

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Zgodnie z utrwaloną już od dawna tradycją wydawania zeszytów tematycznych naszego czasopisma, przekazujemy obecnie P.T. Czytelnikom numer „Polimerów”, w którym pierwszych 11 artykułów jest poświęconych nienasyconym żywicom poliestrowym. Opiekę merytoryczną nad przygotowaniem niniejszego zeszytu sprawował profesor Piotr Penczek z Instytutu Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, za co zespół redakcyjny składa Mu serdeczne podziękowania.

EWA KICKO-WALCZAK^{*)}, PIOTR JANKOWSKI

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: ewa.kicko-walczak@ichp.pl

Nienasycone żywice poliestrowe w świetle wymagań Unii Europejskiej

UNSATURATED POLYESTER RESINS ACCORDING TO EUROPEAN UNION REQUIREMENTS

Summary — Recent achievements in the field of chemistry and technology of unsaturated polyester resins (UP) have been discussed and commented. The review bases on 141 literature references mainly from the period 1998—2004. The following problems were presented: nanostructural polyester composites, UP of limited flammability, analysis of the process of thermal degradation of UP of increased flame resistance, curing comonomers, UP of decreased styrene emission, waterborne polyester resins. Especially ecological aspects of the theme were discussed from the point of view of European Union requirements.

Key words: unsaturated polyester resins, ecological polyester resins, flammability, styrene emission, waterborne polyester resins.

Poniższy przegląd literatury kontynuuje tradycję prezentowania w specjalnych zeszytach miesięcznika „Polimery” tematyki poświęconej ostatnim osiągnięciom z dziedziny chemii i technologii nienasyconych ży-

wic poliestrowych (UP). Zestawiono w nim publikacje, patenty i zgłoszenia patentowe, przede wszystkim z lat 1998—2004. Na tej podstawie skomentowano nowe kierunki badań z dziedziny nowoczesnych technologii poliestrowych na tle ograniczeń i wymagań, jakie stawia w tym zakresie Unia Europejska.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencje.

Wymagania dotyczące produkcji przyjaznych dla człowieka i środowiska wyrobów, w tym UP i uniepalnionych materiałów konstrukcyjnych, są w Unii Europejskiej restrykcyjne i wciąż aktualizowane zarówno przez prawodawstwo europejskie, jak i przepisy poszczególnych krajów członkowskich [1, 2]. Dlatego też artykuł dotyczy głównie ekologicznych UP, charakteryzujących się specyficzną budową chemiczną, ograniczoną palnością oraz zredukowaną emisją toksycznych monomerów i rozpuszczalników. Przegląd obejmuje tylko wybraną część problematyki związanej z nienasyconymi żywicami poliestrowymi wraz z niezbędnymi komentarzami autorów. Natomiast informacje dotyczące nowych i nietypowych syntez poliestrów, procesów sieciowania, a także recyklingu odpadów utwardzonych UP zostaną przedstawione w odrębnej publikacji.

NANOSTRUKTURALNE KOMPOZYTY POLIESTROWE

Nanokompozyty polimerowe to nowa klasa materiałów otrzymywanych na drodze modyfikacji tradycyjnych tworzyw w wyniku wprowadzenia do matrycy polimerowej względnie małej ilości (kilka części masowych) składnika rozdrobionego do wymiarów nanometrów (10^{-6} mm), co w zasadniczy sposób wpływa na uzyskanie żądanych właściwości. Anizotropowe nanocząstki z tzw. „wysokim współczynnikiem kształtu” (tj. o dużym stosunku długości do średnicy) stają się zwłaszcza atrakcyjne w nowoczesnych materiałach polimerowych, w tym również w UP. Należy jednak podkreślić, że dotychczas opublikowano stosunkowo niewiele informacji dotyczących nanokompozytów z udziałem tej grupy tworzyw utwardzalnych.

Próby zastosowania montmorylonitrylu (MMT) w celu modyfikacji UP prezentują autorzy prac [3—5], w których stosowany MMT przetworzono w wyniku wymiany jonowej z udziałem kationów amoniowych lub też poprzez reakcję z organosilanami. Uzyskany w ten sposób MMT wprowadzono do UP, a następnie dodawano monomer sieciujący.

Silanizacja MMT wg Kornmanna i in. [3] odgrywa rolę modyfikacji sprzęgającej nanonapełniacz z matrycą poliestrową, co w konsekwencji prowadzi do korzystnego zdyspergowania napełniacza w polimerze.

W pracy Suha i in. [6] zwrócono uwagę na fakt, że bezpośrednie wymieszanie UP ze styrenem oraz zmodyfikowanym MMT może prowadzić do interesujących wyników. Mianowicie, w pierwszej kolejności pomiędzy warstwy minerału wnikają cząsteczki styrenu, ponieważ są znacznie mniejsze od cząsteczek nienasyconego poliestru. Może to spowodować zmniejszenie gęstości usieciowania poza cząstkami zmodyfikowanego MMT oraz wytworzenie polistyrenu pomiędzy warstwami krzemianu. Aby temu zapobiec, autorzy pracy [6] zaproponowali, by proces prowadzić dwuetapowo: w pierwszej kolejności dokładnie zmieszać nienasycony poliestr ze zmodyfikowanym MMT, a następnie, na drugim

etapie, wprowadzić do układu styren. Dzięki odpowiednio długiemu czasowi mieszania, stężenie styrenu pomiędzy warstwami krzemianu i poza nim wyrównuje się, dzięki czemu gęstość usieciowania UP jest taka sama jak nienapełnionej żywicy poliestrowej.

W ostatnich latach obserwuje się stopniowy wzrost zainteresowania korzystnym wpływem efektów strukturalnych na poziomie „nano” na zmianę właściwości materiałów poliestrowych. Odnosi się to głównie do zastosowania glin smektycznych jako nanonapełniaczy używanych do modyfikacji UP [7—11]. Opisane w literaturze badania obejmują przede wszystkim sposoby modyfikacji glin prowadzące do przekształcenia ich w nanonapełniacze i następne zastosowanie ich do żywic utwardzalnych [12], a mniej uwagi poświęcono badaniu wpływu modyfikowanych glin na właściwości tych żywic. Można natomiast zauważyć podejmowanie prób wykorzystania nowych metod prowadzących do produktów o charakterze nanokompozytów poliestrowych, polegających na tym, że nanonapełniacz wprowadza się w trakcie procesu wytwarzania poliestru [13, 14]. Ponadto podkreśla się poprawę właściwości produktów końcowych, wynikającą z modyfikacji nanonapełniaczy grupami funkcyjnymi zdolnymi do utworzenia wiązań z matrycą poliestrową.

Efekt ten wydaje się być interesujący zwłaszcza w odniesieniu do badań układów polimer/antypiren płomienia i dymu [15]. Dzięki dużemu rozwinięciu powierzchni międzyfazowej, kompozyty te już nawet wobec stosunkowo niewielkiej zawartości nanonapełniacza, charakteryzującego się średnim wymiarem ziaren <100 nm, wykazują znaczny wzrost odporności na palenie [14].

Ponadto zaobserwowano korzystny wpływ efektów strukturalnych na poziomie „nano” na zmianę właściwości wytrzymałościowych laminatów poliestrowo-szklanych wówczas, gdy zastosowano „nanowłókna” jako nośniki wzmacniające żywicę poliestrową [16].

W literaturze ostatnich lat można znaleźć propozycję kilku mechanizmów działania nanonapełniaczy w charakterze antypirenów w stosunku do polimerów. Niektóre z nich odnoszą się również do żywic konstrukcyjnych [17].

Jedną z tych propozycji podkreśla znaczenie wzrostu warstwy węgla, która tworzy się wtedy, gdy nanokompozyt jest poddany działaniu płomienia. Ta warstwa skutecznie hamuje zarówno dostęp tlenu do granicy płomienia, jak i transport gazowego paliwa z polimeru. W konsekwencji zmniejsza się szybkość uwalniania ciepła z palącej się powierzchni [18]. Ponadto w wysokiej temperaturze dodatki nieorganiczne mają zdolność działania jako wymiatacze rodników, co może spowodować przerwanie kinetycznego łańcucha palenia. Nieuporządkowane nanokompozyty mogą także hamować dopływ tlenu i palnych fragmentów poprzez wydłużenie drogi substancji palnych do powierzchni płomienia. Stwierdzono też, że istnieje duże prawdopodobieństwo

rozkładu polimerów z udziałem fazy skondensowanej, co może w sposób istotny zmienić ogólny przebieg procesu degradacji termicznej [19].

NIENASYCONE ŻYWICE POLIESTROWE O OGRANICZONEJ PALNOŚCI

Problem istotnego uniepalniania polimerów jest obecnie jednym z najpoważniejszych zadań rozwiązywanych przez nowoczesne technologie polimerów ekologicznych. Szczególnie ważne jest zredukowanie toksyczności produktów ich spalania [20].

Proces palenia się polimerów i działania związków zmniejszających palność były już wielokrotnie opisywane w literaturze. Nadal jednak istnieje duże zainteresowanie tą problematyką ze względu na jej znaczenie zarówno w praktyce przemysłowej, jak i w życiu codziennym. Do istniejących teorii wprowadza się nowe elementy odnoszące się zwłaszcza do mechanizmów działania środków przeciwpalnych oraz związków zmniejszających wydzielanie dymów.

Analizując proces spalania należy podkreślić, iż jest on wynikiem szeregu reakcji fizycznych i chemicznych, których charakter i przebieg zależy od wielu czynników związanych z postacią, właściwościami, składem oraz ze strukturą fizyczną i budową chemiczną materiałów polimerowych, w tym UP. Pomijając analizę wpływu poszczególnych składników, zaproponowano ogólny trójstopniowy mechanizm palenia się polimerów [20]. Przywołanie tej koncepcji jest uzasadnione w kontekście aktualnych propozycji zmniejszania palności materiałów polimerowych.

W przedziale temperatury 100—250 °C dostarczona energia cieplna wystarcza tylko w odniesieniu do niskoenergetycznych reakcji, takich jak eliminacja grup funkcyjnych (zwykle na końcach łańcucha) lub eliminacja małych elementów, takich jak cząsteczki wody bądź atomu chlorowca.

W obszarze temperatury 250—500 °C dostarczona energia staje się wystarczająca do rozrywania wiązań wyżej energetycznych, występujących w makrołańcuchu. Reakcje te powodują depolimeryzację łańcucha polimeru według mechanizmu „zamka błyskawicznego” (aż do powstania palnego monomeru) lub przypadkową eliminację małych fragmentów łańcucha. Oba typy produktów mogą podtrzymywać reakcje w fazie gazowej. W wielu przypadkach rekombinacja niektórych z tych fragmentów łańcucha prowadzi do tworzenia aromatycznych pierścieni skondensowanych, które w warunkach pirolizy są stabilne — wówczas następuje trzeci etap pirolizy.

W temperaturze ≥ 500 °C wszystkie utworzone na poprzednim etapie aromatyczne skondensowane pierścienie ulegają dalszej kondensacji z ewentualną eliminacją większości pierwiastków innych niż węgiel. W rezultacie powstaje zwęglenie (ang. *carbon char*), którego produkty charakteryzują się właściwościami izolującymi

i są trudno palne w atmosferze o normalnym stężeniu tlenu. Jeżeli tworzące się zwęglenie podczas ostatniego stadium pirolizy może być utrzymane w stanie elastycznego wosku, to wydzielające się gazy będą zatrzymywały się w nim i spowodują spienienie zwęglenia. Powstawanie tego specjalnego typu zwęglenia podczas pirolizy prowadzi do spienionej ochronnej powłoki ogniodopornej (ang. *fire retardant intumescence*).

Dodatek odpowiednich związków typu antypirenów może radykalnie zmienić przebieg palenia. Jeżeli taka zmiana powoduje ograniczenie ilości powstających na drugim etapie pirolizy palnych gazów, to palność zmniejsza się i otrzymuje się pewien poziom odporności na płomień [21, 22].

Tak więc zrozumienie istoty i przebiegu degradacji termicznej polimerów jest bardzo ważne dla wyjaśnienia lub przewidzenia zachowania się materiałów polimerowych w warunkach pożaru. Podczas takiej degradacji mogą powstawać również produkty, które choć w niewielkim stopniu wpływają na proces palenia, to mają kluczowe znaczenie podczas pożaru z powodu ich toksyczności [23, 24]. Dlatego też opisowi procesu degradacji termicznej UP poświęcamy odrębny rozdział w prezentowanej publikacji.

Problem uniepalniania żywic poliestrowych jest obecnie jednym z istotniejszych, a zarazem najtrudniejszych zadań stawianych przed nowoczesnymi technologiami wytwarzania tych tworzyw [25]. Podczas palenia się nienasycone żywice poliestrowe i laminaty poliestrowo-szklane wydzielają znaczne ilości gęstego dymu. Towarzyszy temu zjawisku emisja toksycznych gazów (HCl, HBr, CO) zwłaszcza w razie zastosowania trudno palnych UP zawierających chlorowec. Utrudnia to lub wręcz uniemożliwia prowadzenie akcji ratunkowych. Z tego też powodu istotne jest otrzymanie żywic poliestrowych niepodtrzymujących procesu palenia, które charakteryzowałyby się równocześnie odpowiednim poziomem uniepalniania i ograniczoną emisją dymu [26].

Palność UP, podobnie jak innych tworzyw sztucznych, można zmniejszyć w wyniku wprowadzenia do nich związanego chemicznie chlorowca. To właśnie stanowi przyczynę ważnej, choć kontrowersyjnej w świetle wymogów ekologicznych [27] pozycji halogenowych żywic poliestrowych wśród trudnopalnych UP. W krajach członkowskich UE dąży się obecnie do ograniczenia stosowania wspomnianej metody uniepalniania UP i proponuje alternatywne, głównie „bezhalogenowe” rozwiązania. Działania te nawiązują do rządowych projektów zalecających ograniczenia w stosowaniu chlorowców [28]. Należy sądzić, iż w najbliższych latach obowiązkowe stanie się odstąpienie od stosowania np. bromowanych modyfikatorów uniepalniających. Tym również należy tłumaczyć fakt, że w ostatnich latach można znaleźć nieliczne tylko publikacje o nowych trudno palnych żywicach poliestrowych otrzymywanych w wyniku modyfikacji związkami bromu. Dotyczy

to zarówno bromowanych monomerów allilowych [29], jak i wbudowanych w łańcuch związków bromu, np. tlenku dekabromodifenylu [30] lub bromowanego poli(eteru difenylowego) [31].

Obecnie przeważa kierunek uniepalniania na drodze wprowadzania specjalnych modyfikatorów FR (*Flame Retardants* tj. opóźniaczy palenia) nie wiążących się z podstawowymi składnikami żywicy w procesie kopolimeryzacji [22, 32, 33]. W tej dziedzinie dominują informacje dotyczące stosowania antypirenów bezhalogenowych [34—37].

Efektywność stosowanych jako bezhalogenowe antypireny związków fosforu (np. fosforanu dimetylo-2,3,-diokso-1-oksa-2) w przypadku grupy żywic konstrukcyjnych wykazano w pracy [38].

W innych publikacjach można znaleźć przekonywujące informacje o korzyściach stosowania modyfikatorów FR stanowiących związki fosforowo-azotowe, z podkreśleniem synergizmu w działaniu fosforu i azotu. Przeważają prace sugerujące korzystanie z polifosforanu amoniowego lub polifosforanu melaminy [39, 40].

W praktyce przemysłowej udało się uzyskać dobre wyniki w uniepalnianiu wywołanym działaniem różnych modyfikatorów zawierających połączenia melaminowo-fosforowe. Związki azotowo-fosforowe okazały się skuteczne również w uniepalnianiu innych tworzyw, m.in. pianek poliuretanowych [34].

Synergizm działania „fosfor-azot” potwierdzono w publikacji [41] na drodze łączenia melaminy z fosforem. Ponadto kontynuowano prace zmierzające do wyjaśnienia mechanizmu synergicznego w układzie „fosfor-fosfor” metodą zblokowania obok siebie kilku wzajemnie się wzmacniających rodzajów związków fosforowych.

Nadal stosowaną w praktyce przemysłowej metodą uniepalnienia UP pozostaje modyfikacja związkami FR działającymi poprzez endotermiczną dehydratację. W tej grupie dominuje stosowanie $Al(OH)_3$, ale dotyczy to tylko specjalnych jego gatunków, charakteryzujących się odpowiednimi wymiarami ziaren i modyfikacją ich powierzchni. Ostatnim osiągnięciem w tej dziedzinie są nowe odmiany $Al(OH)_3$ firmy Martinswerk GmbH o nazwach handlowych „Martinal OL-107/C” i „Martinal OL-111/LE” [42, 43]. Produkty te charakteryzują się specjalnym bimodalnym uziarnieniem, umożliwiającym dobre rozproszenie napełniacza w matrycy polimerowej.

W ostatnich latach, głównie na rynku amerykańskim, zaczęto rozwijać kierunek uniepalniania tworzyw konstrukcyjnych, w tym również UP, poprzez stosowanie związków boru [41, 44]. Zamiast tlenków antymonu synergicznie współdziałających z halogenem można stosować jedną z odmian boranu cynku: $2 ZnO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 3^{1/2} H_2O$. Boran cynku okazał się efektywnym synergicznym antypirenem we wszystkich chlorowanych żywicach poliestrowych, w większym jednak stopniu w takich, w których atomy chloru lub bromu są związane z alifa-

tycznym albo cykloalifatycznym, a nie z aromatycznym fragmentem cząsteczki. Boran cynku działa szczególnie silnie jako antypiren w żywicach zawierających fragmenty tetrabromodianu [45]. Oprócz wcześniej stosowanego boranu cynku i kwasu borowego, wskazano na efektywne działanie przeciwpalne pentaboranu amoniowego, boranu wapnia, boranu fosforowego oraz boranu melaminy. Wykazano ponadto istotną redukcję emisji dymu po modyfikacji polimerów konstrukcyjnych tą grupą związków [46].

Innym sugerowanym od niedawna kierunkiem uniepalniania UP jest zastosowanie ekspandującego grafitu [47—50]. Okazało się jednak, że dla osiągnięcia pożądanego efektu uniepalnienia poliestrów konieczne jest stosowanie obok grafitu innych znanych wcześniej antypirenów [51—53]. Ponadto wykorzystywanie tego dodatku uniepalniającego dotyczy głównie wyrobów o ciemnych barwach.

Efektywne działania uniepalniające i redukujące emisję dymu spowodowane stosowaniem związków cynowo-cynkowych potwierdzono w kolejnych publikacjach krajowych [25, 26, 54, 55] i zagranicznych [56, 57]. Przeprowadzono analizę procesu pirolizy UP z udziałem tych modyfikatorów w warunkach dynamicznych i izotermicznych oraz stosując analizę termogravimetryczną sprzężoną z metodą FT-IR (TG/FT-IR) lub spektroskopią mas (TG/MS). Przedstawiono analizę kinetyczną procesu degradacji termicznej tak otrzymanych kompozycji poliestrowych. Efektywność antypirenów potwierdzono analizą z użyciem kalorymetru stożkowego. Ponadto wykazano skuteczność stosowania tej metody uniepalniania w odniesieniu do szeregu innych tworzyw, w tym termoplastów [58].

ANALIZA PROCESU DEGRADACJI TERMICZNEJ ŻYVIC POLIESTROWYCH O ZWIĘKSZONEJ ODPORNOŚCI NA PŁOMIENIĘ

Badania przebiegu rozkładu termicznego UP to problem istotny i ściśle związany z procesem uniepalniania tych polimerów. Ponieważ szereg zastosowań dotyczy pomieszczeń i przestrzeni zamkniętych, informacje na temat kinetyki mechanizmu degradacji UP [szybkości reakcji, rodzajów produktów wydzielających się podczas spalania (pożaru)] stanowią o konieczności odpowiednich modyfikacji oraz możliwościach nowych obszarów ich użytkowania.

Degradacja termiczna poliestrów i kompozycji poliestrowych była przedmiotem stosunkowo niewielkiej liczby prac; zwłaszcza mało uwagi poświęcono badaniom kinetyki tego procesu. Na podstawie analizy modelowych związków małowymiarowych stwierdzono występowanie przeniesienia atomu wodoru z położenia β i powstawanie oligomerów nienasyconych z końcowymi grupami karboksylowymi. W warunkach termooksydacji proces rozkładu rozpoczyna się utworzeniem wodoronadtlenku z udziałem grupy metylenowej. Jed-

nocześnie metodą DTA zarejestrowano niewielki efekt egzotermiczny poprzedzający endotermiczny efekt topnienia, co może wskazywać na występowanie reakcji utleniania termicznego już w fazie stałej [59]. Wydzielanie się z poliestrów szeregu lotnych produktów rozkładu w wyższej temperaturze potwierdzono metodami pirolitycznej chromatografii gazowej [60] i pirolitycznej spektrometrii masowej [61]. Mała liczba atomów wodoru w położeniu β utrudnia rozkład grupy estrowej i wtedy zaczyna przeważać depolimeryzacja; jednak nawet małe ilości powstającego wówczas kwasu (lub bezwodnika) spowalniają lub wręcz blokują przebieg depolimeryzacji [62].

W pracy [63] analizowano (metody TGA i DSC) przebieg rozkładu czterech serii bromowanych żywic poliestrowych opartych na propano-1,2-diolu lub glikolu dibromopentylowym oraz bezwodniku maleinowym, ftalowym bądź też tetrabromoftalowym. Zaobserwowano, że proces ten przebiega w trzech etapach, mianowicie w temp. ok. 200 °C wydziela się bezwodnik, po przekroczeniu temp. 350 °C uwalnia się styren i inne związki aromatyczne i wreszcie w temp. ok. 500 °C tworzy się smołopodobna pozostałość.

Baudry i in. [64] zajmowali się degradacją termiczną UP zawierających cyklopentadien. Wartość energii aktywacji (E_a) etapu inicjowania rozkładu określono na ok. 100 kJ/mol, co odpowiada depolimeryzacji polistyrenu; w przypadku stopnia przereagowania wynoszącego 0,5 (rozkład usieciowanej struktury poliestrowej) wartość E_a wynosiła ok. 170 kJ/mol.

Agraval i in. [65] badali kinetykę izotermicznego rozkładu trzech nowych gatunków UP otrzymanych z glikolu dietylenowego oraz kwasu izoftalowego i adypinowego, a także bezwodnika maleinowego bądź kwasu fumarowego. Zakładając model kinetyczny reakcji pierwszego rzędu, autorzy wyznaczyli energię aktywacji i stwierdzili, że przybiera ona największe wartości na pierwszym etapie degradacji. Zależność tę zaobserwowano również w przypadku żywic o bardziej regularnej strukturze, której występowanie potwierdzono metodami rentgenograficznymi.

Mortaigne i in. [66] zastosowali metodę „niezmiennych parametrów kinetycznych” (*invariant kinetic parameters*) w celu określenia zależności kinetycznych procesu rozkładu UP z małą zawartością styrenu. Analiza rozkładu prawdopodobieństwa szeregu funkcji kinetycznych potwierdziła złożony przebieg procesu, uwarunkowanego zjawiskami dyfuzyjnymi.

Inne prace dotyczące badań UP metodami termicznymi [56] nie zawierają bliższych danych odnoszących się do kinetyki depolimeryzacji.

Badania stabilizacji termicznej UP prowadzone metodą analizy termicznej w warunkach dynamicznych i izotermicznych oraz z zastosowaniem metod TG/FT-IR oraz TG/MS zaprezentowano w pracy Johanssona [67]. Wykazano, że degradacja termiczna UP zachodzi w dwóch etapach, przy czym pozostałość stała w temp.

500 °C jest większa w odniesieniu do UP zawierających antypiren Zn/Sn.

Natomiast w pracy [55] przeprowadzono analizę kinetyczną procesu degradacji termicznej UP, na podstawie której określono, że najlepsze dopasowanie statystyczne (F -test) w przypadku UP niemodyfikowanej odpowiada modelowi Avramiego-Yerofiejewa (wzrost zarodków), natomiast w przypadku kompozycji poliestrowych modyfikowanych antypirenem Sn/Zn najlepsze dopasowanie dotyczyło autokatalizowanej reakcji n -rzędu.

Jak wynika z przedstawionego powyżej przeglądu literatury, dotychczasowe badania nad termicznym rozkładem UP pozostawiają jeszcze dużo możliwości poznawczych.

KOMONOMERY SIECIUJĄCE

Styren jest powszechnie stosowanym monomerem sieciującym nienasycone żywice poliestrowe. Decyduje o tym jego niska cena, dobra rozpuszczalność w nim poliestrów oraz stosunkowo mała lepkość otrzymywanych roztworów. Ponadto styrenowe UP charakteryzuje spora reaktywność oraz raczej korzystne właściwości mechaniczne i dielektryczne utwardzonych produktów.

Komonomerami poliestrów nienasyconych mogą być również monomery akrylanowe: akrylan etylu, akrylan cynku, metakrylan metylu [68]. Żywice otrzymane z ich udziałem charakteryzują się dobrą odpornością produktu końcowego na degradację pod wpływem światła i żółknięcie. W praktyce przemysłowej często stosuje się je wraz ze styrenem. Małą lotnością charakteryzuje się monomer z końcowymi lub bocznymi resztami kwasu akrylowego. Z tej grupy monomerów praktyczne znaczenie zyskał dimetakrylan glikolu trietylenowego (TGM-3). Pozwolił on na uzyskanie kopolimerów o dużej gęstości usieciowania, ale również wpłynął na istotne zwiększenie lepkości produktów.

Zwiększoną odporność termiczną nadają żywicom poliestrowym monomery allilowe, np. ftalan lub izoftalan diallilowy, prepolimer ftalanu diallilowego, cyjanuran triallilowy. Ten ostatni jest monomerem wielofunkcyjnym i wyraźnie podwyższa temperaturę zeszklenia utwardzonych żywic poliestrowych [69].

Ograniczenie palności osiągnięto przez zastosowanie jako komonomerów: dibromobutenodiolu oraz glikolu dialkilo- lub dibromomononeopentylowego [29].

Część monomerów akrylanowych to substancje stałe znajdujące zastosowanie do żywic poliestrowych przetwarzanych w postaci granulatu lub żywic proszkowych. Również monomery allilowe (prepolimer ftalanu diallilowego) są ciałami stałymi. Stosuje się je przede wszystkim do wytwarzania wewnętrznych powłok form kształtujących wyroby [70].

Ze względu na przeważający udział żywic styrenowych w produkcji przemysłowej UP, istnieje ciągła dąż-

ność do zaostrzania norm dotyczących maksymalnego dopuszczalnego stężenia styrenu w pomieszczeniach produkcyjnych. Z powodu trudności w dotrzymaniu tej granicznej wartości ograniczono w niektórych krajach przetwórstwo, zwłaszcza dotyczy to produkcji wyrobów z tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym metodą laminowania ręcznego oraz metodą natryskiwania [71].

W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie producentów zarówno krajowych, jak i zagranicznych częściowym lub całkowitym zastąpieniem styrenu w UP trudno lotnymi monomerami o małej toksyczności [36]. Realizuje się badania zmierzające do opracowania nowej generacji UP, niezawierających styrenu lub charakteryzujących się małą jego zawartością [72]. Można przewidywać zastosowanie zoptymalizowanych układów monomerów winylowych, akrylowych i allilowych, które dotychczas nie były stosowane do tego celu. Jednocześnie wiąże się to z koniecznością opracowania nowych technologii poliestrów nienasyconych, zapewniających wymaganą małą lepkość UP, dobrą rozpuszczalność (mieszalność) z nowymi monomerami, a po utwardzeniu korzystne właściwości użytkowe (właściwości wytrzymałościowe i termiczne). Przewiduje się użycie poliestrów z końcowymi grupami dihydrodicyklopentadienowymi oraz poliestrów nienasyconych otrzymanych z udziałem glikoli o budowie rozgałęzionej [73].

Można również przewidywać, że monomery będą dobrane tak, aby tworzyły układy kopolimeryzujące rodnikowo z estrami fumarowymi w poliestrze nienasyconym i między sobą. Najważniejszy z tych monomerów, którego zastosowanie jest nowością techniczną 2003 r. [74, 75], stanowi ester winylowy rozgałęzionego nienasyconego kwasu karboksylowego $C_8-C_{11}[R-COOCH=CH_2]$, który kopolimeryzuje rodnikowo z estrami metakrylowymi oraz — w układzie „potrójnym” — z estrami fumarowymi w poliestrze nienasyconym. Ostatnie doniesienia sygnalizują użycie monomerów z udziałem eterów allilowych, np. $CH_3CH_2C(CH_2OCH_2CH=CH_2)_3$ lub $(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2$ [76].

Spośród monomerów z nienasyconym wiązaniem $>C=CH_2$ bierze się pod uwagę, obok styrenu, związki winylowe typu eterów winylowych, np. $CH_2=CHO(CH_2CH_2O)_3CH=CH_2$, estry allilowe, etery allilowe, dimetakrylany glikoli [77—79].

ŻYWICE POLIESTRÓW O ZMNIĘSZONEJ EMISJI STYRENU

W latach 80. i 90. wymagania odnośnie omawianych w tym punkcie żywic LSE (ang. *Low Styrene Emission*) istotnie zwiększono, co było rezultatem zaostrzających się limitów NDS (NDS = najwyższe dopuszczalne stężenie) styrenu w poszczególnych krajach oraz wynikało z oczekiwań przetwórców i odbiorców, dotyczących braku negatywnych wpływów modyfikacji UP na

właściwości wytrzymałościowe produktów końcowych. Dopuszczalne stężenie par styrenu w pomieszczeniach produkcyjnych w różnych krajach wynosi od 12 do 50 ppm. Wartości te są stosunkowo restrykcyjne i w praktyce przemysłowej często przekraczane. Dlatego też uzasadniona jest ciągła dążność do otrzymywania żywic poliestrowych charakteryzujących się znacznie zredukowaną emisją styrenu.

Doniesienia z wczesnych lat 70. to głównie doświadczenia przeniesione z technologii wytwarzania lakierów poliestrowych i wierzchnich warstw laminatów, w których w celu ograniczenia parowania styrenu stosowano niewielki dodatek parafiny. Parafina, wydzielając się całkowicie na powierzchni żywicy po przekroczeniu granicy jej rozpuszczalności w styrenowej UP, stanowiła bardzo dobrą warstwę ochronną przed inhibującym działaniem tlenu, a także skutecznie zmniejszała ilość parującego styrenu. Jednak w opracowywaniu technologii żywic generacji LSE parafina okazała się niekorzystna ze względu na antyadhezyjne działanie w procesie wytwarzania laminatów metodą „mokre na suche” (ang. *wet-on-dry*). Dlatego też poszukiwano innej drogi ograniczenia ilości emitowanego styrenu, np. proponując specjalną budowę łańcucha poliestrowego, która umożliwi zastosowanie zmniejszonej ilości styrenu bez pogorszenia wytrzymałości produktów końcowych.

Z przeglądu literatury lat 90. należy jednak wnosić, że różne sposoby zmiany budowy poliestru pozwoliły na uzyskanie żywic LSE o parowaniu styrenu zmniejszonym w stosunku do żywic standardowych tylko o 50—60 %. Natomiast stosowanie nowej generacji specjalnych dodatków modyfikujących żywice [ang. *styrene evaporation suppressant* (SES)] daje możliwości zmniejszenia ilości emitowanego styrenu o 80 %.

W latach 90. można było obserwować wzmożone zainteresowanie zarówno producentów, jak i przetwórców UP produktami charakteryzującymi się ograniczoną w istotnym stopniu emisją styrenu w warunkach skali przemysłowej [80]. Wiązało się to głównie ze stale zaostrzonymi przepisami dotyczącymi dopuszczalnych limitów stężenia par styrenu w pomieszczeniach produkcyjnych [81]. Były to jednak na ogół doniesienia patentowe [82, 83], podające (prawdopodobnie ze względu na tajemnicę produkcyjną) bardzo szeroki obszar zastrzeżeń dotyczących budowy związków chemicznych, które zdaniem autorów patentów spełniają rolę SES. Krytyczny przegląd doniesień na ten temat, obejmujący czasopisma techniczne i literaturę firm, przedstawiono w pracy [68].

Bliższe dane dotyczące omawianych rozwiązań podano w publikacjach grupy czeskich badaczy [84], którzy opracowali związki z zastosowaniem hydroksykwasów i estrów kwasów tłuszczowych, nadając im nazwę handlową „Antiem”. Tego rodzaju modyfikatory ograniczają emisję styrenu z żywic orto- i izoftalowych o 60—80 % w warunkach skali przemysłowej. Nadają

się również do modyfikacji żelkotów poliestrowych. Rozwiązania te są przedmiotem patentów [85, 86].

W patencie [87] zastrzeżono natomiast stosowanie dodatków będących produktami reakcji amidów i soli kwasów tłuszczowych z metalami dwuwartościowymi. Pozwoliło to — zdaniem autorów — na ograniczenie parowania styrenu o 90 % nawet z żelkotu poliestrowego, przy czym część styrenu zastąpiono innym monomerm. Podobną koncepcję zaprezentowano w publikacji [88] i patencie [89].

Żelkoty poliestrowe wersji LSE opracowała i oferuje do sprzedaży firma NESTE Chemicals OY [90]. Otrzymuje się je metodą modyfikacji żywic styrenowych umożliwiającą użycie małej zawartości tego monomeru lub za pomocą żywic bezstyrenowych typu winyloestrow, z zastosowaniem metakrylanu metylu jako monomeru sieciującego. Żywice te są droższe o 5—10 % od żywic styrenowych, ale charakteryzują się korzystnymi właściwościami proekologicznymi w przetwórstwie oraz są odporne termicznie i chemicznie.

Opracowanie żelkotów poliestrowych w wersji LSE [91] jest bardzo istotne, ponieważ produkty te nanosi się z reguły metodą natryskową, która sprzyja zwiększeniu ilości emitowanego monomeru.

Ostatnim osiągnięciem grupy badaczy z firmy Vianova w dziedzinie żywic generacji LSE są żywice poliestrowo-oligouretanowe charakteryzujące się dużą reaktywnością i małą zawartością styrenu [92]. Ta ostatnia cecha — zdaniem autorów — umożliwi na drodze modyfikacji żywic dodatkiem SES uzyskanie produktów charakteryzujących się emisją styrenu w halach przemysłowych na poziomie 25 ppm [93].

Amerykańska firma Specialty Products Co. reklamuje efektywny dodatek SES o nazwie handlowej „Styrid”, który może być stosowany do różnych typów UP, również do żelkotów poliestrowych. Autorzy gwarantują przekraczającą 60 % redukcję emisji monomeru. Doniesienia mają charakter informacyjny, bez bliższych sugestii dotyczących budowy chemicznej tych dodatków [94].

Równoczesne prowadzenie badań nad uniepalnieniem i ograniczeniem emisji styrenu można znaleźć w publikacji [91], w której brytyjska firma BIP prezentuje żywicę „Beetle” charakteryzującą się zmniejszoną palnością i ograniczonym o 70—80 % wyparowaniem styrenu. Żywica znalazła zastosowanie w kolejnictwie oraz w produkcji środków transportu wodnego. Podobne rezultaty osiągnęła firma Racy Halley [95], która dodatkowo zastosowała nową technikę przetwarzania UP, wspomagającą zmniejszenie emisji monomeru.

Korzystne techniki przetwarzania UP umożliwiające zredukowanie ilości emitowanego styrenu przedstawiono również w doniesieniach z 2003 roku [96, 97].

Koncepcji odpowiednio dobranej budowy łańcucha poliestrowego o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, stwarzającej możliwość zastosowania istotnie zmniejszonej zawartości styrenu, poświęcone są doniesienia [98, 99].

Kierunek łączenia wymogów zmniejszonej emisji styrenu ze wzrostem odporności termicznej produktów próbowano realizować wykorzystując UP otrzymywane z użyciem dicyklopentadienu (DCPD) [100, 101]. Produkty tego typu zastosowano jako reaktywne rozcieńczalniki żywic poliestrowych [102]. Natomiast otrzymany z udziałem DCPD poliestier użyto w celu wyraźnego zmniejszenia zawartości styrenu lub po to, by styren całkowicie wyeliminować.

Ostatnie doniesienia podkreślają konieczność uzyskania produktów skutecznie ograniczających ilość emitowanego styrenu z równoczesnym nie pogarszaniem adhezji międzywarstwowej laminatów [103, 104]. Zjawiska te oceniono i skomentowano w pracy [105], badając morfologię kompozytów przy użyciu technik mikroskopowych.

Wprowadzenie od 2003 r. norm dopuszczających limit 50 ppm emitowanego styrenu w halach przetwórstwa UP także na terenie krajów Dalekiego Wschodu (w tym w Japonii) spowodował zainteresowanie dużych producentów UP z krajów tego obszaru problemem ograniczenia emisji styrenu. Tym — jak się wydaje — należy tłumaczyć ostatnie liczne doniesienia badaczy chińskich oraz japońskich odnoszące się do prób rozwiązania tego problemu [106—108]. Dotyczą one głównie ograniczenia zawartości styrenu w UP, preferowania nowoczesnych technik w przetwórstwie tych tworzyw oraz stosowania form zamkniętych. W publikacjach zaznaczono jednak, że efektywną metodą ograniczenia emisji pozostaje modyfikacja UP specjalnymi dodatkami typu SES.

WODOROZCIEŃCZALNE ŻYWICE POLIESTROWE

Główną motywacją podejmowania prac badawczych dotyczących tematyki produktów wodorozcieńczalnych, w tym reaktywnych żywic poliestrowych, jest troska o ochronę człowieka i środowiska. Problemy te są zwłaszcza istotne w przemyśle farb i lakierów, gdzie nadal stosuje się znaczne ilości szkodliwych rozpuszczalników organicznych. Problem emisji szkodliwych związków do atmosfery jest również podnoszony w prawodawstwie europejskim. 23 listopada 2001 roku Parlament Europejski uchwalił Dyrektywę dotyczącą emisji do środowiska zanieczyszczeń i określił ich ilości dla każdego z krajów UE [109].

Prace opisywane w bieżącej literaturze, zmierzające do rozwiązania powyższych problemów [110, 111], skupiają się przede wszystkim na układach, w których jako rozpuszczalnika użyto wody (poliestry wodorozcieńczalne) oraz na układach stałych (farby proszkowe). Coraz częściej nowoczesne technologie dotyczące wodorozcieńczalnych farb lub lakierów mogą konkurować ze swoimi odpowiednikami opartymi na rozpuszczalnikach organicznych [112]. Powszechnie podkreśla się zalety grupy produktów, w których rozpuszczalnik stanowi woda [113]. Zainteresowanie tego typu polimerami

proekologicznymi jest również widoczne na rynku wyrobów wodorozcieńczalnych oraz pokryć proszkowych [114].

Stosowane obecnie metody zmierzające do otrzymania produktu wodorozcieńczalnego polegają głównie na wytworzeniu dyspersji polimerowej, w której otrzymywaniu wykorzystuje się substancje powierzchniowo czynne i stosuje intensywne mieszanie; można też wprowadzić do struktury polimeru odpowiednią ilość ugrupowań hydrofilowych. Obie te metody mogą się wzajemnie wspomagać [115].

Wprowadzenie do poliestru ugrupowań hydrofilowych wiąże się z wbudowaniem w jego łańcuch monomerów z grupami jonotwórczymi [116—118]. Często stosuje się do tego celu wielofunkcyjne monomery z ugrupowaniami karboksylowymi. Przykładem może być stosowany dotychczas z powodzeniem bezwodnik trimelitowy lub jego pochodne [119, 120]. Grupy karboksylowe są tu w praktyce prekursorami ugrupowań hydrofilowych — w celu uzyskania rozcieńczalności wodą produktu konieczne jest zobojętnienie tych grup np. aminami; podczas utwardzania lotne związki aminowe ulatniają się do środowiska. Dodatkowy problem stwarza ponadto fakt, iż w praktyce przemysłowej w celu uzyskania dyspersji w wodzie stosuje się organiczne rozpuszczalniki.

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w otrzymywaniu wodorozcieńczalnych materiałów polimerowych znajdują rozgałęzione poliestry zawierające multihydroksylowy rdzeń poliestrowy [121]. Ze względu na dużą zawartość ugrupowań hydroksylowych są one łatwo podatne na modyfikacje chemiczne. W wyniku odpowiednich procesów ugrupowania te można przeprowadzić w karboksylowe prekursory grup hydrofilowych, a następnie zobojętnić aminami; wówczas mogą one stanowić podstawę rozcieńczalnej wodą kompozycji.

Otrzymane w ten sposób produkty poliestrowe znajdują zastosowanie m.in. w opracowaniu technologii farb i lakierów utwardzanych promieniami UV. Autorzy jednej z prac przedstawiają proces modyfikacji wielohydroksylowego alifatycznego poliestru „BoltornTM H20” (ok. 16 grup OH w cząsteczce) w celu otrzymania ugrupowań karboksylowych, które z kolei można przeprowadzić w grupy metakrylowe bądź też zobojętnić aminami, co prowadzi do ugrupowań hydrofilowych [122].

Zainteresowanie otrzymywaniem oraz badaniem produktów polimerów rozgałęzionych z grupami reaktywnymi, jak również ich wykorzystaniem do syntez wodorozcieńczalnych UP rośnie, co można zauważyć w aktualnej literaturze [123—126]. Wiąże się to ze wspomnianą możliwością modyfikacji, ale również z uzyskiwaniem produktów końcowych o innych właściwościach, korzystniejszych niż w przypadku poliestrów liniowych [127—129].

W związku z tendencjami do otrzymywania wyrobów coraz bardziej przyjaznych środowisku rośnie zainteresowanie monomerami zawierającymi hydrofilowe

ugrupowania sulfonowe lub sulfonianowe. Ugrupowania te można wprowadzać do łańcucha w rozmaity sposób. Stosowaną już wcześniej metodą jest użycie soli siarczynowych, np. kwaśnego siarczynu sodowego. Oddziaływując NaHSO_3 na specjalnie przygotowany prepolimer dokonuje się sulfonowania wiązań podwójnych, co polepsza rozcieńczalność żywicy wodą [130, 131]. Podobną operację można przeprowadzić stosując jako związek wyjściowy pirosiarczyn sodowy — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [132]. Ubocznym skutkiem tego sposobu hydrofilizacji jest zmniejszenie się w polimerze liczby wiązań podwójnych, potencjalnie zdolnych do sieciowania podczas utwardzania produktu.

Obecnie, aby tego uniknąć, często stosuje się bezpośrednio wpolimeryzowanie soli sulfonowych kwasów dikarboksylowych, np. soli sodowej kwasu sulfoizoftalowego (5-SSIPa) lub jej pochodnych [133—135]. Reakcje tego typu przeważnie prowadzi się dwustopniowo z ograniczeniem wpływu 5-SSIPa na kwasowość produktu końcowego. Poliestry otrzymywane z wykorzystaniem pochodnych soli kwasu sulfoizoftalowego są również stosowane jako środki powierzchniowo czynne i emulgatory [136—138].

Ugrupowania sulfonowe lub sulfonianowe można wprowadzać do łańcucha polimeru wykorzystując związki jednofunkcyjne zawierające te grupy, np. kwasy sulfonowe z jednym ugrupowaniem karboksylowym [139]. Autorzy patentu [139] proponują zastosowanie soli sodowej kwasu benzenosulfonowego. Pierwszym etapem syntezy jest wówczas reakcja monomeru sulfonowego z dużym nadmiarem związku wielofunkcyjnego zawierającego grupy hydroksylowe.

Interesujące są także próby wykorzystania samego kwasu 5-sulfoizoftalowego. Autorzy jednej z prac zastosowali właśnie ten związek jako składnik zapewniający hydrofilowość produktu; wykorzystano tu także odpowiednio przetworzone nienasycone alkohole tłuszczowe [140]. Otrzymany poliestr tworzył stabilną dyspersję w wodzie. Wykonywane z niego powłoki utwardzane promieniami UV; wykazywały one korzystne właściwości użytkowe, w tym dobrą twardość.

Podczas syntez wodorozcieńczalnych alkidowych żywic poliestrowych zawierających ugrupowania sulfonianowe może wystąpić komplikacja związana z brakiem homogeniczności mieszaniny reakcyjnej, a co za tym idzie brakiem wzrostu konwersji. Przyczyną tego jest problem rozpuszczalności soli sodowej kwasu 5-sulfoizoftalowego w niepolarnym środowisku reakcji. Zjawisko to obserwuje się w przypadku bezpośredniej polikondensacji. Autorzy jednej z publikacji proponują rozwiązanie polegające na zastosowaniu innego typu soli lub estru wspomnianego monomeru z ugrupowaniem sulfonianowym [141]. Otrzymano w ten sposób wodorozcieńczalny produkt o niedużej zawartości hydrofilowych grup sulfonianowych, który po utwardzeniu wykazywał odporność na wodę i dobre właściwości mechaniczne.

Jak wynika z omówionej literatury, żywice, do otrzymywania których użyto w niewielkim udziale związków zawierających grupy sulfonowe lub ich soli, charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi, nie wykazują rozwarstwiania w temperaturze pokojowej, emitują mało szkodliwych rozpuszczalników do otoczenia oraz mogą nie zawierać amin i alkaliów. Pokrycia wykonane na ich podstawie mają korzystne właściwości i są odporne na wilgoć. Mniejsze stężenie w układzie grup sulfonianowych w stosunku do ugrupowań karboksylowych pozwala na uzyskanie poliestru o wystarczająco hydrofilowym charakterze, ulegającego rozcieńczeniu wodą. Dobra odporność na hydrolizę charakteryzująca omawiane żywice występuje pomimo obecności tych grup jonowych.

PODSUMOWANIE

Nienasycone żywice poliestrowe mają swoją ponad 55-letnią historię. Nadal jednak obserwuje się duże zainteresowanie tą grupą polimerów i wciąż prowadzi się w tej dziedzinie intensywne badania oraz prace rozwojowe.

Postęp wynika tu przede wszystkim z poprawy ich właściwości użytkowych, co umożliwiło rozszerzenie dotychczasowego zakresu użytkowania i wprowadzenie nowych zastosowań. Większość prac rozwojowych z tej dziedziny ściśle wiąże się z zaostrzającymi się wymogami ekologicznymi, dlatego też nadal ważna i aktualna jest problematyka dotycząca ograniczenia emisji styrenu lub całkowitej eliminacji tego monomeru oraz zmniejszenia palności, głównie metodą modyfikacji bezhalogenowej.

Znaczenie techniczne zyskują nowe i mniej typowe technologie żywic poliestrowych z udziałem bezwodników cyklicznych niearomatycznych kwasów dikarboksylowych, żywice modyfikowane estrami winylowymi lub z udziałem β -nienasyconych eterów. Technologie te charakteryzują się zespołem nowych, korzystnych właściwości i będą przedmiotem odrębnej publikacji.

LITERATURA

[1] *Offic. J. Europ. Commun.*: Directive 2004/42/CE of The European Parliament and The Council of 21 April 2004, L 143/87, 30.04.2004. [2] *Offic. J. Europ. Commun.*: Commission Decision, L50/14, 2000. [3] Kornmann X., Berglund L. A., Skerte J., Giannelis E. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1351. [4] Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 1999, **34**, 430. [5] Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 2000, **45**, 541. [6] Suh D., Lim Y. T., Park O. O.: *Polymer* 2000, **41**, 8557. [7] *Pat. WO 97 09 375* (1997). [8] *Pat. jap.* 09 02 816 (1997). [9] *Pat. jap.* 09 220 522 (1997). [10] *Pat. USA* 5 723 653 (1998). [11] *Pat. jap.* 10 17 797 (1998). [12] Suprakas S. R., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539. [13] Materiały Konferencji „Eurofillers '01”, Łódź, 9—12 lipca 2001.

[14] *Polskie zgłosz. pat.* 366 017 (2004). [15] Anonim: *Addit. Polym.* 2003, **10**, 6. [16] Biswas M., Rey S. S.: *Adv. Polym. Sci. Eng.* 2001, **28**, 1. [17] Chen D. Z., He P. S., Pan L. J.: *Polym. Test.* 2003, **22**, nr 6, 689. [18] Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.* 1999, **10**, 1820. [19] Hu Y., Song L., Xu J., Yang L. Z. i in.: *Colloid Polym. Sci.* 2001, **279**, 819. [20] Grand A. F., Wilkie Ch. A.: „Fire Retardancy of Polymeric Materials”, Marcel Dekker, Inc. 2000, str. 1—79.

[21] Troitzsch J.: „Plastics Additives” (red. Gacher R., Muller H.) Hanser Publ., Monachium 1990, 3. wyd. str. 119. [22] Murphy J.: „Additives for Plastics”, Elsevier Sci. Ltd 2001. [23] Laguna O., Vigo P., Madsen E., Collar E. P., Mans V.: *J. Polym. Mater.* 1990, **7**, nr 1, 81. [24] Lewin M., Kirchenbaum G.: „Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials”, BBC Inc., Noewalk 1992. [25] Kicko-Walczak E.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, 576. [26] Kicko-Walczak E.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64**, 439. [27] Hardy M. L. i in.: *Environ Intern.* 2003, **29**, 793. [28] „Brominated Flame Retardants”, Danish Environmental Protection Agency, June 1999. [29] Brzozowski Z. K., Pietruszka N., Żabski L.: *Polimery* 1999, **44**, 411. [30] Fernandes Jr. i in.: *Thermochim. Acta.* 2002, **388**, 283.

[31] Rahman F. i in.: *Sci. Total Environ.* 2001, **275**, 1. [32] Anonim: *Plast. Addit. Comp.* 2000, nr 5, 20. [33] Anonim: *Plast. Addit. Comp.* 2003, nr 4, 18. [34] Hörold S., Walz R., Zopes H-P: *Reinf. Plast.* 2000, **44**, 40. [35] Anonim: *Plast. Addit. Comp.* 2003, nr 5, 23. [36] Randoux Th. i in.: *Progr. Organic Coat.* 2002, **45**, 281. [37] Lu Shui Yu, Hamerton J.: *Progr. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1661. [38] Hörold S.: *Polym. Deg. Stab.* 1999, **64**, 427. [39] Brown N.: *Reinf. Plast.* 1999, **43**, nr 10, 44. [40] Kandola B. K., Hovroks A. R., Myler P., Blair D.: *Composites* 2002, **33**, 805.

[41] Weil F.D., Kinr H.K.: 11th Annual BCC Conference of Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stanford CT, 2—4.06.2000, t. 1, str. 31. [42] Materiały promocyjne firmy Martinswerk GmbH, 2004. www.martinswerk.de. [43] Anonim: *Plast. Addit. Comp.* 2001, nr 3, 4. [44] Shen K. K., Ferm D.: U.S. Borax Inc. Valencia, California 91375, materiały prospektowe 2001. [45] Redfern J. P.: Materiały Konf. „The 5-th Arab. Intern. Conf. on Materials Science — Materials and Fire”, Alexandria, 22—25.03.1998, str. 139—157. [46] Cook M. F., Musselman L. L.: 14th Annual BCC Conference on Fire Retardant, Stanford, CT, 3.06.2003. [47] Levchik G. F., Levchik S. V., Camino G., Costa L., Lesnikovich A. I.: *Fire Mater.* 1996, **20**, 183. [48] Camino G.: Materiały Konf. „World Polymer Congress-IUPAC Macro 2000”, Warszawa, 9—14.07.2000, t. 3, str. 1245. [49] Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 195. [50] Modesti M., Lorenzetti A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **78**, 167.

[51] Penczek P.: Materiały Konf. „Flame Retardants 2000”, Londyn, 6—9.02.2000, t. 1, str. 105. [52] Randoux Th., Vanovervelt J., Van den Bergen H., Camino G.: *Progr. Org. Coat.* 2002, **45**, 281. [53] Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **74**, 493. [54] Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2003, **48**, 352. [55] Kicko-Walczak E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**,

2851. [56] Cusack P. A., Heer M. S., Monk A. W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **58**, 229. [57] Atkinson P. A., Haines P. J., Skinner G. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 351. [58] Petsom A., Roengsumran S. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 17. [59] Evans S. J., Haines P. J., Skinner G. A.: *Thermochim. Acta* 1996, **278**, 77. [60] Dziecioł M., Trzeszczyński J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 2377.
- [61] Baudry A., Dufay J., Regnier N., Mortaigne B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 441. [62] McNeill I. C., Basan S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1993, **41**, 311. [63] Atkinson P. A., Haines P. J., Skinner G. A.: *Thermochim. Acta* 2000, **360**, 29. [64] Baudry A., Dufay J., Regnier N., Mortaigne B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 441. [65] Agraval J. P., Sarvade D. B., Makashir P. S., Mahajan R. R., Dendage P. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **62**, 9. [66] Mortaigne B., Bourbigot S., Le Bras M., Cordellier G., Baudry A., Dufay J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64**, 443. [67] Johansson M.: *Reinf. Plast.* 2000, **44**, nr 10, 34. [68] Kuntzemann G., Kurek: „Herabsetzung von Schadstoffemission bei der Verarbeitung ungesättigter Polyesterharze“, Zentrum für integrierten Umweltschutz e. V., Kassel 1994. [69] Salt-hammer T., Bednarek M. i in.: *J. Photobiol.* 2002, **152**, 1. [70] Anonim: *Mod. Plast. Intern.* 1999, **9**, nr 9, 20.
- [71] Medger T.: *Reinf. Plast.* 2001, **45**, nr 3, 16. [72] Anonim: *Reinf. Plast.* 2002, **46**, nr 9, 10. [73] Anonim: *Reinf. Plast.* 2001, **45**, nr 12, 18. [74] *Pat. jap.* 2003 082038 (2003). [75] *Pat. jap.* 2003 002933 (2003). [76] Prikryl R., Cech V., Balkova R., Vanek J.: *Surf. Coat. Techn.* 2003, **174**, 853. [77] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 6, 28. [78] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 1, 23. [79] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 6, 32. [80] Anonim: *Reinf. Plast.* 1999, **43**, nr 12, 14.
- [81] DSM-BASF Co.: *Reinf. Plast.* 1998, **42**, nr 11, 38. [82] *Pat. europ.* 400 884 (1990). [83] *Pat. USA* 4 918 120 (1990). [84] *Pat. ČSR* 253 150 (1988). [85] *Pat. czeski* 282 793 (1998). [86] *Pat. czeski* 280 597 (1996). [87] *Pat. europ.* PCT 95/05410 (1995). [88] Rodland K.: *Proc. Intern. Comp. Expo'97* 1997, **8**, nr 2, 102. [89] *Pat. USA* 5 688 867 (1997). [90] Anonim: *Reinf. Plast.* 2000, **44**, nr 10, 34.
- [91] Anonim: *Reinf. Plast.* 1997, **41**, nr 3, 46. [92] Anonim: *Reinf. Plast.* 2001, **45**, Supl. 1, 257. [93] Marsh G.: *Reinf. Plast.* 2001, **45**, nr 12, 24. [94] Marsh G.: *Reinf. Plast.* 1999, **43**, nr 10, 36. [95] Anonim: *Reinf. Plast.* 1999, **43**, nr 12, 18. [96] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 6, 28. [97] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 1, 23. [98] Anonim: *Reinf. Plast.* 2003, **47**, nr 6, 32. [99] Prikryl R., Cech V., Balkova R., Vanek J.: *Surf. Coat. Techn.* 2003, **174**, 853. [100] Anonim: *Reinf. Plast.* 2000, **44**, nr 12, 16.
- [101] Hernandez R. D.: *Reinf. Plast.* 2000, **44**, nr 10, 42. [102] Gai G., Yang L. S., Klang J. A.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1998, **79**, 40. [103] Skifvars M., Berglund L., Ericson M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1555. [104] Darby P., Bates A.: *Reinf. Plast.* 2001, **45**, nr 12, 32. [105] Murphy J.: „Additives for Plastics“, Elsevier Sci. Ltd 2001. [106] Hu S. i in.: *Huaxue Yu Nianne* 2003, nr 4, 153. [107] *Pat. jap.* 2003 082038 (2003). [108] *Pat. jap.* 2003 002933 (2003). [109] *Offic. J. Europ. Commun.*, Directive 2001/81/EC of The European Parliament and The Council of 23 Octobre 2001, L 309/22, 27.11.2001. [110] Giordan B.: *Macromol. Symp.* 2002, **187**, 753.
- [111] Matheson R. R.: „High-Solid and Powder Coatings Symposium“, New Orleans, LA, USA, 26—28 lute-go 2003 r. [112] Overbeek A., Buckmann F., Martin E., Steenwinkel P., Annable T.: *Progr. Org. Coat.* 2003, **48**, 125. [113] Joseph R.: *Metal Finish.* 2000, **98**, nr 6, 116. [114] *Europ. Paint Res. News* 2002, **40**, nr 3, 8. [115] Spychaj S., Spychaj T.: Materiały „World Polymer Congress IUPAC Macro 2000“, Warszawa, Polska, 9—14 lipca 2000 r., t. 3, str. 1327. [116] *Pat. europ.* 919 587 (1999). [117] *Pat. USA* 5 993 911 (1999). [118] Masson F., Decker C., Jaworek T., Schwalm R.: *Progr. Org. Coat.* 2000, **39**, 115. [119] *Pat. jap.* 2000 026709 (2000). [120] *Pat. europ.* WO 99 60 046 (1999).
- [121] Johansson M., Glauser T., Jansson A. i in.: *Progr. Org. Coat.* 2003, **48**, 194. [122] Asif A., Shi W.: *Europ. Polym. J.* 2003, **39**, 993. [123] Ratna D., Simon G. P.: *Polymer* 2001, **42**, 8833. [124] Jang J., Oh J. H.: *Polymer* 1999, **40**, 5985. [125] Van Benthem R. A. T. M.: *Progr. Org. Coat.* 2000, **40**, 203. [126] Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mulhaupt R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4240. [127] Hult A., Johansson M., Malmstrom E.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **143**, 1. [128] Vogtle F., Gester mann S., Hesse R. i in.: *Polym. Sci.* 2000, **25**, 987. [129] Frechet J. M. J., Tomalia D. A.: „Dendrimers and Other Dendric Polymers“, Wiley Series in Polymer Science, Wiley, Chichester UK 2002. [130] *Pat. jap.* 10 060 243 (1998).
- [131] *Pat. europ.* 548 705 (1993). [132] Rataj A., Nowak D.: *Chemik* 1996, **49**, nr 2, 35. [133] *Polskie zgłosz. pat.* 324 165 (1999). [134] Thauming K., Moody K. M., Blount W. W.: *Europ. Polym. Paint Colour J.* 1993, **183**, 445. [135] *Pat. USA* 5 218 042 (1993). [136] Li-Huei Lin, Hsin-Jiant Liu, Jiunn-Jer Hwang: *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2002, **211**, 173. [137] Chang Y. H., Lee Y. D., Karlsson O. J., Sundberg D. C.: *Polymer* 2000, **41**, 6741. [138] Chang Y. H., Lee Y. D.: *Polymer* 1999, **40**, 5929. [139] *Pat. USA* 5 349 010 (1994). [140] Rokicki G., Wodzicki H.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **278**, 17.
- [141] Rokicki G., Łukasik L.: *Surf. Coat. Int., Part B: Coat. Trans.* 2001, **84(B3)**, 223.