

P O L I M E R Y

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

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

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

Metody uniepalniania polistyrenu uwzględniające istotną rolę modyfikacji chemicznej

Cz. II. MODYFIKACJE CHEMICZNE POLISTYRENU

Streszczenie — Artykuł stanowi drugą część pracy przeglądowej dotyczącej metod modyfikacji polistyrenu (PS) służącej zwiększeniu jego odporności na palenie. W pracy skoncentrowano się głównie na antypirenach reaktywnych, czyli wbudowywanych w strukturę łańcucha PS. Modyfikacje chemiczne sklasyfikowano ze względu na rodzaj modyfikowanego związku, tj. styrenu, polistyrenu czy też, komonomeru stanowiącego antypiren, stosowanego do kopolimeryzacji ze styrenem.

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 II. CHEMICAL MODIFICATIONS OF POLYSTYRENE

Summary — The paper is the second part of a review of polystyrene (PS) modification methods designed to improve its fire resistance. The present study is focused on the reactive flame retardants, which form covalent bonds with the PS backbone. The chemical modifications were classified according to the type of the modified compound, *i.e.* styrene, polystyrene or flame retardant used as a comonomer in the polymerization of styrene.

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

W celu ograniczenia palności polistyrenu (PS) w praktyce przemysłowej stosuje się modyfikację fizyczną polegającą na dodaniu antypirenów addytywnych. W li-

teraturze przedmiotu również poświęca się uwagę głównie modyfikacji fizycznej. Stosunkowo niewiele prac opisuje zastosowania modyfikacji chemicznej, która może stanowić interesującą alternatywę. W pierwszej części artykułu [1] omówiono mechanizm palenia polimerów, w tym degradację termiczną PS, oraz metody badania

^{*)} Uczestniczka programu stażowego Generacja Synthos

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

palności. Przedstawiono tam również przykłady modyfikacji PS antypirenami addytywnymi. Okazuje się jednak, że wbudowane kowalencyjnie antypireny w strukturę makrocząsteczki bardziej efektywnie redukują palność polimerów niż modyfikacje fizyczne [2]. Modyfikacja chemiczna polega na wbudowaniu reaktywnego opóźniacza palenia w łańcuch polimerowy. W odniesieniu do PS można wymienić następujące sposoby postępowania:

– uniepalnianie związane z modyfikacją chemiczną monomeru, a następnie jego kopolimeryzacją ze styrenem;

– uniepalnianie *post*-polimeryzacyjne, czyli modyfikacja chemiczna PS;

– uniepalnianie PS poprzez kopolimeryzację styrenu z innym komonomerem o właściwościach uniepalniających;

– uniepalnianie związane jednocześnie z modyfikacją chemiczną styrenu i jego kopolimeryzacją z innym komonomerem będącym antypirenem;

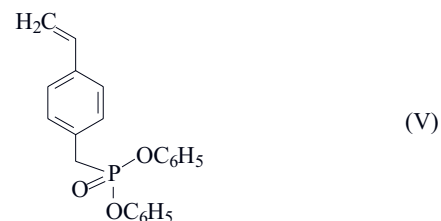
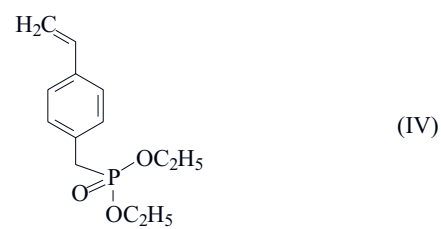
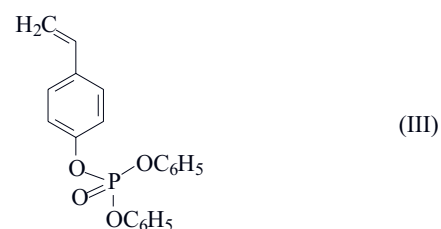
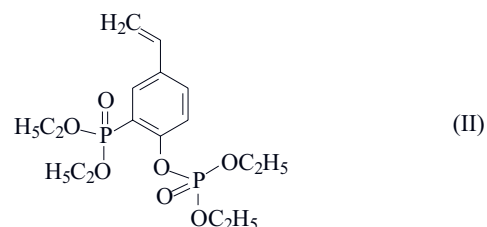
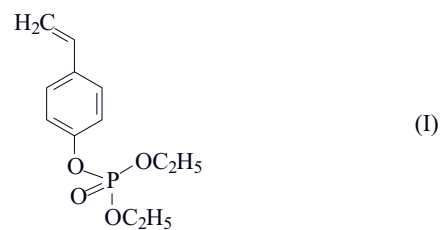
– uniepalnianie związane z jednoczesną modyfikacją chemiczną i fizyczną.

MODYFIKACJE CHEMICZNE STYRENU

W literaturze opisano stosunkowo niewiele metod modyfikacji chemicznej styrenu mających na celu zredukowanie jego palności. Klasycznym przykładem jest podstawienie pierścienia aromatycznego styrenu atomami chloru lub bromu [3, 4]. Modyfikacje budowy chemicznej styrenu polegają także na wprowadzaniu ugrupowań zawierających takie atomy jak: fosfor, siarka lub krzem. Dumitrascu i Howell [5] syntezowali szereg monomerów wykazujących właściwości uniepalniające. Stosując jako substraty *p*-hydroksystyren oraz *p*-chlorometylostyren, wprowadzili oni do pierścienia aromatycznego styrenu grupy fosforynowe (etylowe i fenylowe) uzyskując przy tym wysoką wydajność. Budowę chemiczną otrzymanych pochodnych styrenu przedstawiają wzory (I)–(V).

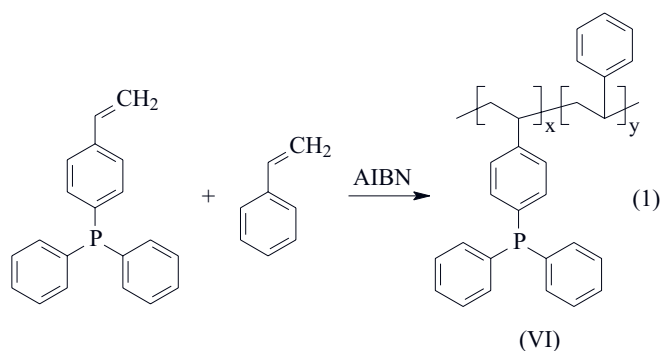
Zsyntezowane monomery o różnej zawartości fosforu poddano kopolimeryzacji ze styrenem uzyskując kopolimery, które zawierały 5, 10 lub 20 % mas. komonomeru o ograniczonej palności. Polimeryzację wykonywano w roztworze lub w masie.

Wraz ze wzrostem zawartości w kopolimerze jednostek modyfikowanego styrenu, obniżeniu ulegała temperatura zeszklenia (T_g). Rozkład termiczny kopolimerów zawierających grupy fosforoaromatyczne [wzór (III) i (V)] następował jednoetapowo, podczas gdy w pozostałych przypadkach obserwowano dwa etapy rozkładu. Temperatura pierwszego etapu rozkładu kopolimerów (T_1) była niższa niż temperatura rozkładu niemodyfikowanego PS i zwykle ulegała obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości fosforu. Z kolei temperatura drugiego etapu rozkładu kopolimerów (T_2) była wyższa niż temperatura rozkładu PS i rosła wraz ze wzrostem zawartości fosforu w kopolimerze. Kopolimery ulegające jednoetapowej

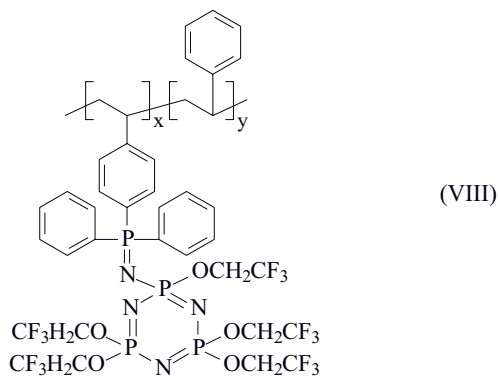
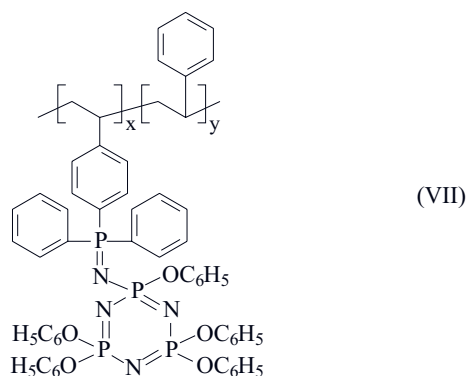


degradacji termicznej wykazywały temperatury rozkładu wyższe niż w przypadku PS i temperatury te rosły ze wzrostem zawartości komonomeru zawierającego atomy fosforu. Największą pozostałość masy kopolimeru uzyskaną po ogrzaniu do 900 °C, tj. 7,3 % i 11,31 % wykazały odpowiednio kopolimery zawierające 20 % mas. komonomeru (II) i (IV). Przyjmując, że zwiększenie ilości pozostałości otrzymanych po rozkładzie polimeru w wysokiej temperaturze świadczy o redukcji jego palności [6, 7], można uznać, że są to kopolimery o najlepszej odporności na palenie spośród badanych. Ponadto wartość ciepła wydzielanego podczas pirolizy w tych dwóch przypadkach była najmniejsza.

Kolejnym przykładem modyfikacji chemicznej styrenu jest przyłączenie fosforu związanego z dwoma pierścieniami fenylowymi, w wyniku czego otrzymano difenylo-*p*-styrylofosfinę [8]. Związek ten stosowany jest również jako antypiren addytywny podczas modyfikacji fizycznej, np. epoksydów. Difenylo-*p*-styrylofosfinę poddano kopolimeryzacji ze styrenem:

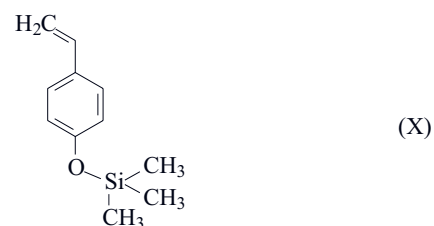
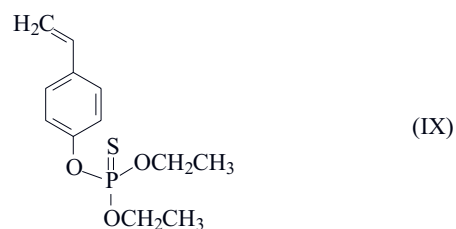


W wyniku reakcji otrzymano kopolimer o wzorze (VI), różniący się zawartością procentową jednostek monomerycznych fosfiny ($x = 1, 2, 5, 11, 100\%$). Następnie do otrzymanych kopolimerów wprowadzono układy cykliczne z atomami azotu i fosforu, czyli tzw. fosfazeny [wzory (VII) i (VIII)]. Przeprowadzono badania właściwości termicznych badanych kopolimerów. Wartość T_g polimeru o wzorze (VI) w przypadku $x = 100\%$ ($117\text{ }^\circ\text{C}$)



była wyższa od T_g polistyrenu ($98\text{ }^\circ\text{C}$) w wyniku większej zawartości pierścieni fenylowych, a analogicznych polimerów podstawionych fosfazenami (VII) i (VIII) (odpowiednio 69 i $54\text{ }^\circ\text{C}$) niższa niż T_g polistyrenu na skutek obecności grup bocznych o dużej objętości wymuszających rozsunięcie łańcuchów polimeru. Pozostałość masy w $650\text{ }^\circ\text{C}$ i temperatura 5% ubytku masy ($T_{5\%}$) były największe, gdy kopolimer zawierał grupy aryłowe ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) jako podstawniki pierścieni heterocyklicznych [wzór (VII)]. Gdy zawartość komonomeru fosfiny wynosiła $x = 11\%$, podobnie jak w przypadku, gdy $x = 100\%$,

największą pozostałością masy charakteryzował się kopolimer (VII) [2 razy większa pozostałość w porównaniu do kopolimeru (VIII)]. Świadczy to o większej stabilności termicznej tego kopolimeru. Lotne produkty degradacji (tj. układ cykliczny zawierający grupy aryłowe) nie wydzielają się podczas ogrzewania aż do temperatury $400\text{ }^\circ\text{C}$. Układ ulega natomiast sieciowaniu z matrycą polimeru tworząc ognioochronną powłokę. W przypadku układu cyklicznego zawierającego grupy ($R = \text{CH}_2\text{CF}_3$), wydzielanie się lotnych produktów rozkładu następuje już w temp. $300\text{ }^\circ\text{C}$. Tworzenie ochronnej powłoki na skutek sieciowania obniża palność polimeru, zwiększając jego indeks tlenowy (LOI). Difenilo-*p*-styrylofosfina nie wpływa znacząco na wartość LOI kopolimeru, natomiast modyfikacja fosfazenami, poprzez dodatek układu cyklicznego z atomami azotu i fosforu, powoduje wzrost LOI o $6\text{--}11$ punktów procentowych w stosunku do LOI PS wynoszącego 22% .

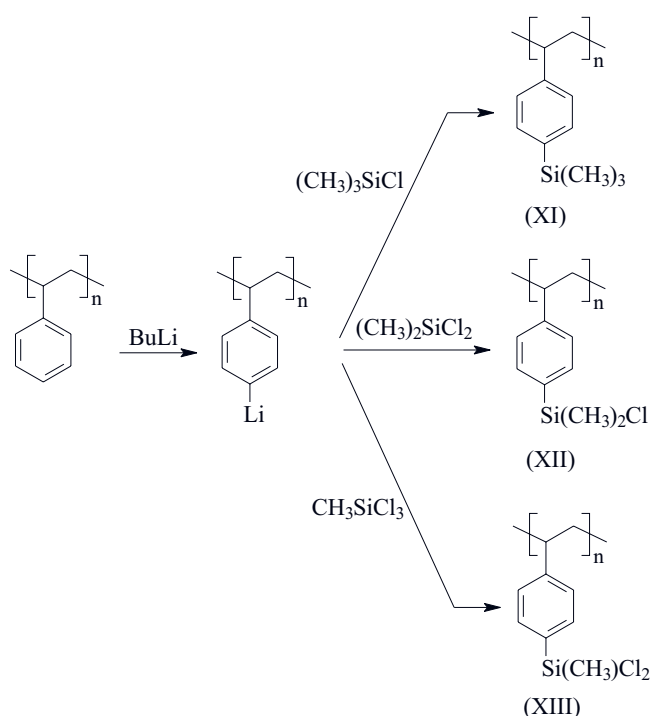


Furukawa i współpr. [9] otrzymali pochodne styrenu z grupami fosforowymi [wzór (I) i (IX)] oraz krzemowymi [wzór (X)]. Każdą z tych pochodnych połączono ze styrenem w stosunku molowym $1:1$ na drodze polimeryzacji rodnikowej. Kopolimery PS-(I) i PS-(IX) otrzymano z wydajnością przekraczającą 60% . W przypadku monomeru (X) czas polimeryzacji był znacznie dłuższy (50 h), a wydajność nie przekraczała 25% . Autorzy przeprowadzili próby palności tylko dla dwóch pierwszych kopolimerów zawierających grupy fosforowe i fosforowe z atomem siarki. Okazało się, że zdecydowanie lepszymi niepalniaczami są związki zawierające fosfor aniżeli dodatkowo zawierające atom siarki. Jak wykazano w pracy [9] zasadniczą trudnością w stosowaniu pochodnych styrenu zawierających w swojej strukturze ugrupowania zmniejszające palność jest ich wpływ na proces polimeryzacji.

MODYFIKACJE CHEMICZNE POLISTYRENU

Modyfikacja polistyrenu w porównaniu z modyfikacją monomeru wydaje się być łatwiejszą metodą niepal-

niania, ponieważ pozwala na uniknięcie wpływu budowy monomeru na proces polimeryzacji. Ebdon i współpr. [10] opisali w swojej pracy otrzymywanie PS zawierającego atomy krzemu i chloru na drodze funkcjonalizacji *post*-polimeryzacyjnej. Związki redukujące palność wprowadzano do PS na dwa sposoby. W pierwszym przypadku zastosowano butyllolit w celu otrzymania PS podstawionego litem, co umożliwiło wprowadzenie krzemu, tak jak to pokazano na schemacie A. Zawartość krzemu w otrzymanych polimerach [wzory (XI)–(XIII)] nie przekraczała 3 %.

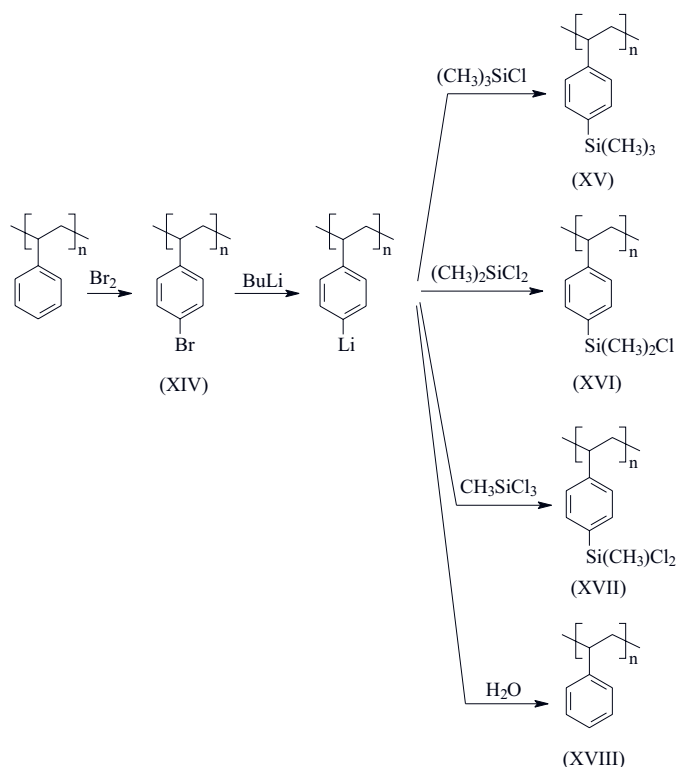


Schemat A. Otrzymywanie krzemowych pochodnych polistyrenu w dwuetapowym procesie z zastosowaniem butyllitolitu (według [10])

Scheme A. Preparation of silicon derivatives of polystyrene in a two-stage process using butyllithium (according to [10])

Drugi sposób funkcjonalizacji PS, pokazany na schemacie B, był procesem trójetapowym, w którym podstawianie litem było poprzedzone bromowaniem [bromowany PS – wzór (XIV)]. Otrzymane w ten sposób polimery [wzory (XV)–(XVIII)] na skutek niepełnej substytucji litem zawierały dodatkowo atomy bromu.

Metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przeprowadzono badania stabilności termicznej otrzymanych polimerów, a także wyznaczono ich wartości LOI. Największą pozostałością masy polimeru w temp. 600 °C charakteryzował się PS o najwyższej procentowej zawartości krzemu i chloru oraz dodatkowo zawierający atomy bromu [wzór (XVII)]. W serii polimerów o wzorach (XI)–(XIII) jak i (XV)–(XVII) najwyższą zawartość krzemu w pozostałości masy w 600 °C stwierdzono w przy-



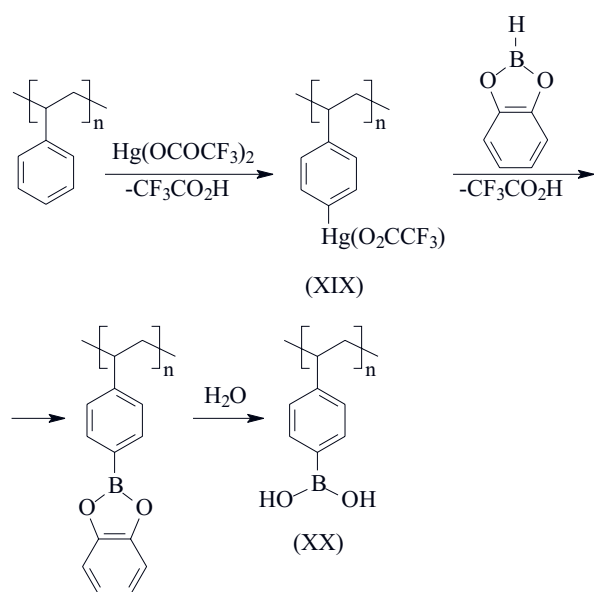
Schemat B. Otrzymywanie krzemowych pochodnych polistyrenu w trójetapowym procesie z zastosowaniem bromu i butyllitolitu (według [10])

Scheme B. Preparation of silicon derivatives of polystyrene in a three-stage process using bromine and butyllithium (according to [10])

padku polimerów (XI) oraz (XV), czyli w polimerach nie zawierających atomów chloru. Prawdopodobnie jest to spowodowane wydzielaniem lotnych produktów degradacji w postaci chlorków krzemu. Wraz ze wzrostem zawartości chloru i bromu rosła wartość LOI, co może świadczyć o synergicznym działaniu tych pierwiastków z krzemem. Przeprowadzone modyfikacje pozwoliły na otrzymanie polimerów ze znacznie większymi wartościami LOI (20,6–32,8 %), czyli zredukowaną palnością w porównaniu z czystym PS (18,3 %).

Kolejny sposób ograniczenia palności PS opisali w swojej pracy Armitage i współpr. [11]. W wyniku syntez przedstawionych na schemacie C, otrzymano PS o różnym stopniu podstawienia grupami $-\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ [wzór (XIX)] oraz $-\text{B}(\text{OH})_2$ [wzór (XX)].

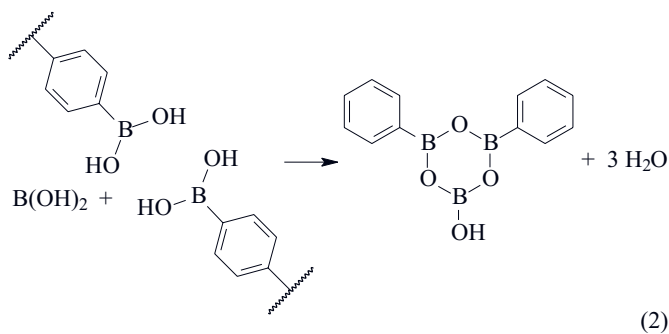
PS zawierający atomy boru charakteryzował się mniejszą palnością. Wartości LOI oraz pozostałości masy polimeru w 600 °C były tym wyższe im większa była zawartość boru w PS. Natomiast wprowadzenie grupy zawierającej atom rtęci i atomy fluoru [wzór (XIX)] praktycznie nie zredukowało palności PS. Mechanizm uniepalniania pochodnymi boru prawdopodobnie polega na uwalnianiu wody podczas palenia. Woda obniża ciepło, rozcieńcza paliwo, czyli hamuje dostęp związków małowartościowych, powstałych podczas rozrywania wiązań chemicznych do strefy płomienia, a także poma-



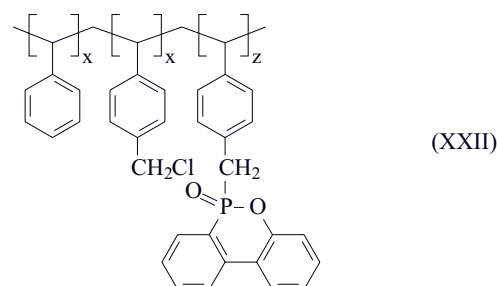
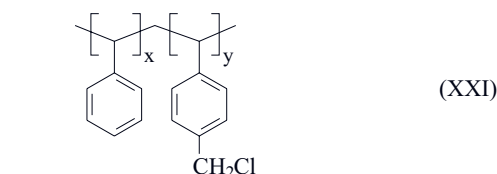
Schemat C. Otrzymywanie pochodnych polistyrenu zawierających grupy $-Hg(O_2CCF_3)$ lub $-B(OH)_2$ (według [11])

Scheme C. Preparation of polystyrene derivatives containing $-Hg(O_2CCF_3)$ or $-B(OH)_2$ groups (according to [11])

ga wytworzyć porowatą powłokę ognioodporną. Autorzy zakładają, że jednym z procesów w którym zostaje uwolniona woda jest proces kondensacji wolnego wodorotlenku boru z grupami $-B(OH)_2$ pochodzącymi z PS, co przedstawia reakcja:

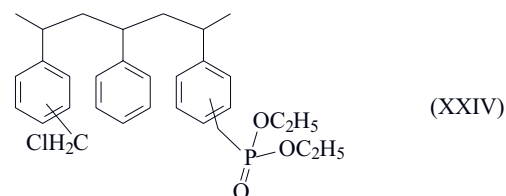
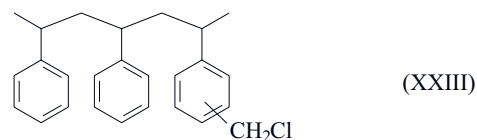


Petreus i wspólr. [12] modyfikowali PS wprowadzając grupę uniepalniającą $-CH_2Cl$ oraz pochodną fosforoaromatyczną fenantrenu otrzymując polimery o budowie przedstawionej wzorami (XXI) i (XXII). Przeprowadzili oni polimeryzację styrenu w różnych warunkach otrzymując polimery o następujących masach molowych: 17 000, 41 000 i 82 000 g/mol. Syntezowane polimery poddano działaniu czynnika chlorometylującego, którym był chlorotrimetylosilan (Me_3SiCl). Otrzymano trzy polimery zawierające grupy $-CH_2Cl$ różniące się masą molową ale o tej samej zawartości chloru oraz dwie chlorometylowane pochodne PS o tej samej masie molowej ale różnej zawartości chloru. Polimery te poddano następnie reakcji z pochodną fenantrenu, w wyniku czego uzyskano polimery o ogólnym wzorze (XXII) charakteryzujące się jednakową zawartością fosforu (ok. 6,8 %). Bada-

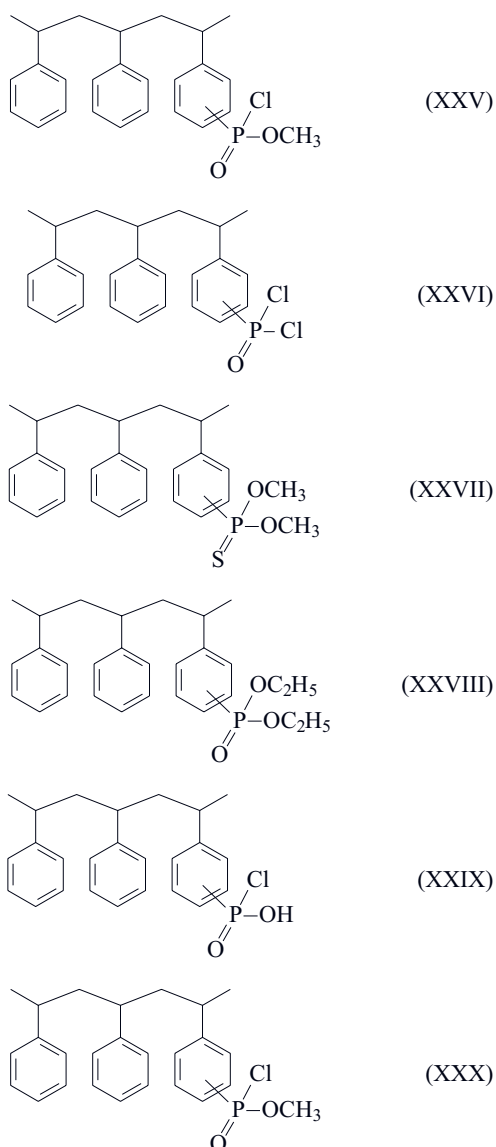


nia TGA wykazały, że rozkład termiczny syntezowanych polimerów przebiegał w większości przypadków w kilku etapach. W przypadku polimerów zawierających atomy fosforu [wzór (XXII)] nie obserwowano ubytku masy do temp. 280 °C. W niższych temperaturach następował rozkład jedynie polimerów z grupami chlorometylowymi [wzór (XXI)]. Wraz ze wzrostem masy molowej polimerów zawierających fosfor, zwiększała się ich pozostałość masy w 700 °C. Przeprowadzone badania palności wykazały, że wartość *LOI* polimeru zawierającego objętościowe grupy z atomami fosforu była ponad 2 razy większa (41,8 %) niż *LOI* PS niemodyfikowanego (19 %). Dodatkowo polimer ten charakteryzował się 5-krotnie krótszym czasem samogaśnięcia i jako jedyny przeszedł próbę palności testem UL 94, co pozwoliło na jego zaklasyfikowanie jako materiału niepalnego.

Chiotis i wspólr. [13] modyfikowali PS wprowadzając do jego pierścieni aromatycznych grupy chlorometylenowe [wzór (XXIII)], a następnie podstawiali je grupami zawierającymi fosfor uzyskując polimery o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (XXIV). Stwierdzono, że pierścień aromatyczny PS ulega podstawieniu grupami CH_2Cl w pozycji *meta* i *para* [14]. PS o różnych masach molowych poddano procesowi chlorometylowania, co skutkowało otrzymaniem polimerów o różnej zawartości procentowej chloru, decydującej o wartości *LOI*. Z kolei seria PS modyfikowanego trietylofosforynem [wzór (XXIV)] różniła się stosunkiem zawartości procentowej fosforu do chloru. Gdy w miejsce chloru podstawiono fosfor to indeks *LOI* rósł tylko wtedy, gdy zawar-



tość chloru w wyjściowym polimerze nie przekraczała 10%. W kolejnej swojej pracy Chiotis i współpr. [2] opisała serię PS, których atomy fosforu były bezpośrednio związane z pierścieniami polimeru. Były to polimery opisane wzorami od (XXV) do (XXX). Pomimo wysokiej zawartości procentowej fosforu (2,29–15,41%) i chloru (2,28–7,16%) modyfikowane w ten sposób polistyreny miały z reguły wartości *LOI* zbliżone do wartości odpowiadających czystemu PS otrzymywanemu w polimeryzacji anionowej (26%) [2].



Znaczne zredukowanie palności PS, uzyskano otrzymując polimer zbudowany z bloków oligomerów połączonych atomami fosforu, którego budowę prezentuje wzór (XXXI) w tabeli 1 [14]. Analizując powyższe dane można zaobserwować, że wraz ze wzrostem masy molowej polimeru *LOI* rośnie do pewnej granicznej wartości. Jednakże, najkorzystniejsze dla redukcji palności wydaje się zmniejszenie masy molowej bloków oligomerów jak i ich liczby.

T a b e l a 1. Wartości *LOI* polimerów blokowych polistyrenu, w których bloki połączone są atomami fosforu (wg [14])^{*)}

T a b l e 1. *LOI* values of block polystyrenes with the blocks connected by phosphorus atoms (according to [14])^{*)}

Struktura polimeru	$\bar{M}_{n,0}$	\bar{M}_n	<i>LOI</i> , %
<p>(XXXI)</p>	3700	7 600	49
	4700	10 350	46
	4700	15 200	47
	4700	36 600	48
	4700	102 700	48


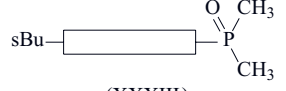
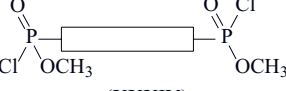

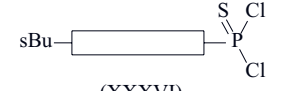

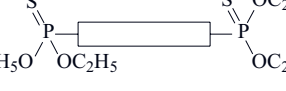
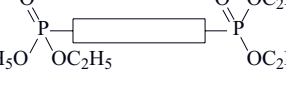
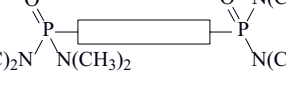
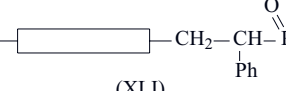
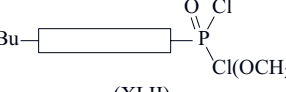
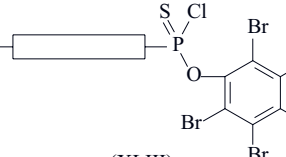
^{*)} $\bar{M}_{n,0}$ – liczbowo średnia masa molowa bloków PS (——) pomiędzy atomami fosforu, \bar{M}_n – liczbowo średnia masa molowa polimeru.


Interesującym przykładem modyfikacji chemicznej PS, mającej na celu obniżenie jego palności jest metoda zakańczania łańcuchów polimeru antypirenem, przedstawiona w pracach [2] i [15]. Do otrzymania tego typu polimerów zastosowano polimeryzację anionową z udziałem *sec*-butylolitu (sBuLi) jako inicjatora. Do dezaktywacji grup końcowych polimerów wykorzystano związki fosforu, co pozwoliło na otrzymanie PS o strukturze przedstawionej wzorami od (XXXII) do (XLIII) zebranych w tabeli 2. Otrzymane polimery charakteryzowały się wysokimi wartościami *LOI*, a na ich wzrost istotny wpływ miała obecność atomów chloru [wzory (XXXV) i (XXXVI)]. Analiza wpływu budowy chemicznej antypirenu pozwoliła ustalić następujące zależności:

- grupa $-(\text{CH}_2)_2\text{P}=\text{O}$ wykazuje lepsze właściwości niepalniące niż $-(\text{OCH}_2)_2\text{P}=\text{O}$;
- wartość *LOI* jest powiązana ze stosunkiem molowym Cl/P, a nie z zawartością fosforu;
- grupa fosfoamidowa wykazuje gorsze właściwości niepalniące niż fosforylowa, co świadczy o braku efektu synergicznego pomiędzy azotem a fosforem;
- najlepsze właściwości niepalniące wykazał polimer z grupą hydroksychlorofosforylową [wzór (XLI)];
- istotny wpływ na wartość *LOI* ma labilny wodór benzytowy w pozycji α od atomu fosforu [wzór (XLI)].

Przeprowadzone badania polistyrenów z łańcuchami zakończonymi antypirenami wykazały, że nie są one homogeniczne, czyli wykazują różny stosunek liczby atomów fosforu do liczby atomów węgla w objętości i warstwie powierzchniowej [16]. W przypadku PS z grupami końcowymi $-\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ [wzór (XXXV)] stwierdzono, że grupy fosforowe występowały w większej ilości w warstwie powierzchniowej polimeru. Nie obserwowano natomiast większej ilości końcowych grup fosforowych $-\text{POCl}(\text{OH})$ w warstwie powierzchniowej polimeru o wzorze (XLI). Dopiero po wygrzaniu polimeru w temp. 105 °C w ciągu 1 h następowało zwiększenie ilości tych grup w warstwie powierzchniowej, co chroniło polimer przed ogniem. Polimery z antypirenami zlokalizowanymi na końcach łańcuchów charakteryzowały się wysoką wartością *LOI* [np. polimer o wzorze (XLI)], w przeci-

T a b e l a 2. Właściwości charakteryzujące palność PS^{a)} modyfikowanego grupami końcowymi zawierającymi fosfor (według [2] i [15])T a b l e 2. Flammability properties of PS^{a)} end-capped with phosphorus-containing groups (according to [2] and [15])

Struktura polimeru	\bar{M}_n	P, %	Cl, %	LOI, %
 (XXXII)	6200	0,5	0	45
 (XXXIII)	5500	0,4	0	52
 (XXXIV)	5800	1,0	1,17	61
 (XXXV)	6000	1,55	2,46	67
 (XXXVI)	3400	0,91	2,08	62
 (XXXVII)	4400	1,4	1,58	59
 (XXXVIII)	3800	1,6	0	50
 (XXXIX)	10 000	0,62	0	47
 (XL)	10 000	0,68	0	42
 (XLI) Ph – grupa fenyłowa	6500	0,47	0,52	70
 (XLII)	2000	1,55	2,46	65
 (XLIII)	2200	1,69	1,85	56

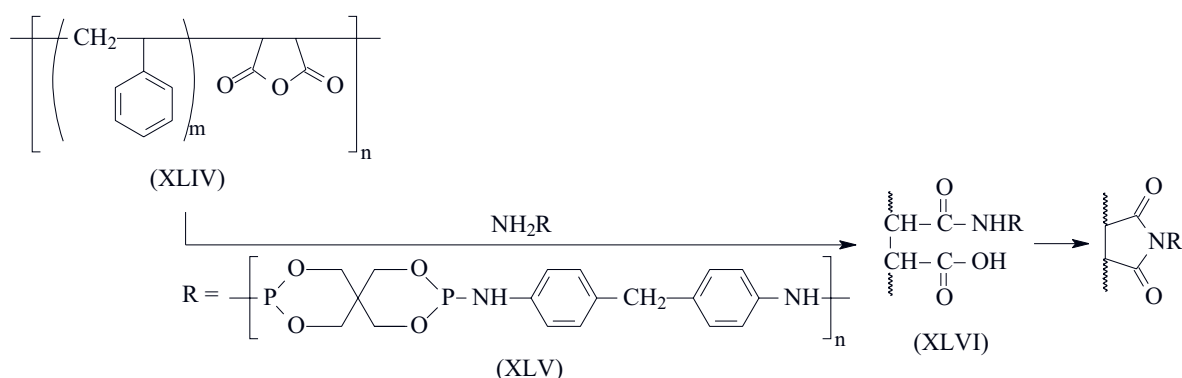
^{a)} blok polistyrenu –  .

wieństwie do polimerów z antypirenami będącymi podstawnikami w pierścieniach aromatycznych PS [np. polimer o wzorze (XXIII)].

MODYFIKACJA ZWIĄZANA Z ZASTOSOWANIEM KOMONOMERU UNIEPALNIAJĄCEGO

Znacznie częściej badanym, w porównaniu ze sposobami opisanymi powyżej (modyfikacje chemiczne styrenu i PS) jest sposób modyfikacji chemicznej polegający na kopolimeryzacji styrenu z komonomerem o zredukowa-

potwierdziły obecność pierścieni imidowych powstałych w wyniku reakcji kondensacji grup bezwodnikowych z aminowymi. Jednak w przypadku 5 % zawartości bezwodnika maleinowego i nadmiaru jednostek o wzorze (XLV), stwierdzono, zgodnie z reakcjami przedstawionymi na schemacie E, utworzenie wiązań amidowych [wzór (XLVII)]. Na podstawie badań TGA próbowano określić możliwe reakcje chemiczne zachodzące podczas rozkładu termicznego kopolimerów o różnej zawartości grup bezwodnikowych. Pierwszy etap rozkładu (300–450 °C) przypisano degradacji PS, a drugi etap

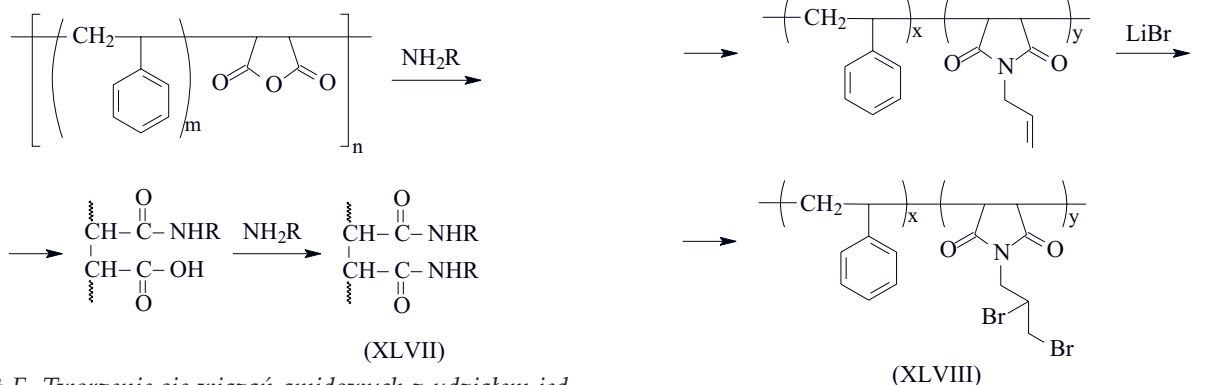


Schemat D. Kopolimeryzacja styrenu z bezwodnikiem maleinowym (według [17])

Scheme D. Copolymerization of styrene with maleic anhydride (according to [17])

nej palności. Chen i współpr. [17] jako komonomer tego rodzaju zastosowali bezwodnik maleinowy i w procesie pokazanym na schemacie D otrzymali kopolimer o ogólnym wzorze (XLIV). Grupy bezwodnikowe kopolimeru wykorzystano do podstawienia ich uniepalnionym polimerem o wzorze (XLV) zawierającym grupy aminowe jako aktywne grupy końcowe. Otrzymano trzy polimery zawierające 20 % jednostek o wzorze (XLV) i różniące się zawartością procentową bezwodnika maleinowego (0, 5, 10 lub 20 %). Badania spektroskopowe w podczerwieni

(450–550 °C) rozkładowi grup amidowych i imidowych. Badano wpływ budowy otrzymanych polimerów na wartość *LOI*, czas zapłonu oraz na maksymalną szybkość wydzielania ciepła (HRR), a właściwie na położenie

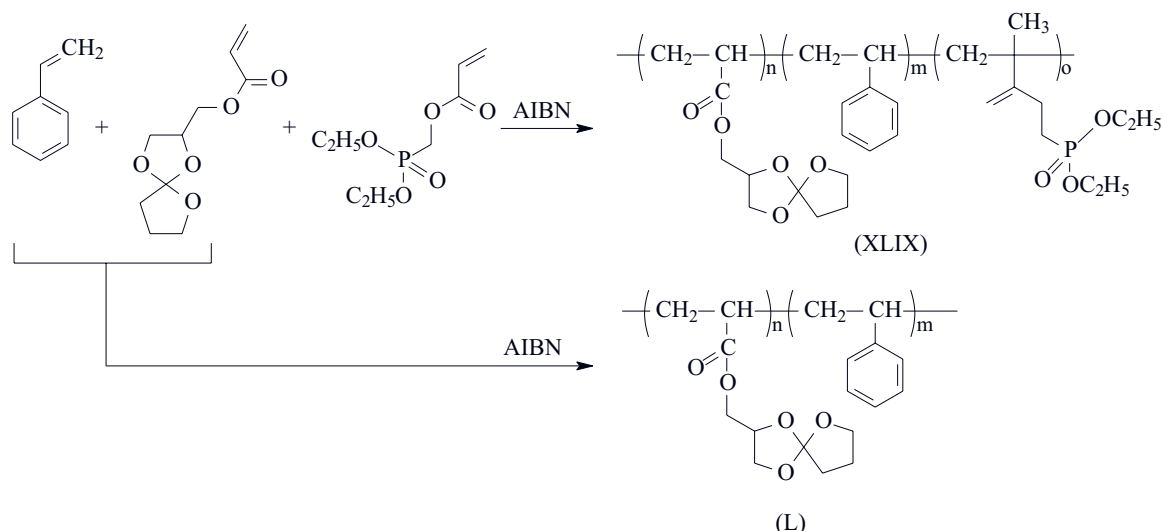


Schemat E. Tworzenie się wiązań amidowych z udziałem jednostek kopolimeru pochodzących od bezwodnika maleinowego (według [17])

Scheme E. Formation of amide bonds with copolymer units derived from maleic anhydride (according to [17])

Schemat F. Reakcja kondensacji z alliloaminą kopolimeru styrenu z bezwodnikiem maleinowym (według [18])

Scheme F. Condensation reaction of allylamine with styrene-maleic anhydride copolymer (according to [18])



Schemat G. Kopolimeryzacja styrenu z komonomerami o zredukowanej palności (według [19])

Scheme G. Copolymerization of styrene with comonomers of reduced flammability (according to [19])

maksimum pikę zależności ilości wydzielonego ciepła w funkcji czasu (PHRR). Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku polimeru zawierającego 20 % jednostek o wzorze (XLV) oraz 5 % bezwodnika maleinowego.

Podobny przykład uniepalniania PS został opisany w patencie [18], gdzie komonomerem uniepalniającym był także bezwodnik maleinowy. Syntezowany kopolimer poddano, przedstawionej na schemacie F, reakcji kondensacji z alliloaminą a następnie wykorzystując wiązanie podwójne przyłączono atomy bromu. Kopolimer (XLVIII) zawierał 36,6 % bromu i charakteryzował się temperaturą zeszczenia 147 °C i *LOI* wynoszącą 23,3 %.

Canadell i współpr. [19] opisali kopolimery otrzymane w reakcjach przedstawionych na schemacie G. Porównano właściwości termiczne i palność otrzymanych polimerów różniących się zawartością komonomerów o zredukowanej palności. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości styrenu w kopolimerze maleje pozostałość masy kopolimeru w temp. 800 °C, ponieważ podczas ogrzewania PS ulegał depolimeryzacji z wydzielaniem monomeru do fazy gazowej. Wykazano, że zastosowanie komonomeru spiranowego sprzyja tworzeniu się ognioodpornej powłoki, a komonomer fosforoorganiczny ma istotny wpływ na palność produktu. Wraz ze wzrostem zawartości fosforu indeks *LOI* powinien rosnąć. W tym przypadku dodatkowy wpływ na jego wartość oraz możliwość tworzenia się ochronnej warstwy ma zawartość jednostek spiranowych. Wartość *LOI* kopolimeru o wzorze (XLIX) zawierającego 6,3 % fosforu i 4,6 % spiranu wynosiła 25,2 %, a podobnego kopolimeru zawierającego 8,9 % fosforu i 18 % spiranu – 28,3 %.

Ebdon i współpr. [20] badali wpływ budowy szeregu komonomerów (KM) zawierających atom fosforu na ich rozkład termiczny i wartość *LOI* ich kopolimerów ze styrenem (tabela 3). Wzrost zawartości fosforu w kopolimerze powodował wzrost wartości *LOI* oraz pozostałości masy kopolimeru. Jednakże w przypadku terpolimerów

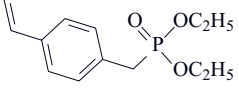
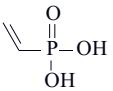
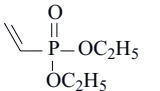
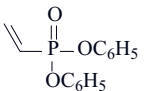
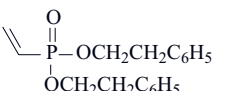
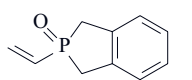
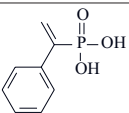
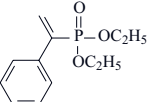
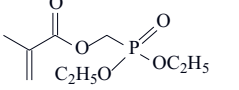
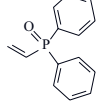
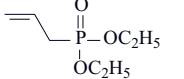
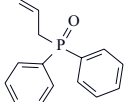
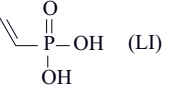
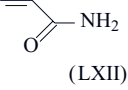
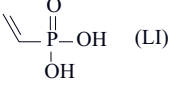
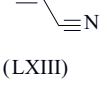
otrzymanych w wyniku polimeryzacji komonomerów (LI) z (LXII) i styrenem jak również (LI) z (LXIII) i styrenem, ich palność była porównywalna z kopolimerami utworzonymi z udziałem komonomeru (LII). Przyczyną był brak efektu synergizmu wynikającego z obecności azotu w grupie amidowej i nitylowej z fosforem w związku (LI). Wydawałoby się, że palność polimeru powinna być tym niższa im większa jest pozostałość polimeru po spalaniu (tworzenie się ochronnej powłoki). W tym wypadku kopolimer, którego pozostałość masy w badaniach TGA (16,3 %) jak i podczas spalania (15 %) jest najwyższa powinien również charakteryzować się najwyższą wartością *LOI*, aczkolwiek nie jest to prawidłowością dotyczącą wszystkich badanych kopolimerów. Prawdopodobnie zwiększona palność kopolimeru może być spowodowana wydzielaniem się palnych gazów.

MODYFIKACJA CHEMICZNA STYRENU I JEGO KOPOLIMERYZACJA Z KOMONOMEREM BĘDĄCYM ANTYPIREMEM

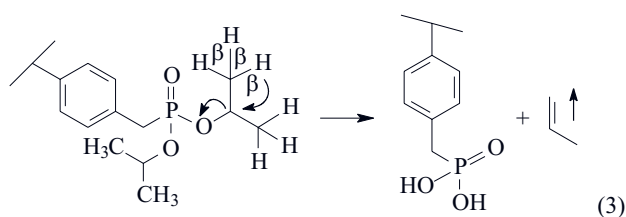
Wyman i współpr. [21] przeprowadzili modyfikację styrenu związkami fosforoorganicznymi, takimi jak: fosforyn dimetylu, dietylu, diizopropylu lub di-*n*-butylu. Wzory strukturalne syntezowanych komonomerów styrenowych (KM) przedstawiono w tabeli 4 razem z właściwościami charakteryzującymi palność odpowiednich kopolimerów. Otrzymane monomery poddano kopolimeryzacji z akrylonitrylem (AN) uzyskując kopolimery o różnej zawartości modyfikowanego styrenu. Dla dwóch rodzajów kopolimerów AN-(IV) i AN-(LXIV) wartości indeksu tlenowego *LOI* wyraźnie rosły ze wzrostem zawartości komonomeru styrenowego. W przypadku pozostałych kopolimerów zawierających dłuższe łańcuchy alkilowe (*i*-propylowe, *n*-butylowe) miał miejsce tylko nieznaczny wzrost *LOI* wraz ze wzrostem zawartości modyfikowanego styrenu. Na zdolność tworzenia się

T a b e l a 3. Wpływ budowy komonomerów z grupą fosforylową na właściwości termiczne i wartości *LOI* kopolimerów styrenu i związków zawierających atomy fosforu (według [20])

T a b l e 3. Effect of the structure of comonomers with phosphoryl group on the thermal properties and *LOI* values of the copolymers of styrene and phosphorus-containing compounds (according to [20])

KM	Stosunek molowy St/KM	Zawartość P, %	Pozostałość masy polimeru TGA, %		Stopień zwęglenia, %	Zawartość P w zwęglinie, %	<i>LOI</i> , %
			w azocie	w powietrzu			
PS	100/0	0	0	0	<1,0	0	17,9
 (IV)	79/21	2,5	16,3	22,5	15,0	4,2	24,0
 (LI)	78/22	9,0	<1	<1,0	1,6	10,8	24,0
 (LII)	80/20	4,7	2,1	5,5	7,2	6,0	21,8
 (LIII)	70/30	5,5	1,4	2,1	1,0	7,2	24,1
 (LIV)	67/33	5,3	3,4	8,0	2,8	8,1	24,2
 (LV)	70/30	5,4	1,5	5,0	5,3	7,9	28,1
 (VI)	97/3	2,6	<1	2,5	5,0	4,0	21,6
 (LVII)	95/5	4,9	1,4	5,9	8,2	8,4	21,3
 (LVIII)	90/10	8,8	4,7	9,0	0,3	12,9	22,5
 (LIX)	90/10	4,1	0	<1,0	1,3	5,4	23,6
 (LX)	80/20	3,5	0	<1,0	1,5	4,4	21,7
 (LXI)	84/16	2,2	0	<1,0	1,2	2,8	22,6
 (LI)	 (LXII)	80/12/8	9,5	0	0	11,0	22,0
 (LI)	 (LXIII)	85/12/6	7,2	0	<1	8,6	21,5

ognioudpornej powłoki miały wpływ boczne łańcuchy alkilowe w pierścieniu styrenowym. Autorzy opisują, za pomocą funkcji postaci $y = a + bx^{1/2}$, wpływ zawartości komonomeru na zdolność tworzenia zwęglonej powłoki wyrażoną jako pozostałość masy kopolimeru w temp. 700 °C. Funkcja ta dobrze opisuje dane dotyczące trzech kopolimerów z wyjątkiem kopolimeru AN-(LXV). Jest to tłumaczone szybszą eliminacją propenu powodującą tym samym przedwczesne tworzenie się spienionej powłoki ochronnej. Łatwość eliminacji alkenów może być związana z dostępnością atomów wodoru β w bocznych łańcuchach alkilowych styrenu:



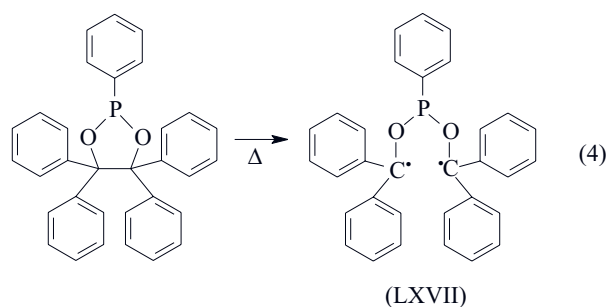
T a b e l a 4. Pozostałość masy w 700 °C oraz wartości *LOI* kopolimerów styrenu modyfikowanego związkami fosforoorganicznymi (KM) i akrylonitrylu (AN) (według [21])

T a b e l e 4. Mass residue at 700 °C and *LOI* values for copolymers of styrene modified with organophosphorus compounds (KM) and acrylonitrile (AN) (according to [21])

KM	AN-KM		
	zawar- tość KM % mol	<i>LOI</i> %	pozostałość w 700 °C (TGA w N ₂) %
 (IV)	100,0	—	35,0
	13,6	35,5	59,7
	7,7	33,8	62,6
	6,1	26,9	61,6
 (LXIV)	100,0	—	38,5
	22,0	38,4	54,6
	14,2	33,6	53,6
	8,1	28,5	56,4
 (LXV)	100,0	—	44,0
	33,5	25,5	32,5
	15,3	24,6	43,2
	7,2	23,9	54,1
 (LXVI)	100,0	—	28,1
	19,8	25,1	49,8
	10,2	25,4	49,5
	8,2	24,6	52,7
	2,2	21,9	55,4

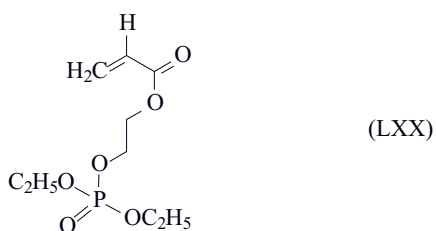
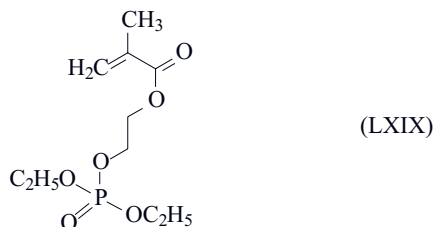
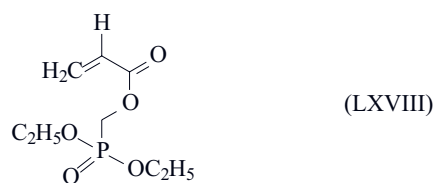
W grupie izopropylowej jest ich sześć, w etylowej — trzy, a w butylowej — dwie. Grupa metylowa nie posiada natomiast atomów w pozycji β . Ubytek masy może być związany z wydzielaniem się alkenów na skutek termicznej destrukcji polimeru i tworzeniem w fazie stałej kwasu fosforowego (w temp. 350 °C), co potwierdzają widma ³¹P NMR.

Reaktywne komonomery oprócz tego, że hamują proces palenia mogą dodatkowo być stosowane jako inicjatory polimeryzacji [22]. Przykładem takiego uniepalniacza zastosowanego jako inicjator reakcji polimeryzacji styrenu, jest związek przedstawiony wzorem (LXVII), otrzymywany w wyniku homolizy wiązania C-C w 2,4,4,5,5-pentafenilo-1,3,2-dioksofosfolanie:



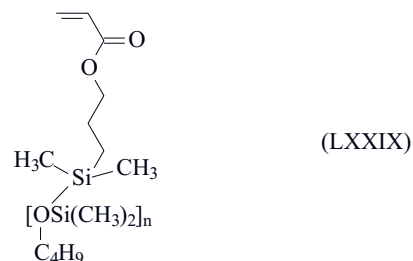
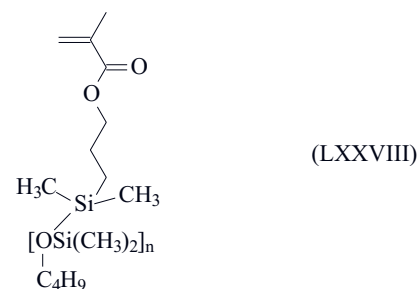
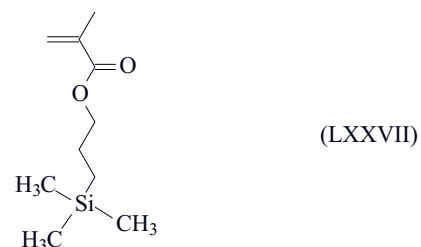
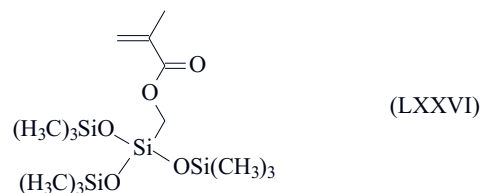
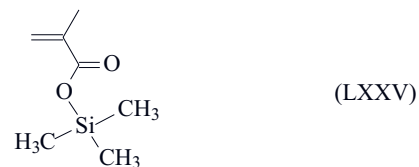
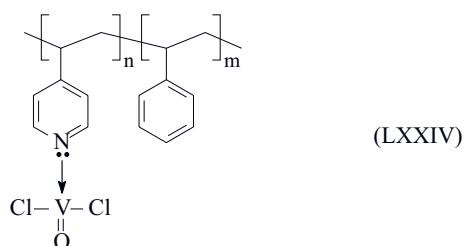
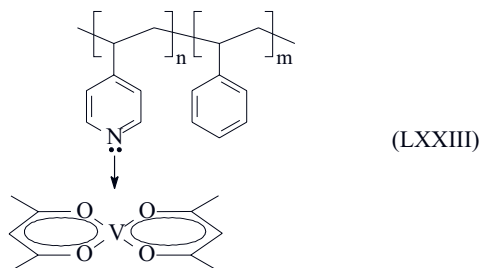
Otrzymane polimery PS-(LXVII) poddano testowi palności UL 94. Analizowano 4 próbki o różnych zawartościach związku o wzorze (LXVII): 0, 1, 5, 10 % mas. w stosunku do styrenu. Najlepsze rezultaty osiągnięto w przypadku 5 i 10 % mas. zawartości związku (LXVII), co pozwoliło na zakwalifikowanie tych polimerów do klasy palności V-1.

Price i współpr. [23] poddali kopolimeryzacji ze styrenem monomery będące antypirenami o budowie chemicznej przedstawionej wzorami (LVIII) (tabela 3) oraz od (LXVIII) do (LXX). Porównano palność otrzymanych kopolimerów (*LOI*, czas zapłonu, procentową zawartość fosforu w zwęglinie oraz pozostałość masy polimeru w 500 °C) z palnością PS modyfikowanego dodatkiem antypirenów addytywnych (LXXI) i (LXXII). PS jak i PS z dodatkiem antypirenów addytywnych charakteryzowały się znikomą zawartością fosforu w zwęglinie lub całkowitym jej brakiem, co świadczy o tym, iż związki te ingerowały w mechanizm spalania w fazie gazowej. Natomiast w przypadku kopolimerów zawartość fosforu w zwęglinie była dużo większa. Badania wykazały, że podczas palenia na powierzchni kopolimerów powstaje spieniona, termoizolacyjna powłoka. Jej tworzenie jest skutkiem rozpadu do kwasu fosforowego i fosforowego (fosfonowego) w procesie pirolizy przede wszystkim reaktywnych antypirenów fosforowych. Gdy uniepalniacz zawierał w swojej strukturze pochodne słabszego kwasu fosforowego [wzory (LVIII) i (LXVIII)], to inhibicja była mniejsza, o czym świadczy krótszy czas, po jakim nastąpił zapłon polimeru (53–54 s). Najdłuższym czasem zapłonu charakteryzował się kopolimer z antypirenem reaktywnym o wzorze (LXX) — 69 s. Otrzymane wartości



LOI są porównywalne w przypadku kopolimerów (*LOI* = 21,8–21,9 %) oraz PS z antypirenem addytywnym o wzorze (LXXII) (*LOI* = 22 %).

Jak wspomniano wcześniej, do uniepalniania PS stosuje się także związki zawierające atomy azotu. Jednym z takich uniepalniaczy może być winylopirydyna (VP). Kopolimery VP ze styrenem wykazują wyższe wartości *LOI* niż czysty PS [24]. Jednak zaletą tych kopolimerów jest to, że obecne w nich ugrupowania pirydynowe stwa-



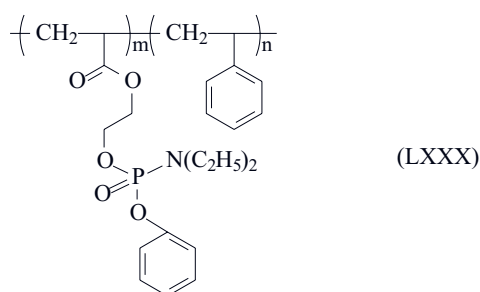
rzają możliwość uzyskania polimerów z koordynacyjnie przyłączonymi metalami przejściowymi i związkami metaloorganicznymi. Koncepcję polegającą na wykorzystaniu VP do polimeryzacji ze styrenem, a następnie koordynacyjne przyłączenie antypirenow, takich jak: acetyloacetonian tlenku wanadu(IV) ($[\text{VO}(\text{acac})_2]$) lub chlorek wanadylu ($[\text{VOCl}_2]$), opisali w swojej pracy Ebdon i współpr. [24]. Budowę chemiczną otrzymanych kompleksów kopolimerów z wymienionymi antypirenami prezentują wzory (LXXIII) i (LXXIV). Syntezowano kopolimery styren/VP o różnej zawartości komonomera VP, by następnie utworzyć kopolimery skoordynowane z antypirenami. Zawartość komonomera VP w sposób istotny wpływa na wartość *LOI* kopolimeru. Spadek zawartości VP z 72 do 10 % powodował obniżenie *LOI* z 24,3 do 18,7 %. Koordynacyjne przyłączenie związków wanadu do kopolimerów wpływało na redukcję ich palności. Znaczenie miał również rodzaj skoordynowanego związku. Najwyższą wartość *LOI* równą 46,4 %, uzyska-

no stosując $[\text{VOCl}_2]$, co było spowodowane nie tylko obecnością atomów wanadu, ale również atomów chloru. Prawdopodobnie związek ten działał jako aktywny uniepalniacz w fazie stałej, inicjując tworzenie się spienionej powłoki ochronnej oraz w fazie gazowej, działając jako inhibitor wolnorodnikowej reakcji utleniania. Zakłada się, że wanad odgrywa istotną rolę jako uniepalniacz w fazie stałej, ponieważ jego zawartość w zwęglinie jest znaczna.

Kolejnym przykładem redukcji palności PS jest kopolimeryzacja styrenu z pochodnymi metakrylanu metylu zawierającymi atomy krzemu, których budowę chemiczną przedstawiają wzory od (LXXV) do (LXXIX) [25]. Otrzymane kopolimery, o różnej zawartości molowej komonomeru będącego antypirenem, poddano badaniom stabilności termicznej (TGA) oraz wyznaczono wartości LOI . Żaden z wymienionych komonomerów nie wpływał w sposób istotny na palność kopolimeru. Boczne polidimetylosiloksanowe łańcuchy obecne w kopolimerach zawierających jednostki o wzorach (LXXVIII) i (LXXIX) ulegają prawdopodobnie depolimeryzacji, co prowadzi do powstania mieszaniny palnych związków małowartościowych, stanowiących paliwo dla procesu palenia. Z tego powodu LOI tych kopolimerów jest niewiele wyższe od LOI PS pomimo znacznej zawartości krzemu w kopolimerze i znacznej pozostałości masy w 500°C .

JEDNOCZESNA MODYFIKACJA CHEMICZNA I FIZYCZNA POLISTYRENU

Koncepcję jednoczesnej modyfikacji chemicznej i fizycznej w celu zwiększenia odporności PS na płomień opisano w pracy Tai i współpr. [26]. Na wstępie syntezowano kopolimer o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (LXXX). Następnie przygotowano w polimeryzacji *in situ*, w masie, nanokompozyty PS lub kopolimeru o wzorze (LXXX) z materiałem nieorganicznym, którym były dwuwarstwowe nanonapełniacze składające się z mieszaniny wodorotlenków magnezu i glinu



(MgAl-LDH). Przeprowadzono badania stabilności termicznej (TGA) oraz testy palności PS, kopolimeru oraz otrzymanych nanokompozytów. Stwierdzono, że wartości T_g obu grup nanokompozytów rosną wraz ze wzrostem zawartości uniepalniacza addytywnego. Dzieje się tak z powodu silnych oddziaływań uniepalniacza z

łańcuchem polimerowym, co ogranicza jego ruchliwość. Nanokompozyty z kopolimerem (LXXX) wykazują niższe wartości T_g w porównaniu z odpowiednimi nanokompozytami PS, co świadczy o plastyfikującym wpływie modyfikowanego komonomeru. Kopolimer (LXXX) wykazywał wyższą niż czysty PS stabilność termiczną, czyli wyższe temperatury odpowiadające 10 i 50 % ubytku masy (odpowiednio T_{10} i T_{50}) oraz większą pozostałość masy w 600°C . Większa pozostałość masy kopolimeru sugeruje, że pochodzi ona z modyfikowanego komonomeru. Ponadto wprowadzenie komonomeru będącego antypirenem może opóźnić szybkość degradacji PS. Wytworzona na powierzchni polimeru warstwa stanowi także barierę, która może redukować degradację polimeru. Dodatek dwuwarstwowych wodorotlenków magnezu i glinu powodował wzrost temperatur rozkładu otrzymanych nanokompozytów. Może być to spowodowane faktem, że MgAl-LDH mogą tworzyć barierę ograniczającą dyfuzję związków lotnych powstałych podczas degradacji. Nanokompozyty kopolimeru (LXXX) wykazywały niższe temperatury początkowego rozkładu (T_{10}) dodatkowo obniżające się wraz ze wzrostem zawartości MgAl-LDH w porównaniu z kopolimerem o wzorze (LXXX). Przyczyną tego zjawiska może być degradacja modyfikowanego komonomeru do kwasu fosforowego, który może reagować z wodorotlenkami, utrudniając tworzenie się warstwy ochronnej. Dlatego też działanie MgAl-LDH było bardziej efektywne, czyli podwyższało temperatury rozkładu, w przypadku nanokompozytów z PS. Analizując wpływ dodatku MgAl-LDH na wartości wydzielonego podczas spalania ciepła (HRC), bardziej znaczącą jego redukcję stwierdzono w przypadku nanokompozytów kopolimeru (LXXX) w porównaniu z nanokompozytami PS.

PODSUMOWANIE

Względy bezpieczeństwa oraz rygorystyczne wymagania dotyczące palności polistyrenu wymuszają stosowanie PS o zwiększonej odporności na płomień. Obecnie najczęściej spotykaną metodą uniepalniania PS jest modyfikacja fizyczna. Jest ona stosunkowo prosta do realizacji, jednakże niepozbawiona pewnych wad (emisja dużych ilości toksycznych gazów podczas spalania, wysoka cena kompozytów polimerowych jak i pogorszenie właściwości mechanicznych przy stosowaniu znacznych ilości napełniaczy mineralnych). Alternatywną i obiecującą metodą prowadzącą do redukcji palności PS jest jego modyfikacja chemiczna. Najszerzej opisaną metodą modyfikacji chemicznej jest uniepalnianie *post*-polimeryzacyjne PS. Nie jest możliwe bezpośrednie porównanie palności wszystkich opisanych w niniejszej pracy polimerów, ponieważ nie wszyscy autorzy określali palność tą samą metodą. Najczęściej wyznaczano LOI oraz pozostałość masy polimeru w wysokiej temperaturze określana metodą TGA. Z uwagi na fakt, iż analizę TGA prowadzono często do różnych temperatur maksymalnych (500 , 600 ,

700 lub 900 °C), nie można porównać palności polimerów na podstawie pozostałości ich masy. Z tego powodu do analizy wpływu przeprowadzonych modyfikacji chemicznych na zwiększenie odporności na płomień PS wybrano LOI. Oprócz głównych czynników determinujących palność PS, takich jak: budowa chemiczna i zawartość antypirenu reaktywnego, efekty synergizmu pomiędzy heteroatomami w antypirenie, czy też jednoczesny dodatek antypirenu addytywnego, nie bez znaczenia jest także miejsce jego przyłączenia do łańcucha polimeru. Stwierdzono, że zdecydowanie korzystniejsze było umieszczenie antypirenów na końcach łańcuchów PS w porównaniu z przyłączeniem ich do pierścieni fenylo-owych polistyrenu. Na wartość LOI istotny wpływ ma także sposób syntezy PS. Polistyren otrzymany w polimeryzacji anionowej ma zdecydowanie wyższą wartość LOI (26 %) aniżeli PS syntezowany w polimeryzacji rodnikowej (19 %).

LITERATURA

- Wiącek M., Schab-Balcerzak E.: *Polimery* 2013, **57**, 181.
- Chiotis A., Clouet G., Brossas J.: *Polym. Bull.* 1982, **6**, 577.
- Stevens M. P.: „Wprowadzenie do Chemii Polimerów”, PWN, Warszawa 1983, str. 72.
- Wang J.-L., Favstritsky N. A.: *Polym. Prepr.* 1993, **34**, 558.
- Dumitrascu A., Howell B. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**, 342.
- Jiang X., Chen X., Yue X., Zhang J.: *React. Funct. Polym.* 2010, **70**, 616.
- Bhatnagar A., Mueller J., Osborn D. J., Martin T. L.: *Polymer* 1995, **36**, 3019.
- Allcock H. R., Hartle T. J., Taylor J. P., Sunderland N. J.: *Macromolecules* 2001, **34**, 3896.
- Furukawa J., Kobayashi E., Wakui T.: *Polymer J.* 1980, **12**, 227.
- Ebdon J. R., Hunt B. J., Jones M. S., Thorpe F. G.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 395.
- Armitage P., Ebdon J. R., Hunt B. J., Jones M. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 387.
- Petreus O., Avram E., Lisa G., Serbezeanu D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **115**, 2084.
- Chiotis A., Clouet G., Brossas J.: *Polym. Bull.* 1982, **7**, 83.
- Clouet G., Brossas J.: *Makromol. Chem.* 1979, **180**, 867.
- Chiotis A., Clouet G., Brossas J.: *Polym. Bull.* 1982, **7**, 303.
- Chiotis A., Clouet G., Brossas J., Hilaire L.: *Polym. Bull.* 1983, **10**, 101.
- Chen Y., Guo Z., Fang Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **118**, 152.
- Pat. USA WO2009/108 453 (2009).
- Canadell J., Hunt B. J., Cook A. G., Mantecón A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1482.
- Ebdon J. R., Price D., Hunt B. J., Joseph P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **69**, 267.
- Wyman P., Crook V., Ebdon J., Hunt B.: *Polymer Int.* 2006, **55**, 764.
- Howell B. A., Uzibor J.: *J. Therm. Anal. Cal.* 2006, **85**, 45.
- Price D., Cunliffe L. K., Bullett K. J., Hull T. R. i inni: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1101.
- Ebdon J. R., Guisti L., Hunt B. J., Jones M. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **60**, 401.
- Ebdon J. R., Hunt B. J., Joseph P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 181.
- Tai Q., Chen L., Song L., Hu Y.: *Polym. Comp.* 2011, **32**, 168.

Otrzymano 16 V 2012 r.

XVII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”

Bydgoszcz, 23–26 czerwca 2013 r.

Środowisko naukowe Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy związane z problematyką przetwórstwa tworzyw polimerowych, zaprasza do udziału w XVII Profesorskich Warsztatach Naukowych „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, które są kontynuacją Spotkań organizowanych od 1980 roku. Zapraszamy pracowników uczelni, placówek naukowych, badawczych i przemysłu. Celem naukowym Warsztatów jest tworzenie metodologicznej szkoły przetwórstwa tworzyw polimerowych, kształtowanie osobowości twórców, wskazywanie obszarów rozwoju, kierunków integracyjnych i ekologicznych procesów polimerowych oraz rozwój i metodyka prac doktorskich i habilitacyjnych, a także wymiana poglądów na bieżące problemy badawcze i gospodarcze.

Przewodniczący Warsztatów: **Prof. dr hab. inż. Robert SIKORA**

Przewodniczący Komitetu Naukowego: **Prof. dr hab. inż. Józef FLIZIKOWSKI**

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego: **Dr inż. Jolanta TOMASZEWSKA**

Program Warsztatów obejmuje omówienie:

- Badania naukowe – obecne uwarunkowania
- Program Rozwoju Przedsiębiorczości do 2020 r. w ramach strategii Innowacyjność i Efektywność Gospodarki
- Kierunki rozwoju metod przetwórstwa materiałów polimerowych
- Rozwój współpracy pomiędzy ośrodkami
- Metody kształcenia w świetle wymagań Krajowych Ram Kwalifikacji
- Stopnie naukowe i tytuły naukowe, nowa lista czasopism

a także prezentację wyników badań przez uczestników Warsztatów w formie krótkich wystąpień ustnych oraz w ramach Sesji plakatowej.

Prezentacje prosimy przesyłać w formie elektronicznej do **10 maja br.** (jako plik tekstowy Word, maksymalnie 2000 słów).

Podobnie jak w poprzednich Profesorskich Warsztatach przewiduje się możliwość publikowania wybranych prac w czasopismach „Polimery” i „Przetwórstwo Tworzyw” (materiały przewidziane do druku powinny być przygotowane zgodnie z wymaganiami redakcji czasopism).

Opłata za uczestnictwo — 900 zł (całkowity koszt pobytu, materiałów konferencyjnych oraz naukowych spotkań towarzyszących, VAT) prosimy wnieść w terminie do 15 maja br. na konto: Bank PEKAO S.A. II O/BYDGOSZCZ: nr 93 1240 3493 1111 0000 4279 1256 z dopiskiem „Warsztaty Profesorskie”.

Informacje: Jolanta Tomaszewska, tel. 52 374 9052; 52 3408231, e-mail: Jolanta.Tomaszewska@utp.edu.pl