

EWA KICKO-WALCZAK

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

Nowe bezhalogenowe antypireny — uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru

Streszczenie — Oceniono efektywność uniepalniającego działania nowych bezhalogenowych antypirenow (flame retardant — FR) w postaci wybranych związków boru (zarówno krystalicznych, jak i ciekłych) nienasyconych żywic poliestrowych (UP). Określono wpływ rodzaju i ilości dodatków FR na poziom palności oraz termostabilność kompozycji i laminatów poliestrowo-szklanych metodami oznaczania wskaźnika tlenowego (OI), analizy termogravimetrycznej oraz z zastosowaniem kalorymetru stożkowego. Wykonano pomiary czasu żelowania i lepkości kompozycji przed ich utwardzeniem oraz właściwości mechanicznych utwardzonych kompozycji. Stwierdzono, że badane związki boru ograniczają palenie UP i zmieniają zachowanie się materiału w płomieniu, nie pogarszając przy tym właściwości fizycznych i wytrzymałościowych utwardzonych żywic.

Słowa kluczowe: nienasycone żywice poliestrowe, antypireny borowe, uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych, charakterystyka ogniowa, właściwości wytrzymałościowe.

NOVEL HALOGEN-FREE FLAME RETARDANTS — FLAME RETARDATION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS WITH USE OF BORON COMPOUNDS

Summary — The efficiency of boron compounds as novel halogen-free flame retardants (FR) for unsaturated polyester resins (UP) has been examined. Selected types of FR (both crystalline and liquid ones) were used in properly chosen amounts (Table 1). The effects of FR addition on flammability level and thermal stability of compositions and polyester-glass laminates were determined by oxygen index measurements, thermogravimetric analysis and cone calorimetry (Table 2 and 3, Fig. 1—3). Gelation time and viscosity of the compositions before curing were also measured as well as mechanical properties of the cured compositions (Table 4). It was found that boron compounds used as flame retardants retard the UP burning and change the material behavior in the flame. The same time they do not deteriorate physical and strength properties of cured resins.

Key words: unsaturated polyester resins, boron flame retardants, flame retardation of unsaturated polyester resins, flame characteristics, flame retardation, strength properties.

ŚRODKI OPÓŹNIAJĄCE PALENIE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I RODZAJE

Zadaniem środków opóźniających palenie, zwanych również antypirenami (flame retardant — FR), jest zwiększenie ogniodporności materiałów polimerowych lub zmodyfikowanie ich zachowania w płomieniu. Substancje takie mogą też spełniać jednocześnie obydwa wymienione zadania. Obecność FR pozwala na uzyskanie specyficznej charakterystyki przeciwpalnej wymaganej przez użytkowników tworzyw wielkocząsteczkowych.

Palność nienasyconych żywic poliestrowych (UP), podobnie jak i innych materiałów polimerowych, zmniejsza się m.in. dzięki obecności w nich związanego chemicznie atomu chlorowca. Tłumaczy to nadal istotną — choć kontrowersyjną w świetle wymogów ekologicznych [1] — ugruntowaną już od dawna pozycję halogenowych żywic poliestrowych wśród trudnopalnych UP. Chlorowce wprowadza się tu z jednym ze składników

używanych w syntezie poliestrów lub z monomerem sieciującym.

Poliestry można również uniepalniać w wyniku dodania do nich specjalnych modyfikatorów niewiążących się w procesie kopolimeryzacji z podstawowymi składnikami żywicy.

Materiały poliestrowe z dodatkami zmniejszającymi palność stosuje się powszechnie w wielu obszarach gospodarki narodowej, przede wszystkim w postaci laminatów z włóknem szklanym. Główni odbiorcy to budownictwo z dziedzinami towarzyszącymi, transport i przemysł środków transportu oraz galanteria sanitarna.

Problem uniepalniania żywic konstrukcyjnych staje się obecnie bardzo aktualny również ze względu na wprowadzenie obowiązujących kraje UE restrykcyjnych wymogów ograniczonej palności tych produktów. Miaowicie, w krajach członkowskich UE dąży się, zgodnie z rządowymi projektami zalecającymi ograniczenie sto-

sowania chlorowców, do zmniejszenia udziału halogenowej metody uniepalnienia materiałów polimerowych [2]. Wynikające z tego rozwiązanie zmniejszania palności stanowi wykorzystanie bezhalogenowych, efektywnych dodatków FR, których wprowadzenie, w stosunkowo niewielkiej ilości pozwoliłoby na osiągnięcie pożądanego poziomu uniepalnienia produktów końcowych [3]. Ten kierunek modyfikacji żywic konstrukcyjnych z powodzeniem realizuje się za pomocą związków fosforu, przede wszystkim fosforanów tris(2-chloroetylu), tris(2,3-dibromo-propylo) trikrezolu, tris(1-chloro-2-propylo) bądź (2,3-diokso-1-oksa-2-dimetylowego) [4, 5].

W literaturze przedmiotu podane są również informacje o stosowaniu dodatków FR będących związkami fosforo-azotowymi, sugerujące synergiczne działanie fosforu i azotu. W pracy [6] wykazano korzyści płynące z użycia polifosforanu amonu lub fosforowych pochodnych melaminy.

Należy też wspomnieć, że nadal powszechnie wykorzystywaną w praktyce przemysłowej metodą uniepalniania UP pozostaje — od dawna już znana i wielokrotnie opisywana w literaturze — metoda endotermicznej dehydratacji w obecności dużej ilości $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Stwarza ona jednak określone trudności techniczne w przetwarzaniu takich układów na laminaty poliestrowo-szklane, co wynika ze znacznego wzrostu ich lepkości.

W bezhalogenowej modyfikacji żywic poliestrowych zwłaszcza efektywne okazały się wybrane tlenki lub wodorotlenki metali (np. Sb_2O_3) [7], w tym, w szczególności, przyjazne środowisku związki cyno-cynkowe [8, 9]. Przeprowadzono analizę kinetyczną procesu degradacji termicznej otrzymanych przy ich użyciu kompozycji poliestrowych, potwierdzając skuteczność tego rodzaju uniepalniaczy. Ponadto wykazano zalety stosowania antypirenów Sn-Zn w odniesieniu do innych typów polimerów, przede wszystkim zaś termoplastów [10].

W ostatnich latach zainteresowano się sposobem uniepalniania tworzyw konstrukcyjnych wykorzystującym związki boru [11—14]. Stwierdzono, że zamiast tlenków antymonu współdziałających z halogenem wbudowanym w łańcuch poliestrowy można stosować jedną z odmian boranu cynku, mianowicie $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$. Okazał się on efektywnym, synergicznie działającym antypirenem we wszystkich chlorowcowanych żywicach poliestrowych, w większym jednak stopniu w takich, w których atomy chloru lub bromu były związane z alifatycznym albo cykloalifatycznym, a nie aromatycznym fragmentem cząsteczki. Jak ustalili jednak inni autorzy silne działanie uniepalniające boranu cynku występuje również w żywicach zawierających fragmenty tetrabromodianu [15].

Opisano również skuteczne ograniczanie palności polimerów konstrukcyjnych w wyniku zastosowania szeregu innych związków boru, np. kwasu borowego, boranu wapnia, fosforanu boru oraz pochodnych boru zawierających azot. Wykazano ponadto znaczną reduk-

cję emisji dymu z polimerów modyfikowanych wspomnianą grupą związków [16—19].

Ostatnie doniesienia literaturowe [20, 21] potwierdzają efektywne zmniejszenie palności żywic epoksydowych, w tym żywic epoksynowolakowych, dzięki użyciu związków boru zawierających grupy reaktywne (np. tlenku dioksyborolanu). Autorzy tych publikacji wykazali ponadto, że modyfikowane produkty charakteryzowały się dobrą stabilnością termiczną.

Ci sami autorzy przeprowadzili analizę procesu pirolizy żywic epoksynowolakowych modyfikowanych tlenkiem bis(benzo-1,3,2-dioksaborolanu) i zaproponowali mechanizm działania zastosowanego FR jako związku powodującego tworzenie sferycznej bariery powierzchniowej, blokującej lub spowalniającej przepływ ciepła ze strefy rozkładu do substratu [22].

Przedmiotem niniejszej publikacji jest modyfikacja wybranych nienasyconych żywic poliestrowych za pomocą nowych bezhalogenowych antypirenów w postaci związków boru oraz ocena wpływu takiej modyfikacji na podstawowe właściwości użytkowe badanych kompozycji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Nienasycone żywice poliestrowe

— „Polimal 109” (P-109) — nienasycona żywica poliestrowa maleinowo-ftalowo-propylenowa, producent Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyną”;

— „Polimal 160” (P-160) — nienasycona żywica poliestrowa maleinowo-ftalowo-epichlorohydrynowa, producent Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyną”.

Antypireny

— Uwodniony boran cynku, $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$, producent Joseph Storey & Co., Ltd.;

— „Firebrake 500”, $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ — bezwodny o specjalnej strukturze fizycznej i chemicznej boran cynku, producent U.S. Borax, USA;

— kwas borowy, H_3BO_3 , producent Chempur Co. Ltd.;

— boran wapnia, $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, producent Joseph Storey & Co., Ltd.;

— pentaboran amonu, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, producent Riedel-de Haën;

— boran melaminy, $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \cdot 2 \text{B}(\text{OH}_3)$, producent Joseph Storey & Co., Ltd.;

— tritlenek boru, B_2O_3 , producent Fluka;

— fosforan boru, BPO_4 , producent U.S. Borax, USA;

— polifosforan amonowy „Exolit AP 422”, producent Clariant GmbH.

Układ utwardzający

— „Interox” — 50-proc. roztwór wodoronadtlenku ketonu metylo-etylowego we ftalanie dimetylowym,

producent Zakłady Chemii Gospodarczej „Pollena” w Gdańsku;

— naftenian kobaltu (1 % Co, aktywator polimeryzacji), producent Spółdzielnia „Odczynniki Chemiczne”, Lublin, stosowano go w postaci 3—4-proc. roztworu w styrenie.

Metody badań

— Lepkość kompozycji określano w temp. 22 ± 2 °C za pomocą lepkościomierza typu „Brookfield HA CP 52, RPM10”, metodą „stożek-płytką” przy użyciu stożka 52. Aparat był wyposażony w sondę mierzącą temperaturę. Przed każdym pomiarem próbkę termostatowano.

— Czas żelowania oceniano wg PN-87/C-89085.19.

— Pomiaru wskaźnika tlenowego (OI) (procentowego stężenia tlenu w mieszaninie azotowo-tlenowej determinującego stan równowagi warunków palenia) dokonywano wg normy ASTM D 2863-97, za pomocą aparatu „FTA II” produkcji Rheometric Scientific Ltd.

— Analizę termogravimetryczną prowadzono przy użyciu aparatu „TGA/SDTA851^{er}” firmy Mettler Toledo. Próbkę o masie 10 ± 2 mg umieszczano w tyglach platynowych pojemności 150 ml. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza. Ogrzewanie przebiegało w następujących cyklach: w przedziale 25—100 °C z szybkością 10 °C/min, w przedziale 100—400 °C z szybkością 5 °C/min, a w przedziale 400—800 °C z szybkością 10 °C/min.

— Badania ogniowe realizowano za pomocą kalorymetru stożkowego „Cone 2” produkcji firmy ATLAS Electric Devices Company, wg ISO 5660 cz. 1. Ocenie poddawano próbki w postaci laminatów poliestrowo-szkłanych o wymiarach $100 \times 100 \times 10$ mm, indywidualnie z każdego rodzaju kompozycji. Klimatyzowano je w temp. 23 ± 2 °C w warunkach wilgotności względnej 50 ± 5 % do stałej masy ($\pm 0,1$ %). Przed przystąpieniem do badań próbki owijano w folię aluminiową i osłaniano ceramicznym kocem, po czym umieszczano je w odpowiednim uchwycie w komorze kalorymetru i następnie w pozycji poziomej wystawiano na działanie promieniowania cieplnego o mocy 50 kW/m^2 . Do zapalania gazów używano zapalnika iskrowego. Dane zbierano z częstotliwością co 5 s.

— Właściwości mechaniczne określano przy użyciu aparatu 4505 firmy Instron wg odpowiednich norm zamieszczonych w dalszym tekście (tabela 4).

Wprowadzanie antypirenów do żywicy

Ze względów technologiczno-przemysłowych wytypowane antypireny wprowadzano nie podczas syntezy UP, lecz przed dodaniem układów utwardzających. Postępowanie takie stwarza bowiem możliwość zastosowania do różnych typów żywic zaproponowanego sposobu modyfikowania oraz pozwala na realizowanie go przez przetwórców.

W przypadku, gdy mieszano modyfikatory o różnej postaci fizycznej, to te z nich, które występowały w postaci pasty lub cieczy umieszczano w reaktorze po uprzednim wprowadzeniu doń modyfikatorów krystalicznych.

Dodatki mieszano z żywicą w mieszalniku z mieszadłem mechanicznym (szybkość obrotów ≥ 100 /min), co gwarantowało uzyskanie homogenicznej kompozycji jeszcze przed zastosowaniem środków utwardzających.

Sporządzanie próbek do badań

Odlewy do badań wykonywano umieszczając wymieszane homogeniczne kompozycje w formach stalowych. Następnie dodawano układ utwardzający, tj. „Interox” w ilości 3 cz. mas. i naftenian kobaltu w ilości 0,2 cz. mas. w przeliczeniu na 100 g kompozycji; całość utwardzano w temperaturze pokojowej i dotwardzano w ciągu 16 h w temp. 40 °C.

Laminaty poliestrowo-szkłane wykonywano przy użyciu maty szklanej o gramaturze 450 g/m^2 . Stosowano 30 g maty szklanej na 70 g żywicy lub kompozycji żywicy z antypirenami. Laminaty wytwarzano metodą kontaktową. Całość — z udziałem układu utwardzającego składającego się z 3—4 cz. mas. „Interoxu” oraz 0,2—0,4 cz. mas. naftenianu kobaltu w przeliczeniu na 100 g kompozycji — utwardzano w temperaturze pokojowej a następnie dotwardzano przez 16 h w temp. 40 °C.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Lepkość i czas żelowania

T a b e l a 1. Lepkość i czas żelowania wybranych kompozycji poliestrowych

T a b l e 1. Viscosity and curing times of selected polyester compositions

Rodzaj żywicy	Rodzaj i udział antypirenu (cz. mas./100 cz. mas. żywicy)	Lepkość, mPa · s temp. 25 °C	Czas żelowania temp. 25 °C
P-109	—	600 ± 10	32'
P-109	10 cz. mas. boranu cynku	700 ± 10	49'
P-109	20 cz. mas. boranu cynku	720 ± 10	48'
P-160	—	780 ± 10	1 h 25'
P-160	10 cz. mas. kwasu borowego	620 ± 10	1 h 20'
P-160	5 cz. mas. boranu melaminy	790 ± 10	42'
P-160	10 cz. mas. boranu melaminy	810 ± 10	1 h 05'
P-160	10 cz. mas. boranu cynku	850 ± 10	1 h 30'
P-160	10 cz. mas. czteroboranu sodu	823 ± 10	1 h
P-160	5 cz. mas. boranu wapnia	—	1 h 18'
P-160	10 cz. mas. pentaboranu amonu	800 ± 10	1 h 20'

W tabeli 1 zestawiono lepkość i czas żelowania wybranych kompozycji oraz żywic bez modyfikatorów FR. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że

obecność antypirenów w kompozycji w niewielkim tylko stopniu wpływa na zmianę tych wartości. Zaobserwowano mianowicie jedynie małe przedłużenie czasu żelowania oraz średnio zaledwie kilkuprocentowy wzrost lepkości znacznej większości badanych kompozycji, co nie zakłóca jeszcze, praktycznie biorąc, przebiegu procesów przetwórczych.

Badanie poziomu uniepalnienia metodą wskaźnika tlenowego

Stopień uniepalnienia wybranych UP określano na podstawie wartości wskaźnika tlenowego odzwierciedlającego przede wszystkim stopień palności lotnych produktów rozpadu materiału. Stanowi on istotną, choć wstępną, ocenę poziomu palności polimeru.

W badaniach uwzględniono zwłaszcza te związki boru, które nie powodowały istotnego wzrostu lepkości kompozycji lub przedłużenia czasu jej żelowania.

Założono, zgodnie z wymogami większości kierunków aplikacyjnych tego rodzaju polimerów, że uzyskanie $OI > 24\%$ (odlewy poliestrowe bez włókna wzmacniającego) pozwala na zakwalifikowanie kompozycji poliestrowej jako trudnopalnej.

Tabela 2 przedstawia wartości wskaźnika tlenowego oraz składy badanych kompozycji, w których w charakterze antypirenów użyto wytypowanych wcześniej związków boru o różnej strukturze chemicznej i odmiennej postaci fizycznej. W nielicznych przypadkach zastosowano mieszaniny dodatków FR.

T a b e l a 2. Wskaźniki tlenowe (OI) wytypowanych kompozycji poliestrowych

T a b l e 2. Oxygen indexes (OI) of selected polyester compositions

Rodzaj żywicy	Rodzaj i udział antypirenu (cz. mas. na 100 cz. mas. żywicy)	OI , %
P-109	—	17,4
P-109	10 cz. mas. boranu cynku	21,8
P-109	20 cz. mas. boranu cynku	22,3
P-160	—	21,2
P-160	5 cz. mas. boranu melaminy	27,1
P-160	10 cz. mas. boranu melaminy	27,8
P-160	10 cz. mas. kwasu borowego	23,8
P-160	10 cz. mas. boranu cynku	24,8
P-160	10 cz. mas. boranu wapnia	23,2
P-160	10 cz. mas. pentaboranu amonu	25,2
P-160	10 cz. mas. tritlenku boru + 5 cz. mas. Sb_2O_3	24,3
P-160	10 cz. mas. czteroboranu sodu	22,9
P-160	5 cz. mas. „Firebrake 500”	22,9
P-160	10 cz. mas. „Firebrake 500”	23,0
P-160	5 cz. mas. kwasu borowego + 5 cz. mas. „Exolit 422”	26,7

Na podstawie wartości OI uznano omawiane związki boru za modyfikatory opóźniające palenie się żywic poliestrowych.

Nowe nie stosowane dotychczas do modyfikacji UP antypireny borowe okazały się bardziej efektywne w porównaniu z powszechnie wcześniej używanym boranem cynku. Największe wartości OI uzyskano w przypadku boranu melaminy (27,8 %). Z pozostałych dodatków FR należy wyróżnić pentaboran amonu (25,2 %) oraz układ kwas borowy/fosforan amonu (26,7 %) [23].

Pozytywny wpływ tych trzech wyróżnionych modyfikatorów może wskazywać na synergiczne działanie boru oraz azotu obecnych w wymienionych związkach.

Warto przy tym podkreślić, że korzystny poziom uniepalnienia uzyskano stosując względnie małe ilości antypirenów.

Badanie procesu pirolizy za pomocą kalorymetru stożkowego

Oceniano laminaty poliestrowo-szklane niemodyfikowane oraz laminaty z dodatkiem 5 lub 10 cz. mas. boranu melaminy. Wyboru rodzaju i ilości modyfikatora FR dokonano na podstawie uprzednio podanych kryteriów.

T a b e l a 3. Wyniki badań ogniowych wybranych laminatów poliestrowych

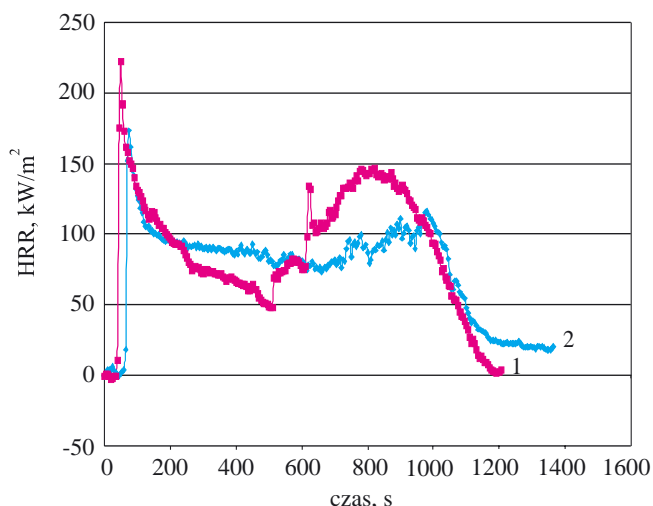
T a b l e 3. Results of burning tests of selected polyester laminates

Właściwości	Badane kompozycje		
	próbka kontrolna P-160	P-160 + 5 cz. mas. boranu melaminy	P-160 + 10 cz. mas. boranu melaminy
Czas do chwili osiągnięcia $HRR_{maks.}$, s	50	73	75
Średnia szybkość wydzielania ciepła HRR , kW/m ²	91,5	77,8	70,8
Maks. szybkość wydzielania ciepła $HRR_{maks.}$, kW/m ²	222,6	173,5	160,7
Współczynnik osłabienia kontrastu, SEA , m ² /kg	982,2	615,4	604,3
Emisja CO_2 , kg/kg	1180,1	—	305,5

W tabeli 3 zestawiono wybrane parametry procesu pirolizy tych laminatów bez modyfikatorów i modyfikowanych. Zawarte w tabeli średnie wartości HRR dotyczą danych od chwili zapłonu do końca trwania testu.

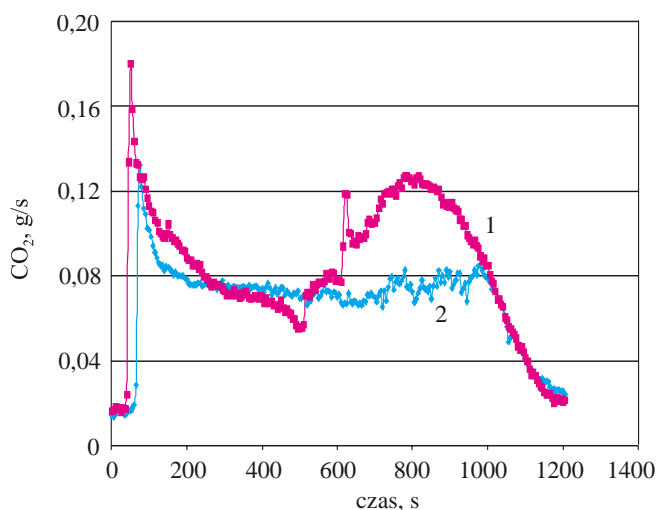
Rysunki 1 i 2 przedstawiają krzywe charakteryzujące, odpowiednio, przebieg wydzielania się ciepła (HRR) oraz szybkość emisji CO_2 .

Krzywe HRR żywicy poliestrowej niemodyfikowanej i modyfikowanej boranem melaminy (por. rys. 1) ilustrują kolejne fazy procesu pirolizy — począwszy od ogrzewania próbek, odparowywania części lotnych i emisji gazów palnych. Wydzielające się gazy ulegają następnie zapaleniu, a na krzywych HRR jest widoczny pik (za punktem zapłonu) wynikający ze spalania pro-



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR): 1 — próbka niemodyfikowana (na podstawie żywicy P-160), 2 — próbka modyfikowana (10 cz. mas. boranu melaminy)

Fig. 1. Heat release rate (HRR) of: 1 — unmodified sample (on the basis of P-160 resin), 2 — modified sample (10 phr of melamine borate)



Rys. 2. Szybkość wydzielania CO₂ (oznaczenia krzywych jak na rys. 1)

Fig. 2. CO₂ release rate (curves denotations as in Fig. 1)

duktów pirolizy i wywiązywania się dużej ilości ciepła. W przypadku próbki niemodyfikowanej, wzrost szybkości wydzielania ciepła jest intensywny, spalanie zaś poliestru modyfikowanego antypirenem następuje łagodniej.

Rezultat ten potwierdza zestawienie wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła z laminatu poliestrowego P-160 niemodyfikowanego i modyfikowanego boranem melaminy (tabela 3). Wartość 173,5 kW/m² (dodatek 5 % mas. boranu melaminy) jest prawie o 23 % mniejsza od odpowiedniej wartości dotyczącej laminatu „pierwotnego” (222,6 kW/m²). Zwiększenie zawartości antypirenu do 10 cz. mas. nie spowodowało już istotnej zmiany HRR_{maks} .

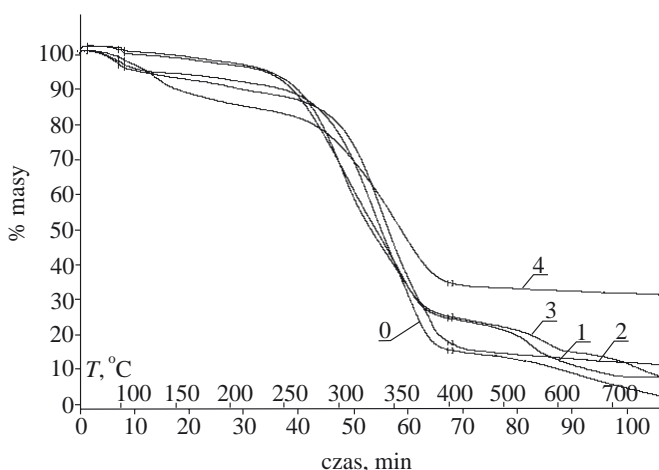
Również przedłużony czas upływający do chwili osiągnięcia HRR_{maks} . laminatu po modyfikacji (50 s → 73—75 s, tabela 3) wskazuje na uniepalniające działanie modyfikatora borowego.

Podobny przebieg jak krzywe HRR mają krzywe ilustrujące szybkość wydzielania się CO₂ (por. rys. 2). Krzywa 2 odpowiadająca laminatowi poliestrowemu zabezpieczonemu dodatkiem 10 cz. mas. boranu melaminy charakteryzuje się bardzo łagodnym przebiegiem. Również ilość emitowanego CO₂ jest znacznie mniejsza niż w przypadku spalania laminatu bez antypirenu.

Zestawienie wartości współczynnika osłabienia kontrastu (kryterium ilościowej oceny emisji dymu, SEA, Specific Extinction Area) porównywanych laminatów (por. tabela 3) sugeruje ponadto, że wybrany boran melaminy to efektywny modyfikator redukujący emisję dymu wydzielającego się podczas spalania. Ta część badań wymaga jednak kontynuacji w celu potwierdzenia tego spostrzeżenia.

Termostabilność

Badaniom termogravimetrycznym (TG) poddano sproszkowane próbki utwardzonej UP typu P-160 bez dodatków uniepalniających (por. rys. 3, krzywa 0) oraz próbki żywicy P-160 modyfikowanej następującymi antypirenami borowymi: 10 cz. mas. B₂O₃, 10 cz. mas. pentaboranu amonu, 5 cz. mas. boranu melaminy lub 10 cz. mas. boranu melaminy. Rozkład niektórych próbek zawierających dodatki uniepalniające rozpoczyna się



Rys. 3. Krzywe termogravimetryczne próbki kontrolnej (krzywa 0 — niemodyfikowana żywica P-160) oraz wybranych próbek żywicy P-160 z antypirenami: 1 — 10 cz. mas. B₂O₃, 2 — 10 cz. mas. pentaboranu amonu, 3 — 5 cz. mas. boranu melaminy, 4 — 10 cz. mas. boranu melaminy

Fig. 3. Thermogravimetric curves of control sample (curve 0, unmodified P-160 resin) and samples of P-160 resin containing flame retardant: 1 — 10 phr of B₂O₃, 2 — 10 phr of ammonium pentaborate, 3 — 5 phr of melamine borate, 4 — 10 phr of melamine borate

szybciej niż rozkład próbki kontrolnej. Efekt ten, który można przypisać destrukcji samego dodatku (związku boru), jest zwłaszcza widoczny w przypadku układu z udziałem 10 % mas. boranu melaminy (krzywa 4): rozkład zaczyna się tu już w temp. ok. 150 °C podczas gdy próbka niemodyfikowana jest stabilna do temp. ok. 280 °C.

Po okresie szybkiego rozkładu, ubytek masy kompozycji z antypirenami — obserwowany w takiej samej temperaturze — jest natomiast wyraźnie mniejszy niż ubytek masy „czystej” żywicy. Na przykład, w temp. 400 °C ubytek masy wspomnianej próbki 4 jest o ok. 20 % mniejszy niż próbki 0.

Przebieg krzywych TG potwierdza działanie wszystkich zastosowanych antypirenów, a ponadto może sugerować, podobnie jak poprzednio, synergiczny wpływ boru i azotu na przebieg pirolizy kompozytów poliestrowych — najmniej skuteczny okazał się bowiem niezawierający azotu tlenek boru (krzywa 1).

Właściwości mechaniczne

Wszystkie próbki do badań właściwości mechanicznych wykonano metodą odlewów w formach, zatem wyniki przedstawione w tabeli 4 należy porównywać tylko z badaniami próbek otrzymywanych w analogicz-

ci bez karbu oraz temperatury ugięcia pod obciążeniem (*HDT*) — z dokładnością ± 5 jednostki obowiązującej.

Zestawione wyniki mogą prowadzić do wniosku, że dodatek zaproponowanych ilości antypirenów nie pogarsza właściwości wytrzymałościowych produktów. Kompozycje po modyfikacji charakteryzują się nawet niewielkim wzrostem odporności termicznej określanej na podstawie pomiaru *HDT*.

PODSUMOWANIE

Potwierdzono korzystny uniepalniający wpływ związków boru na nienasycone żywice poliestrowe. Należy podkreślić, że użyte związki to antypireny bezhalogenowe, fizjologicznie obojętne i, dodatkowo, względnie tanie.

Nowe antypireny borowe okazały się bardziej efektywne od stosowanego dotychczas do uniepalniania chlorowanych żywic poliestrowych boranu cynku. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano przy użyciu boranu melaminy. Z pozostałych dodatków FR należy wyróżnić pentaboran amonu oraz układ kwas borowy/polifosforan amonu. Ponieważ wszystkie te najskuteczniejsze związki zawierają w cząsteczce atomy zarówno boru, jak i azotu, można na tej podstawie wnioskować o synergicznym działaniu tych pierwiastków.

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne wybranych kompozycji poliestrowych
T a b l e 4. Mechanical properties of selected polyester compositions

Rodzaj żywicy	Udział antypirenu (cz. mas./100 cz. mas. żywicy)	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Twardość Barcola, °B	Udarność bez karbu kJ/m ²	Temperatura ugięcia pod obciążeniem (<i>HDT</i>), °C
		PN-EN ISO 527	PN-EN ISO 527	ASTM D 2583	PN-EN ISO 179	PN-EN ISO 75-2
P-160	—	60,3	—	40,2	8,1	65,2
P-160	10 pentaboranu amonu	57,8	69,7	39,8	7,7	67,1
P-160	10 tritlenku boru	58,7	70,8	41,8	7,5	68,0
P-160	5 boranu melaminy	61,2	72,1	41,8	7,9	67,8
P-160	10 boranu melaminy	59,1	—	38,7	7,5	68,1

ny sposób. Wnioski płynące z tej części pracy dotyczą wyłącznie danej serii badań i mogą stanowić jedynie orientacyjny punkt wyjścia do zestawienia z wytrzymałością próbek przygotowanych inną techniką.

Do omawianej tu oceny wytypowano kompozycje z udziałem pentaboranu amonu, tritlenku boru i boranu melaminy czyli najkorzystniejszych pod względem działania uniepalniającego antypirenów spośród wszystkich używanych w opisywanej pracy.

W celach porównawczych w tabeli 4 zamieszczono także wyniki badań „czystej” żywicy P-160 (bez modyfikatorów FR). Wartości wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia przy zerwaniu oraz twardości metodą wciskania kulki podano z dokładnością ± 10 jednostki obowiązującej, dane liczbowe zaś odnoszące się do udarności

Podkreślenia wymaga fakt, że zadawalający poziom uniepalnienia żywic uzyskano stosując stosunkowo niewielką ilość antypirenów (do 10 % mas.), która nie pogarsza jeszcze właściwości przetwórczych żywic przed utwardzaniem (czasu żelowania, lepkości kompozycji) a także charakterystyki użytkowej po utwardzeniu (właściwości wytrzymałościowe).

Wstępna analiza procesu pirolizy kompozycji poliestrowych modyfikowanych związkami boru potwierdza sugerowane w literaturze generowanie się w wysokiej temperaturze kwasu borowego i tworzenie spienionej warstwy ochronnej, ograniczającej lub wręcz przerywającej proces palenia się produktu.

Rezultaty badań zaprezentowane w niniejszej publikacji są podstawą do uznania modyfikatorów borowych

za wysoce efektywne inhibitory płomienia, które powinny okazać się skuteczne nie tylko w przypadku chlorowanych UP, których przykładem jest opisywana tu żywica P-160. Ta część badań wymaga jednak kontynuacji, a jej rezultaty będą przedmiotem kolejnego artykułu.

LITERATURA

1. Hardy M. L.: *Environ. Intern.* 2003, **29**, 793.
2. Troitsch J.: „International Plastics Flammability Handbook”, Hanser Publisher, 1999.
3. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2004, **49**, 747.
4. Hörold S.: *Polym. Deg. Stab.* 1999, **64**, 427.
5. Brzozowski Z. K., Staszczak S., Hadam Ł., Zatorski W., Rupiński S., Bogdał D.: *Polimery* 2007, **52**, 29.
6. Kandola B. K., Horrocks A. R., Myler P., Blair D.: *Composites* 2002, **33**, 805.
7. Konecki M., Półka M.: *Polimery* 2006, **51**, 293.
8. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2000, **45**, 808.
9. Kicko-Walczak E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 2851.
10. Cusack P. A., Heer M. S., Monk A. W.: *Polym. Deg. Stab.* 1997, **58**, 299.
11. Weil F. D., Kinr H. K.: 11th Annual BCC Conference „Flame Retardancy of Polymeric Materials”, Stamford CT, 2—4 czerwca 2000, mat. konf., **1**, 31.
12. Materiały promocyjne firmy Martinswerk GmbH, 2004, www.martinswerk.de
13. Anonim: *Plast. Add. Comp.* 2001, **3**, 4.
14. Shen K. K., Ferm D.: U.S.-Borax Inc. Valencia, California 91375, mat. prospektowe 2001.
15. Redfern J. P.: The 5th Arab. Intern. Conf. „Materials Science — Materials and Fire”, Alexandria, 22—25 marca 1998, mat. konf., str. 139—157.
16. Cook M. F., Musselman L. L.: 14th Annual BCC Conference „Fire Retardant”, Stamford, CT, 3 czerwca 2003, mat. konf., **1**, 187.
17. Leeuwendal R.: „Addcon World’98 Conference”, Hamburg, 22—24 października 1998, mat. konf., ref. 20.
18. Kelvin K., Shenk K., Olsen E.: 15th BCC Conference „Recent Advanced in FR of Polymeric Materials”, Stamford, CT, 6—8 czerwca 2004, mat. konf., **1**, 74.
19. Żmihorska-Gotfryd A.: *Polimery* 2006, **51**, 386.
20. Martin C., Ronda J. C., Cádiz V.: *Polym. Deg. Stab.* 2006, **91**, 747.
21. Martin C., Ronda J. C., Cádiz V.: *J. Polym. Chem.* 2006, **44**, 1701.
22. Martin C., Ronda J. C., Cádiz V.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 3503.
23. *Zgł. Pat. Pol.* P-381 646 (2007).

Otrzymano 5 I 2007 r.