niepalność, słabe przewodnictwo cieplne, nietopliwość i małe przewodnictwo elektryczne. Dzięki tym cechom znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym [5]. Technologia wytłaczania elementów zawierających ponad 50% napełniaczy oraz związków pomostowych, opanowana w latach 1980-1990 była przełomowa dla produkcji kompozytów WPC. Kolejny przełom

rozpoczął się w 1996 roku. W tym roku uruchomiono produkcję granulatu WPC, który stał się półproduktem do wytwarzania elementów o dowolnej formie [4].

Szerokie zainteresowanie wykorzystaniem kompozytów WPC spowodowało intensywny rozwój technologii ich wytwarzania. Obecnie przy produkcji kompozytów WPC najczęściej stosowane są metody wtryskiwania i wytłaczania. W procesie wytłaczania materiał polimerowy w stanie plastycznym formowany jest poprzez wyciśnięcie go przez głowicę i dyszę. W wyniku równoczesnego wytłaczania i formowania materiał przybiera postać zależną od kształtu otworu o dowolnie zadanej długości. Metoda wtryskiwania polega natomiast na wtrysku materiału polimerowego w stanie płynnym

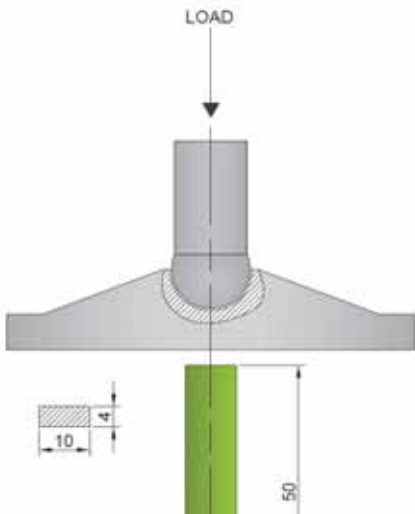
do zamkniętej formy z dużą prędkością. Zaletą tego procesu jest wytwarzanie małych elementów o skomplikowanej budowie zewnętrznej jak i wewnętrznej, które nie muszą być poddane dalszej obróbce. Podstawową wadą tej metody jest wysoka cena formy [3, 12].

Obecna technologia wytwarzania, jak również szeroki wybór pod względem właściwości materiałów drewnopochodnych, pozwala na produkcję wybranych elementów konstrukcyjnych i funkcjonalnych [4]. Możliwość formowania kompozytu drewno-polimer w dowolnie zadany kształt, jak również powtarzalność tego procesu, spowodowała że znalazł on zastosowanie w produkcji materiałów wykończeniowych, ozdobnych oraz architektonicznych. Wszeczhronny zakres

Tab. 1. Wyniki testu wytrzymałości na ściskanie kompozytu WPC I, II, III i IV

Materiał	N	Statystyki	E_c [MPa]	σ_M [MPa]	ϵ_M [%]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
WPC I (63%W+37% PVC)	12	Średnia	2560	47,3	2,6	11,7	3,9
		Odch. std.	415	4,77	0,42	0,811	1,7
		Wsp.zm.	16,22	10,09	15,84	6,94	42,12
WPC II (50%W+45% PVC +5% antypiren)	12	Średnia	2030	42,5	2,2	9,81	3,4
		Odch. std.	620	5,83	0,17	1,83	0,45
		Wsp.zm.	30,51	13,69	7,46	18,64	13,24
WPC III (50%W+45% PVC +5% antypiren)	12	Średnia	1880	45,2	3,5	8,82	5,5
		Odch. std.	522	2,63	0,37	0,549	0,87
		Wsp.zm.	27,74	5,82	10,80	6,23	15,64
WPC IV (50%W+50% PVC)	12	Średnia	2880	63,6	3,2	13,1	5,1
		Odch. std.	492	5,35	0,26	1,10	1,5
		Wsp.zm.	17,05	8,41	8,04	8,45	29,23

WPC – kompozyt drewno-polimer, PVC – polichlorek winylu, N – liczność próbek, E_c – moduł sprężystości ściskania, σ_M – wytrzymałość na ściskanie, ϵ_M – odkształcenie przy sile maksymalnej, σ_B – naprężenie niszczące, ϵ_B – odkształcenie przy sile niszczącej



Rys. 1. Schemat badania wytrzymałości na ściskanie wg ISO 604 [opracowanie własne]

zastosowania kompozytu WPC w przemyśle, pociąga za sobą konieczność optymalizowania ich składu poprzez zmianę proporcji wypełniacza i osnowy. Poza cechami mechanicznymi, estetycznymi oraz użytkowymi ważne są także ich właściwości palne. Zahamowanie procesu spalania lub zmniejszenie jego szybkości jest możliwe poprzez zastosowanie niepalniących środków chemicznych.

Antypireny stosowane powszechnie do tworzyw sztucznych mogą być również stosowane do zmniejszenia palności kompozytów. Zmniejszenie palności wynikające z stosowania antypirenow, nie należy rozpatrywać w stosunku do pojedynczych związków wprowadzonych do polimeru, lecz z punktu widzenia całej kompozycji polimerowej [9]. Poprawiając jedną właściwość kompozytu, istnieje niebezpieczeństwo pogorszenia innych.

W artykule dokonano analizy wpływu stosowania antypirenow na właściwości mechaniczne kompozytów WPC. Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie i dokonano obserwacji za pomocą mikroskopu skaningowego przełomów po próbach wytrzymałościowych. Podano analizie wpływ dodatku trójtlenku antymonu i boranu cynku użytego, jako antypirenu na w/w cechy i parametry.

1. Materiał i metoda

Badania polegały na określeniu wpływu dodatku antypirenu na wytrzymałość na ściskanie kompozytu z drewna i polimeru. W badaniach użyto próbek wykonanych z kompozytu WPC. Do kompozycji użyto mączki drzewnej drewna bukowego (W) oraz granulatu polichlorku winy-

lu (PVC). Próbki oznaczone WPC I, WPCIII i WPC IV zostały wykonane w technologii wtryskiwania. Natomiast WPC II w technologii wytłaczania. Ponadto wykorzystano próbki z dodatkiem antypirenu w postaci trójtlenku antymonu i boranu cynku.

Uzyskano materiał o czterech różnych składach:

- ♦ 63% mączki drzewnej drewna bukowego (W) + 37% polichlorku winylu (PVC), opisane jako WPC I,
- ♦ 50% mączki drzewnej drewna bukowego (W) + 45% polichlorku winylu (PVC) + 5% trójtlenku antymonu z boranem cynku, opisane jako WPC II,
- ♦ 50% mączki drzewnej drewna bukowego (W) + 45% polichlorku winylu (PVC) + 5% trójtlenku antymonu z boranem cynku, opisane jako WPC III,
- ♦ 50% mączki drzewnej drewna bukowego (W) + 50% polichlorku winylu (PVC), opisane jako WPC IV.

Badania zostały przeprowadzone łącznie na 48 próbkach, podzielonych na 4 grupy o różnym składzie, po 12 sztuk w każdej grupie. Użyte w badaniach próbki miały następujące wymiary: długość początkowa próbki $L_0 = 50$ mm, grubość próbki $h = 6$ mm, szerokość próbki $b = 10$ mm. Przykładowy wygląd próbki przedstawia rysunek 12. Badania były prowadzone w temperaturach normalnych tj. 20°C , w warunkach obciążenia statycznego zgodnie z Polską Normą PN-EN ISO 604:2006 Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości przy ściskaniu [7] (rys. 1). Badania miały charakter porównawczy.

2. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Wyróżniono licznosc próbek, wartość średnią, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności.

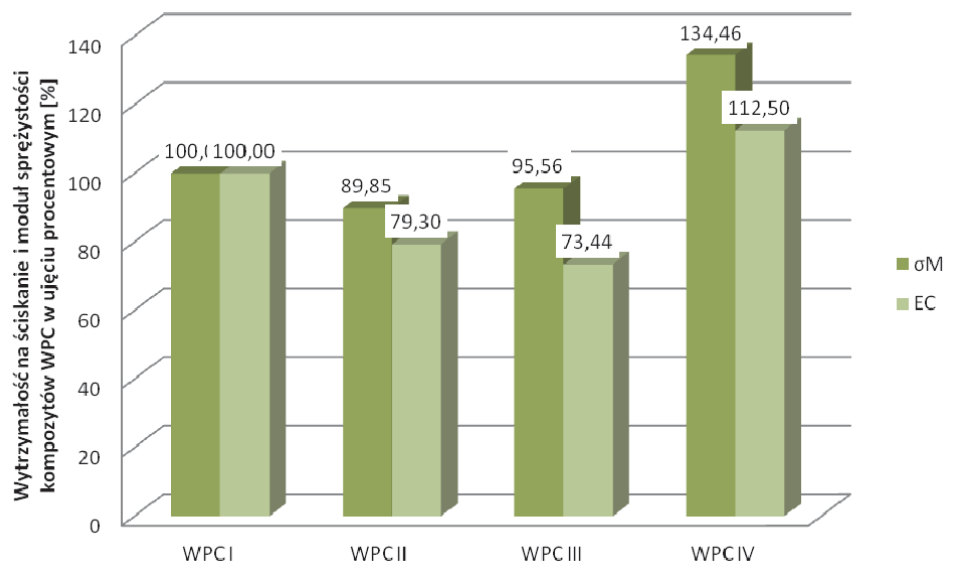
Na poniższym wykresie przedstawiono wyniki badań modułu sprężystości i wytrzymałości na ściskanie w ujęciu procentowym. Jako wartość odniesienia ustalono wyniki uzyskane w badaniach kompozytu o składzie oznaczonym WPC I.

3. Analiza wyników

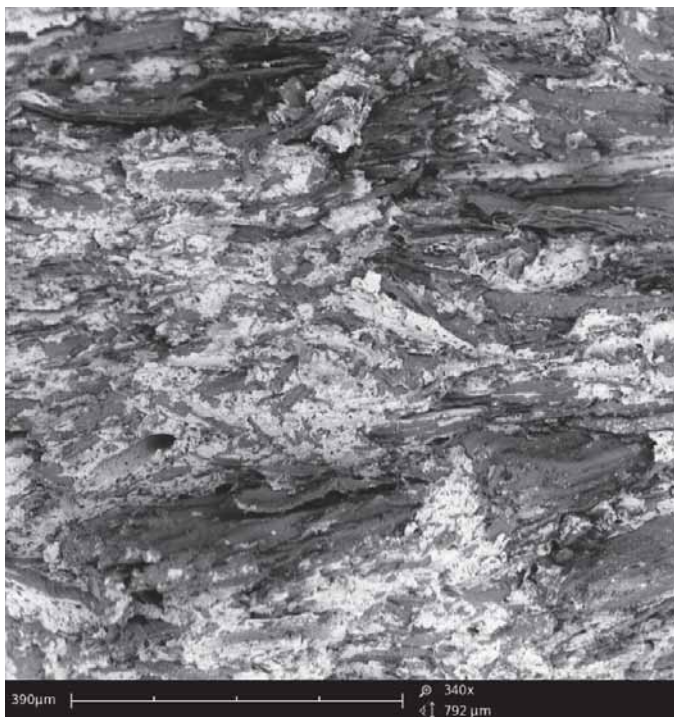
Wyniki badań wytrzymałości na zginanie przedstawiono w tabeli 1. Na wykresie zaprezentowano procentowo zmiany średnich wartości wytrzymałości i modułu sprężystości kompozytów WPC w zależności od składu kompozytu. Badania nie obejmowały badań palności materiałów. Na podstawie [9] należy zaznaczyć, że trójtlenek antymonu działa synergicznie z boranem cynku i jego działanie zmniejszające palność polega na tworzeniu termicznie stabilnych halogenków antymonu.

Moduł sprężystości przy ściskaniu E_c dla materiału WPC IV osiągnął największą wartość 2880 MPa, natomiast najmniejszą wartość modułu sprężystości odnotowano dla materiału WPC III - 1880 MPa.

Wytrzymałość na ściskanie również osiągnęła największą wartość dla materiału WPC IV równą 63,6 MPa, natomiast najmniejszą odnotowano dla WPC II i również dla tego materiału odkształcenie przy sile maksymalnej ϵ_M osiągnęło wartość najmniejszą równą 2,2%.



Rys 2. Wykres porównawczy wytrzymałości na ściskanie i modułu sprężystości w ujęciu procentowym



Rys 3. Obraz SEM struktury kompozytu WPC III wykonany w powiększeniu 340 razy



Rys 4. Obraz SEM struktury kompozytu WPC III wykonany w powiększeniu 690 razy

Na podstawie przedstawianych wyników widać wyraźnie, że największą wytrzymałość osiągają próbki bez dodatków antypirenów. Dodatek antypirenu w postaci trójtlenku antymonu z boranem cynku w ilości 5% powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie o 33,2% wartości

maksymalnej uzyskanej dla WPC IV w stosunku do wartości minimalnej uzyskanej dla WPC II.

Porównując próbki bez dodatków antypirenów WPC I i WPC IV widać, że wzrost zawartości włókien drewnianych do 63% w stosunku do 50% powoduje obniżenie

zarówno wartości współczynnika sprężystości jak i wytrzymałości na ściskanie. Spadek wartości współczynnika sprężystości wyniósł 11,1%, natomiast spadek wytrzymałości na ściskanie wyniósł 25,6%. Są to wyniki znajdujące odzwierciedlenie w literaturze, gdzie wzrost zawartości napełniacza drzewnego powyżej 40% powodował znaczne obniżanie parametrów wytrzymałościowych kompozytów WPC [10]. Porównując materiały WPC II i WPC III odnotowano różni-

cę wyników wynikającą z różnego sposobu wytwarzania badanych próbek. Próbki WPC II wycinane z deski tarasowej wytwarzanej metodą wytłaczania na podstawie badań miały średnią wytrzymałość na ściskanie równą 42,5 MPa przy wytrzymałości średniej próbek WPC III wynoszącej 45,2 MPa. Procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie wynosi dla tych wartości 6%. Średnia wartość modułu sprężystości dla WPC III jest mniejsza o 7,4% od wartości dla WPC II.

Największą podatność na odkształcenia przy sile ściskającej maksymalnej miał materiał WPC III równą 3,5%, najmniejszą równą 2,2% wykazywały próbki z dodatkiem antypirenu WPC II. Dodatek antypirenu powodował, spadek cech plastycznych badanego materiału co widoczne jest w wynikach wytrzymałościowych a także na podstawie krzywych przełomów badanych próbek.

Na obrazach SEM widać dość równomierne rozmieszczenie napełniacza w polimerowej osnowie. Włókna naturalne są wielokomórkowe, składają się z wielu ciągłych komórek podobnych do plastra miodu. Pojedyncza komórka składa się z kilku koncentrycznych warstw, podwójnych ścianek i centralnej jamy w każdej komórce, której wymiary zależą od zewnętrznych wymiarów włókna. Taka budowa powoduje, że włókna naturalne samodzielnie stanowią rodzaj naturalne-



Rys 5. Obraz SEM struktury kompozytu WPC IV wykonany w powiększeniu 340 razy

go kompozytu. Na rysunku 4 widać wyraźnie włókno mączki drzewnej. Porowatość włókien i ich rozwinięta powierzchnia korzystnie wpływa na adhezję pomiędzy napełniaczem a osnową polimerową PVC. Widoczne mikropęknięcia wzdłuż granic włókien powodują wyciąganie włókien z polimerowej osnowy co w konsekwencji powoduje zmniejszanie wytrzymałości całego kompozytu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania na próbkach zawierających dodatek niepalniący w postaci trójtlenku antymonu z boranem cynku i bez środka niepalniącego wykazały niekorzystny wpływ dodatku antypirenu na cechy wytrzymałościowe i sprężyste badanych materiałów. Badane materiały nie zawierały dodatków kompatybilizatorów, które wspomagają łączenie organicznego wypełniacza z nieorganicznym polimerowym podłożem i jak wykazuje literatura spowodowałyby uzyskanie lepszych parametrów wytrzymałościowych badanych kompozytów. Badane próbki zostały wykonane z materiału przewidzianego do produkcji elementów wykończeniowych: deska tarasowa, ekran akustyczny. W związku z tym ważnym aspektem jest to aby te elementy były odporne biologicznie. Składniki żywiczne drewna sprawiają, że kompozyty z napełniaczami drewnopochodnymi są w znacznym stopniu odporne biologicznie. Pomimo, że w części literatury autorzy wykazują, że w przypadku kompozytów na osnowie PVC stosowanie stabilizatorów biologicznych nie jest wymagane, to w badanych próbkach zastosowano dodatek boranu cynku, który jest

rodzajem stabilizatora biologicznego [2]. W połączeniu z trójtlenkiem antymonu ma właściwości zmniejszające palność. Niska nasiąkliwość, znaczna odporność na czynniki biodegradowalne oraz możliwość korzystania z surowców odpadowych powodują, coraz większe wykorzystywanie kompozytów WPC w przemyśle. Parametry wytrzymałościowe kompozytów są niższe od parametrów litego drewna, lecz porównywalne z właściwościami płyt OSB czy MDF. Włókna umieszczone w sposób nieuporządkowany w całej masie wyrobu powodują, że kompozyt nie wykazuje właściwości anizotropowych charakterystycznych dla drewna czy też wyrobów zbrojonych włóknami szklanymi lub węglowymi.

W celu pełniejszego opisu zachowania się kompozytów WPC z dodatkami niepalniaczy zasadne wydaje się oprócz badań wytrzymałościowych w temperaturach normalnych, uwzględnienie badań po ekspozycji w środowisku pożaru. Badania potwierdziły również prawidłowość odnotowywaną w literaturze, iż wzrost zawartości napełniacza w postaci mączki drzewnej powoduje spadek właściwości wytrzymałościowych kompozytów WPC.

Bibliografia

1. Boryniec S., Przygocki W. *Procesy spalania polimerów. Cz III. Opóźnianie spalania materiałów polimerowych*, 1999, Polimery nr 10, P. 656-665.
2. Brzozowski Z., Ferenc J., Wolniarska J. *Plastics Review*, 2004, nr 8, P. 33.
3. Jabłoński M., Rużińska E., Świetliczny M. *Polimery syntetyczne i materiały malarsko-lakierne w przemyśle drzewnym*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2009.
4. Kozakiewicz P., Krzosek S. *Inżynieria materiałów drzewnych*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2013.
5. Krzyżak A.: *Przetwarzalność tworzyw fenolowych badana plastomerem BIP*. Zeszyty naukowe nr 246 „Chemia i technologia chemiczna 11”, Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2006, s. 89 – 82.
6. Krzyżak A., Sikora J.: *Plastometryczne wskaźniki przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehadowych*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2010.
7. Pieniak D., Oszust M., Niewczas A., Gil L., Półka M. *Wstępne badania wpływu antypirenow na właściwości mechaniczne i palne kompozytów WPC stosowanych w konstrukcjach ekranów przeciwhałasowych*, 2012, *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe* nr 7-8, P. 124-132.
8. PN-EN ISO 604:2006 *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości przy ściskaniu*.
9. Schultz D. *Opóźniacze palenie i napełniacze specjalne*. 1996. *Gummi Fasern Kunstst*, 49, P. 489.
10. Zajchowski S., Ryszkowska J. *Kompozyty polimerowo-drewnne - charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych*. 2009, *Polimery* nr 10, P. 674-682.
11. Zajchowski S., Tomaszewska J. *Kompozyty polimerowo-drewnne*. TeKa Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud.- OL PAN, 2008, P. 183-188.
12. Żuchowska D. *Polimery konstrukcyjne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.

Studies on the impact of antipyrine addition on the compressive strength of wood-polymer composite (WPC)

In this paper an influence of antipyrine addition on the compressive strength of wood-polymer composite (WPC) is discussed. Studies were conducted on four groups of specimens with different composition and manufactured using two different technologies. The specimens consisted of beech wood flour (W) and polychloride vinyl granules (PVC), as an antipyrine a antimony trioxide and zinc borate were used. The studies were carried out on the specimens with the same the same dimensions, at normal temperatures of 20°C at the static load conditions according to Polish standard PN-EN ISO 604:2006 Plastics. Determination of tensile properties.

Keywords: WPC composites, antipyrine, compressive strength studies.

Autorzy:

mgr inż. **Marcin Oszust** – Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie

dr inż. **Daniel Pieniak** – Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie

mgr inż. **Monika Blukacz** – Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie

mgr inż. **Agata Walczak** – Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie