

Zenon TARTAKOWSKI, Mateusz KOSYL*, Justyna LEWANDOWSKA-KOSYL

Zakład Tworzyw Polimerowych Instytutu Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 70-310 Szczecin, Al. Piastów 19; * e-mail: mkosyl@zut.edu.pl

Odporność ogniowa kompozytów EVA modyfikowanych grafitem ekspandującym

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono badania kompozytów polimerowych o zmniejszonej palności z zastosowaniem bezhalogenowych środków ograniczających palność. Przedmiotem badań były kompozyty na osnowie kopolimeru etylen(octan-winyłu) modyfikowane uniepalniaczem w postaci grafitu ekspandującego. Badano wpływ ilości (10, 20 i 30% wag.) oraz wielkości cząstek napełniacza (cząstki do 41 μm oraz 200÷300 μm) na odporność ogniową kompozytów metodą UL94HB, temperaturę mięknięcia wg Vicata i stopień ekspandowania. Próba poziomego palenia wykazała, że wszystkie kompozyty należą do klasy szybkości palenia HB a wraz ze wzrostem zawartości grafitu ekspandującego, maleje czas palenia się próbek. Z badań wynika, że wraz ze wzrostem ilości napełniacza wzrasta temperatura mięknięcia wg Vicata oraz zwiększeniu ulega stopień wyekspandowania badanych materiałów.

Słowa kluczowe: Grafit ekspandujący, kompozyty, palność, EVA

FIRE RESISTANCE OF EVA COMPOSITES MODIFIED WITH EXPANDING GRAPHITE.

Abstract: In this paper presents the polymer composites with reduced flammability without using halogen flame retardant restrictive measures. Composites were studied on the base of ethylene (ethyl-vinyl) modified uninflaming agent in the form of expanding graphite. The research was the influence of the amount (10-30%) and particle size (particle to 41 μm and 200 to 300 microns) on the fire resistance test method UL94HB. In addition, the materials produced were tested Vicat softening temperature, and study the degree of expansion. Attempting horizontal burning showed that all belong to the class of composites burning rate HB and with the expanding graphite content increases, decreasing the burning time of the samples. Research shows that with increasing amount of filler increases Vicat softening temperature as well as to increase the degree of expanding of tested materials.

Keywords: Expanding graphite, composites, flame retardants, EVA

1. WSTĘP

Polimerowe materiały kompozytowe są jedną z najszybciej rozwijających się grup materiałowych na świecie. Znaczna ilość kompozytów wytwarzana jest z użyciem osnowy termoplastycznej o zdefiniowanych właściwościach oraz napełniaczy pozwalających wpływać na końcowe właściwości kompozytów. Jedną z najbardziej niepożądanych cech materiałów polimerowych jest ich palność oraz zdolność do podtrzymywania płomienia [1,3,5]. Do nie-

których zastosowań potrzebne są kompozyty o zwiększonej odporności na działanie ognia. Przez wiele lat w celu uniepalnienia tworzyw polimerowych stosowano związki na bazie fluorowców (chlorowce i halogeny). Jednakże ze względu na toksyczność tych środków w ostatnim czasie zaczęto poszukiwać innych dodatków ograniczających palność kompozytów [2].

Ognioodporność materiałów kompozytowych zwykle osiąga się poprzez wykorzystanie napełniaczy nieorganicznych np. wodorotlenku glinu czy wodorotlenku magnezu [4].

Napełniacze te zasadniczo są nietoksyczne i względnie niedrogie, zaś ich wysoki udział wagowy w kompozycie potrzebny dla osiągnięcia odpowiedniej ognioodporności stwarza trudności w przetwórstwie oraz wpływa na pogorszenie innych właściwości materiału np. właściwości mechanicznych fizycznych czy elektrycznych.

Alternatywą dla napełniaczy wodorotlenkowych może być grafit ekspandujący, który pod wpływem działania temperatury tworzy na powierzchni kompozytu polimerowego warstwę koksu o małej gęstości niwelującą możliwość dalszego palenia się materiału [3]. Sam proces ekspandowania grafitu rozpoczyna się w temperaturze ok 160°C, co ogranicza możliwość zastosowania tego napełniacza do tworzyw polimerowych, których temperatura przetwórstwa jest wyższa od temperatury ekspandowania grafitu. Stąd też do badań użyto kopolimeru etylen(octan-winyłu), którego przetwórstwo przebiega w zakresie 80÷160°C. Materiał ten wykazuje się dużą łatwopalnością. Kopolimer EVA stosowany jest jako jedna z warstw izolacji kabli elektrycznych. W celu ograniczenia palności kopolimeru EVA przeprowadzono modyfikację tego materiału przy użyciu grafitu ekspandującego. Badania w tym zakresie stanowią tematykę przedstawionej pracy.

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Do wytworzenia kompozytów użyto:

- kopolimer etylen(octan-winyłu) – osnowa – tworzywo termoplastyczne (produkowane przez firmę Celanese, nazwa handlowa Ateva 4030AC, zawartość octanu-winyłu 40%, temperatura przetwórstwa 80÷100°C). Materiał oznaczono symbolem EVA.
- grafit ekspandujący – napełniacz – (produkowany przez firmę Sinograf S.A.), dwie frakcje tj.: wielkość ziaren 200-300 µm (materiał oznaczono EGA) oraz poniżej 41 µm (materiał oznaczono EGB).

Wykonane materiały kompozytowe zawierały 10, 20 i 30 % wag napełniacza, które oznaczono

EGA10, EGA20, EGA30, EGB10, EGB20, EGB30.

Materiały użyte do wytworzenia kompozytów podlegały procesowi suszenia przez okres 48h w temperaturze 50°C. Po procesie wstępnego mechanicznego wymieszania materiały zostały poddane procesowi homogenizacji przy użyciu wylączarki jednoślindakowej WT32 prod. Metalchem Gliwice (temperatura przetwórstwa 80°C, 80°C, 50°C). Uzyskaną wylóczynę granulowano, a z otrzymanego granulatu wytworzono próbki badawcze zgodnie z obowiązującymi normami. Proces wtryskiwania prowadzono przy użyciu wtryskarki typu Boy15. Parametry procesu wtryskiwania dobrano odpowiednio do składu przetwarzanego materiału kompozytowego.

3. METODYKA BADAŃ

Badania palności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 60695-11-10 wg metody A (próba poziomego palenia). Przedmiotem badań były próbki w kształcie beleczek o wymiarach: 130×10×10. Na każdej beleczce oznaczono poprzeczną linię w odległości 25 mm od końca, który został poddawany działaniu płomienia. Palność próbki określono na podstawie liniowej szybkości palenia.

Badania cieplne obejmowały:

- a) pomiar stopnia spęcznienia materiałów pod wpływem zmieniającej się temperatury. Badanie to prowadzone było na stanowisku do badania ekspandowalności materiałów MK-01 produkcji ZUT. Polegało ono na umieszczeniu krążka (promień $r = 15$ mm, wysokość $h = 1$ mm) w podgrzewanym tyglu (szybkość ogrzewania 50°C/min), umieszczeniu na nim tłoka pomiarowego, a następnie ogrzaniu tygla do wymaganej temperatury badania. Po osiągnięciu temperatury badania (350°C), próbkę pozostawiano w tej temperaturze na 120s. Następnie dokonano pomiaru wysokości wyekspandowania materiału poprzez odczyt przesunięcia tłoka pomiarowego. Spęcznienie, wyrażone zostało jako stosunek wysokości próbki po procesie ekspandowania do wysokości próbki

przed tym procesem. Wartość spęcznienia wyrażona została w procentach. Badanie powtórzono pięciokrotnie. Wynik stanowi średnią z pomiarów.

b) Oznaczenie temperatury mięknienia metodą Vicata. Próbkę o kształcie krążków ($r = 10$ mm, $h = 4$ mm) poddano badaniu wg normy PN-EN ISO 306:2006. Stosowano obciążenie $10 \pm 0,2$ N oraz szybkość ogrzewania $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

4. WYNIKI BADAŃ

Poniżej przedstawiono wybrane wyniki badań, które pozwalają określić odporność ogniową jak i właściwości cieplne badanych materiałów. Wyniki opracowano w postaci tabelarycznej i graficznej. Są to wyniki uśrednione otrzymane z 5 próbek dla danego materiału.

Próba poziomego palenia (tabela 1) wykazała, że kopolimer etylen(octan-winyłu) o zawartości VA 40% należy do klasy palności HB75. Wygląd próbki po badaniu przedstawiono na rysunku 1a. Liniowa szybkość palenia w tym przypadku wyniosła 52 mm/min. Dodatek napełniacza w postaci grafitu ekspandującego zarówno o wielkości cząstek $200\text{--}300$ μm (rys.1b,c,d) jak i poniżej 41 μm , powoduje podniesienie klasy palności do klasy HB, czyli materiału samogasnącego [5].

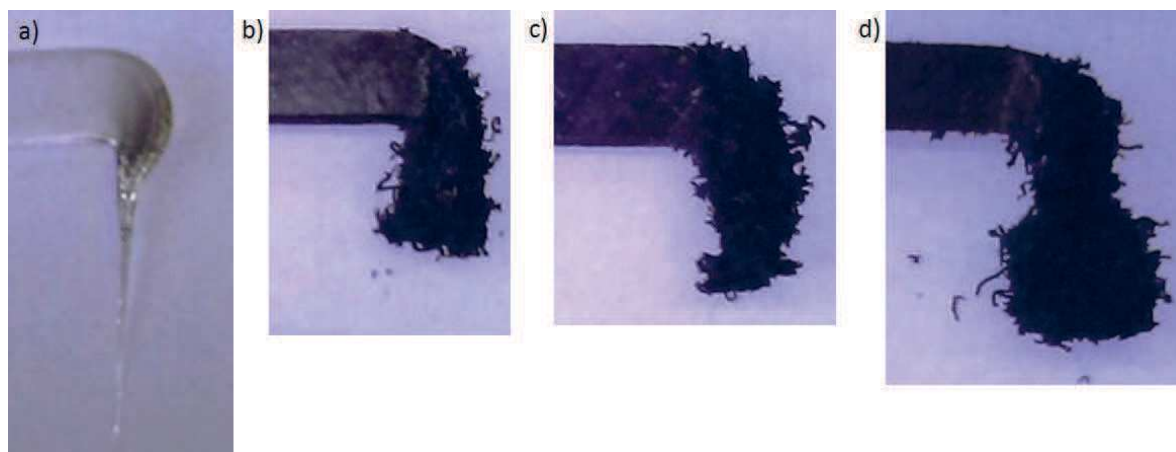
Podczas badania czoło płomienia żadnego z materiałów kompozytowych nie przekroczyło linii oznaczonej 100 mm, dlatego też nie obli-

czano dla nich liniowej szybkości palenia. Dla materiału nie modyfikowanego (EVA), zaobserwowano występowanie kapania oraz spadania płonących cząstek co jest charakterystyczne dla materiałów zawierających w swoim składzie etylen. Dla materiałów kompozytowych te zjawiska nie występowały. Stwierdzono również, że czas gaśnięcia materiałów kompozytowych obniża się wraz ze wzrostem ilości napełniacza. Czas ten jest krótszy dla materiałów zawierających mniejsze cząsteczki napełniacza.

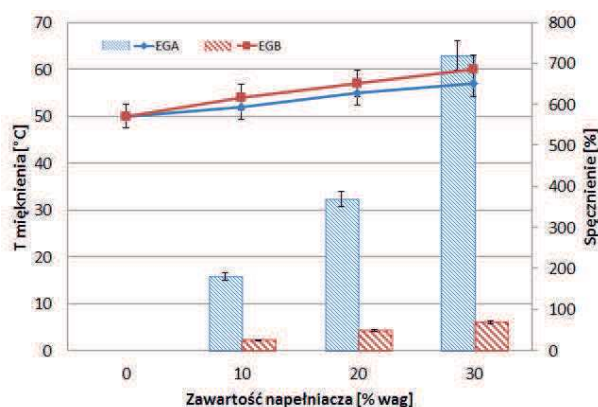
Tab. 1. Wyniki palności próbek metodą A.

Rodzaj materiału	Klasyfikacja	Czas gaśnięcia próbek [s]
EVA	HB70	–
EGA10	HB	10
EGA20	HB	7
EGA30	HB	2
EGB10	HB	10
EGB20	HB	5
EGB30	HB	1

Przebieg zmian temperatury mięknienia wg Vicata oraz spęcznienie dla kompozytów o różnej zawartości napełniacza zaprezentowano na rysunku nr 2. Jak widać dodatek grafitu ekspandującego powoduje wzrost temperatury mięknienia materiałów kompozytowych. Wraz ze wzrostem koncentracji napełniacza



Rys. 1. Wygląd próbek po próbie poziomego palenia: a) EVA b) EGA10 c) EGA20 d) EGA30



Rys. 2. Przebieg zmian temperatury mięknięcia wg Vicata oraz spęcznienia w zależności od składu kompozytów.

wzrasta temperatura mięknięcia. Dodatek mniejszych cząstek powoduje większy wzrost temperatury mięknięcia niż dodatek dużych cząstek. Najwyższą temperaturę mięknięcia zanotowano dla materiału zawierającego 30% wag. cząstek grafitu o wielkości do 41 μm .

Zaobserwowano, że kompozyty w których zastosowano duże cząstki napełniacza w postaci grafitu ekspandującego ulegają dużo większemu spęcznieniu w porównaniu do materiału zawierającego małe cząstki. Dodatkowo zauważono liniową zależność pomiędzy ilością zastosowanego napełniacza a spęcznieniem.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania oraz uzyskane wyniki potwierdzają, że modyfikacja kopolimeru etylen(octan-winyłu) grafitem ekspandującym może być skutecznym sposobem zmniejszenia palności. Wprowadzenie już 10% napełniacza powoduje poprawę właściwości cieplnych oraz odporności ogniowej wytwor-

zonych kompozytów. Istotne jest zmniejszenie się szybkości palenia oraz obniżenie czasu potrzebnego do samo gaśnięcia materiałów kompozytowych poprzez dodatek grafitu ekspandującego. Oznacza to wolniejsze rozprzestrzenianie się ognia, czyli poprawę bezpieczeństwa przeciwpożarowego. Dodatkowo zastosowanie grafitu ekspandującego pozwala uzyskać na powierzchni materiału strukturę porowatą, dzięki której dostęp płomienia do głębszych warstw materiału jest ograniczony. Zastosowanie większych cząstek grafitu pozwala uzyskać większą zdolność materiałów kompozytowych do ekspandowania (pęcznienia), przez co możliwe jest uzyskanie bardziej porowatej struktury materiału.

Literatura:

- [1] Janowska G., Przygocki., Włochowicz A., „Palność polimerów i materiałów polimerowych” WTN, Warszawa, 2007
- [2] Shui-Yu L., Hamerton I., „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers” Progress in Polymer Science 27/2002, s. 1662-1703
- [3] Jurkowski B., Rydarowski H., „Materiały polimerowe o obniżonej palności” Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom 2012
- [4] N. H. Huang, Z. J. Chen, C. H. Yi, J. Q. Wang „Synergistic flame retardant effects between sepiolite and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate (EVA) matrix” eXPRESS Polymer Letters Vol. 4/2010, s 227-233
- [5] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: Niektóre aspekty badań palności kompozytów polimerowych, Mechanika, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 3/2009, s 145-152