

УДК 541.64:546.86

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СУРЬМЫ  
С ХЛОРСОДЕРЖАЩИМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ  
В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

**Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф.,  
Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И.**

Исследованы продукты взаимодействия  $Sb_2O_3$  с органическими хлорсодержащими соединениями различных классов при пиролизе композиций на основе полиолефинов. Установлено участие атомов водорода полимера в реакциях компонентов синергической смеси антипиренов. Обнаружена металлическая сурьма в конденсированной фазе и рассмотрены причины ее образования. Уточнена схема превращения оксида сурьмы при горении композиций полиолефинов.

Эффективность синергической смеси оксида сурьмы с органическим хлорсодержащим соединением как антипирена для полиолефинов зависит от природы хлорсодержащего соединения и полимера [1]. Существующие схемы синергизма сурьма – хлор основаны на реакциях образования треххлористой сурьмы, ингибирующей процессы горения в газовой фазе. В работе [2] предполагается, что треххлористая сурьма образуется в результате трехстадийного эндотермического разложения оксихлорида сурьмы, образующегося при взаимодействии оксида сурьмы с выделяющимся при разложении хлорсодержащего соединения хлористым водородом. Позже найдено [3], что треххлористая сурьма образуется из компонентов без промежуточного образования оксихлорида сурьмы. Кроме того, было показано [4], что одновременно с образованием треххлористой сурьмы в конденсированной фазе при горении и термолизе композиций протекают процессы, приводящие к образованию металлической сурьмы. Таким образом, существующие схемы синергизма системы оксид сурьмы – галогенсодержащее соединение противоречивы, неполны и не объясняют ряда экспериментальных фактов, например различия эффективности хлорсодержащих антипиренов в разных полимерах.

С целью выяснения причин различия эффективности антипиренов в полиолефинах нами исследованы продукты взаимодействия оксида сурьмы с хлорсодержащими антипиренами, в том числе и в композициях полиолефинов.

Исследовали хлорсодержащие соединения разных классов: алифатическое – хлорированный парафин (**ХП**)  $C_{27}H_{54}Cl_{15}$  (ТУ 6-01-597-76), циклоалифатическое – аддукт Дильса – Альдера на основе гексахлорцикlopентадиена (**Б-1**)  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (лабораторный образец предоставлен Р. М. Кечер), ароматическое – гексахлорбензол (**ГХБ**)  $C_6Cl_6$  (ТУ 6-09-663-63). Полимерной основой служил ПЭ высокой плотности (**ПЭВП**) и низкой плотности (**ПЭНП**), ПП марок 10802-020 ГОСТ 16336-77), 21008-075 (ГОСТ 16338-77) и 21060 (ТУ 6-05-1756-78) соответственно.

Эффективность галогенсодержащих соединений в смеси с оксидом сурьмы при весовом соотношении 1 : 1 оценивали по изменению времени самостоятельного горения образцов композиций в зависимости от содержания антипиренов по ГОСТ 21207-81. Продукты взаимодействия антипиренов исследовали после прогревания образцов в проточном реакторе при 200–500° в течение 20 мин. Температурный интервал выбран на основании результатов работы [5] о распределении температур в горящем образце полиолефина. Количество выделившегося при этом хлористого водорода определяли меркуметрически [6], а состав продуктов термообработки исследовали на дифрактометре «Дрон-2» (излучение  $Cu K\alpha$ ) и на ИК-спектрометре «UR-20».

Эффективность смеси оксида сурьмы с хлорсодержащими соединениями (рис. 1) зависит от природы последнего: в случае композиций с ХП

одинаковое время самостоятельного горения достигается при значительно меньшем содержании антипиренов, чем в композициях с Б-1. ГХБ в смеси с  $Sb_2O_3$  не придает свойства самозатухания композициям полиолефинов до содержания антипиренов 50 вес. %. Эти данные соответствуют известному факту понижения эффективности галогенсодержащих соединений в ряду алифатические — циклоалифатические — ароматические, который объясняется ростом энергии связи C—Cl [7]. Однако эффективность каждого антипирена зависит и от природы полимера. Для ХП она уменьшается, хотя и незначительно, в ряду ПЭНП — ПЭВП — ПП, в то время

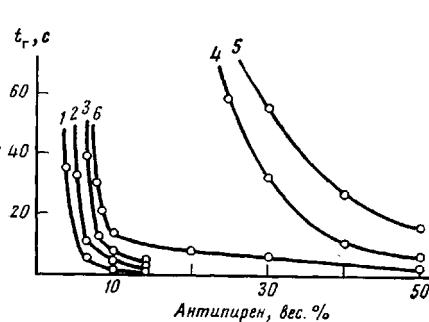


Рис. 1

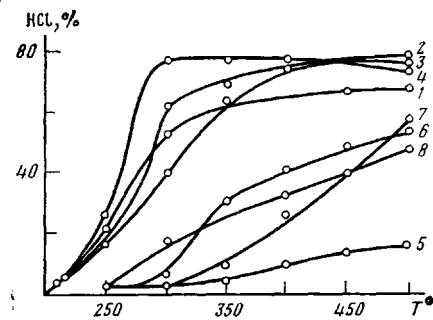


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени самостоятельного горения  $t_r$  от содержания антипиренов. 1–3 — система  $Sb_2O_3$  : ХП (1 : 1), 4–5 —  $Sb_2O_3$  : Б-1 (1 : 1); 1, 4 — ПЭНП, 2–5 — ПЭВП, 3, 6 — ПП

Рис. 2. Температурная зависимость количества выделившегося из хлорсодержащих антипиренов и их смесей с полиолефинами: 1 — ХП; 2–4 — ХП в смеси с ПЭНП (2), ПЭВП (3) и ПП (4); 5 — Б-1; 6–8 — Б-1 в смеси с ПЭНП (6), ПЭВП (7) и ПП (8)

как Б-1 наиболее эффективен в случае ПП. Поскольку считают [8], что эффективность галогенсодержащих соединений зависит от их способности выделять галогенводород, представляло интерес исследовать выделение  $HCl$  из хлорсодержащих соединений и их смесей с полиолефинами.

Индивидуальный ХП начинает выделять хлористый водород несколько выше  $200^\circ$  (рис. 2, кривая 1). Значительное увеличение выделения его приходится на интервал  $250$ – $350^\circ$ , а при  $500^\circ$  из ХП выделяется 67% хлора в виде  $HCl$ . Из Б-1 выделение  $HCl$  начинается при более высокой температуре, но даже при  $500^\circ$  выделение  $HCl$  не превышает 15% (рис. 2, кривая 5). ГХБ во всем интервале температур хлористый водород не выделяет ввиду отсутствия атомов водорода в его молекуле.

При прогревании смесей ХП и Б-1 с полиолефинами количество выделяющегося водорода возрастает по сравнению с индивидуальными антипиренами. Возрастание более заметно в случае смесей с Б-1. Характерно, что при  $500^\circ$  количество выделившегося  $HCl$  почти не зависит от природы полиолефина, в то время как при относительно низких температурах оно выше для смесей с ПП. Эти факты свидетельствуют о том, что атомы водорода полимерной цепи участвуют в образовании хлористого водорода, причем наиболее легко реагирует водород у третичного атома углерода. Образования хлористого водорода в случае смесей ГХБ с полиолефинами не наблюдали.

Количество выделившегося хлористого водорода согласуется с эффективностью антипиренов. ХП, выделяющий в присутствии полиолефинов 80% хлора в виде  $HCl$ , значительно эффективнее Б-1 и ГХБ. Эффективность хлорсодержащих соединений связана и с температурой выделения хлористого водорода. Так, эффективность смеси  $Sb_2O_3$  — Б-1 понижается в ряду ПП — ПЭНП — ПЭВП, что согласуется со сдвигом температурного интервала, в котором возрастает выделение  $HCl$  из смеси Б-1 — полиолефин в сторону более высоких температур (рис. 2). Если учесть, что количество атомов водорода у третичных атомов углерода понижается в том же ряду, то можно сказать, что разветвленность полимера повышает эф-

фективность хлорсодержащих соединений с недостаточным количеством атомов водорода в молекуле. Эффективность ХП, имеющего в молекуле достаточное количество водорода, слабее зависит от природы полимера, несколько снижаясь в ряду ПЭНП – ПЭВП – ПП, что может быть связано с температурой поверхности полимера при горении, которая возрастает в этом же ряду [5].

Химический анализ (метод перманганатометрии [6]) композиций ПЭ, содержащих смеси  $Sb_2O_3$  – ХП и  $Sb_2O_3$  – Б-1, показал, что при 450–500° для обеих систем в продуктах прогревания остается 5–8% соединений сурьмы. Это значительно меньше, чем должно было бы оставаться при взаимодействии оксида сурьмы с тем количеством HCl, которое выделяется при прогревании смесей полиолефин – галогенсодержащее соединение

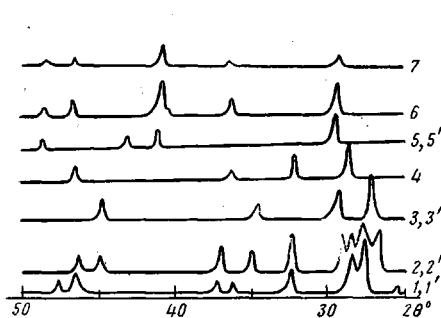


Рис. 3

Рис. 3. Рентгенограммы исходной смеси  $Sb_2O_3$  – ХП (1) и продуктов ее термообработки при 250 (2), 450 (3) и 500° (4); исходной смеси  $Sb_2O_3$  – ХП – ПЭНП (1') и продуктов ее термообработки при 250 (2'), 350 (3') и 400° (5); исходной смеси  $SbCl_3$  : ПЭНП (6) и продуктов ее термообработки при 200 (7) и 400° (5')

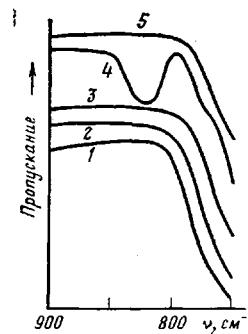


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры смеси  $SbCl_3$  : ПЭНП (1) и продуктов ее термообработки при 200 (2), 300 (3), 400 (4) и 500° (5)

(рис. 2). Поскольку, как показывают термодинамические расчеты по работам [9, 10], в температурном интервале 200–500° оксид сурьмы может взаимодействовать только с галогенводородом, можно предположить катализитическое действие оксида или других соединений сурьмы на образование хлористого водорода. Однако увеличение количества образующегося хлористого водорода, особенно для композиций, содержащих хлорприводное с недостатком водорода в молекуле, возможно только за счет отрыва атомов водорода от полимерной цепи, что может понижать термическую устойчивость полимера и увеличивать скорость его деструкции. Действительно, как показано в работе [11], при прогревании смеси ПП – ХП увеличивается не только количество выделяющегося HCl, но и скорость деструкции полимера. Ускорение деструкции полимера, поставляющей в пламя летучие продукты, объясняет, почему в композициях, содержащих ХП и Б-1, при близкой степени превращения оксида сурьмы, эффективность ХП значительно выше.

Данные рентгенографического изучения продуктов взаимодействия выделяющегося HCl с оксидом сурьмы в смеси ХП –  $Sb_2O_3$  показывают, что при температуре выше 200° начинается образование оксихлорида сурьмы, количество которого увеличивается при 250° (рис. 2, кривая 2). Поскольку данные работы [5] показывают, что разложение ХП начинается при 220°, а смесь ХП –  $Sb_2O_3$  заметно начинает терять вес только при температуре выше 250°, наличие пиков  $SbOCl$  при этой температуре свидетельствует об образовании его по реакции  $Sb_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2SbOCl + H_2O$ .

При повышении температуры прогревания до 300–450° оксихлорид является единственным соединением сурьмы в остатке (рис. 3, кривая 3'), при этом химическим анализом и данными дериватографии [5] установлено

но уменьшение содержания сурьмы в остатке, что можно объяснить реакцией  $\text{SbOCl} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SbCl}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

При  $500^\circ$  на рентгенограмме вновь обнаружены максимумы оксида сурьмы (рис. 3, кривая 4), образующегося, по-видимому, при разложении оставшегося оксихлорида в отсутствие хлористого водорода:  $3\text{SbOCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SbCl}_3 \uparrow$ .

В результате этих реакций  $\sim 90\%$  оксида сурьмы превращается в летучие хлориды сурьмы. Характерно, что образующийся при  $500^\circ$  оксид сурьмы представляет собой кубическую модификацию в отличие от исходного оксида, состоящего из двух модификаций — кубической и ромбической.

Б-1 при прогревании с оксидом сурьмы образует оксихлорид только при  $300^\circ$ , который присутствует в остатке наряду с оксидом. Максимальное улетучивание сурьмы из смеси не превышает  $50\%$ . ГХБ с оксидом сурьмы не взаимодействует и летучие хлориды сурьмы не образует.

При прогревании смесей XII —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — ПЭНП (1 : 1 : 1) на начальной стадии ( $200$ — $350^\circ$ ) реакция идет, как и в случае смесей XII —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (рис. 3, кривая 1'—3'). При прогревании композиций при  $400^\circ$  и выше в продуктах обнаружена металлическая сурьма (рис. 3, кривая 5). Прогрев полимерных композиций, содержащих смесь  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — Б-1, приводит к образованию  $\text{SbOCl}$  только при температуре  $300^\circ$  и выше, причем оксихлорид присутствует в продуктах наряду с оксидом. Одновременно химическим анализом установлено уменьшение содержания сурьмы в продуктах прогревания. Вероятно, оксихлорид сурьмы может накапливаться в остатке только при определенных температурах и соотношении скоростей его образования и расходования. Поскольку Б-1 начинает разлагаться при более высокой температуре ( $\sim 300^\circ$ ), в этом случае наряду с образованием оксихлорида одновременно идет его взаимодействие с выделяющимся  $\text{HCl}$  с образованием летучей треххлористой сурьмы. Кроме того, как показано в работе [3], образование летучих хлоридов возможно по прямой реакции без образования оксихлорида:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{SbCl}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

При  $350^\circ$  и выше в остатке обнаружена металлическая сурьма.

Прогревание аналогичных смесей с ГХБ не приводит к качественному изменению оксида сурьмы, а химическим анализом установлено отсутствие летучих хлоридов сурьмы.

Таким образом, количество образующихся хлоридов сурьмы и пути их образования взаимосвязаны с эффективностью хлорсодержащих соединений. ГХБ, не образующий с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  летучих хлоридов, не является антиприреном для полиолефинов. В то же время ХП, вызывающий такое же превращение оксида сурьмы, как и Б-1, но при более низкой температуре и с меньшим участием атомов водорода полимера, более эффективный антиприрен для полиолефинов, чем Б-1.

Представляло интерес выяснить причины образования металлической сурьмы в конденсированной фазе и влияние этого процесса на ингибирование горения. Этот факт обнаружен нами впервые ранее [4] и в литературе не обсуждался.

Как уже отмечено [4], прогревание хлорсодержащих соединений с оксидом сурьмы не приводит к образованию металлической сурьмы при всех исследованных температурах. В этом же температурном интервале не образует металлическую сурьму смесь ПЭНП —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Поэтому мы изучали продукты прогревания смеси ПЭНП —  $\text{SbCl}_3$ .

Продукты прогревания смеси при  $200^\circ$  (рис. 3, кривая 7) отличаются от исходной (рис. 3, кривая 6) только меньшим содержанием  $\text{SbCl}_3$ , о чем свидетельствует понижение интенсивности дифракционных максимумов  $\text{SbCl}_3$ . Прогревание при  $300^\circ$  приводит к улетучиванию  $\text{SbCl}_3$ , поэтому образец становится рентгеноаморфным, а в случае прогревания при  $400^\circ$  и выше на рентгенограмме видны четкие дифракционные максимумы металлической сурьмы (рис. 3, кривая 5).

Треххлористая сурьма — довольно легколетучий продукт с температурой кипения  $219^\circ$  [12], поэтому прогревание при  $200^\circ$  приводит только к понижению ее содержания в образце, а при  $300^\circ$  к полному улетучиванию.

Когда испарение треххлористой сурьмы из расплава ПЭ происходит при более высокой температуре, часть ее успевает восстановиться до металлической.

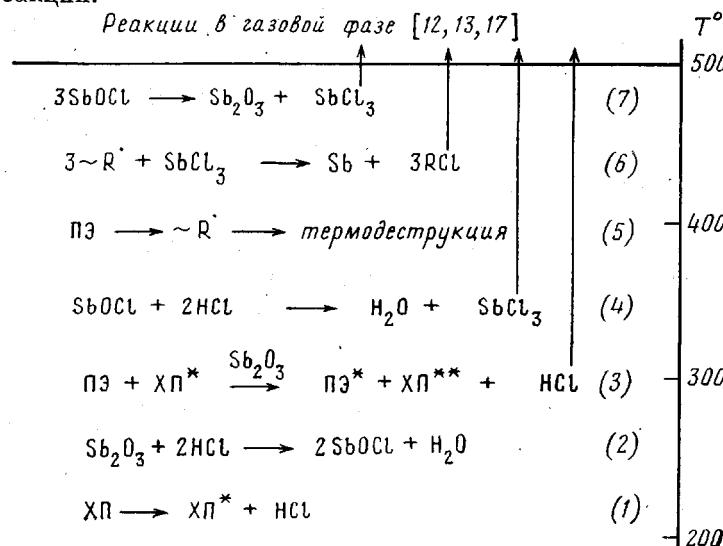
В работах [13, 14] показано, что в газовой фазе треххлористая сурьма ингибирует горение за счет взаимодействия с наиболее активными радикалами пламени ( $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{O}^{\cdot}$ ,  $\text{R}^{\cdot}$ ), восстанавливаясь при этом до металлической сурьмы. Учитывая, что пиролиз полиолефинов протекает по радикальному механизму [15, 16], можно предположить образование металлической сурьмы при взаимодействии треххлористой сурьмы с углеводородными радикалами, образующимися при деструкции полиолефина:

$$3\text{R}^{\cdot} + \text{SbCl}_3 \rightarrow \text{Sb} + 3\text{R}-\text{Cl}$$

Косвенным подтверждением радикального механизма образования металлической сурьмы может служить совпадение температуры ее появления с началом интенсивной деструкции ПЭ (выше 300°) [17]. Протекание реакций восстановления  $\text{SbCl}_3$  должно одновременно приводить к образованию соединений типа  $\text{R}-\text{Cl}$ . Поиск их мы проводили ИК-спектроскопически после прогревания композиции ПЭНП –  $\text{SbCl}_3$  при 200–500° в течение 3–5 мин. Как видно из рис. 4, спектр композиций в области 750–900 см<sup>-1</sup> не изменяется при прогревании до 300 (кривые 1–3). При 400°, когда на рентгенограммах была обнаружена металлическая сурьма, в ИК-спектре появляется полоса в области 800–850 см<sup>-1</sup>, характерная для связи  $\text{C}-\text{Cl}$  [18]. Этот факт подтверждает возможность протекания приведенной выше реакции. Отсутствие полосы при 800–850 см<sup>-1</sup> в продуктах прогревания при 500° может быть связано с интенсивной диффузией и улетучиванием низкомолекулярных продуктов деструкции полимера при этих температурах. Вероятно, треххлористая сурьма может понижать количество свободных радикалов не только в газовой, но и в конденсированной фазе и, следовательно, замедлять деструкцию полимера. Кроме того, образовавшиеся хлорсодержащие соединения при поступлении в пламя могут ингибировать горение за счет отщепления  $\text{HCl}$  [19]. Однако образование металлической сурьмы может и отрицательно влиять на эффективность антипиренов из-за понижения выделения в пламя треххлористой сурьмы, поскольку в интервале 200–500° металлическая сурьма с хлористым водородом не взаимодействует.

Таким образом, синергизм сурьма – галоген – результат сложной цепи превращений компонентов антипиренов в конденсированной фазе и продуктов их взаимодействия в газовой фазе, отдельные звенья которой могут положительно и отрицательно влиять на горение полимеров.

Полученные нами результаты позволяют уточнить схему превращений антипиренов в конденсированной фазе перед фронтом горения. Для композиции ПЭНП –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – ХП схема может быть представлена следующим рядом реакций:



В конденсированной фазе горящего образца при достижении температуры выше  $200^\circ$  [5] ХП начинает выделять HCl (реакция (1)), который взаимодействует с  $Sb_2O_3$  по реакции (2). При  $250-350^\circ$  частично деструктированный ХП\* за счет отрыва атомов водорода от ПЭ увеличивает выделение HCl (реакция (3)), превращаясь в остаток (ХП\*\*). Выделяющийся по реакциям (1) и (3) хлористый водород взаимодействует с оксихлоридом сурьмы с образованием летучей треххлористой сурьмы (реакция (4)). При температуре выше  $300^\circ$  начинается деструкция ПЭ (реакция (5)), скорость инициирования которой увеличивается за счет нарушений структуры, возникших за счет отрыва атомов водорода от полимера (реакция (3)). С другой стороны, скорость деструкции может уменьшаться за счет понижения концентрации радикалов при взаимодействии последних (реакция (6)) с частью образовавшейся по реакции (4)  $SbCl_3$ . При этом образуется металлическая сурьма и хлорированные углеводороды: последние при поступлении в пламя могут ингибиовать горение за счет отщепления HCl. При  $450-500^\circ$  оставшийся оксихлорид сурьмы разлагается по реакции (7), увеличивая выделение  $SbCl_3$  в пламя. Часть выделяющихся по реакциям (1), (3), (4) и (7) HCl,  $SbCl_3$ , R – Cl поступает в пламя, где ингибирует цепные реакции горения. Реакции в газовой фазе здесь не рассматриваются (на схеме не приведены), так как не отличаются от принятых в литературе.

Основным поставщиком  $SbCl_3$  в пламя является реакция оксихлорида с хлористым водородом (реакция (4)), а не разложение оксихлорида, как предполагали в работе [2], поскольку, как уже было отмечено, химический анализ показывает превращение более 90% оксида в треххлористую сурьму, в то время как при разложении оксихлорида оно не превышало бы 30–35%. Вероятно, разложение оксихлорида происходит только при достаточно высоких температурах в условиях недостатка HCl.

Предложенная схема может быть использована для объяснения ингибирующего действия других галогенсодержащих антиприренов, при этом могут меняться температурные интервалы отдельных реакций. В частности, более термостойкие антиприрены типа Б-1 начинают разлагаться при более высокой температуре, при которой оксихлориды сурьмы не накапливаются, а образование треххлористой сурьмы может одновременно протекать и по прямой реакции взаимодействия оксида сурьмы с HCl. Поскольку при этом от полимера отрывается большое количество атомов водорода, приводящее к понижению термостойкости полимера, эффективность их ниже по сравнению с ХП.

Проведенные исследования показывают, что реакции в конденсированной фазе вносят существенный вклад в ингибирование горения композиций. Активные ингибиторы горения образуются не только при взаимодействии компонентов антиприренов между собой, но и по реакциям, затрагивающим полимерные молекулы. Эти процессы могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на эффективность антиприренов, что определяется кинетикой реакций и в конечном счете химической природой галогенсодержащего соединения и полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 280.
2. Pitts J. J. J. Fire and Flammability, 1972, v. 3, № 1, p. 51.
3. Simon J., Kantor T., Kozma T. J. Thermal Anal., 1982, v. 25, № 2, p. 57.
4. Федеев С. С., Богданов В. В., Сургаев А. Ф., Лесникович А. И. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 1, с. 56.
5. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 150.
6. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Наука, 1972, с. 504.
7. Einhorn J. N. J. Macromolec. Sci., 1971, № 2, p. 113.
8. Davidson E. T. E., Roberts C. W. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 5, p. 1491.
9. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975, с. 584.
10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965, с. 240.
11. Camino C., Costa L., Trossorelli L. Polymer Degr. and Stabil., 1982, № 4, p. 39.
12. Фурман А. А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980, с. 416.

13. *Hastie J. M.* J. Res. Nat. Bur. Standards. Phys. and Chem., 1973, v. 77, № 6, p. 733.
14. *Hastie J. M.* Combust. and Flame, 1973, v. 21, № 1, p. 49.
15. *Seeger M., Kantow H. J.* Macromol. Chem., 1975, v. 176, № 5, p. 1411.
16. *Kiran E., Gillham J. K. J.* Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 8, p. 2045.
17. *Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981, с. 656.
18. *Гордон А. А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 213.
19. *Ксандропул Г. И.* Химия пламени. М.: Химия, 1980, с. 256.

Новополоцкое отделение Охтинского  
научно-производственного объединения  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
15.VII.1983

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

**STUDY OF INTERACTION OF ANTIMONY OXIDE  
WITH CHLORINE-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS  
IN POLYOLEFINES COMPOSITIONS**

***Fedeev S. S., Maiorova N. Z., Surtayev A. F., Rumyantsev V. D.,  
Bogdanova V. V., Lesnikovich A. I.***

**Summary**

The products of interaction of  $Sb_2O_3$  with organic chlorine-containing compounds of various classes during pyrolysis of compositions on the basis of polyolefines have been studied. The participation of hydrogen atoms of a polymer in the reactions of components of synergistic mixture of fire-retardants was established. Metallic antimony in condensed phase was found and reasons for its formation were discussed. The scheme of transformations of antimony oxide during burning of polyolefines compositions was clarified more precisely.