

JACEK GARBARSKI¹⁾, MARIUSZ FABIJANŃSKI^{1)2)*}

Właściwości wysokoudarowego polistyrenu uniepalnionego przy użyciu wodorotlenku magnezu i modyfikowanego trójblokowym kopolimerem styren/butadien/styren

PROPERTIES OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE FLAME RETARDED BY MAGNESIUM HYDROXIDE AND MODIFIED WITH TRIBLOCK COPOLYMER STYRENE/BUTADIENE/STYRENE

Summary — Mechanical, combustible and smoke properties of two series of high impact polystyrene (PS-HI) compositions differing in the content of flame retardant $[Mg(OH)_2]$ and amount of a modifier (SBS) mentioned in the title (Table 1). In the first series of experiments [50 wt. % of $Mg(OH)_2$] it has been found that modification with 15 wt. % of SBS causes significant increase in impact strength (U) (Fig. 1) and decrease in maximum strength (R_{μ}), Young modulus (E) and hardness (HK) (Fig. 2—4). Also oxygen index (OI) deteriorated (Fig. 5). Decreases in values of exposure (S) and illumination at fourth minute (E_4) (Fig. 6 and 7) show the increased smoke evolution. In the other series of experiments $Mg(OH)_2$ content was increased up to 55 wt. % and various amounts of SBS were used (4.5, 13.5 or 22.5 wt. %). It was observed that U and R_{μ} increased with SBS content increase (Fig. 8 and 9) while E and HK lowered clearly (Fig. 10 and 11). Increase in modifier amount positively influenced OI (Fig. 12) and improved smoke properties (Fig. 13 and 14). Flame retardant used caused that the plastic did not melt and did not flow as burning drops. None of the samples was burnt despite small thickness (5 mm).

Key words: high impact polystyrene, flame retardation, magnesium hydroxide, copolymer styrene/butadiene/styrene, mechanical properties, oxygen index, smoke intensity.

Tworzywa styrenowe, a wśród nich polistyren wysokoudarowy, są bardzo często stosowane w przemyśle, w urządzeniach elektrotechnicznych, ze względu na swe cenne właściwości mechaniczne i estetyczne, oraz na łatwość procesów technologicznych formowania wyrobu. Stosowanie tych tworzyw ogranicza jednak ich łatwopalność. Tworzywa styrenowe podczas spalania ulegają prawie całkowitej degradacji i rozkładowi do fazy gazowej, pozostawiając bardzo małą ilość stałych produktów spalania [1, 2]. Gazowe produkty spalania mogą być bardzo toksyczne o czym świadczy to, że aż 80 % ofiar śmiertelnych pożarów nie ma kontaktu z płomieniem [3, 4].

Szeroko stosowany polistyren wysokoudarowy również zalicza się do tworzyw łatwopalnych, które pod

wpływem ciepła ulegają destrukcji związanej z rozerwaniem łańcucha głównego, co powoduje wydzielanie znacznych ilości gęstego i ciemnego dymu. Podczas palenia tworzywo to topi się i splywa płonącymi, kopcącymi kroplami.

Palność redukuje się wprowadzając do tworzywa związki zwane opóźniaczami palenia lub antypirenami. Rolę taką mogą spełniać m.in. napełniacze mineralne, które charakteryzują się małą ilością wydzielanych dymów oraz, co się z tym wiąże, toksycznych produktów procesu spalania [5, 6].

Przykładem mineralnego opóźniacza palenia jest wodorotlenek magnezu, który daje efekt uniepalnienia w wyniku rozkładu termicznego z wydzielaniem wody i tlenku magnezu. Wodorotlenek magnezu jest środkiem silnie tłumiącym dym oraz zmniejszającym kwasowość produktów spalania [3].

Napełniacze mineralne nie są jednak najskuteczniejszymi środkami uniepalniającymi. Dobre ich działanie uzyskuje się dopiero po wprowadzeniu ich do tworzywa w ilości ok. 50—60 %, ale powoduje to pogorszenie właściwości mechanicznych [6]. Właściwości te można

¹⁾ Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Materiałowych, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa.

²⁾ Centrum Naukowo-Techniczne Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji, ul. Chłopickiego 50, 04-275 Warszawa.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję, e-mail: mfabijan@polbox.com

polepszyć modyfikując kompozycję w wyniku wprowadzenia do niej innego tworzywa. Należy jednak zadbać o to, aby modyfikator nie pogarszał właściwości palnych całego układu [4].

W przypadku polistyrenu poprawę właściwości mechanicznych można uzyskać wprowadzając do niego elastomery termoplastyczne, które w znacznym stopniu polepszają udarność. Przykładem takiego modyfikatora jest trójblokowy kopolimer styren/butadien/styren (SBS) [7, 8]. SBS może być łatwo przetwarzany przy użyciu konwencjonalnych metod przetwórstwa tworzyw termoplastycznych, takich jak np. wtryskiwanie lub wytłaczanie. Może być stosowany jako materiał podstawowy lub modyfikator udarności i elastyczności standardowych typów polistyrenów, polistyrenu wysokoudarowego (PS-HI) oraz innych tworzyw.

Celem naszej pracy było zbadanie właściwości mechanicznych i palnych PS-HI uniepalnionego wodorotlenkiem magnezu oraz dodatkowo modyfikowanego za pomocą SBS.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do przygotowania tworzywa użyliśmy wysokoudarowego polistyrenu o nazwie handlowej „Owispol 825” produkcji firmy Dwory SA, o resztkowej zawartości styrenu 0,03 %.

Jako środek uniepalniający zastosowaliśmy wodorotlenek magnezu o nazwie handlowej „Magnifin H5” produkcji firmy Martinswerk GmbH; jego temperatura rozkładu wynosi 340 °C.

W charakterze modyfikatora użyto elastomeru trójblokowego — kopolimeru SBS „Finaclear 530” produkcji firmy ATOFINA, charakteryzującego się dobrą przezroczystością, wytrzymałością mechaniczną, odpornością cieplną i sztywnością.

Przygotowanie mieszanin

Do badań przygotowano pięć kompozycji tworzywowych (dwie serie) o zawartościach poszczególnych składników określonych w tabeli 1. Po mechanicznym zmieszaniu składników w odpowiednich proporcjach (sposób mieszania stanowi przedmiot przygotowywa-

negu zgłoszenia patentowego) sporządzono granulaty, z którego metodą wtryskiwania wykonywano próbki do badań wytrzymałości i palności.

Metody badań

Właściwości mechaniczne określano zgodnie z obowiązującymi normami dotyczącymi badań odpowiednich właściwości tworzyw sztucznych, mianowicie:

— udarność (U) oznaczano metodą Charpy wg PN-81/C-89029,

— twardość (HK) oznaczano metodą wciskania kulki wg PN-EN ISO 2039-1:2002,

— właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu [napężenie maksymalne (R_{II}) oraz moduł sprężystości (E)] oznaczano wg PN-EN ISO 527-1:1998.

W celu scharakteryzowania właściwości palnościowych kompozycji określano wskaźnik tlenowy (OI) oraz intensywność wydzielania dymów podczas spalania. Wskaźnik tlenowy oznaczano zgodnie z normą międzynarodową „Tworzywa sztuczne — Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego w temperaturze pokojowej” — PN-ISO 4589-2. Intensywność dymienia oceniano zgodnie z normą „Tabor kolejowy. Właściwości dymowe materiałów” — PN-K-02501:2000. Metodykę tych badań opisano w pracy [9].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

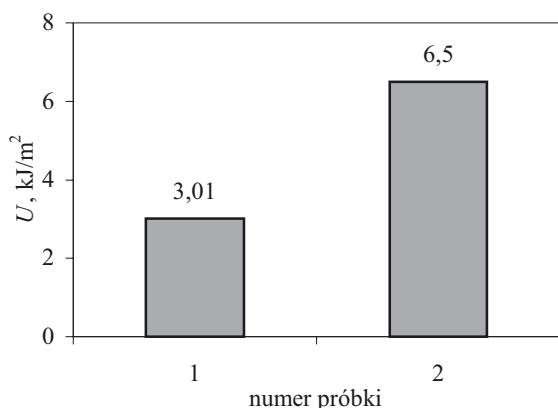
Jak już wspomniano, duże ilości napełniacza muszą wpływać ujemnie na właściwości mechaniczne. W pracy [10] przeanalizowaliśmy wpływ $Mg(OH)_2$ na właściwości mechaniczne i palnościowe tworzywa bez dodatkowego plastyfikatora. Stwierdziliśmy tam, że wraz ze zwiększaniem zawartości napełniacza do 50 % mas. zmieniają się wszystkie właściwości mechaniczne, przy czym zwłaszcza niepokojący jest znaczny spadek udarności. Natomiast, zgodnie z oczekiwaniami, obecność wodorotlenku magnezu znacznie ograniczyła wydzielanie się dymu podczas spalania, a także zwiększyła wartość OI . Jednak wskaźnik tlenowy wciąż jeszcze był nieco mniejszy od wymaganej przez normę PN-K-02511:2000 („Tabor kolejowy. Bezpieczeństwo przeciwpożarowe materiałów. Wymagania”) wartości 28 %. Dlatego, aby utrzymać dobre właściwości palnościowe, a jednocześnie poprawić właściwości mechaniczne zastosowaliśmy modyfikator udarności.

W niniejszej pracy na pierwszym etapie badań (próbki z serii I w tabeli 1) porównano właściwości tworzywa z napełniaczem mineralnym bez modyfikatora udarności (próbka 1) oraz tworzywa z napełniaczem i modyfikatorem udarności (próbka 2). Jak wynika z rys. 1, dodatek 15 % mas. SBS poprawił udarność ponad dwukrotnie.

Zaobserwowano niewielkie zmniejszenie wartości napężenia maksymalnego R_{II} próbki modyfikowanej SBS w porównaniu z niemodyfikowaną (rys. 2). Zmiana mieści się jednak w granicy błędów pomiaru. Nastąpił na-

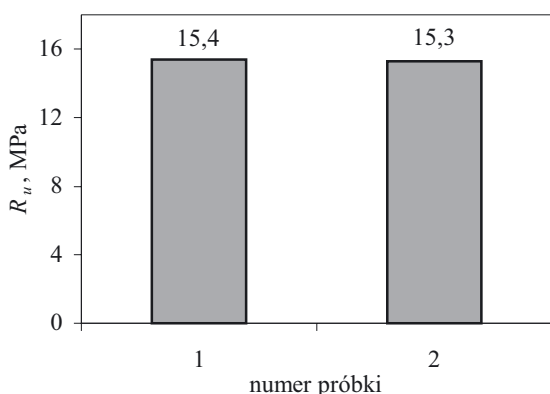
Tabela 1. Skład badanych kompozycji tworzywowych
Table 1. Compositions of plastics investigated

Seria	Numer próbki	Zawartość, % mas.		
		PS-HI	Mg(OH) ₂	SBS
I	1	50	50	—
	2	35	50	15
II	3	40,5	55	4,5
	4	31,5	55	13,5
	5	22,5	55	22,5



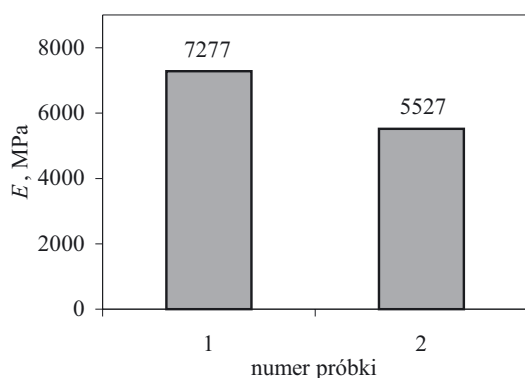
Rys. 1. Udarność (U) tworzywa niemodyfikowanego i modyfikowanego za pomocą SBS (numery próbek na tym i pozostałych rysunkach — por. tabela 1)

Fig. 1. Impact strength (U) of a polymer unmodified and modified with SBS (numbers of samples in this and next figures — see Table 1)



Rys. 2. Napężenie maksymalne (R_u) próbek 1 i 2

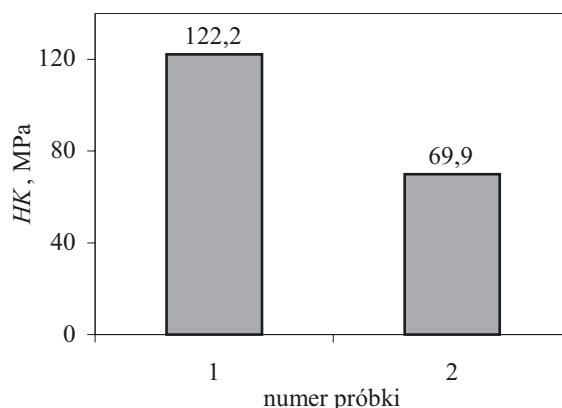
Fig. 2. Maximum tensile strength (R_u) of the samples No 1 and 2



Rys. 3. Moduł sprężystości (E) próbek 1 i 2

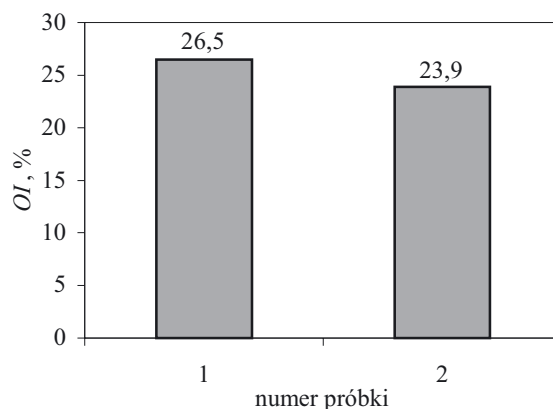
Fig. 3. Young modulus (E) of the samples No 1 and 2

tomiast wyraźny spadek wartości modułu sprężystości (E) kompozycji z modyfikatorem (rys. 3). Zmniejszeniu uległa też twardość materiału mierzona metodą wciskania kulki (HK) (rys. 4), która w przypadku polistyrenu wysokoudarowego z samym napelniaczem przekracza 120 MPa.



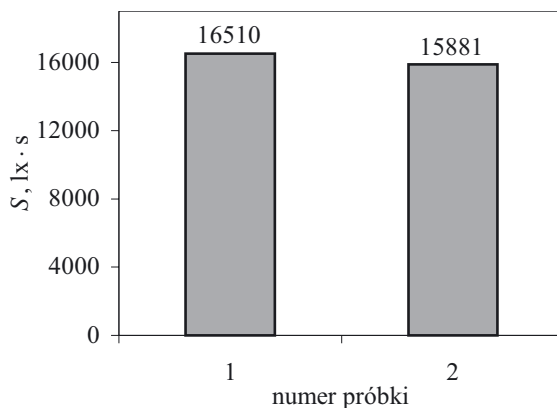
Rys. 4. Twardość (HK) próbek 1 i 2

Fig. 4. Hardness (HK) of the samples No 1 and 2



Rys. 5. Wartości wskaźnika tlenowego OI próbek 1 i 2

Fig. 5. Oxygen index (OI) values of the samples No 1 and 2

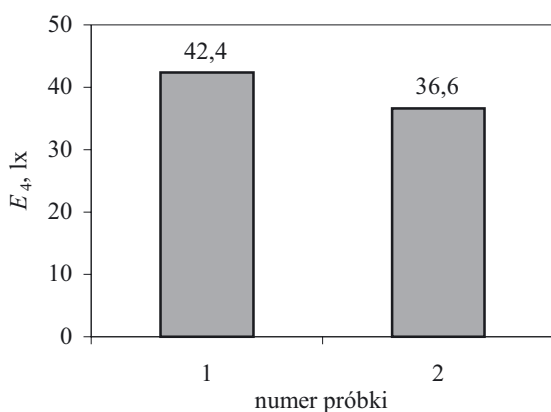


Rys. 6. Wartości naświetlenia S dymów podczas spalania próbek 1 i 2

Fig. 6. Smoke exposure (S) values during incineration of the samples No 1 and 2

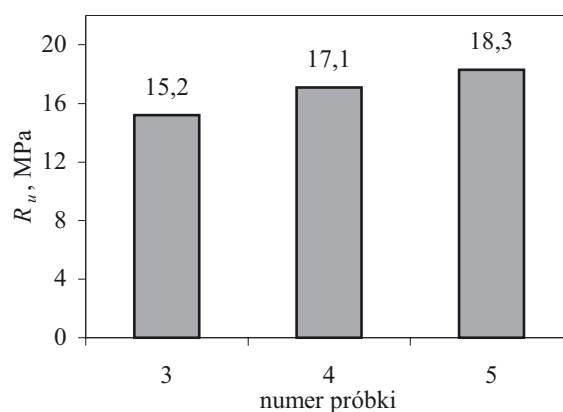
Wprowadzony modyfikator wpłynął więc na zwiększenie udarności tworzywa, a zmniejszył moduł sprężystości oraz twardość, nie miał jednak istotnego wpływu na wartość napężenia maksymalnego. Zatem został osiągnięty cel, jakim była poprawa udarności materiału uniepalnionego za pomocą $Mg(OH)_2$.

Obecność 15 % mas. SBS w próbce 2 spowodowała pogorszenie właściwości palnościowych — zmniejsze-



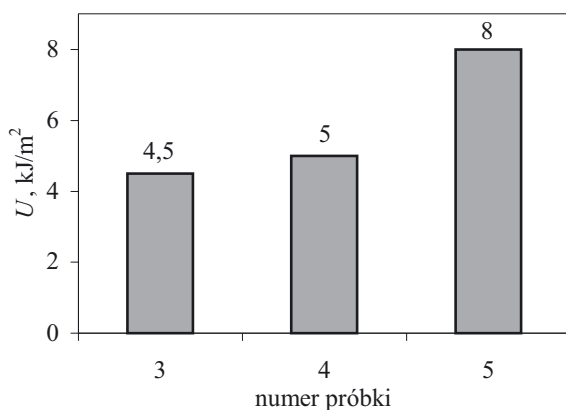
Rys. 7. Wartości natężenia oświetlenia po czwartej minucie badania (E_4) próbek 1 i 2

Fig. 7. Illumination values of the samples No 1 and 2 at fourth minute of a measurement (E_4)



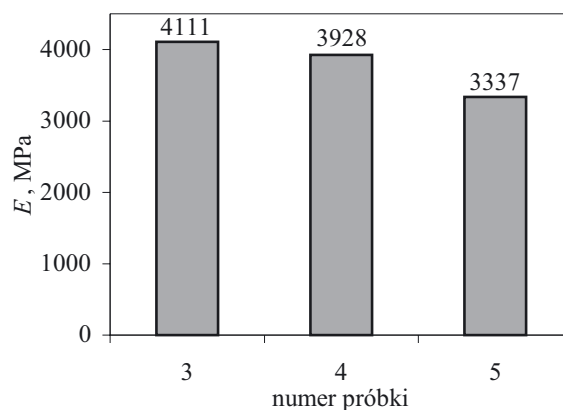
Rys. 9. Wpływ zawartości modyfikatora na napężenie maksymalne (R_u) próbek 3—5

Fig. 9. Effect of modifier amount on maximum strength (R_u) of the sample



Rys. 8. Wpływ zawartości modyfikatora na udarność (U) próbek 3—5

Fig. 8. Effect of modifier amount on impact strength (U) of the sample



Rys. 10. Wpływ zawartości modyfikatora na moduł sprężystości (E) próbek 3—5

Fig. 10. Effect of modifier amount on Young modulus (E) of the sample

nie wartości OI (rys. 5) oraz zwiększenie dymienia (rys. 6 i 7). Należy tu zwrócić uwagę na fakt, iż intensywność wydzielania się dymów podczas spalania próbki 2, pomimo wzrostu (spadek naświetlenia S i natężenia oświetlenia E_4), spełnia jednak wymagania dotyczące bezpieczeństwa pożarowego stawiane przez normę PN-K-02511:2000.

Podsumowując ten etap badań można stwierdzić, że SBS polepszył wprawdzie udarność, jednak w niepokojącym stopniu zmniejszył wskaźnik tlenowy do poziomu ok. 24 %. Z pracy [10] wynika, że dodatek napełniacza w ilości >50 % mas. powinien pozwolić na uzyskanie minimalnej wymaganej przez normę wartości wskaźnika tlenowego (28 %). Dlatego też na drugim etapie badań zdecydowaliśmy się zwiększyć ilość $Mg(OH)_2$ do 55 %, różnicując jednocześnie zawartość SBS (próbki 3—5 w tabeli 1).

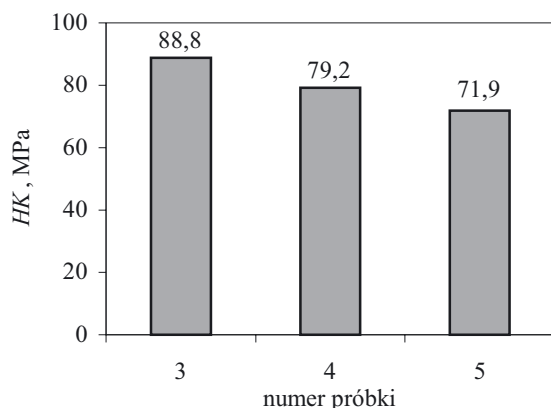
Wprowadzenie tak dużych ilości niepalniącego napełniacza nastąpiło pewne problemy technologiczne związane z połączeniem składników kompozycji. Sposób ich pokonania stanowi przedmiot wspom-

nianego już przygotowywanego zgłoszenia patentowego.

Jak można się było spodziewać po pierwszym etapie badań, udarność próbek wyraźnie wzrosła ze zwiększeniem zawartości modyfikatora (rys. 8). Wraz z większym udziałem SBS zaobserwowaliśmy także wyraźny wzrost wartości napężenia maksymalnego R_u (rys. 9). Było to nieoczekiwane, ponieważ w pierwszej serii badań wprowadzenia SBS, praktycznie biorąc, nie zmieniło wartości R_u (por. rys. 2).

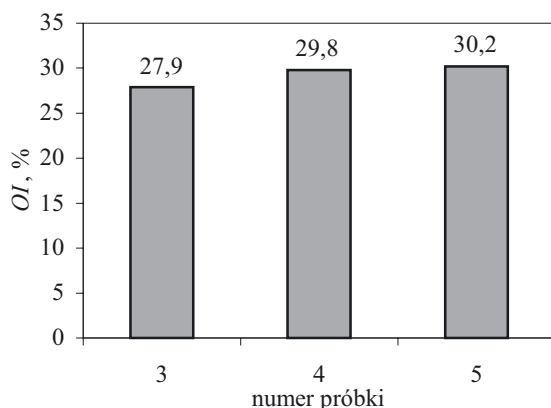
Moduł sprężystości wyraźnie maleje ze zwiększaniem ilości modyfikatora (rys. 10): wartości E uległy zmniejszeniu o ok. 50 % w porównaniu z tworzywem bez SBS (por. rys. 3). Ze zmian wartości E wynika, że wzrost ilości modyfikatora w pewnym stopniu niweluje obecność napełniacza (wartość E czystego polistyrenu wysokoudarowego wynosi 2200 MPa). Również twardość badanych próbek maleje wraz ze wzrostem ilości dodanego SBS (rys. 11).

W warunkach stałej zawartości $Mg(OH)_2$ i zwiększającej się ilości SBS wartość wskaźnika tlenowego nie-



Rys. 11. Wpływ zawartości modyfikatora na twardość tworzywa (HK) próbek 3—5

Fig. 11. Effect of modifier amount on hardness (HK) of the sample



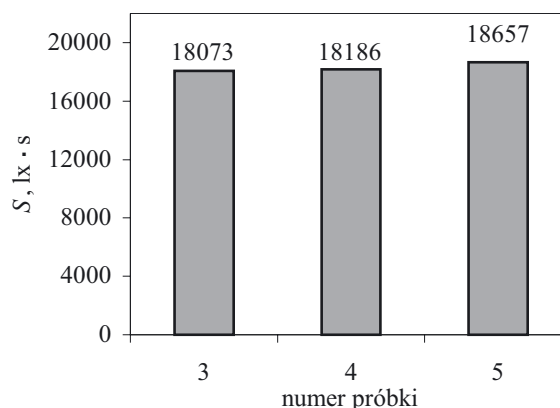
Rys. 12. Wpływ zawartości modyfikatora na wartość wskaźnika tlenowego (OI) próbek 3—5

Fig. 12. Effect of modifier amount on oxygen index value (OI) of the sample

oczekiwanie rosła (rys. 12, por. rys. 5). Próbki 4 i 5 spełniły wymagania normy dotyczące wartości OI. Na przykład, próbka 5 charakteryzuje się wskaźnikiem tlenowym przekraczającym 30 %, podczas gdy odpowiednia wartość dotycząca samego polistyrenu wysokoudarowego (bez dodatków) wynosi 18,5 %, a SBS 18 %.

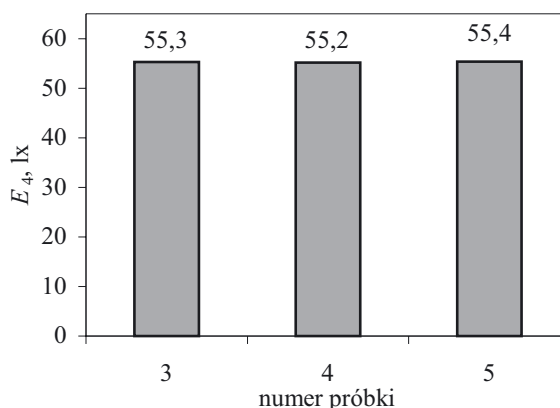
Jak można się było spodziewać, ze zwiększeniem zawartości $Mg(OH)_2$ zmniejszeniu uległa ilość wydzielanego dymu podczas spalania próbek serii II w porównaniu z serią I, jednak wartości odpowiednich parametrów są bardzo zbliżone do siebie. Naświetlenie S nieznacznie rośnie ze wzrostem zawartości SBS (rys. 13), a zmiany natężenia oświetlenia po czwartej minucie badania E_4 mieszczą się, praktycznie biorąc, w granicach błędów pomiarów (rys. 14). Daje to podstawę do stwierdzenia, iż zwiększający się udział SBS nie wpływa w sposób istotny na właściwości dymowe badanych kompozycji.

Niezależnie od omówionych powyżej ilościowych wyników badań właściwości palnościowych, opóźniacz palenia wpłynął pozytywnie na jakościową zmianę zachowania się materiału w płomieniu. W przeciwieństwie



Rys. 13. Wpływ zawartości modyfikatora na wartość naświetlenia (S) próbek 3—5

Fig. 13. Effect of modifier amount on exposure value (S) of the sample



Rys. 14. Wpływ zawartości modyfikatora na wartości natężenia oświetlenia po czwartej minucie (E_4) badania próbek 3—5

Fig. 14. Effect of modifier amount on illumination of the sample at fourth minute of a measurement (E_4)

do czystego PS-HI, materiał nie topił się i nie spływał płonącymi kroplami, a żadna z próbek nie uległa przepaleniu, mimo że ich grubość wynosiła zaledwie 5 mm.

WNIOSKI

Wyniki naszych badań prowadzą do następujących stwierdzeń:

— Zastosowanie trójblokowego kopolimeru SBS jako modyfikatora do niepalnionego wysokoudarowego polistyrenu wpłynęło na wyraźną poprawę udarności tego materiału.

— Gdy zawartość niepalniającego napełniacza w układzie wynosi 55 % mas., dodatek SBS nie pogarsza właściwości palnościowych, jak w przypadku obecności 50 % $Mg(OH)_2$, a nawet korzystnie zwiększa wskaźnik tlenowy oraz zmniejsza intensywność wydzielania się dymów podczas spalania. Wymagania normy dotyczące palności materiałów niemetalowych stosowanych w taborze kolejowym spełniają kompozycje zawierające 13,5 lub 22,5 % mas. SBS w połączeniu z 55 % mas. $Mg(OH)_2$.

— Wszystkie próbki uniepalnione za pomocą $Mg(OH)_2$ bardzo dobrze zachowywały się w płomieniu, to znaczy nie topiły się i nie spływały płonącymi kroplami a poddane działaniu płomienia nie ulegały przepaleniu (grubość płytek 5 mm); świadczy to o dobrej ognioodporności materiału.

Badania nad dalszą poprawą właściwości mechanicznych, palnościowych i dymowych omawianych materiałów powinny mieć na celu zmniejszenie do niezbędnego minimum udziału środka uniepalniającego z jednoczesnym dobraniem odpowiedniej zawartości modyfikatora matrycy tworzywowej.

LITERATURA

1. Warren L. M.: *Plast. Technol.* 1988, **34**, nr 7, 54.
2. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
3. Nelson G. L., Wilie C. A.: „Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention”, SPE 2001.
4. Hini S., Reznick G., Bar Yaakov Y., Georlette P., Squires G., Geran T.: „Design of fire retardant systems. A new dimension in fire safety”, The 13th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, materiały, Londyn 2002.
5. Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, **44**, 656.
6. Szablowska B., Pełka J.: *Polimery* 1991, **36**, 294.
7. Żuchowska D.: *Polimery* 1994, **39**, 453.
8. Noshay A., McGroth J. E.: „Block Copolymers Overview and Critical Survey”, Moskwa 1980.
9. Garbarski J., Fabijański M.: *Polimery* 2004, **49**, 283.
10. Garbarski J., Fabijański M.: *Przegląd Mechaniczny* 2003, nr 7—8, 51.

Otrzymano 22 III 2004 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Nowe elastomery termoplastyczne
- Monitorowanie uszkodzeń w kompozycjach metodą nieniszczącą
- Sieciowanie żywicy epoksydowej rozgałęzionym poliamidem
- Sieciowanie i degradacja uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego pod wpływem promieniowania elektronowego. Wpływ zawartości związanego akrylonitrylu
- Azowe inicjatory funkcyjne — synteza i charakterystyka molekularna
- Charakterystyka faz i właściwości mechaniczne heterofazowych układów polipropylen—kopolimery etylen/propylen (*j. ang.*)
- Reaktywna kompatybilizacja mieszanin elastomer estrowy/poliamid 6 polietylenem małej gęstości funkcjonalizowanym oksazoliną
- Gradientowa struktura materiałów polimerowych