

EWA KICKO-WALCZAK

Instytut Chemii Przemysłowej  
Zakład Polimerów Ekologicznych i Materiałów dla Medycyny  
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

## Badania nad mechanizmem rozkładu termicznego nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności

STUDIES ON THE MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS WITH REDUCED FLAMMABILITY

**Summary** — On the basis of experimental results the kinetic dependencies describing the process of thermal degradation of polyester compositions [modified with halogen free fire retardant (Sn/Zn system)] (Figs. 11—13) as well as the mechanism of the process have been characterized. Thermogravimetric methods (TG, Figs. 1—4 and 8—10) including TG coupled either with Fourier transformation infrared spectroscopy (TG—FT-IR, Figs. 6—7) or with mass spectrometry (TG-MS) have been used in the investigations. It has been found that modification of polyesters using Sn/Zn system causes significant limitation of CO<sub>2</sub> evolution and moderation of the combustion process because of slowing down the flame propagation as a result of modifier action. It has been established that stabilizing effect of fire retardant is a result of surface spherical barrier formation, which blocks the heat flow from the decomposition zone to the inner layers of a substance. A mechanism of polyester resins thermal stabilization using Sn/Zn system has been proposed.

**Key words:** unsaturated polyester resins, flammability retardation, flame retardant (Sn/Zn system), TG, TG—FT-IR and TG-MS methods, kinetics and mechanism of thermal decomposition.

Nienasycone żywice poliestrowe (NŻP) należą do grupy polimerów termoutwardzalnych, które znajdują szerokie zastosowanie jako składniki materiałów kompozytowych w przemyśle samochodowym, elektromaszynowym, okrętowym oraz w budownictwie [1, 2]. Ponieważ szereg zastosowań NŻP dotyczy pomieszczeń i przestrzeni zamkniętych, zatem informacje na temat mechanizmu ich termicznej degradacji (np. szybkości reakcji, rodzaju produktów wydzielających się podczas spalania) stają się bardzo istotne, a odpowiednie modyfikacje pozwalają na znalezienie nowych zastosowań w praktyce przemysłowej.

Mimo znaczenia tego zagadnienia, 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 małowcząsteczkowych stwierdzono występowanie przeniesienia atomu wodoru z położenia  $\beta$  i powstawanie oligomerów nienasyconych z końcowymi grupami karboksylowymi [3, 4]. W warunkach termooksydacji proces rozkładu rozpoczyna się utworzeniem wodornadtlenku z udziałem grupy metylenowej [5]. Jedno-

częście metodą DTA zarejestrowano niewielki efekt egzotermiczny, poprzedzający endotermiczny efekt topnienia, co może wskazywać na występowanie reakcji utleniania termicznego już w fazie stałej [6]. Wydzielanie się z poliestrów szeregu lotnych produktów rozkładu w wyższej temperaturze (m.in. aldehydu octowego, formaldehydu, acetonu) potwierdzono metodami pirolitycznej chromatografii gazowej [7] i pirolitycznej spektrometrii masowej [8]. Mała liczba atomów wodoru w położeniu  $\beta$  utrudnia rozkład grupy estrowej i wtedy zaczyna przeważać depolimeryzacja; jednak nawet małe ilości powstającego wówczas kwasu (lub bezwodnika) spowalniają lub wręcz blokują przebieg dalszej depolimeryzacji makrołańcuchów [9—11].

Przedmiotem pracy Andersona i Freemana [12] była degradacja termiczna żywicy poliestrowej na podstawie glikolu propylenowego oraz bezwodnika maleinowego lub ftalowego sieciowanej styrenem. Zaproponowali oni mechanizm rozkładu podczas termooksydacji, obejmujący atak czynnika utleniającego na atom węgla w położeniu  $\alpha$  w ugrupowaniu styrenowym oraz następne przegrupowanie i przeniesienie atomu wodoru przy atomie węgla  $\beta$  na rodnik benzyłowy.

W pracy [13] analizowano (metody TGA i DSC) przebieg rozkładu czterech serii bromowanych żywic poliestrowych, opartych na 1,2-propanodiolu 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 użyty 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. [14] zajmowali się degradacją termiczną NŻP (roztwór w styrenie) zawierających cyklopentadien. Wartość energii aktywacji ( $E$ ) etapu inicjowania rozkładu określono na ok. 100 kJ/mol, co odpowiada depolimeryzacji polistyrenu; w przypadku stopnia prze-reagowania wynoszącego 0,5 (rozkład usieciowanej struktury poliestrowej) wartość  $E$  wynosiła ok. 170 kJ/mol.

Agraval i in. [15] badali kinetykę izotermicznego rozkładu trzech nowych gatunków NŻP otrzymanych z glikolu dietylowego oraz kwasu izoftalowego i adypinowego, a także maleinowego bądź 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. [16] zastosowali metodę „niezmiennych parametrów kinetycznych” („Invariant Kinetic Parameters”) w celu określenia zależności kinetycznych procesu rozkładu NŻP z małą zawartością styrenu. Analiza rozkładu prawdopodobieństwa szeregu funkcji kinetycznych potwierdziła złożony charakter procesu, uwarunkowanego zjawiskami dyfuzyjnymi.

Inne prace dotyczące badań NŻP metodami termicznymi [17–19] nie zawierają bliższych danych odnoszących się do kinetyki depolimeryzacji.

Jak wynika z przedstawionego powyżej przeglądu literatury, dotychczasowe badania nad termicznym rozkładem NŻP pozostawiają jeszcze dużo możliwości poznawczych. W związku z tym postanowiłam podjąć tę interesującą (również z praktycznego punktu widzenia) tematykę; przedmiotem moich badań stały się kompozycje poliestrowe zawierające jako antypireny układy Sn/Zn.

W tym miejscu należy podkreślić, że związki cyny stanowią w ostatnich latach przedmiot zainteresowania badawczego jako antypireny stosowane do polimerów zawierających chlor. W porównaniu z szeroko stosowanymi dotychczas związkami antymonu są mniej toksyczne i ograniczają wydzielanie dymu podczas spalania polimerów. Mechanizm działania związków cyny wciąż nie jest w pełni wyjaśniony.

Dowodów występowania możliwych oddziaływań pomiędzy halogenowanymi monomerami stosowanymi

do wytwarzania żywic poliestrowych i związkami cyny poszukiwano metodą DSC [20]. Zaobserwowano, że zarówno  $ZnSn(OH)_6$ , jak i  $ZnSnO_3$  reagują z monomerym, co uwidoczniło się występowaniem wyraźnego piku egzotermicznego.

W katalitycznych reakcjach z udziałem SnO i  $Sn(OH)_2$  mogą uczestniczyć wtórne produkty rozkładu (np. rodniki  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $RO^\bullet$ ) powstałe w wyniku rozpadu wiązania estrowego.

Nieliczne informacje na temat degradacji NŻP wskazują mianowicie na występowanie charakterystycznych reakcji w procesie ich rozkładu. Wymienia się przy tym przypadkowy rozpad wiązań (*random scission*), reakcje wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia oraz wtórne reakcje produktów rozkładu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do badań wytypowano kompozycje na podstawie halogenowej nienasyconej żywicy poliestrowej typu „Polimal” zawierającej jako antypireny płomienia i dymu związki cynowo-cynkowe, głównie  $ZnSn(OH)_6$ .

— Nienasycona żywica poliestrowa — „Polimal P163-53” (Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyn) zawierająca w łańcuchu poliestrowym 9,3% Cl, 6,7% Br oraz 35% styrenu jako monomeru sieciującego.

— Wodorotlenek cynowo-cynkowy  $ZnSn(OH)_6$  — „Flamtard H” (Alcan Chemicals Europe) w postaci białego proszku o następującej charakterystyce: średni wymiar cząstek — 3,5  $\mu m$ ; ciężar właściwy — 3,6  $g/cm^3$ ; gęstość — 0,6  $g/cm^3$ ; przewodnictwo (maks.) — <3000  $\mu S/cm$ ; zawartość wilgoci (maks.) — <0,5%; metale ciężkie (maks.) <0,025 ppm; temperatura rozkładu — >200°C.

— Układ utwardzający — „Ketonox” (wodoronadtlenek ketonu metyloowoetylowego) + naftenian kobaltu (1% Co).

W pracy zastosowano również  $SnO_2$  i  $ZnO$  w celu porównawczego określenia efektywności uniepalniania związków cynowo-cynkowych.

### Otrzymywanie kompozycji

Ustaloną ilość (por. tabela 1) związku cynowo-cynkowego wprowadza się do wytypowanej żywicy poliestrowej przed dodaniem układu utwardzającego. Korzyst-

**Tabela 1.** Zawartość  $ZnSn(OH)_6$  w kompozycjach z NŻP  
**Table 1.** Contents of  $ZnSn(OH)_6$  in unsaturated polyester resins

Numer próbki	Zawartość $ZnSn(OH)_6$ , % mas.
1	0
2	2
3	5
4	10
5	40

nie operację tę przeprowadza się w mieszalniku, który zapewnia dobre wymieszanie w celu uzyskania całkowitej jednorodności przed utwardzeniem. Ze względu na małe ilości dodawanego układu Sn/Zn, jego rozdrobnienie oraz odpowiedni stan powierzchni ziaren nie trzeba stosować modyfikatorów sprzęgających (*coupling agents*) matrycę polimerową z napełniaczem.

## Metodyka badań

### Analiza termogravimetryczna

Analizę termogravimetryczną prowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego „Netzsch TG 209”, stosując tygiel korundowy. Warunki pomiaru:

— wariant dynamiczny — cztery szybkości ogrzewania: 2,5; 5; 10 lub 20 deg/min, atmosfera azotu lub powietrza, przepływ gazu 30 cm<sup>3</sup>/min;

— wariant izotermiczny: temperatura odpowiadająca 10, 20 lub 30% ubytku masy na krzywej TG uzyskanej w warunkach szybkości ogrzewania 10 deg/min, czas wygrzewania w tej temperaturze — 150 min.

### Analiza termogravimetryczna sprzężona ze spektrofotometrią w podczerwieni z transformacją Fouriera (TG—FT-IR)

Użyto analizatora termogravimetrycznego „Mettler-Toledo TGA/SDTA 851” (szybkość ogrzewania — 20 deg/min, masa próbki — ok. 2 mg, przepływ powietrza — 50 cm<sup>3</sup>/min) oraz spektrometru „FT-IR JASCO 610”. Urządzenia połączone łącznikiem kapilarnym ogrzewanym gradientowo, aby uniknąć kondensacji produktów lotnych na ściankach.

### Analiza termogravimetryczna sprzężona ze spektrometrią mas (TG-MS)

Zastosowano aparat symultaniczny „TGA-DTA SDT 2960” firmy TA Instruments połączony bezpośrednio z kwadrupulowym spektrometrem mas „Thermostar” firmy Balzers; napięcie jonizacji — 70 eV, masa próbki — ok. 3 mg, szybkość ogrzewania — 20 deg/min.

### Określanie rozkładu temperatury podczas spalania

Wybrane próbki poddawano spalaniu w atmosferze zawierającej określoną zawartość tlenu, w warunkach zgodnych z tymi, jakie należy stosować wyznaczając wskaźnik tlenowy wg ASTM D2863-78. Zawartość tlenu dobierano tak, aby próbka paliła się spokojnym płomieniem i nie gasła podczas trzech minut od chwili podpalenia. Dobierano stężenie tlenu o 20% większe od stosowanego podczas określania wartości wskaźnika tlenowego lub wyznaczano je doświadczalnie. Takie warunki badania stworzyły lepszą możliwość obserwacji zachodzących zjawisk.

## ANALIZA KINETYCZNA ORAZ WYBÓR MODELU

W celu pełniejszego poznania procesu degradacji termicznej uniepalnionych NŻP przeprowadzono analizę

kinetyczną na podstawie krzywych TG uzyskanych w warunkach różnych szybkości ogrzewania. Wykorzystano ogólne równanie kinetyczne:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

gdzie:  $\alpha$  — stopień przemiany,  $t$  — czas,  $k$  — stała szybkości,  $T$  — temperatura.

Po wprowadzeniu równania Arrheniusa [ $k(T) = A \exp(E/RT)$ ] otrzymano następującą zależność:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (2)$$

gdzie:  $E$  — pozorna energia aktywacji,  $A$  — czynnik przedwykładniczy,  $R$  — stała gazowa.

Po uwzględnieniu stałej szybkości ogrzewania  $\beta = dT/dt$  i po odpowiednim przekształceniu równanie (2) przybiera postać:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3)$$

Scalkowanie równania (3) prowadzi do wyrażenia:

$$G(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

które nie ma rozwiązań analitycznych — prawa strona odpowiada szeregowi nieskończonych funkcji  $\gamma$ .

Po zlogarytmowaniu zależności (4) otrzymujemy:

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln\beta + \ln p(x) \quad (5)$$

gdzie wyrażenie  $p(x)$  to

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (6)$$

oraz  $x = E/RT$ .

Po zastosowaniu przybliżenia całki wykładniczej w postaci szeregu zaproponowanego przez Doyle'a

$$\ln p(x) = -5,3305 + 1,052x \quad (7)$$

otrzymuje się zależność:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln G(\alpha) - 5,3305 + 1,052x \quad (8)$$

W przypadku serii pomiarów w warunkach szybkości ogrzewania  $\beta_1, \dots, \beta_j$  i stopnia konwersji  $\alpha = \alpha_k$  wykres zależności  $\ln\beta_j = f(1/T_{jk})$  stanowi linie proste o nachyleniu  $\alpha = -1,052 E/R$ . Temperatura  $T_{jk}$  odpowiada konwersji  $\alpha_k$  osiągniętej w warunkach szybkości ogrzewania  $\beta_j$ .

Ponieważ nachylenie linii prostych jest proporcjonalne do energii aktywacji, zatem w ten sposób można obliczyć wartość  $E$ . Metoda ta nosi nazwę metody Oza—Flynn—Walla.

Inna metoda izokonwersyjna (Friedmana) wykorzystuje następującą zależność:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln f(\alpha) + \ln A - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

która umożliwia wyznaczenie wartości pozornej energii aktywacji — bez uprzedniej znajomości postaci funkcji

$f(\alpha)$  — z wykresu zależności  $\ln(d\alpha/dt)$  względem  $1/T$  dotyczących tych samych stopni przemiany.

Do określenia postaci funkcji  $f(\alpha)$  opisującej jeden z modeli kinetycznych procesu rozkładu wymienionych w tabeli 2 wykorzystywano w dalszych badaniach metodę regresji nieliniowej.

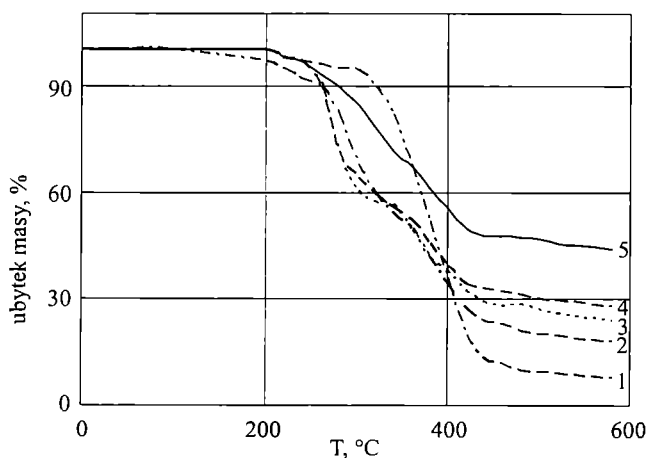
**T a b e l a 2.** Postać matematyczna wstępnie wybranych modeli kinetycznych opisujących proces rozkładu

**T a b l e 2.** Mathematical forms of preliminary chosen kinetic models describing the decomposition process

Model	Symbol	$f(\alpha)$
Reakcja I rzędu	F1	$(1 - \alpha)$
Reakcja $n$ -tego rzędu	Fn	$(1 - \alpha)^n$
Johnson—Mehl—Avrami	JMA	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$
2D wzrost zarodków (Avrami)	A2	$2[- \ln(1 - \alpha)^{1/2}](1 - \alpha)$
3D wzrost zarodków (Avrami)	A3	$3[- \ln(1 - \alpha)^{2/3}](1 - \alpha)$
1D dyfuzja	D1	$1/2 \alpha$
2D dyfuzja	D2	$1/[- \ln(1 - \alpha)]$
3D dyfuzja (Jander)	D3	$3(1 - \alpha)^{2/3}/2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Reakcja $n$ -tego rzędu z auto-katalizą	Cn	$(1 - \alpha)^n(1 + K_{kat.} \alpha)$
3D dyfuzja (Ginstling—Brounshtein)	D4	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$
$n$ D zarodkowanie (Avrami—Erofeev)	An	$n[- \ln(1 - \alpha)^n](1 - \alpha)$
Równanie Prouta—Tompkinsa	Bna	$(1 - \alpha)^n \alpha^a$

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Z wyników badań metodą termogravimetryczną przedstawionych na rys. 1 widać, że rozkład termiczny niemodyfikowanej żywicy poliestrowej (krzywa 1) rozpoczyna się w temp. ok. 280°C i przebiega jednoetapowo



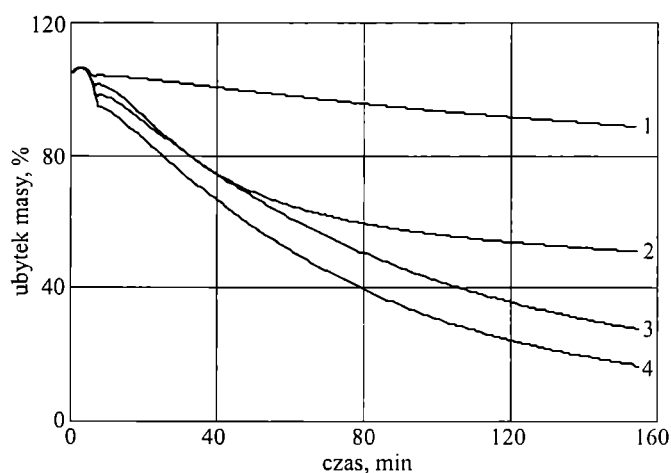
**Rys. 1.** Krzywe TG próbek 1—5 wg tabeli 1; szybkość ogrzewania 10 deg/min, numery krzywych odpowiadają numerom próbek w tabeli

**Fig. 1.** TG curves of samples 1—5; heating rate 10 deg/min, numbers of curves correspond to the numbers of the samples in Table 1

do temp. ok. 420°C; maksimum szybkości rozkładu występuje w temp. ok. 360°C. Próbki zawierające  $ZnSn(OH)_6$  (krzywe 2—5) ulegają rozkładowi w dwóch etapach: w temp. 240—340°C, oraz w temp. 340—420°C.

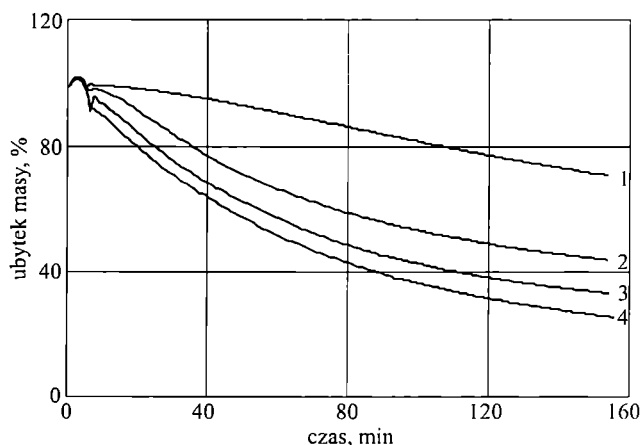
Ponadto rysunek ten wykazuje, że zwiększenie zawartości  $ZnSn(OH)_6$  z 5% mas. do 10% mas. (odpowiednio próbki 3 i 4 z tabeli 1) nie polepsza już w istotny sposób termostabilności NZP. Dlatego też w dalszych badaniach ograniczono się do badania kompozycji z udziałem 2 i 5% mas. antypirenu (odpowiednio próbki 2 i 3 z tabeli 1).

Na rysunkach 2—4 zostały przedstawione krzywe termogravimetryczne procesu rozkładu próbek 1—3 z tabeli 1 zrealizowane w warunkach izotermicznych. Pomiary te przeprowadzono w celu stwierdzenia czy w badanym obszarze temperatury nie występują efekty



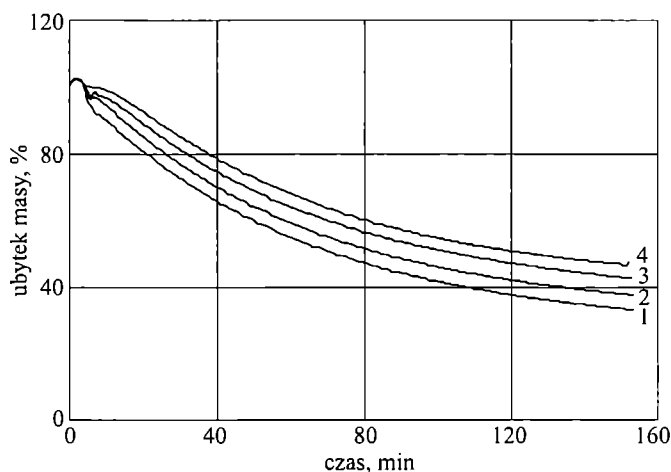
**Rys. 2.** Krzywe TG próbki 1 w warunkach izotermicznych; temperatura: 1 — 266°C, 2 — 321°C, 3 — 351°C, 4 — 367°C

**Fig. 2.** TG curve of sample 1 in isothermal conditions; temperature: 1 — 266°C, 2 — 321°C, 3 — 351°C, 4 — 367°C



**Rys. 3.** Krzywe TG próbki 2 w warunkach izotermicznych; temperatura: 1 — 226°C, 2 — 266°C, 3 — 291°C, 4 — 306°C

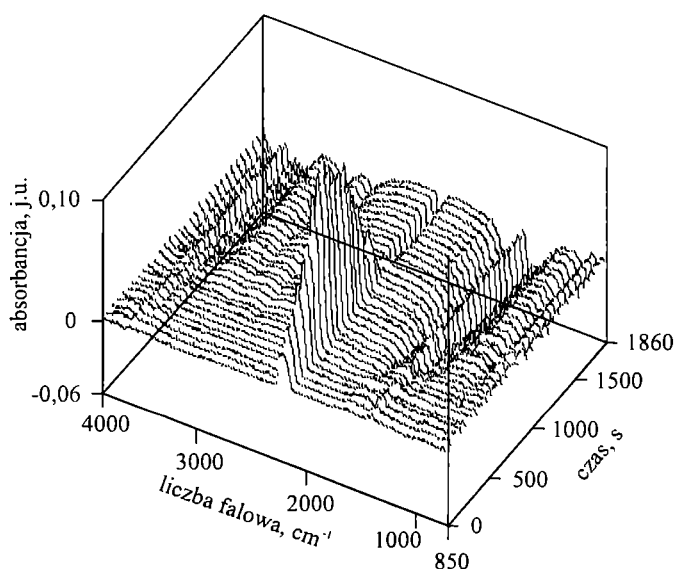
**Fig. 3.** TG curve of sample 2 in isothermal conditions; temperature: 1 — 226°C, 2 — 266°C, 3 — 291°C, 4 — 306°C



Rys. 4. Krzywe TG próbki 3 w warunkach izotermicznych; temperatura: 1 — 251°C, 2 — 267°C, 3 — 281°C, 4 — 292°C  
Fig. 4. TG curve of sample 3 in isothermal conditions; temperature: 1 — 251°C, 2 — 267°C, 3 — 281°C, 4 — 292°C

termiczne charakteryzujące się dłuższym czasem indukcji. Stwierdzono brak tego rodzaju efektów. Zatem przebieg procesu rozkładu można badać metodami dynamicznymi i prowadzić dalszą analizę kinetyczną procesu.

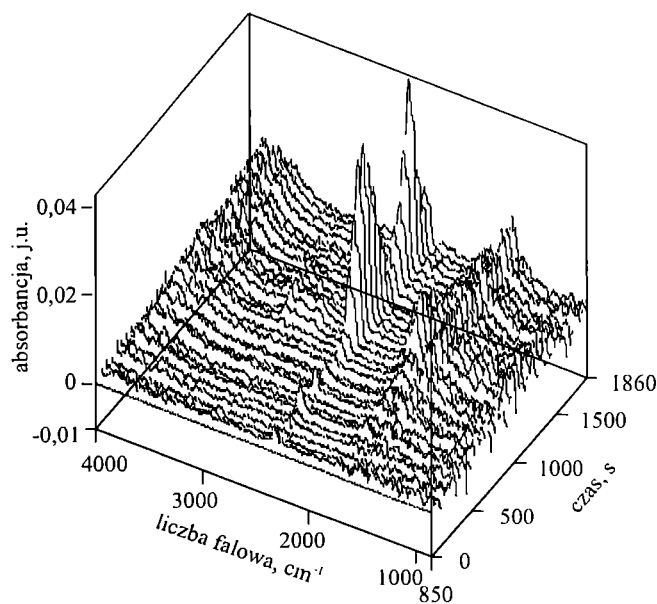
Do identyfikacji lotnych produktów rozkładu NŻP posłużyły metody sprzężone TG—FT-IR lub TG-MS. Widmo FT-IR próbki 1 (czysty „Polimal”) obejmuje charakterystyczne pasma absorpcji w obszarze  $\sim 2470$ , 1750 i  $1200\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające  $\text{CO}_2$  oraz grupom funkcyjnym C=O i C-O (rys. 5). Mierzona metodą TG-MS intensywność wydzielania się lotnych produktów podczas rozkładu termicznego tej próbki dostarcza dodatko-



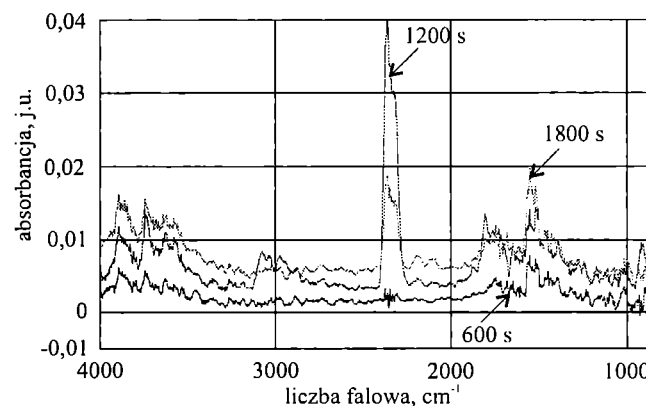
Rys. 5. Zbiornicze widmo FT-IR lotnych produktów rozkładu próbki 1  
Fig. 5. FT-IR spectrum of volatile products of sample 1 decomposition

wych informacji na temat złożonego przebiegu depolimeryzacji kompozycji poliestrowych. Zaobserwowano wydzielanie się bezwodnika ftalowego w temp. ok. 330°C; w temp. ok. 380°C wydzielają się styren, kwas benzoowy i mieszanina związków aromatycznych.

Wynik analizy TG—FT-IR modyfikowanego „Polimalu” (próbka 3) wskazuje na znacznie mniejsze ilości wydzielającego się  $\text{CO}_2$  (rys. 6). Na dalszym etapie rozkładu pojawiają się śladowe ilości wody i HBr (liczba falowa odpowiednio  $3200\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$  i  $\geq 3000\text{ cm}^{-1}$ ; rys. 7).



Rys. 6. Zbiornicze widmo FT-IR lotnych produktów rozkładu próbki 3  
Fig. 6. FT-IR spectrum of volatile products of sample 3 decomposition



Rys. 7. Widma FT-IR lotnych produktów rozkładu próbki 3 zarejestrowane po określonych czasach degradacji podanych na rysunku  
Fig. 7. FT-IR spectra of volatile products of sample 3 decomposition registered after degradation times specified in the figure

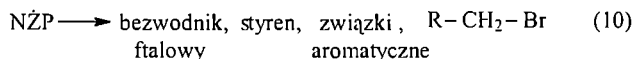
Mechanizm działania antypirenu można wstępnie podzielić na dwie grupy: aktywność w fazie gazowej

(w trakcie spalania powstają lotne produkty pośrednie spowalniające propagację płomienia) lub aktywność w fazie stałej, czyli skondensowanej (na skutek reakcji chemicznej lub oddziaływania fizycznego następuje zmiana struktury tej fazy, co powoduje inny przebieg procesu rozkładu).

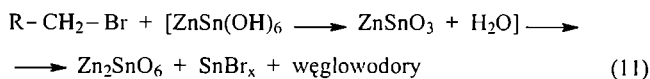
Z oceny metodą dyfrakcji rentgenowskiej pozostałości po rozkładzie [13] wynika, że ogrzewanie do temp. 300°C powoduje rozkład  $ZnSn(OH)_6$  do  $ZnSnO_3$ , natomiast dalsze ogrzewanie (do temp. 1000°C) prowadzi do powstawania  $Zn_2SnO_4$  i  $SnO_2$ .

Na podstawie publikacji [21] można wnioskować, że obecność cyny ułatwia przejście bromu do fazy gazowej w postaci  $SnBr_n$ ; ten ostatni z kolei reaguje z wytworzeniem lotnego bromowodoru oraz tlenku cyny jako pozostałości. Uwzględniając wartości temperatury wrzenia bromków cyny ( $SnBr_4$  — 202°C,  $SnBr_2$  — 620°C) można przypuszczać, że brom przechodzi do fazy gazowej w postaci tetrabromku. Ponieważ powstający tu bromowódor może działać jako „wylapywacz” rodników, sugeruje to, że  $ZnSn(OH)_6$  i  $ZnSnO_3$  jako antypireny powinny być bardziej skuteczne niż tlenek cyny.

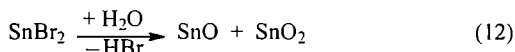
Na podstawie przedstawionych powyżej danych doświadczalnych można zaproponować następujący mechanizm termicznego stabilizowania NŻP za pomocą  $ZnSn(OH)_6$ :



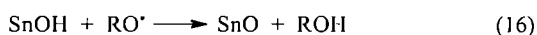
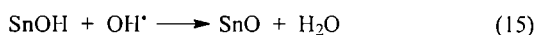
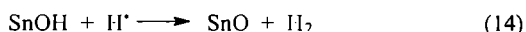
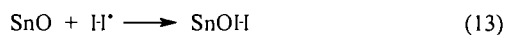
gdzie: R — łańcuch węglowodorowy



gdzie: x = 2 lub 4



Jak już wspomniano, można przyjąć, że powstałe w wyniku rozpadu wiązań estrowych NŻP rodniki  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $RO^\bullet$  mogą uczestniczyć w reakcjach z  $SnO$  i  $SnOH$  [21—25]:



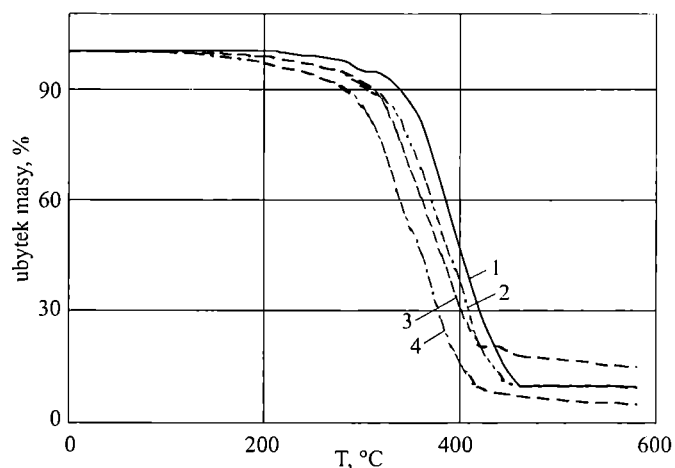
Opisane wyżej reakcje (13)—(16) tworzą tzw. cykl katalityczny.

Podczas spalania w atmosferze tlenowej czas spalania w przypadku próbki 1 przekracza 400 s, a maksymalna temperatura wynosi ok. 700°C.

Próbka 3 charakteryzowała się skróconym okresem spalania, podczas którego przez dłuższy czas występowała temperatura przekraczająca 650°C.

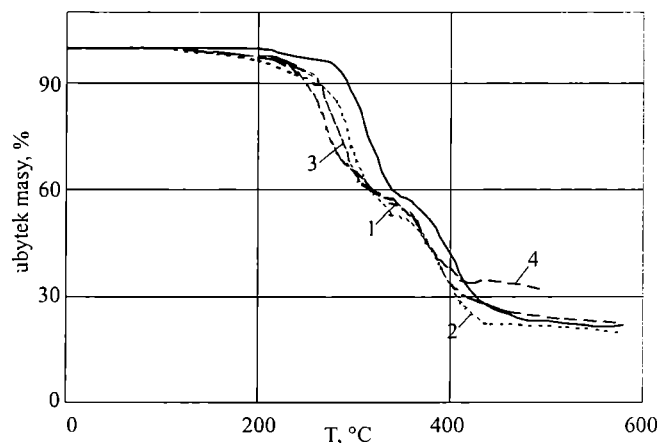
Końcowy etap spalania wyróżnia się „wygladzonym” przebiegiem świadczącym o spowalnianiu propagacji płomienia przez stabilizator (mechanizm w fazie gazowej). Na podstawie spalania próbek porównawczych „Polimalu” modyfikowanych bądź dodatkiem 5%  $ZnO$ , bądź też mieszaniną 2,5%  $ZnO$  + 2,5%  $SnO_2$  stwierdzono brak wpływu wymienionych modyfikatorów na zmianę profilu temperaturowego spalania; potwierdza to istotną korzyść wynikającą z zastosowania antypirenu cynowo-cynkowego.

Rysunki 8—10 dotyczą wyników pomiarów termicznych próbek 1—3 wg tabeli 1 metodą termogravimetryczną.



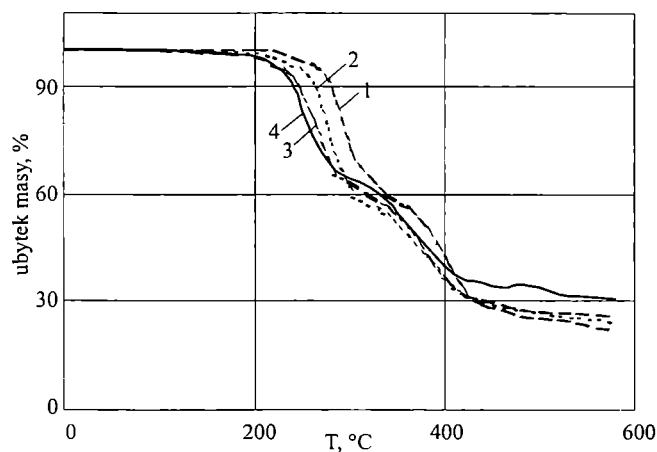
Rys. 8. Wpływ szybkości ogrzewania na przebieg krzywych TG próbki 1; szybkość ogrzewania (deg/min): 1 — 20, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 2,5

Fig. 8. Effect of heating rate on the course of TG curves of sample 1; heating rate (deg/min): 1 — 20, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 2.5



Rys. 9. Wpływ szybkości ogrzewania na przebieg krzywych TG próbki 2; oznaczenie krzywych jak na rys. 8

Fig. 9. Effect of heating rate on the course of TG curves of sample 2; curves designation as in Fig. 8



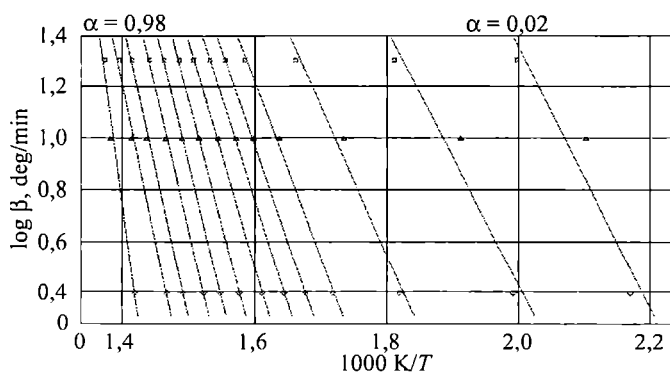
Rys. 10. Wpływ szybkości ogrzewania na przebieg krzywych TG próbki 3; oznaczenie krzywych jak na rys. 8  
Fig. 10. Effect of heating rate on the course of TG curves of sample 3; curves designation as in Fig. 8

Przedstawiono na nich krzywe termogravimetryczne procesu rozkładu próbek 1—3 z tabeli 1 badanych w warunkach różnych szybkości ogrzewania. Stosując wybrane szybkości ogrzewania potwierdzono znaną w analizie termicznej polimerów zależność, że wzrost tej szybkości powoduje przesunięcie krzywych rozkładu w stronę wyższej temperatury.

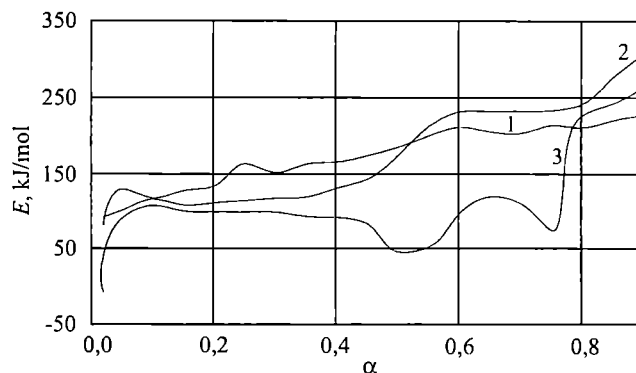
Powyższa metoda opiera się na wykorzystaniu pomiarów termicznych w warunkach dynamicznych, co pozwoliło na kontynuację analizy kinetycznej procesu.

Wyrażenie  $f(\alpha)$  w równaniu (1) opisanym w rozdziale poświęconym analizie kinetycznej przedstawia postać funkcji matematycznej opisującej model kinetyczny.

Wyniki analizy kinetycznej za pomocą metody Ozawa—Flynn—Walla przedstawia rys. 11.



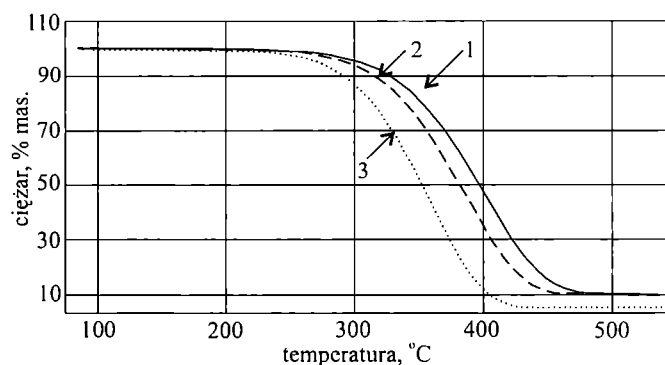
Rys. 11. Wyniki analizy procesu rozkładu próbki 1 metodą Ozawa—Flynn—Walla (zakres konwersji 0,01—0,98)  
Fig. 11. Results of the analysis of sample 1 decomposition process by Ozawa—Flynn—Wall method (conversion range 0.01—0.98)



Rys. 12. Pozorna energia aktywacji ( $E$ ) w funkcji konwersji ( $\alpha$ ) podczas procesu rozkładu termicznego próbek 1—3 obliczona metodą Friedmana; numery krzywych odpowiadają numerom próbek w tabeli 1

Fig. 12. Apparent activation energy ( $E$ ) versus conversion ( $\alpha$ ) during the process of thermal decomposition of the samples 1—3, calculated by Friedman method; numbers of curves correspond to the numbers of the samples in Table 1

Na podstawie wyników analizy izokonwersyjnej można określić pozorną energię aktywacji w funkcji stopnia przemiany ( $\alpha$ ) (rys. 12). Z przebiegu krzywych wynika, że bariera energii aktywacji jest wyższa w przypadku próbek modyfikowanych (2 i 3) w obszarze  $\alpha > 0,8$ , co odpowiada temp. ok. 400°C. Rozkład niemodyfikowanej próbki 1 przebiega w trzech etapach. Na pierwszym etapie wartość  $E$  wynosi ok. 130 kJ/mol; jest ona porównywalna z energią depolimeryzacji usieciowanego polistyrenu [26]. Na drugim etapie — wartość  $E$  mieści się w przedziale 150—170 kJ/mol i można ją przypisać rozkładowi sieci poliestrowej, podczas gdy trzeci etap ( $E > 200$  kJ/mol) to przypadkowy rozkład makrołańcu-



Rys. 13. Porównanie danych doświadczalnych i funkcji dopasowania na podstawie parametrów kinetycznych modelu Avrami—Erofeeva w procesie rozkładu próbki 1 w warunkach różnych szybkości ogrzewania; szybkość ogrzewania (deg/min): 1 — 10, 2 — 5, 3 — 2,5

Fig. 13. Comparison of experimental data and matching function on the basis of kinetic parameters of Avrami—Erofeev model, in the process of sample 1 decomposition at various heating rates (deg/min): 1 — 10, 2 — 5, 3 — 2.5

cha prowadzący do powstania małowcząsteczkowych produktów rozkładu.

Najlepsze dopasowanie statystyczne (F-test) w przypadku czystej niemodyfikowanej żywicy poliestrowej (próbka 1) odpowiadało modelowi Avramiego—Erofeeva (wzrost zarodków — rys. 13). Natomiast w odniesieniu do próbek uniepalnionych  $ZnSn(OH)_6$  najlepsze dopasowanie dotyczyło autokatalizowanej reakcji  $n$ -rzędu.

#### PODSUMOWANIE

Wprowadzenie do NŻP antypirenu w postaci  $ZnSn(OH)_6$  spowodowało zmianę przebiegu kinetycznego procesu rozkładu w porównaniu z rozkładem żywicy niemodyfikowanej (czystego „Polimalu”). Model Avramiego—Erofeeva najdokładniej opisujący proces rozkładu niemodyfikowanej żywicy, opiera się na założeniu, że szybkość powstawania miejsc zarodkujących rozkład zależy od liczby energetycznie uprzywilejowanych tego rodzaju miejsc — są to najczęściej defekty lub tzw. struktury nieregularne. Zwiększenie liczby zarodków rozkładu ma charakter zjawiska powierzchniowego lub dyfuzyjnego, przy czym obserwuje się także łączenie zarodków w strefie reakcji. Wprowadzenie do układu dodatku w postaci  $ZnSn(OH)_6$  powoduje zmianę kinetycznego przebiegu procesu rozkładu w sposób umożliwiający opis tego procesu modelem (auto)katalizowanej reakcji  $n$ -tego rzędu ( $n = 2$ ). Wskazuje to na zmniejszenie roli zarodkowania jako zjawiska ograniczającego szybkość całego procesu oraz na decydującą rolę związków cyny, stabilizujących termicznie układ polimerowy (reakcje tzw. cyklu katalitycznego).

Stabilizujący wpływ  $ZnSn(OH)_6$  w świetle otrzymanych wyników analizy kinetycznej można wytłumaczyć jako złożony efekt reakcji chemicznych oraz utworzenie skutecznej bariery powierzchniowej, blokującej lub spowalniającej przepływ ciepła ze strefy rozkładu do substratu, co stwierdzono już wcześniej w badaniach procesu spalania za pomocą kalorymetru stożkowego [2] oraz w obecnych badaniach autorki [27].

Reasumując powyższe rozważania należy uznać, iż zastosowanie układu Sn/Zn w odniesieniu do nienasyconych żywic poliestrowych stanowi efektywną metodę podwyższenia stabilności termicznej oraz ograniczenia ich palności.

#### LITERATURA

- Kicko-Walczak E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 379.
- Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2000, **45**, 808.
- Buxbaum L. H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1968, **7**, 182.
- Pilati F., Manaresi P., Fortunato B., Muñari A., Passalacqua V.: *Polymer* 1981, **22**, 799.
- Zimmermann H.: w „Developments in Polymer Degradation” (red. Grassie N.), Applied Science, t. 4, Londyn 1984.
- Evans S. J., Haines P. J., Skinner G. A.: *Thermochim. Acta* 1996, **278**, 77.
- Dzięcioł M., Trzeczcyński J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 2377.
- Baudry A., Dufay J., Regnier N., Mortaigne B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 441.
- McNeil I. C., Basan S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1993, **41**, 311.
- Grassie N., Grant D. H.: *Polymer* 1960, **1**, 445.
- Grassie N., Johnston A., Scotney A.: *Eur. Polym. J.* 1981, **17**, 589.
- Anderson D. A., Freeman E. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1959, **1**, 192.
- Atkinson P. A., Haines P. J., Skinner G. A.: *Thermochim. Acta* 2000, **360**, 29.
- Baudry A., Dufay J., Regnier N., Mortaigne B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 441.
- Agraval J. P., Sarvade D. B., Makashir P. S., Mahajan R. R., Dendage P. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **62**, 9.
- Mortaigne B., Bourbigot S., Le Bras M., Cordellier G., Baudry A., Dufay J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64**, 443.
- Pielichowski J., Pielichowski K.: *J. Therm. Anal.* 1995, **43**, 505.
- Cusack P. A., Heer M. S., Monk A. W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **58**, 229.
- Weil E. D., Hirschler M. M., Patel N. G., Said M. M., Shakir S.: *Fire Mat.* 1992, **16**, 159.
- Allen N. S., Edge M.: „Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation”, Elsevier Applied Science, Londyn 1992.
- Atkinson P. A., Haines P. J., Skinner G. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 351.
- Pielichowski K., Hamerton I.: *Polymer Commun.* 1998, **39**, 241.
- Pielichowski K., Hamerton I.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 171.
- Bains R. S., Cusack P. A., Monk A. W.: *Eur. Polym. J.* 1990, **11**, 1221.
- Cusack P. A., Heer M. S., Monk A. W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **58**, 229.
- Yang Y. S., Lee L. J.: *Polymer* 1988, **29**, 1793.
- Kicko-Walczak E.: *J. Appl. Polym. Sci.* (w druku).

Otrzymano 11 VI 2002 r.