

Ewa ZAWADZKA
Leszek MOROŃ

MINERALNE DODATKI UNIEPALNIAJĄCE DO KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWYCH STOSOWANYCH W ELEKTROTECHNICE

STRESZCZENIE *W pracy przedstawiono mechanizm działania mineralnych uniepalniaczy w matrycy epoksydowej. Opisano i porównano uniepalniacze wodorotlenkowe o różnej budowie chemicznej, kształcie i wielkości ziarna. Za podstawę oceny przyjęto wyniki analizy termicznej.*

Słowa kluczowe: *kompozyty epoksydowe, wodorotlenek magnezu, wodorotlenek glinu, warstwowe podwójne wodorotlenki, uniepalniacze*

1. WSTĘP

Materiały na bazie żywic epoksydowych w elektrotechnice stosowane są głównie jako surowce na duże wyroby elektroizacyjne produkowane metodą odlewania. Nie są to czyste żywice utwardzane związkami aminowymi (alifatycznymi bądź aromatycznymi) lub bezwodnikami kwasów karboksylowych

mgr inż. Ewa ZAWADZKA
e-mail:zawadzka@iel.wroc.pl

dr inż. Leszek MOROŃ
e-mail:moron@iel.wroc.pl

Pracownia Termoplastów i Tłoczyw Termoutwardzalnych
Instytut Elektrotechniki Oddział we Wrocławiu

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 248, 2010

ze względu na zbyt słabe parametry użytkowe wymagane w przemyśle elektrotechnicznym. Do żywic epoksydowych od lat stosuje się różne dodatki mineralne tworząc wzmocnione materiały kompozytowe. Tradycyjnie są to wypełniacze o amorficznym ziarnie rzędu kilkudziesięciu μm dodawane w celu poprawy wytrzymałości mechanicznej i właściwości dielektrycznych matrycy. Odrębną grupę stanowią dodatki uniepalniające. Rolą takich wypełniaczy jest opóźnienie zapłonu materiału poprzez podwyższenie odporności termicznej lub wydzielanie pod wpływem rosnącej temperatury składników hamujących proces palenia. Do tradycyjnych mikronowych uniepalniaczy szeroko stosowanych w elektrotechnice do żywic epoksydowych należy wodorotlenek magnezu (MDH) i wodorotlenek glinu (ATH) [1]. Są to związki mineralne zdolne do uwalniania cząsteczek wody podczas procesu rozkładu. Nie stanowią one jednak wzmocnienia mechanicznego, a obniżenie palności kompozytu obserwuje się dopiero przy wysokim stopniu wypełnienia matrycy, powyżej 60% wag [2, 3]. Zachodzi zatem potrzeba równoległego stosowania wypełniaczy poprawiających wybrane właściwości: mechaniczne, dielektryczne, odporność na narażenia środowiskowe i promieniowanie UV. Najpopularniejszym wzmacniającym wypełniaczem jest mikronowa mączka kwarcowa dodawana do matrycy epoksydowej nawet w ilości 40-60% wag.

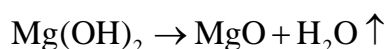
Obecnie, w dobie nanotechnologii, mikronową mączkę kwarcową coraz szerzej zastępuje się nanowypełniaczami wymagającymi udziału zaledwie ok. 5% wag w matrycy epoksydowej. Szczególnie mineralne nanowypełniacze warstwowe z rodziny glinokrzemianów (bentonit, montmorylonit) znajdują zastosowanie w tej dziedzinie elektrotechniki. Budowa ziarna w formie pakietu płytek i odpowiedni dobór technologii syntezy nanokompozytów epoksydowych, zapewniający rozbitcie pakietów na pojedyncze płytki, jest gwarancją znacznej poprawy praktycznie wszystkich cech użytkowych ważnych w wyrobach elektroizolacyjnych. Zdyspergowane płytki glinokrzemianu stanowią bowiem barierę fizyczną dla bodźców niszczących: naprężeń mechanicznych, impulsu elektrycznego, wilgoci itp. Bentonity budowane są z warstw tlenku glinu i tlenku krzemu. Nie posiadają jednak w budowie chemicznej struktur zdolnych do hamowania procesu palenia [4].

Nowa grupa nanowypełniaczy warstwowych – warstwowe podwójne wodorotlenki (LDH) dzięki budowie geometrycznej i rozmiarom ziarna mogą stanowić wzmocnienie jak bentonity, a budowa chemiczna (warstwy wodorotlenkowe) gwarantuje właściwości uniepalniające. Płytki tworzone przez wodorotlenki magnezu i glinu, wykazują charakter kationowy, co oznacza, że ich powierzchnia jest naładowana dodatnio. Ładunek ten równoważą aniony międzywarstwowe, głównie węglanowe i wodorotlenowe [7]. Podczas rozkładu termicznego, jony międzywarstwowe rozcieńczają palne gazy, a uwolniona woda adsorpcyjna i pochodząca z rozkładu płytek z wodorotlenków do tlenków, zapobiega roz-

przestrzenianiu się płomienia. Pozostałość po rozkładzie to tlenki metali (glinu i magnezu), które działają pasywnie chroniąc dodatkowo matrycę przed postępowaniem płomienia [5, 6].

2. WŁAŚCIWOŚCI UNIEPALNIAJĄCE

Wodorotlenki magnezu i glinu, zarówno amorficzne, jak i krystaliczne, zdolne są do wydzielania cząsteczek wody podczas rozkładu termicznego, a pozostałość tworzą tlenki tych metali o temperaturze topnienia powyżej 2000°C, czyli znacznie wyższej od temperatury pracy izolacyjnych wyrobów z żywic epoksydowych [2, 3]. Zgodnie z równaniami:



z każdej cząsteczki MDH uwalniana jest jedna cząsteczka wody, a z każdych dwóch cząsteczek ATH, 3 cząsteczki wody. Woda strukturalna pochodząca z rozkładu minerałów uwalniana jest w znacznie wyższej temperaturze niż woda zaadsorbowana na powierzchni wypełniaczy. Daje to realną możliwość zabezpieczenia materiału przed zapłonem w podwyższonych temperaturach, ale w przypadku amorficznych mikronowych wypełniaczy, w wąskim zakresie temperaturowym, ponieważ jest to rozkład jednostopniowy. Endotermiczny charakter rozkładu wodorotlenków do wody i tlenków metali dodatkowo obniża temperaturę zagrożonego materiału pobierając energię niezbędną do zajścia reakcji.

Warstwowe podwójne wodorotlenki magnezowo-glinowe teoretycznie [7] odznaczają się większą wydajnością uniepalniania matrycy. LDH jako mineralne wypełniacze warstwowe są naturalnie higroskopijne. Wilgoć zaadsorbowana na powierzchni płytek, uwalniana jest jako pierwsza w podwyższonej temperaturze i stanowi pierwszą przeszkodę dla płomienia. Niestety wilgoć uwalniana poniżej 150°C może niekorzystnie wpływać na właściwości dielektryczne gotowych wyrobów epoksydowych. W drugiej kolejności, wilgoć i lotne tlenki węgla z przestrzeni międzywarstwowych rozcieńczają palne gazy hamując postęp palenia matrycy. Warstwy płytek łączące właściwości wodorotlenku glinu i magnezu, dwustopniowo uwalniają wilgoć. Produkty rozkładu stanowią pasywujące tlenki metali (jak w ATH i MDH) [4, 5, 7].

Cały mechanizm rozkładu termicznego warstwowych podwójnych wodorotlenków rozciągnięty w temperaturze znacznie poszerza zakres temperatur,

w których nanokompozyt wypełniony LDH jest chroniony (w porównaniu do mikrokompozytu zawierającego tradycyjne wodorotlenkowe uniepalniacze o mikronowym ziarnie).

3. MATERIAŁY

Matrycę organiczną (EP5+HY905) stanowi żywica epoksydowa Epidian 5 (ORGANIKA-SARZYNA S.A.) utwardzana mieszaniną bezwodników kwasów karboksylowych Aradur HY905 (HUNTSMAN Advanced Materials) w stosunku wagowym 1:0,9, a reakcja przyspieszana jest aminą alkilowo-aromatyczną DMP-30 (HUNTSMAN Advanced Materials). Warstwowy podwójny wodorotlenek Perkalite LD (nLDH) produkowany jest przez firmę Akzo-Nobel, przy czym jest on czystym minerałem o nieorganofilizowanej powierzchni. Glinokrzemian organofilizowany modyfikatorem aminowym do współpracy z matrycą organiczną NanoBent ZW3 (ZW3) pochodzi z doświadczalnej produkcji Politechniki Wrocławskiej i ZGH Zębiec. Tradycyjne wodorotlenkowe uniepalniacze pochodzą od różnych producentów: wodorotlenek magnezu w formie nano (nMDH) od NanoAmor Inc., wodorotlenek magnezu w formie mikro (uMDH) od Fluka GmbH oraz mikronowy wodorotlenek glinu (uATH) od Quarzwerke GmbH.

Mikrokompozyt Mm6 utworzono stopniowo, najpierw przez wmieszczenie uniepalniacza MDH w ilości 6% wag w mieszalniku wolnoobrotowym i następnie dodanie utwardzacza. Proces prowadzono w 70°C przez 6 godzin. Surowce: żywicę i wypełniacz przed użyciem suszono w 110°C przez 24 h, uzyskana ciepla kompozycja była makroskopowo jednorodna. Kompozycje utwardzono stopniowo, według zaleceń producenta składników matrycy 18 h w 70°C, 4 h w 100°C i 2 h w 120°C .

4. ANALIZA TERMICZNA

Proces tworzenia kompozycji z matrycą epoksydową jest długotrwały i wieloetapowy. Z tego powodu konieczne jest znalezienie metody badawczej umożliwiającej wstępną ocenę wypełniacza jeszcze przed wprowadzeniem go do matrycy epoksydowej. Dla dodatków uniepalniających najważniejszym parametrem takiej oceny jest ilość i rodzaj składników obniżających palność zawartych w ich budowie.

W celu porównania efektywności uniepalniania wodorotlenków o tradycyjnej, mikronowej budowie i budowie warstwowej w skali nano, wykonano pomiary termoanalityczne na aparacie DSC/TGA1 firmy Mettler Toledo. Z krzywych uzyskiwanych podczas pomiarów: krzywa ubytku masy (TG) i strumień ciepła (DSC), można odczytać skład badanej substancji, zarówno ilościowy, jak i jakościowy oraz rozpoznać przemiany chemiczne i fizyczne zachodzące pod wpływem temperatury. Pomiary prowadzono przy naroście temperatury $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie $25\text{-}1000^{\circ}\text{C}$, w atmosferze powietrza, przy przepływie gazu $50\text{ ml}/\text{min}$. Do badań wyselekcjonowano tradycyjne uniepalniacze w formie mikro (uATH, uMDH) i nano (nMDH), nanowypełniacz warstwowy wzmacniający właściwości mechaniczne i dielektryczne (ZW3) oraz nanowypełniacz warstwowy łączący cechy obu tych grup (nLDH).

Za podstawę oceny efektywności uniepalniania obrano ilość i rodzaj (adsorpcyjna, strukturalna) wody oraz innych składników obniżających palność wydzielanych podczas rozkładu termicznego, a także zakresy temperatur, w których procesy te zachodzą i efekty cieplne przez nie prezentowane.

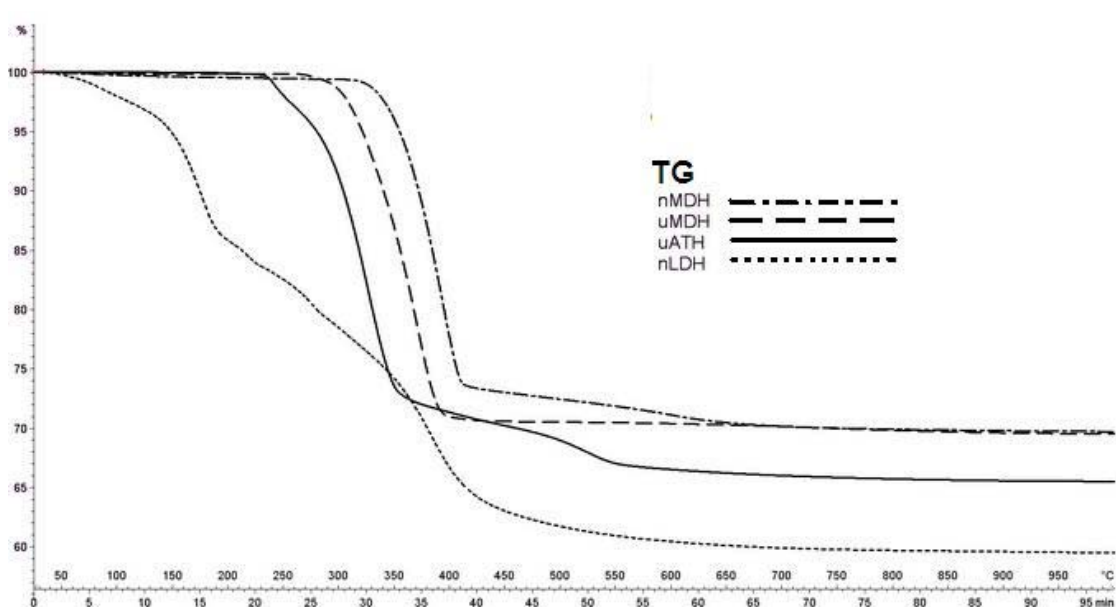
Krzywe DSC i TG na zamieszczonych poniżej termogramach pogrupowano w sposób umożliwiający porównanie materiałów wewnątrz grup, jak i wypełniaczy o różnej budowie i wielkości ziarna.

Aby umożliwić bezpośrednią ocenę i uwidocznienie różnic między minerałami w zachowaniu względem temperatury, wyniki pomiarów przeliczono jednostki bezwzględne lub jednostkę masy. Tak więc krzywe TG prezentują ubytki masy wyrażone w częściach wagowych (%), a krzywe DSC wyrażają strumień ciepła przepływający przez jednostkę masy (W/g).

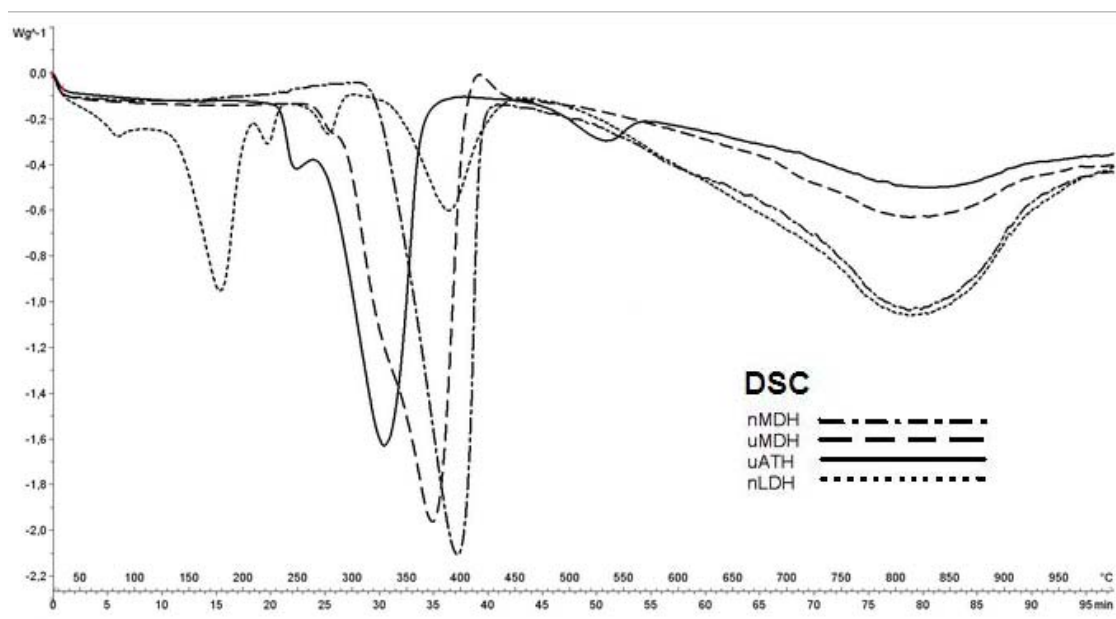
Na rysunkach 1-2 przedstawiono wyniki analizy termicznej dla wypełniaczy uniepalniających. W grupie tej umieszczono mikronowy wodorotlenek glinu uATH i mikronowy wodorotlenek magnezu uMDH jako tradycyjne uniepalniacze. Aby porównać działanie dodatków uniepalniających o ziarnie rzędu μm z coraz powszechniejszymi nanowypełniaczami, przebadano również wodorotlenek magnezu o nanometrowym ziarnie (nMDH). Aby porównać efekt energetyczny i zakresy temperaturowe uwalniania składników uniepalniających, razem z tradycyjnymi uniepalniaczami wodorotlenkowymi zamieszczono nanowypełniacz, warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy (nLDH).

Jeśli przyjąć 100% wydajność reakcji rozkładu termicznego wodorotlenku glinu, to z każdego mola ważącego 156 g powinny uwolnić się 3 mole wody o masie $18\text{ g}/\text{mol}$, co stanowi 35% wag uniepalniacza ATH. Całkowity ubytek masy odczytany z krzywej TG dla wodorotlenku glinu (uATH) wynosi właśnie 35% wag, co oznacza, że całość minerału rozłożyła się w temperaturze $250\text{-}540^{\circ}\text{C}$, a uwolniona woda strukturalna została odparowana. Pozostałość po rozkładzie (65% wag) stanowi czysty tlenek glinu Al_2O_3 o działaniu pasywowującym. Jest to rozkład prezentujący najmniejszy wśród przebadanych tradycyjnych

uniepalniaczy efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze 330°C na krzywej DSC.



Rys. 1. Krzywe ubytku masy (TG) tradycyjnych mikronowych uniepalniaczy: wodorotlenku glinu (uATH) i wodorotlenku magnezu (uMDH), wodorotlenku magnezu o ziarnie wielkości rzędu nm (nMDH) i nanowypełniacza warstwowego o właściwościach uniepalniających- warstwowego podwójnego wodorotlenku magnezowo-glinowego (nLDH)



Rys. 2. Krzywe efektów cieplnych (DSC) tradycyjnych mikronowych uniepalniaczy: wodorotlenku glinu (uATH) i wodorotlenku magnezu (uMDH), wodorotlenku magnezu o ziarnie wielkości rzędu nm (nMDH) i nanowypełniacza warstwowego o właściwościach uniepalniających- warstwowego podwójnego wodorotlenku magnezowo-glinowego (nLDH)

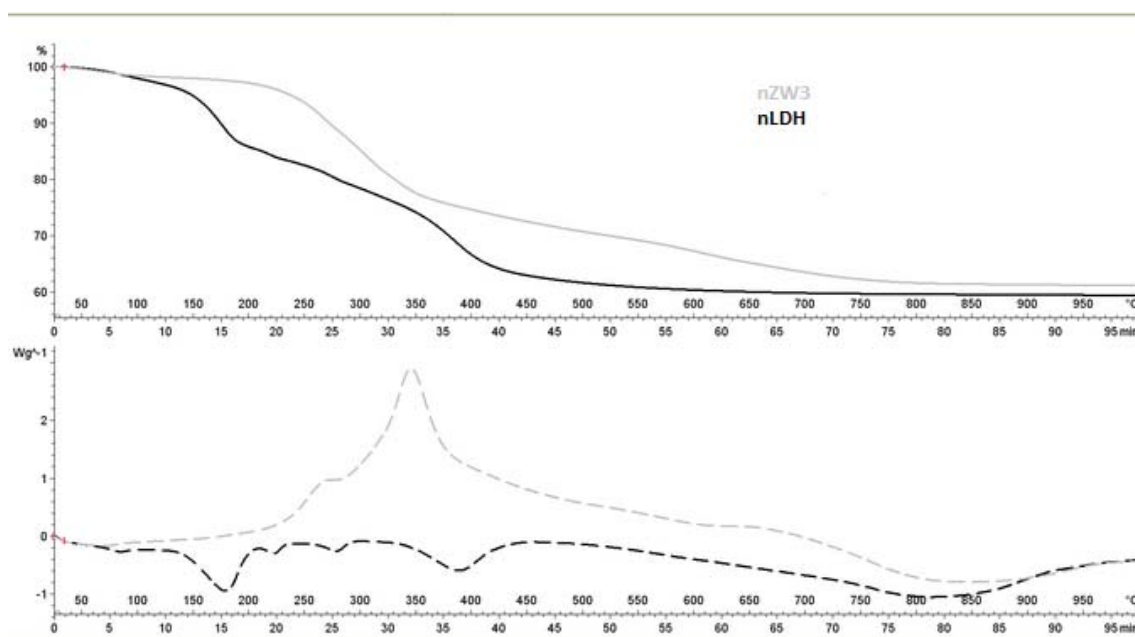
Przyjmując te same założenia dla wodorotlenku magnezu, całkowity ubytek masy po rozkładzie tego związku na tlenek i wodę, która natychmiast zostaje odparowana, powinien wynosić 31% wag w odniesieniu do początkowej masy wodorotlenku. Taki właśnie całkowity ubytek masy odczytuje się z krzywej TG zarówno dla wodorotlenku magnezu o ziarnie manometrycznym (nMDH), jak i w formie tradycyjnej mikrowypełniacza (uMDH). W obydwu przypadkach rozkład na tlenek i wodę, która zostaje odparowana, jest procesem jednostopniowym dającym efekt endotermiczny na krzywej DSC. Wodorotlenki magnezu w obu odmianach pobierają z otoczenia więcej ciepła przy rozkładzie niż wodorotlenek glinu. Dodatkowo efekt cieplny rozkładu mikronowego wodorotlenku magnezu uMDH jest mniejszy niż ten sam pik na krzywej DSC pochodzący z rozkładu wodorotlenku magnezu o ziarnie nanometrycznym nMDH. Procesy rozkładu tych dwóch odmian wodorotlenku zachodzą w różnej temperaturze: uMDH w 300°C i nMDH w 350°C, co widoczne jest zarówno na krzywej ubytku masy, jak i w maksimach pików endotermicznych na krzywej DSC.

Warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy przebadany w doświadczeniu wykazuje trójstopniowy rozkład z wydzielaniem wody i tlenków metali o działaniu pasywującym. Widoczne jest to jako stopniowy ubytek masy w szerokim zakresie temperatur 100-500°C na krzywej TG oraz piki endotermiczne na krzywej DSC. Tak więc w temperaturze do 200°C następuje odparowanie wilgoci zaadsorbowanej na powierzchni nanowypełniacza w ilości 13% wag, w zakresie temperatur 200-350°C uwalniane zostają wilgoć i jony międzywarstwowe (-OH^- , CO_3^{2-}), czemu towarzyszy 13% ubytek masy. Ostatni z efektów cieplnych widocznych na krzywej DSC z maksimum w 400°C to rozkład warstw wodorotlenkowych na wodę strukturalną, która zostaje odparowana (ubytek masy na TG 14% wag) i pasywujące tlenki, które równocześnie stanowią pozostałość po rozkładzie w ilości 60% wag. Poszczególne efekty endotermiczne obniżające temperaturę zagrożonego materiału są w tym przypadku mniejsze niż te prezentowane przez wodorotlenki amorficzne (uATH, uMDH, nMDH).

Należy zaznaczyć, że zarówno tradycyjne uniepalniacze wodorotlenkowe, jak i odmiana nano, czy nowej generacji warstwowe podwójne wodorotlenki to minerały, których cały skład, a więc 100% masy wykazuje działanie uniepalniające w matrycy organicznej.

Podobne zestawienie przedstawiono na rysunku 3. Zamieszczono tu termogramy (TG + DSC) dla opisanego wcześniej warstwowego podwójnego wodorotlenku nLDH i warstwowego glinokrzemianu nZW3. Bentonity to lepiej rozpoznane (niż LDH) nanowypełniacze warstwowe stosowane jako wzmocnienie mechaniczne i dla poprawy właściwości dielektrycznych w kompozytach epoksydowych z przeznaczeniem na wyroby elektrotechniczne. Bentonit ZW3 zawiera niewielką ilość wody (ok. 2% wag) zaadsorbowanej na powierzchni, która odparowuje w temperaturze do 100°C. W temperaturze 225°C rozpoczyna

się dwuetapowy rozkład modyfikatora organicznego pełniącego rolę kompatybilizatora między mineralnym i hydrofilowym z natury wypełniaczem a organiczną matrycą. Proces rozkładu organicznego związku niskocząsteczkowego widoczny jest na krzywej DSC jako szeroki i wysoki pik egzotermiczny z maksimum w temperaturze 350°C. Charakter egzotermiczny rozkładu modyfikatora, nie tylko nie nadaje właściwości uniepalniających wypełniaczowi, ale też przyczynia się do niebezpiecznego podnoszenia temperatury zagrożonego materiału. Ubytek masy w temperaturze 600°C i niewielki efekt egzotermiczny temu towarzyszący to sygnały od rozkładu krystalicznych płytek glinokrzemianowych na amorficzne tlenki. Trójstopniowy rozkład nLDH omówiony został w oparciu o rysunku 1 i rysunku 2. Wspomnieć tutaj należy, że jest to wypełniacz nieorganofilizowany, co tłumaczy brak sygnału egzotermicznego na krzywej efektów cieplnych. W przypadku zastosowania LDH modyfikowanego, pik taki będzie konkurował z pikami endotermicznymi pochodzącymi od uwolnienia nieorganicznych jonów międzywarstwowych. Nie jest to jednak jednoznaczne z utratą właściwości uniepalniających tego wypełniacza. Stabilizacja masy nLDH zachodzi nieco wcześniej, bo już w temperaturze ok. 420°C.

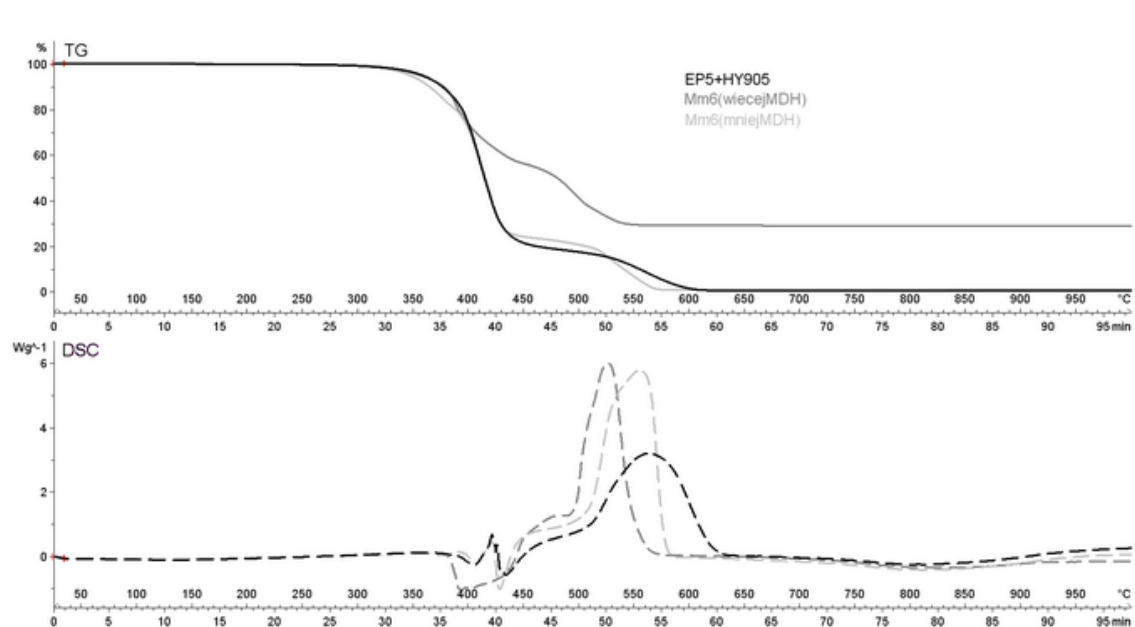


Rys. 3. Termogram TG+DSC nanowypełniaczy warstwowych: popularnego warstwowego glinokrzemianu (nZW3) i nowej generacji warstwowego podwójnego wodorotlenku (nLDH)

Próby wytworzenia nanokompozytów z warstwowymi podwójnymi wodorotlenkami nie wykazały większych trudności w uzyskaniu makroskopowo jednorodnych kompozycji. Proces można prowadzić w oparciu o technologię wytwarzania nanokompozytów wypełnianych warstwowymi glinokrzemianami

(jak np. ZW3), czyli przy użyciu mieszadeł wysokoobrotowych z tarczą Cowles'a. Próbki wykonane z tych nanokompozytów nie wykazują w skali makroskopowej sedimentacji nanowypełniacza LDH, a właściwości mechaniczne i dielektryczne są porównywalne z właściwościami nanokompozytów wypełnionych bentonitami. Wyniki takich prób przedstawiono we wcześniejszych pracach [4, 5, 6].

W ramach badań uniepalniaczy wytworzono próbny kompozyt epoksydowy Mm6 zawierający 6% wag wodorotlenku magnezu o mikronowym ziarnie. Wypełniacz wprowadzano do ciekłej żywicy tradycyjną metodą przy użyciu mieszadła wolnoobrotowego i utwardzono zgodnie z zaleceniami producenta składników matrycy. Materiał ten miał posłużyć jako próbka odniesienia dla nanokompozytów wypełnianych warstwowymi podwójnymi wodorotlenkami. Niestety w doświadczeniu nie udało się uzyskać materiału jednorodnego, ponieważ mikronowy wodorotlenek magnezu wykazuje duże skłonności do sedimentowania w czasie utwardzania kompozycji. Aby zobrazować postęp tego niekorzystnego efektu, wykonano badania termooanalityczne górnej części próbki, o zmniejszonej ilości wypełniacza (Mm6(mniejMDH)) i dolnej, wzbogaconej w uniepalniacz (Mm6(wiecejMDH)) oraz porównawczo niewypełnionej matrycy (EP5+HY905). Na rysunku 4 zamieszczono termogram opisanych materiałów. Badania przeprowadzono na próbkach utwardzonych kompozycji.



Rys. 4. Termogram TG+DSC kompozytu epoksydowego wypełnionego 6% wag mikronowego uniepalniacza

Krzywe ubytku masy (TG) dla niewypełnionej matrycy EP5+HY905 oraz dla górnej części kompozytu o zmniejszonej ilości wypełniacza Mm6(mniejMDH)

wykazują pierwszy ubytek masy w temperaturze 360°C w ilości ok. 80%wag i drugi w temperaturze powyżej 500°C do całkowitego ubytku masy (100%). Egzotermiczne efekty na krzywej DSC udowadniają, że jest to dwustopniowy rozkład matrycy epoksydowej. Należy zaznaczyć, że krzywe TG dla EP5+HY905 i Mm6(mniejMDH) pokrywają się właściwie w całym zakresie temperatur pomiaru. Brak znaczącego wpływu uniepalniacza na przebieg TG dla próbki Mm6(mniejMDH) oznacza, że uniepalniacz praktycznie w całości zsedymenował w górnej części utwardzanej próbki. Jedyna różnica między krzywymi TG dla EP5+HY905 i Mm6(mniejMDH) widoczna jest w zakresie temperatur 450-600°C, to jest po zakończeniu pierwszego etapu rozkładu matrycy. Minimalna zmiana przebiegu rozkładu powyżej 400°C jest wywołana szczątkową zawartością wodorotlenku magnezu i nie ma wpływu na wartość użytkową kompozytu, ponieważ zachodzi w temperaturze znacznie przewyższającej temperaturę użytkowania tych materiałów.

Krzywa ubytku masy dla części mikrokompozytu wzbogaconej w wodorotlenek magnezu Mm6(więcejMDH) ma przebieg znacznie inny od dwóch opisanych wyżej. Również w tym przypadku rozkład kompozytu przebiega dwustopniowo, jednak temperatury tych etapów są inne (niższe): pierwszy w 340°C i drugi w 470°C. Całkowity ubytek masy podczas rozkładu to 70%wag, co oznacza, że zawartość mikronowego uniepalniacza jest znacznie wyższa od założonych 6%wag. Taka zawartość mikronowego uniepalniacza jest jednak wciąż za mała, aby efektywnie zabezpieczy matrycę przed zniszczeniem (literaturowo powyżej 60%wag). Na krzywej DSC dla obu fragmentów kompozytu mM6 obserwuje się egzotermiczne piki wyższe i węższe w stosunku do piku pochodzącego od rozkładu niewypełnionej matrycy. Nawet niewielki dodatek mikronowego wodorotlenku magnezu konkuruje ze składnikami matrycy w procesie utwardzania, co skutkuje obniżeniem temperatur szczytów egzotermicznych rozkładu kompozytów.

5. WNIOSKI

Ta i wcześniejsze prace dotyczące warstwowych podwójnych wodorotlenków dowodzą, iż minerały te z powodzeniem mogą być stosowane jako nanowypełniacze do żywic epoksydowych do zastosowań w elektrotechnice.

Opisane we wcześniejszych pracach właściwości mechaniczne, dielektryczne i odporność na narażenia środowiskowe nanokompozytów epoksydowych wypełnionych LDH są porównywalne do właściwości nanokompozytów zawierających glinokrzemiany warstwowe (bentonity).

Trójstopniowy rozkład LDH poszerza zakres chronienia materiału w stosunku do jednostopniowo rozkładających się tradycyjnych uniepalniaczy MDH i ATH.

Dodatkowym atutem warstwowych podwójnych wodorotlenków jest ich kompatybilność z matrycą epoksydową znacznie lepsza niż mikronowego wodorotlenku magnezu.

LDH jako nanowypełniacze dają efekt uniepalniający już przy wprowadzeniu kilku %wag, podczas gdy mikronowe uniepalniacze ATH i MDH wymagają o rząd większego udziału wagowego dla efektywnego działania.

Wśród przebadanych tradycyjnych wodorotlenkowych uniepalniaczy najbardziej efektywny jest wodorotlenek glinu, ponieważ z jego rozkładu wydzielają się najwięcej (wagowo) wody i w temperaturze najbardziej zbliżonej do temperatury pracy elektroizolacyjnych wyrobów epoksydowych. Pod względem obniżania temperatury wypełnianego materiału wypełniacz ten prezentuje się znacznie gorzej, ponieważ efekt endotermiczny pochodzący z jego rozkładu jest znacznie mniejszy niż efekty wodorotlenku magnezu w odmianie mikro i nano.

Największy efekt endotermiczny rozkładu wodorotlenku magnezu o ziarnie nanometrowym prawdopodobnie związany jest z największą powierzchnią właściwą tego wypełniacza w grupie uniepalniaczy tradycyjnych.

Obiecujące wyniki analizy termicznej warstwowych podwójnych wodorotlenków glinowo-magnezowych pod względem efektywności uniepalniania wskazują na celowość prowadzenia dalszych badań nad nanokompozytami epoksydowymi zawierającymi te wypełniacze.

LITERATURA

1. Focus on Pigments, Press Release from: Industrial Minerals 87 (468) 2006, Elsevier, July 2006.
2. Rotheron N.R., Hornsby P.R.: Flame retardant effects of magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 54, 383-385, 1996.
3. Sain M., Park S.H., Suhara F., Law S.: Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 83, 363-367, 2004.
4. Zawadzka E., Moroń L.: Wypełniacze warstwowe w kompozytach polimerowych do zastosowań w elektrotechnice. Glinokrzemiany a podwójne wodorotlenki, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, zeszyt 242, 5-22, 2009.
5. Zawadzka E., Moroń L., Zych B.: Wpływ warstwowych nanowypełniaczy nowej generacji na wzrost odporności nanokompozytów epoksydowych na narażenia środowiskowe i poprawę ich własności dielektrycznych, *Dokumentacja Techniczna Nr 500/6700/26, IEL OTIME*, 2008.
6. Zawadzka E., Moroń L., Zych B.: Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych warstwowych podwójnych wodorotlenków magnezu do zastosowań w polimerowych nanokompozytach, *Dokumentacja Techniczna Nr 500/8560/26, IEL OTIME*, 2009.

- Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S.: Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polymer*, 46, 9314-9328, 2005.

Rękopis dostarczono dnia 19.10.2010 r.

MINERAL FIRE-RETARDANT ADDITIVES FOR EPOXY COMPOSITES IN ELECTRICAL ENGINEERING

Ewa ZAWADZKA, Leszek MOROŃ

ABSTRACT *In the paper we present hydroxide fire-retardants with different structure and mechanism of epoxy resin protection. The estimation and comparison of different fillers were based on thermal analysis.*



Mgr inż. Ewa ZAWADZKA – absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na kierunku Technologia Chemiczna ze specjalnością Chemia i Technologia Polimerów (2007). Od 2007 pracownik Instytutu Elektrotechniki (Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego) we Wrocławiu. Główna tematyka prac: nanokompozyty przewodzące wypełnione CNT oraz dielektryczne wypełnione krzemionką i wypełniaczami warstwowymi.



Dr inż. Leszek MOROŃ – absolwent Wydziału Elektrycznego Politechniki Wrocławskiej (1974). Doktorat z zakresu elektrotechnologii (2005). Kierownik Pracowni Termoplastów i Tłoczyw Termoutwardzalnych Instytutu Elektrotechniki Oddziału we Wrocławiu. Główna tematyka prac: nanokompozyty polimerowe, technologia wytwarzania i pomiary właściwości.