

MAŁGORZATA WIĄCEK, EWA SCHAB-BALCERZAK^{*)}

Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

Metody uniepalniania polistyrenu uwzględniające istotną rolę modyfikacji chemicznej

Cz. I. MECHANIZM PALENIA POLIMERÓW, METODY BADANIA PALNOŚCI ORAZ MODYFIKACJE FIZYCZNE POLISTYRENU

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący metod modyfikacji polistyrenu (PS) w celu zwiększenia jego odporności na palenie. Przedstawiono różne rodzaje środków uniepalniających (antypirenów), koncentrując się głównie na antypirenach reaktywnych, czyli wbudowanych w strukturę łańcucha PS. W praktyce przemysłowej w celu ograniczenia palności polistyrenu stosuje się antypireny addytywne. W literaturze również główną uwagę poświęca się modyfikacji fizycznej. Stosunkowo niewiele można znaleźć prac opisujących zastosowania modyfikacji chemicznej, która może stanowić interesującą alternatywę. Problem uniepalniania PS pozostaje aktualny z uwagi na konieczność wycofywania powszechnie stosowanych antypirenów addytywnych, wynikającego z prawodawstwa Unii Europejskiej. W artykule omówiono mechanizm palenia polimerów, w tym degradację termiczną PS. Omówiono metody badania palności oraz przedstawiono modyfikacje polistyrenu antypirenami addytywnymi.

Słowa kluczowe: polistyren, antypireny addytywne, antypireny reaktywne, mechanizm spalania, uniepalnianie polistyrenu, metody badań palności, indeks tlenowy.

METHODS OF FLAMMABILITY REDUCTION OF POLYSTYRENE WITH AN IMPORTANT ROLE OF CHEMICAL MODIFICATION. Part I. COMBUSTION MECHANISM OF POLYMERS, FLAMMABILITY TEST METHODS AND PHYSICAL MODIFICATIONS OF POLYSTYRENE

Summary — The paper is a literature review of the methods of polystyrene (PS) modification to increase its fire resistance. Various types of flame retardants are presented, with a focus on reactive flame retardants incorporated into the PS chain structure. In the industrial practice additive flame retardants are used to reduce the polystyrene flammability. Also, the main area of attention in the literature is physical modification. There are a few papers concerning the use of chemical modification, which can offer an interesting alternative. The problem of PS flame resistance is still present because of the necessity to phase out commonly used additive flame retardants according to European Community legislation. In the paper, combustion mechanism of polymers including thermal degradation of PS is discussed. The flammability test methods are described and the modifications of polystyrene with additive flame retardants are presented.

Keywords: polystyrene, additive flame retardants, reactive flame retardants, combustion mechanism, reduction of polystyrene flammability, flammability test methods, oxygen index.

Polistyren (PS) jest obecnie jednym z najczęściej wykorzystywanych tworzyw sztucznych. Znalazł on zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: budownictwie, elektronice, medycynie (sprzęt laboratoryjny i medyczny), w przemyśle meblowym, samochodowym, elektrotechnicznym i maszynowym, a także przy produkcji zabawek, artykułów konsumpcyjnych i opakowań. Najczęściej stosowanym masowo produktem handlowym

jest PS w postaci spienionej tzw. polistyren ekspandowany (EPS), szerzej znany jako styropian [1]. Materiał ten wykazuje bardzo dobre właściwości termoizolacyjne i służy do izolacji cieplnej obiektów budowlanych. Szeroko stosowany jest także polistyren wysokoudarowy (HIPS). Jednak wadą PS (podobnie jak i wielu innych polimerów) jest jego palność. Łatwość zapalania się, wydzielanie się dużych ilości dymu w trakcie palenia oraz uwalnianie się gazów toksycznych są istotnymi utrudnieniami związanymi ze stosowaniem tworzyw sztucz-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl

nych, szczególnie termoplastycznych. Wyroby z PS ulegają prawie całkowitej degradacji i rozkładowi do fazy gazowej [2]. Względny bezpieczeństwa wymuszają stosowanie materiałów stabilnych termicznie, niepodatnych na zapłon, jak najmniej palnych oraz emitujących niewielkie ilości ciepła i toksycznych dymów. Ze względu na znaczenie polimerów zarówno w praktyce przemysłowej, jak i w życiu codziennym, istnieje duże zainteresowanie problematyką związaną ze zwiększeniem ich odporności na płomień. Ponieważ materiały sztuczne stanowią 10–15 % masy materiałów palnych w obiektach mieszkalnych, muszą one spełniać ostre wymagania dotyczące palności [3]. W celu zmniejszenia palności tworzyw sztucznych stosuje się związki zwane opóźniaczami palenia lub antypirenami. Mogą to być:

- antypireny addytywne (niereaktywne), czyli związki z pierwiastkami zapewniającymi niepalność, które nie są kowalencyjnie związane z polimerem;

- antypireny reaktywne, czyli związki na ogół organiczne z pierwiastkami zapewniającymi niepalność, stanowiące integralną część struktury polimeru.

Typowymi grupami związków addytywnych są niepalne napełniacze mineralne, związki zdolne do reakcji endotermicznych (dehydratacji, dekarboksylacji) w wyniku czego zmniejszają ilość ciepła w strefie palenia, związki hamujące proces depolimeryzacji oraz powłoki ochronne wykonane z substancji niepalnej [4–6].

Ogólnie, metody prowadzące do redukcji palności można podzielić na modyfikacje fizyczne i chemiczne. Skuteczność działania antypirenów zależy zarówno od ich budowy, jak i stężenia. Rolą środków uniepalniających jest przede wszystkim:

- przerwanie cyklu samopodtrzymującego się palenia,
- utrudnienie zapłonu,
- ograniczenie degradacji termicznej polimeru oraz emisji toksycznych gazów i dymów,
- zapobieganie upłynnieniu i ściekaniu tworzywa w procesie samopodtrzymującego się palenia.

Cykl samopodtrzymującego się palenia można przerwać stosując inhibicję w fazie gazowej lub w fazie stałej. Odpowiednie inhibitory w fazie stałej powodują powstawanie mniej palnej, zwęglonej i porowatej powłoki pełniącej rolę bariery między płomieniem a tworzywem, zmniejszając ilość wydzielanego ciepła potrzebnego do podtrzymania palenia. W fazie gazowej dochodzi natomiast do dezaktywacji wolnych rodników, sprzyjających procesowi palenia [7, 8].

Niniejsza praca składa się z kilku części i uwzględnia takie zagadnienia jak: ogólny mechanizm palenia polimerów (w tym PS), sposoby badania palności materiałów polimerowych oraz metody uniepalniania PS.

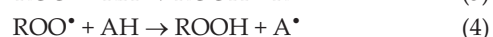
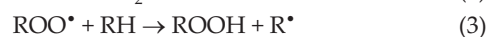
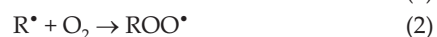
MECHANIZM PALENIA POLIMERÓW

Z chemicznego punktu widzenia, spalanie polimeru jest egzotermiczną reakcją katalityczną utleniania wysokocząsteczkowych związków organicznych [9]. Mimo, iż

spalanie jest jednym z najbardziej znanych procesów wciąż trudno jest opisać jego pełny mechanizm i wszystkie reakcje zachodzące podczas spalania. Zapłon jest inicjowany przez bodziec energetyczny. Gdy temperatura materiału jest wystarczająco wysoka, może nastąpić samozapłon. Palenie polimeru jest procesem kilkietapowym, podczas którego można wyodrębnić trzy główne etapy [9–10]. Etap pierwszy zachodzi w zakresie temp. 100–250 °C. Następuje wówczas eliminacja grup funkcyjnych, cząsteczek wody lub, np. atomów chlorowca. Drugi etap (250–500 °C) to pękanie wiązań chemicznych, co prowadzi do powstania produktów spalania – związków małowcząsteczkowych. Podczas trzeciego etapu związki te przenikają przez polimer i przechodzą do fazy gazowej, gdzie ulegają utlenieniu. Wytworzone ciepło powraca do polimeru, co powoduje dalszy jego rozkład i powstanie nowych substancji lotnych, będących paliwem spalania.

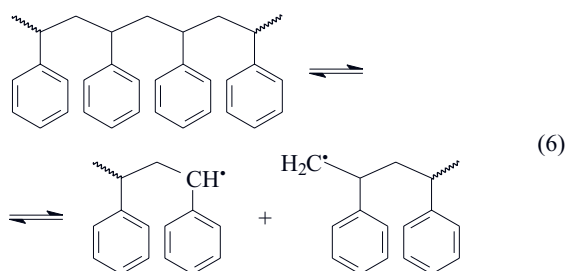
Polimery, nawet te zbudowane tylko z atomów C, O i H, nie spalają się całkowicie. Na skutek spalania wydzielają one znaczne ilości wodoru, a po zakończeniu procesu pozostaje zwęglona masa. Na powierzchni polimeru powstaje spieniona, w wyniku dyfuzji wydzielających się gazów, warstwa zwęgliny (z ang. *carbon char*), która hamuje przepływ masy i ciepła, a także chroni głębsze warstwy polimeru przed dostępem tlenu i płomienia, ograniczając tym samym ilość wydzielanych łatwopalnych, małowcząsteczkowych produktów gazowych [2, 9, 11]. Wzrost temperatury (500–1000 °C) w atmosferze beztlenowej może prowadzić do zjawiska pirolizy.

Na rozkład termiczny polimerów ma wpływ przede wszystkim energia wiązań i energia aktywacji [8, 12]. Na ich zapalność ma wpływ również stosunek liczby atomów węgla i wodoru w cząsteczce oraz stan fizyczny polimeru. W przypadku materiałów porowatych zapłon następuje pod wpływem mniejszej ilości energii niż w przypadku materiałów litych [13, 14]. Należy zaznaczyć, że fakt, iż dany materiał nie pali się płomieniem nie jest wystarczający, aby uznać taki materiał za uniepalniony, jeżeli ilość wydzielonego dymu lub gazów trujących jest duża. Procesowi degradacji termicznej polimerów towarzyszą reakcje rozkładu takie jak: destrukcja (nieregularny rozpad polimeru do małowcząsteczkowych związków), degradacja (rozpad polimeru na duże cząsteczki o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od wyjściowego polimeru), depolimeryzacja (rozpad polimeru do monomeru) [8, 10, 15]. Depolimeryzacji podczas ogrzewania ulega np.: PS i poli(metakrylan metylu). Przebieg palenia polimeru może zmienić dodatek antypirenów. Spalanie z udziałem antypirenu przebiega zgodnie z równaniami (RH – polimer, AH – antypiren) [8]:

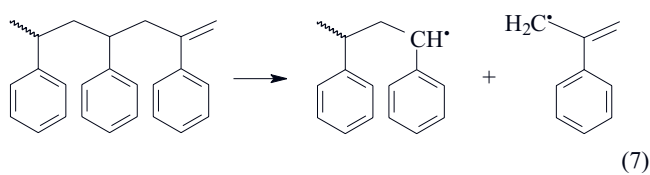


Według Kruse i współpr. [16] degradacja PS obejmuje dziewięć etapów. Kolejne etapy to:

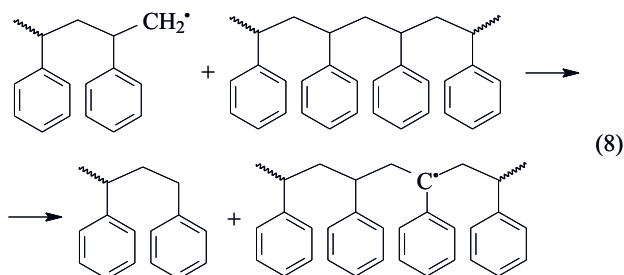
– pierwszy i drugi związany jest z rozerwaniem łańcucha i rodnikową rekombinacją dwóch łańcuchów:



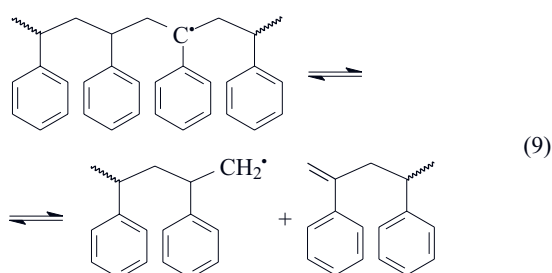
– trzeci to rozerwanie łańcucha allilowego makrocząsteczki:



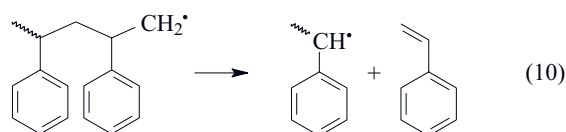
– w ramach czwartego etapu następuje przeniesienie atomu wodoru i powstanie nowego rodnika:



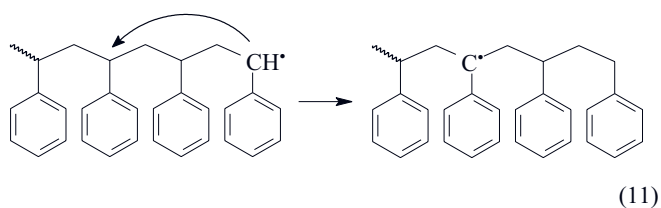
– piąty związany jest z rozpadem wiązań β w stosunku do rodnika, a etap szósty to reakcja odwrotna (addycja rodnikowa):



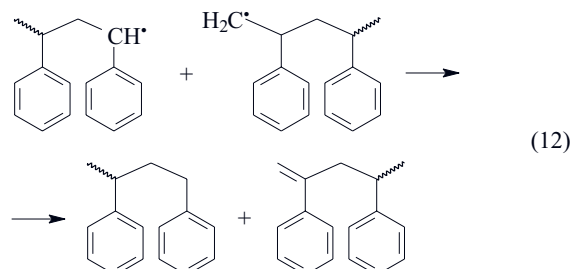
– siódmy obejmuje rozpad wiązań β (w stosunku do rodnika) z wydzielaniem cząsteczek styrenu:



– ósmy to przeniesienie atomu wodoru (1,5-przeniesienie jak również 1,3-przeniesienie):



– ostatni polega na reakcji dysproporcjonowania:



Z innego źródła [15] wynika, że do degradacji termicznej PS dochodzi w temp. 300 °C i wiąże się to z rozpadem na rodniki i uwolnieniem rodnika wodorowego. To zapoczątkowuje kolejne etapy rozpadu wiązań β z wydzielaniem cząsteczek styrenu. Niektórzy przyjmują również, że mechanizm degradacji PS składa się z dwóch głównych etapów: rozpadu wiązań w makrocząsteczce i depolimeryzacji PS wg mechanizmu zamka błyskawicznego [17]. W trakcie degradacji PS oprócz monomeru powstają dimery, trimery, tetramery, pentamery, heksamery i heptamery styrenu [18, 19]. Nakashima i współpr. [19] wykazali, że produktami degradacji PS o wagowo średniej masie molowej $\bar{M}_w = 240\ 000$ g/mol były: monomer, dimery i trimery stanowiące odpowiednio 73,4, 7,3 i 15,8 % mol. W procesie degradacji PS ponadto mogą powstawać związki, takie jak: metan, acetylen, etylen, propylen, etylobenzen, toluen, węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe (m.in. inden, naftalen) [20, 21].

METODY BADANIA PALNOŚCI POLIMERÓW

Palność polimerów jest określona przez ich zdolność do zapłonu i następnie do rozprzestrzeniania się ognia [18]. W celu oceny zachowania się polimerów w podwyższonej temperaturze bada się takie właściwości jak:

– stabilność cieplną (z ang. *heat stability/heat resistance*) określającą odwracalne zmiany właściwości fizycznych materiału zachodzące na skutek ogrzewania;

– stabilność termiczną (z ang. *thermal stability*) mówiącą o nieodwracalnych zmianach struktury materiału na skutek podwyższania temperatury;

– palność.

Z punktu widzenia odporności materiałów polimerowych na palenie istotne są dwie ostatnie właściwości. Pomiarzy stabilności termicznej wykonywane są metodą termogravimetryczną (TGA), pozwalającą na prześledzenie wpływu wzrostu temperatury na wyrażony w procentach ubytek masy polimeru. Ważną metodą oceny

palności tworzywa jest oznaczenie indeksu tlenowego (*LOI*, z ang. *Limiting Oxygen Index*). Półilościową metodę oznaczania *LOI* służącą do oceny związków organicznych opracowali Fenimore i Martin w roku 1966 [10]. Wskaźnik *LOI* oznacza najmniejsze stężenie objętościowe tlenu w przepływającej mieszaninie z azotem, które w określonych warunkach pomiaru podtrzymuje stałe palenie się znormalizowanej próbki tworzywa [4, 10]. To graniczne stężenie wyznacza stan równowagi pomiędzy ciepłem wytwarzanym przez palącą się próbkę, a ciepłem oddawanym do otoczenia. Typowe wartości *LOI* charakteryzujące niektóre polimery to: 17,3 % – poli(metakrylan metylu), 17,4 % – polietylen, 18,1 % – PS, 22,5 % – poli(alkohol winylowy), 45,0 % – poli(chlorek winylu) i 60,0 % – poli(chlorek winylidenu) [10]. Materiały o wartości *LOI* powyżej 35 % klasyfikuje się jako samogasnące, tzn. gasnące w krótkim czasie po usunięciu zewnętrznego źródła ognia [22]. Indeks tlenowy można wyznaczyć doświadczalnie lub wyliczyć jego przybliżoną wartość teoretycznie. Istnieją modele matematyczne, które mogą uwzględnić budowę chemiczną polimeru, skład i kształt tworzywa oraz warunki, w jakich następuje spalanie próbki. Johnson analizując dane dotyczące polimerów składających się z węgla, wodoru i tlenu zaproponował do wyznaczenia *LOI* równanie [23]:

$$LOI = \frac{0,0184 M}{N_x} \cdot 100 \% \quad (13)$$

gdzie: M – ciężar cząsteczkowy meru, N_x – liczba moli tlenu potrzebna do całkowitego spalania mola danego polimeru.

Gdy weźmiemy pod uwagę PS ($N_x = 10$, $M = 104$) to *LOI* obliczone z równania (13) wynosi 19 %, natomiast doświadczalnie wyznaczona wartość wynosi 18,5 % [24]. Z kolei Van Krevelen [25] do wyznaczania *LOI* charakteryzujących polimery zawierające w swojej strukturze oprócz atomów C i H atomy tlenu i azotu zaproponował równanie:

$$LOI = 17,5 \% + 0,4 CR \quad (14)$$

gdzie: CR (z ang. *char residue*) – pozostałość w temp. 800 °C, wyznaczona metodą TGA w badaniach w atmosferze azotu (wyrażona w %).

W literaturze można również znaleźć wzory do obliczania *LOI* stosowane do polimerów zawierających inne pierwiastki, np. chlorowce czy fosfor [23, 26–29]. Opracowane modele matematyczne, które są cały czas modyfikowane i udoskonalane, umożliwiają określenie tylko przybliżonych wartości *LOI*, dlatego najczęściej stosowaną metodą wyznaczania *LOI* jest metoda eksperymentalna. Na wartość *LOI* oprócz budowy chemicznej ma wpływ: skład kompozytu, wymiary próbki, sposób zapłonu, temperatura i szybkość przepływu gazów. Z tego powodu wartości *LOI* stosuje się do porównania palności polimerów, natomiast nie daje ona wystarczającej informacji, co do ich klasyfikacji pod względem rzeczywistego zagrożenia pożarowego. Z tego względu konieczne staje się uzupełnienie wyników badań *LOI* wynikami

otrzymanymi z innych metod badań palności. Spośród opisanych w literaturze metod najczęściej stosuje się te, które wykorzystują sposób opisany w normie UL 94 [4, 30]. Palność próbki ocenia się na podstawie pomiaru liniowej szybkości spalania lub czasu palenia/żarzenia po odstawieniu niebieskiego płomienia palnika gazowego. Norma UL 94 określa cztery klasy materiałów zdefiniowane wg wzrastającej palności jako V-0, V-1, V-2 oraz HB. Gdy spełnione są warunki odpowiadające V-0, materiał uznaje się za niepalny, natomiast materiały zaliczone do klasy HB nie spełniają kryteriów określających klasy palności. Wymagania stawiane materiałom, przypisujące je do poszczególnych kategorii zestawiono w tabeli 1 [30]. Właściwości palne polimerów są powiązane z ich zdolnością wydzielania ciepła (*HRC* z ang. *Heat Release Capacity*). *HRC* może być postrzegana jako siła napędowa procesu palenia, dlatego też pomiar jej wartości jest bardzo istotny. Polimery, dla których $HRC < 200 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, zaklasyfikowano do grupy V-0, natomiast tworzywa o $HRC > 400 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ są materiałami niespełniającymi normy UL 94 [4]. Podział materiałów na klasy palności koreluje się bardzo dobrze z odpowiednimi zakresami wartości *HRC*. Istotna jest również szybkość generacji ciepła *HRR* (z ang. *Heat Release Rate*), która jest kolejnym parametrem stosowanym do oceny palności tworzyw sztucznych [9].

T a b e l a 1. Klasy palności materiałów polimerowych wg normy UL 94 (próbka zamocowana pionowo)

T a b l e 1. Flammability classification of polymeric materials according to the UL 94 standard (sample in a vertical position)

Charakterystyka ^{a)}	Klasy palności		
	V-0	V-1	V-2
Czas gaśnięcia ognia (t_1 lub t_2) każdej próbki, s	≤10 s	≤30 s	≤30 s
Sumaryczny czas gaśnięcia ognia dla wszystkich 5 próbek z badanego kompletu, s	≤50 s	≤250 s	≤250 s
Czas gaśnięcia ognia plus gaśnięcia żaru ($t_2 + t_3$), s	≤30 s	≤60 s	≤60 s
Gaśnięcie ognia lub żaru żadnej z próbek po dojściu ognia do zacisków mocujących	nie	nie	nie
Zapalanie się po kontakcie ze wskaźnikiem bawełnianym zapalnym palącymi się cząstkami lub kroplami	nie	nie	tak

^{a)} t_1 , t_2 , t_3 – czas gaśnięcia ognia po pierwszym, drugim i trzecim zapaleniu / t_1 , t_2 , t_3 – extinguishing time after first, second and third ignition.

W celu określenia podatności na spalanie stosowane są właściwe normy opracowane na szczeblu krajowym jak i międzynarodowym. Dokładniejsze informacje o stosowanych metodach oceny palności tworzyw sztucznych można znaleźć w odpowiednich normach oraz literaturze [4, 30–33].

METODY UNIEPALNIANIA POLISTYRENU

Palność PS redukuje się stosując modyfikacje fizyczne (wprowadzanie antypirenów addytywnych), modyfikacje chemiczne (wykorzystując antypireny reaktywne) lub łączy się te metody wprowadzając oba rodzaje związków opóźniających palność.

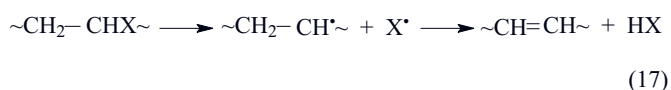
Jedną z najczęściej stosowanych metod uniepalniania PS stosowaną zarówno w praktyce przemysłowej jak i opisywaną w literaturze jest modyfikacja fizyczna. Zazwyczaj polega ona na wprowadzaniu antypirenów do gotowego PS w wyniku mieszania. Inną możliwością, stosowaną w przypadku nanonapełniaczy warstwowych, jest wprowadzanie ich do rosnącego łańcucha PS podczas polimeryzacji. Spośród antypirenów addytywnych powszechnie stosowane są związki zawierające atomy chloru lub bromu. Istnieje wiele patentów i publikacji, w których opisano modyfikację polistyrenu ekspandowanego (EPS) związkami takimi jak: tetrabromek acetyleny, dibromotetrachloroetan, tetrachloroetan, pentachloroetan, heksachlorobenzen, heksabromobenzen, tetrabromobutan [34], heksabromocyklododekan [35–42], eter oktabromodifenyloowy [41], eter dekabromodifenyloowy [41, 42], heksabromocykloheksan, pentabromomonochlorocykloheksan [42], pentabromoetylobenzen, dekabromodifenyl, eter pentabromo-difenyloallilowy lub tribromopentaerytryt [43]. Pochodne bromowe są stosowane częściej niż związki z chlorem, ponieważ wykazują lepsze właściwości opóźniające palenie, jednak charakteryzują się większą emisją dymu podczas spalania [4]. Antypireny halogenowe (R-X) ingerują w mechanizm palenia zmieniając jego przebieg [44]. W początkowej fazie palenia dochodzi do eliminacji wody oraz pęknięcia wiązań typu węgiel-atom chlorowca i powstają dwa rodniki:



Następnie rodnik chlorowcowy (X^{\bullet}) może reagować z atomem wodoru, co prowadzi do utworzenia i eliminacji halogenowodoru (HX):



Rozpad antypirenu R-X może także prowadzić do powstania wiązania podwójnego, gdy atomy X i H znajdują się przy tym samym atomie węgla:

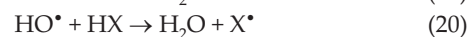
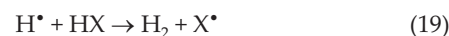


Proces ten na dalszym etapie może doprowadzić do powstania struktur aromatycznych, utrudniających proces utleniania.

Dodatkowo rodniki mogą reagować ze stopionym polimerem, wytwarzając makrorodniki polimerowe (P^{\bullet}), które w miarę wzrostu temperatury ulegają degradacji:

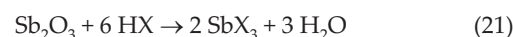


Opisane powyżej reakcje przebiegają w fazie stałej. Natomiast w fazie gazowej, lotne produkty degradacji polimeru jak i antypirenów odparowują w płomieniu tworząc halogenowodory. Poza tym zachodzi reakcja utleniania lotnych produktów degradacji. Wydzielony HX reaguje z wolnymi rodnikami wodoru i wodorotlenku uwalniając mniej reaktywny rodnik chlorowca:



Rodniki chloru czy też bromu powstałe z rozkładu termicznego antypirenów halogenowych skutecznie hamują reakcje rodnikowe zachodzące w fazie gazowej, które mają istotne znaczenie dla procesu spalania.

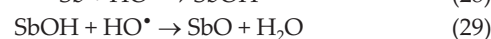
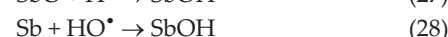
W celu zwiększenia odporności PS na palenie stosuje się również związki pomocnicze, które wzmacniają działanie antypirenu (synergiczne środki ogniochronne). Działanie takie wykazują tlenki antymonu, bizmutu lub cyny. W literaturze opisano liczne przykłady zastosowania tlenku antymonu do uniepalniania PS [42, 45–47]. Do osiągnięcia efektu synergicznego w układach typu halogen-antymon najczęściej stosowany jest trójtlenek antymonu [43]. Zaletą stosowania trójtlenku antymonu jest to, iż hamuje on palenie zarówno w fazie gazowej, jak i stałej. Jego działanie opiera się na efektywnej reakcji z antypirenami halogenowymi, w wyniku której powstaje halogenek antymonu:



oraz halogenek antymonylu:



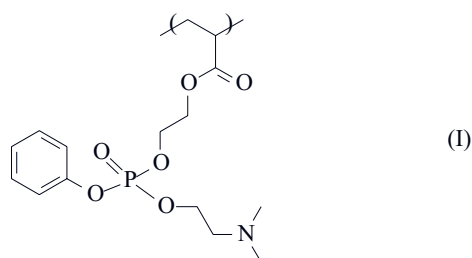
Halogenek antymonylu jako silny kwas Lewisa pozostając z fazy stałej może przyczynić się do dysocjacji termicznej i zerwania wiązań C-X. Halogenek antymonu z kolei może dezaktywować większe ilości rodników w fazie gazowej, gdyż na jedną cząsteczkę halogenku antymonu przypadają cztery rodniki [4, 15]:



Mimo korzyści wynikających ze stosowania tlenku antymonu należy mieć na uwadze jego rakotwórcze działanie. Innymi powszechnie stosowanymi środkami synergicznymi są dikumyl [35, 39, 48] i nadtlenuk dikumylu [37, 39, 49].

Do uniepalniania PS stosuje się także napełniacze mineralne, takie jak: wodorotlenki magnezu i glinu [50] oraz ich mieszaniny z innymi antypirenami [51, 52]. Związki te pod wpływem temperatury ulegają dehydratacji z wydzieleniem wody (w postaci pary wodnej) oraz tlenków. Dzięki temu silnie tłumią dym oraz zmniejszają

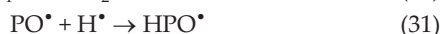
kwasowość produktów spalania. Wadą napełniaczy mineralnych [Sb_2O , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$] jest ich niska efektywność, gdy są wprowadzone w małych ilościach. Dobre działanie uzyskuje się po wprowadzeniu ich do tworzywa w ilości ok. 50–60 % mas., ale powoduje to pogorszenie właściwości mechanicznych tworzywa [51]. PS może być modyfikowany fizycznie również za pomocą mineralnych napełniaczy o strukturze warstwowej. Najczęściej stosowanymi uniepalniaczami tego typu są montmorylonity ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) i różnego rodzaju modyfikowane glinki w mieszaninie z fosforanami [52–55]. Środkiem wykazującym dobre właściwości uniepalniające jest ekspandowany grafit [56, 57]. W opisie patentu [58] omówiono jego wpływ na właściwości uniepalniające polistyrenu w połączeniu z innymi antypirenami zawierającymi atomy azotu. Oprócz stosowania mieszanin różnych antypirenów [59], palność PS można również ograniczyć wprowadzając polimery



trudno palne [58–61]. Przykładem takiego polimeru jest modyfikowany poliakrylan o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (I).

Efektywnie działającymi środkami ogniochronnymi są związki zawierające w swojej strukturze atomy azotu, boru i krzemu. Jednak w literaturze jest niewiele doniesień na temat modyfikacji PS tego typu antypirenami. Kanyak i współpr. [62] opisali metody uniepalniania HIPS kolemanitem ($2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) z zastosowaniem dodatkowo tribromofenolu oraz tlenku antymonu.

Coraz częściej wykorzystywanymi środkami uniepalniającymi są związki zawierające fosfor. Charakteryzują się one mniejszą toksycznością, a polimery z ich dodatkiem wydzielają mniejsze ilości dymu. Ponadto środki te inhibują palenie w fazie gazowej (wyłapują rodniki), jak i stałej (tworzą zwęglinę). Powszechnie stosowanymi antypirenami fosforowymi do uniepalniania PS i HIPS są: związki fosforoorganiczne i ich sole [63–66], pochodne tryfenylofosfiny jak i sama tryfenylofosfina [67, 68], czerwony fosfor [51, 52] oraz ich mieszaniny z innymi środkami uniepalniającym [69–71]. Mechanizm działania antypirenów w fazie gazowej zawierających atomy fosforu można wyjaśnić poniższymi reakcjami [12, 44]:



W fazie stałej następuje rozkład termiczny grup funkcyjnych zawierających fosfor do kwasu fosforowego. Następnie kwas bierze udział w estryfikacji i odwodornieniu polimeru, co prowadzi do powstania zwęglonej, ochronnej warstwy. Jednak antypireny fosforowe w porównaniu ze związkami halogenowymi są mniej efektywne. Z tego powodu oba rodzaje uniepalniaczy miesza się, aby uzyskać materiał o jak najmniejszej palności [72].

Wszystkie opisane powyżej metody uniepalniania polegają na wprowadzeniu antypirenów, bądź ich mieszanin, do matrycy polimerowej w trakcie lub po zakończeniu polimeryzacji, bez ingerencji w strukturę cząsteczkową polistyrenu. Tego typu modyfikacje fizyczne, czyli stosowanie antypirenów addytywnych, są łatwe do przeprowadzenia, ale nie są pozbawione wad. W przypadku materiałów PS zawierających dodatki halogenowe podczas spalania następuje emisja szkodliwych produktów, a dodatkowo pojawiają się problemy z recyklingiem tego typu polimerów [4, 44]. Jest to przyczyną stopniowego ograniczania użycia tak modyfikowanego PS [34]. Wadą jest także pogorszenie właściwości mechanicznych materiałów PS na skutek stosowania znacznych (aby były skuteczne) ilości napełniaczy mineralnych. Nie bez znaczenia jest również wysoka cena wielu antypirenów addytywnych, przez co wzrasta cena całego kompozytu [2, 44]. Z tych powodów ciągle prowadzi się badania nad nowymi metodami uniepalniania PS.

LITERATURA

- [1] Hyla I.: „Tworzywa sztuczne, własności – przetwórstwo – zastosowanie”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000, str. 91–96. [2] Żuchowska D.: „Modyfikacje Polimerów”, Materiały konferencyjne, Wrocław 2007, str. 525–529. [3] Mirokova T., Yanayi E., Okada T., Sato K.: *Fire Csi. J.* 1993, **11**, 195. [4] Iwko J.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2009, **6**, 24. [5] Koszkuł J.: „Materiały Polimerowe”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1999, str. 66–69. [6] Witak H., Matynia T.: *Polimery* 1995, **40**, 177. [7] Nelson G. L.: „In Fire and Polymers”, ACS Symposium Series; Am. Chem. Soc., Washington 1995. [8] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne. Przetwórstwo i właściwości”, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1993, str. 135–141. [9] Iwko J.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2009, **3**, 38. [10] Nicholson J. W.: „Chemia Polimerów”, WNT, Warszawa 1996, str. 126–137. [11] Morgan A. B., Gilaman J. W.: *Fire Mater.* 2012, DOI: 10.1002/fam.2128. [12] Miszczenko K. P., Rawdiel A. A.: „Zbiór wielkości fizykochemicznych”, PWN, Warszawa 1974. [13] Jaskółowski W., Mojski K., Ogrodniczuk K.: *Ochrona Przeciwpozarowa* 2008, **4**, 12. [14] Wang J., Chow W. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **97**, 366. [15] Horrocks A. R., Price D.: „Fire Retardant Materials”, Wooden Publishing Ltd. And CRC Press LLC, Washington 2001, str. 1–68. [16] Kruse T. M., Woo S. W., Wong H. S., Khan S. S.: *Macromolecules* 2002, **35**, 7830. [17] Kishore K., Verneker V. R., Nair M. N. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, **20**, 2355. [18]

Brauman S. K., Chen I. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, **21**, 1831. [19] Nakashima E., Ueno T., Yukumoto M., Tekada K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, **122**, 436. [20] Rossi M., Camino G., Luda M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **74**, 507.

[21] Goncalves C. K., Tenório A. S., Levendis Y. A., Carlson J. B.: *Energy Fuels* 2008, **22**, 354. [22] Faghihi K., Shabani M., Hajibeygi M., Mohammadi Y.: *Polym. Bull.* 2011, **66**, 37. [23] Van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers”, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam 1997. [24] Połowiński S.: „Chemia fizyczna polimerów”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1994, str. 231. [25] Van Krevelen D. W.: *Polymer* 1975, **16**, 615. [26] Petreus O., Avram E., Lisa G., Serbezeanu D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **115**, 2084. [27] Davies D., Horrocks A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **31**, 1655. [28] Jenng R.-J., Shau S.-M., Lin J.-J., Su W.-Ch.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 683. [29] Samujło B.: *Polimery* 2004, **49**, 191. [30] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: „Mechanika”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2009.

[31] Dreger M.: *Ochrona Przeciwożarowa* 2002, **1**, 12. [32] Lyon R. E., Janssens M. L.: „Polymer Flammability”, Final Report, US Department of Transportation, Washington 2005, str. 44–56. [33] Harper Ch. A.: „Handbook of Building Materials for Fire Protection”, Technology Seminars, Inc., USA 2004, str. 2.1–2.54. [34] Jankowski P., Kędzierski M.: *Polimery* 2011, **56**, 20. [35] *Pat. PL* WO00/43 442 (2000). [36] *Pat. PL* WO98/51 734 (1998). [37] *Pat. USA* WO2006/108 672 (2006). [38] *Pat. KR* WO2007/114 529. [39] *Pat. NL* EP1 486 530 (2004). [40] *Pat. USA* WO2003/035 730 (2003).

[41] *Pat. USA* 5 302 625 (1994). [42] Pack S., Si M., Koo J., Sokolov J. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 306. [43] *Pat.*

USA 4 699 943 (1987). [44] Mazela W., Czup P., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 100. [45] Lu H., Wilkie Ch. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 564. [46] Brebu M., Jakab E., Sakata Y.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, **79**, 346. [47] Isitman N. A., Sipahioğlu B. M., Kaynak C.: *Polym. Adv. Technol.* 2011, DOI: 10.1002/pat.2001. [48] *Pat. NL* EP1 396 519 (2003). [49] *Pat. USA* 627 272 (2001). [50] Braun U., Scharrel B.: *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 2185.

[51] Garbarski J., Fabijański M.: *Polimery* 2005, **50**, 190. [52] Chang S., Xie T., Yang G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 2139. [53] Sanchez-Olivares G., Sacher-Solis A., Camino G., Manero O.: *eXPRESS Polym. Lett.* 2008, **2**, 569. [54] Kong Q., Lv R., Zhang S.: *J. Polym. Res.* 2008, **15**, 453. [55] Lu W., Wilkie Ch. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 2388. [56] *Pat. PL* 200 582 (2002). [57] *Pat. EP* 2 256 154 (2010). [58] *Pat. NL* WO2010/140 882 (2010). [59] *Pat. USA* WO2004/048 459 (2004). [60] Tai Q., Song L., Lv X., Lu H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **123**, 770.

[61] Tai Q., Song L., Feng H., Tao Y.: *J. Polym. Res.* 2012, **19**, 1. [62] Kaynak C., Isitman A. N.: *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**, 798. [63] *Pat. USA* 6 211 939 (2001). [64] *Pat. USA* 0 263 765 (2011). [65] *Pat. USA* 5 616 770 (1997). [66] Inagaki N., Sakurai S., Katsuura K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, **23**, 2023. [67] *Pat. USA* 0 004 364 (2010). [68] Huiyong L., Changgeng C., Yukun Ch., Demin J.: *J. WUT-Mater. Sci. Ed.* 2007, **122**, 486. [69] *Pat. KR* WO2009/066 827 (2009). [70] *Pat. KR* WO02/068 532 (2002).

[71] Kicko-Walczak E., Jankowski P., Legocka I.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 203. [72] *Pat. USA* WO2010/099 020 (2010).

Otrzymano 16 V 2012 r.

W kolejnym zeszycie ukąż sę m.in. następujące artykuły:

- M. Więcek, E. Schab-Balcerzak — Metody uniepalniania polistyrenu uwzględniające istotną rolę modyfikacji chemicznej. Cz. II. Modyfikacje chemiczne polistyrenu
- Ł. Byczyński, P. Król — Synteza oraz właściwości termiczne i aplikacyjne anionomerów poli(uretanowo-dimetylosiloksanowych). Cz. II. Właściwości termiczne i aplikacyjne
- D. Chmielewska, M. Barczewski, T. Sterzyński — Nowy sposób sieciowania żywicy epoksydowej wykorzystujący bis(heptafenylglinosiloksan) jako utwardzacz
- J. H. Rangel, W. Brostow, V. M. Castano — Mechaniczne modelowanie jednościennych nanorurek węglowych metodą elementów skończonych (*j. ang.*)
- P. Król, B. Król, P. Chmielarz, J. Wojturska — Ocena podatności na degradację hydrolytyczną różnych odmian poliuretanów w aspekcie zastosowania ich jako biomateriały
- M. M. Alawi Nikje, M. Askarzadeh — Chemiczny recykling poliwęglanowych odpadów do bisfenolu A przy użyciu kompozycji „zielonych” rozpuszczalników (*j. ang.*)
- T. Garbacz — Struktura i właściwości porowanych wytworów wtryskiwanych