

PIOTR JANKOWSKI^{*)}, MICHAŁ KĘDZIERSKI

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Polistyren o ograniczonej palności otrzymywany metodą polimeryzacji suspensyjnej w obecności bezhalogenowych dodatków

Streszczenie — Opracowano sposób otrzymywania polistyrenu o ograniczonej palności w wyniku polimeryzacji suspensyjnej styrenu prowadzonej w obecności organicznych związków fosforu lub ich mieszaniny z modyfikowanymi organicznie glinokrzemianami typu montmorylonitu. Wytworzone bezhalogenowe dodatki ograniczające palność lub ich kompozycje wprowadzono do polistyrenu w trakcie jego suspensyjnej polimeryzacji w sposób minimalizujący ich wpływ na przebieg procesu. Otrzymano polistyreny o ograniczonej palności, kwalifikujące się maksymalnie w kategorii palności pionowej V-1 i kategorii palności poziomej FH-1 oraz charakteryzujące się wskaźnikiem tlenowym zawartym w przedziale 21–26 %.

Słowa kluczowe: polimeryzacja suspensyjna, polistyren o ograniczonej palności, bezhalogenowe antypireny, związki fosforowe, montmorylonit, modyfikacja.

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE OF REDUCED FLAMMABILITY BY SUSPENSION POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF HALOGEN-FREE ADDITIVES

Summary — A method for the synthesis of polystyrene of reduced flammability by suspension polymerization in the presence of organic phosphor compounds or their compositions with organically modified layered aluminosilicates of the montmorillonite type has been developed. The additives or their compositions were introduced into the polystyrene during suspension polymerization by applying such procedures as to minimize their effects on the process. Polystyrenes of reduced flammability up to maximal vertical and horizontal burning rate categories of V-1 and FH-1, respectively, and of an oxygen index in the 21–26 % range were obtained.

Keywords: suspension polymerization, polystyrene of reduced flammability, halogen-free additives, phosphor compounds, montmorillonite, modification.

Polistyren to polimerowe tworzywo często używane w charakterze materiału konstrukcyjnego, głównie w postaci spienionej (EPS — *expanded polystyrene*) jako bardzo dobry materiał termoizolacyjny (np. budownictwo), pochłaniający energię mechaniczną (np. wypełnienie środków ochrony osobistej) oraz wypornościowy (np. wypełnienie komór wypornościowych jednostek pływających). Zasadniczą wadą polistyrenu jest jego palność. W praktyce przemysłowej można ją ograniczyć dzięki dodatkowi pochodnych halogenowych. Istnieją liczne patenty dotyczące uniepalniania ekspandowanego polistyrenu związkami bromu oraz chloru, m.in. tetrabromkiem acetyleny, dibromotetrachloroetanem, tetrachloroetanem, pentachloroetanem, heksachlorobenzem, heksabromobenzem, tetrabromobutanem [1] a także tribromopentaerytrytem [2] lub innymi związkami, takimi jak: heksabromocyklododekan, eter oktabromodifenylowy, eter dekabromodifenylowy [3], heksa-

bromocykloheksan lub pentabromomonochlorocykloheksan [4]. Materiały polistyrenowe zawierające dodatki halogenowe emitują podczas spalania wyjątkowo szkodliwe produkty. Fakt ten jest przyczyną stopniowego ograniczania użycia tak modyfikowanego styrenu, co wiąże się również z restrykcyjnym prawodawstwem Unii Europejskiej. Pomimo to, związki bromo- oraz chloroorganiczne stanowią ciągle jeszcze podstawową grupę antypireny wykorzystywanych w technologiach produkcji polistyrenu (w szczególności jego postaci spienionej).

Oprócz związków halogenowych [5, 6], w celu ograniczenia palności polistyrenu stosuje się też antypireny niezawierające halogenów, takie jak wodorotlenki glinu lub magnezu [7] oraz tritlenek antymonu, wykazujący działanie synergiczne z dodatkami halogenowymi [8–10]. Do osiągnięcia pożądanego efektu uniepalnienia jest konieczne jednak użycie znacznych ilości tych dodatków, co ma wpływ na właściwości mechaniczne tworzywa. Ebdon i inni badali stabilność termiczną i palność polistyrenu modyfikowanego monomerami zawierającymi krzem [11]. Palność polistyrenu ograniczają również spe-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Piotr.Jankowski@ichp.pl

cialne odmiany grafitu [12] oraz nanonapełniacze mineralne o strukturze warstwowej [13, 14], składające się głównie z glinokrzemianów, np. montmorylonitu $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Dodatki tego typu modyfikują odporność termiczną i charakterystykę spalania danego tworzywa. Są one wprowadzane do polimeru na drodze mieszania w stopie z gotowym polistyrenem [15] lub podczas polimeryzacji emulsyjnej z wykorzystaniem specjalnych środków powierzchniowo czynnych [16, 17]. Ding i inni otrzymali nanokompozyt polistyrenu i montmorylonitu w wyniku polimeryzacji emulsyjnej [18], w postaci białego, drobnego granulatu, z którego następnie uzyskali bezbarwne, transparentne odlewy. Metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) potwierdzili równomierną nanometryczną strukturę polimerowego kompozytu.

Coraz powszechniej do ograniczania palności polistyrenu stosuje się bezhalogenowe związki zawierające fosfor i jego pochodne [19, 20]. Zazwyczaj wprowadza się je do gotowego polistyrenu w wyniku mieszania w podwyższonej temperaturze [2]. Muraki i inni do uniepalniania polistyrenu wykorzystali organiczne związki fosforowe mieszane fizycznie z gotowym polistyrenem. Wykazali oni, że zachowanie modyfikowanego polistyrenu w toku degradacji termicznej zależy od grupy organicznej przyłączonej do ugrupowań fosforowych stosowanego antypirenu [22].

Istnieją doniesienia literaturowe mówiące o synergicznym działaniu nanonapełniaczy mineralnych o strukturze warstwowej z innymi, ograniczającymi palność polistyrenu antypirenami. Nanonapełniacze warstwowe wprowadza się do polistyrenu podczas polimeryzacji w masie lub w procesie fizycznego mieszania i stapiania z polistyrenem [23, 24].

Aktualnym problemem jest zastąpienie halogenowych dodatków uniepalniających – bezhalogenowymi. Jest to szczególnie trudne w przypadku otrzymywania polistyrenu metodą polimeryzacji suspensyjnej, gdzie efektywny dodatek uniepalniający nie powinien mieć wpływu na proces polimeryzacji. Polimeryzacja suspensyjna, prowadzona w obecności środka spieniającego, jest najbardziej rozpowszechnioną metodą wytwarzania polistyrenu w postaci spienionej. Rozproszony w fazie wodnej z dodatkiem koloidu ochronnego styren ulega polimeryzacji wobec inicjatora rozpuszczonego w styrenie. Zadaniem koloidu jest przeciwdziałanie zlepianiu się „kropli” monomeru rozproszonych w środowisku wodnym. Jako stabilizatory suspensji najczęściej stosuje się wielkocząsteczkowe substancje organiczne lub sproszkowane nierozpuszczalne w wodzie związki nieorganiczne [25]. W wyniku polimeryzacji suspensyjnej uzyskuje się granulaty do spienienia w różnego typu formach. W takim przypadku dodanie do gotowego już polistyrenu związków ograniczających palność i fizyczne wymieszanie w podwyższonej temperaturze, jest niemożliwe ze względu na wydzielanie się w tych warunkach

środku spieniającego. Wprowadzanie zaś jakichkolwiek dodatków, w tym środków ograniczających palność, do suspensji wodno-styrenowej może destabilizować układ reakcyjny.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie polistyrenu o ograniczonej palności metodą polimeryzacji suspensyjnej, w obecności bezhalogenowych dodatków uniepalniających. W badaniach wytypowano efektywny antypiren, oraz opracowano metodę jego wprowadzania w trakcie polimeryzacji suspensyjnej styrenu, uwzględniającą wpływ uniepalniającego dodatku na ten proces.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Styren (POCh) oczyszczany na drodze destylacji pod próżnią.

– Nadtlenek benzoilu (Aldrich) w postaci białych kryształów, hydrochinon (POCh, Gliwice).

– Sól sodowa montmorylonitu Nanomer PGV, o pojemności jonowymiennej 1,45 mval/g (Southern Clay Products, Inc., Texas, USA), hydrotalkit magnezowo-glinowy o wzorze $Mg_6Al_2(CO_3) \cdot 4 H_2O$ (Aldrich).

– Związki do modyfikacji montmorylonitu: chlorek winylobenzylu (Aldrich), *N,N'*-dimetylododecyloamina (Fluka), chlorek winylobenzylotrimetyloamoniowy (Aldrich).

– Dodatki uniepalniające: mieszanina cyklicznych fosfonianów, o zawartości fosforu 20–23 % (Clariant), koncentrat czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej, o zawartości fosforu 43–47 % (Clariant), fosforan tryfenylu (TP, Aldrich), fosforan tritolilu (TTP, Aldrich), tryfenylofosfina (TPP, Aldrich) – stosowane bez dodatkowego oczyszczania.

– Poli(alkohol winylowy) (PAV) o ciężarze cząsteczkowym 35 000–40 000 (Shin-Etaw Chemical Co., Ltd), bentonit (KBS Kremnica), żelatyna (BZŻ Sp. z o.o.).

Interkalowanie montmorylonitów solami winyloalkiloamoniowymi

Otrzymywanie chlorku winylobenzylodimetylododecyloamoniowego

Chlorek winylobenzylodimetylododecyloamoniowy (VDAC) otrzymywano w reaktorze pojemności 150 cm³, wyposażonym w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, w reakcji chlorku winylobenzylu (21 g, 138 mmol) z *N,N'*-dimetylododecyloaminą (35 g, 164 mmol) prowadzonej w roztworze eteru dietylowego (30 cm³) z dodatkiem 0,5 % mas. hydrochinonu, w ciągu 72 h w temperaturze pokojowej. Produkt wytrącano dodatkiem *n*-heksanu, oddzielano a następnie przemywano nadmiarem *n*-heksanu i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40 °C. Uzyskano 35 g VDAC z wydajnością 70 %.

Potwierdzona danymi literaturowymi [26] analiza $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): CH_3 ($\delta = 0,90$); $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}$ ($\delta = 1,2; 1,8; 3,4$); NCH_3 ($\delta = 3,3$); NCH_2Ar ($\delta = 5$); CH_2 ($\delta = 5,3; 5,8$); $=\text{CH}-$ ($\delta = 6,7$); ArH ($\delta = 7,2-7,8$).

Modyfikacja montmorylonitu za pomocą VDAC

VDAC (25 g, 68 mmol) rozpuszczono w 1000 cm^3 wody destylowanej, zakwaszonej 7 cm^3 36-proc. kwasu solnego, w reaktorze pojemności 2000 cm^3 , wyposażonym w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i czaszę grzejną. Do uzyskanego roztworu, intensywnie mieszając, dodano 45 g montmorylonitu Nanomer PGV, zawieszinę mieszano i ogrzewano w temp. $65\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 60 min. Produkt filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie przemywano wodą o temp. $50\text{ }^\circ\text{C}$. Operacje przemywania i sączenia powtórzono. Osad suszono w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$ pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 49 g produktu (MMT-VDAC).

Modyfikacja montmorylonitu za pomocą chlorku winylobenzylotrimetyloamoniowego

15 g (71 mmol) chlorku winylobenzylotrimetyloamoniowego (VTMAC) rozpuszczono w 1000 cm^3 wody destylowanej, zakwaszonej 6 cm^3 36-proc. kwasu solnego w reaktorze pojemności 2000 cm^3 , wyposażonym w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i czaszę grzejną. Do uzyskanego roztworu, intensywnie mieszając, dodano 50 g montmorylonitu Nanomer PGV. Zawieszinę mieszano i ogrzewano w temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 90 min. Osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie przemywano wodą o temp. $50\text{ }^\circ\text{C}$. Operacje przemywania i sączenia powtórzono. Osad suszono w temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$ pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 51 g produktu (MMT-VTMAC).

Modyfikacja hydrotalkitu fosforanem tritolilu

W reaktorze pojemności 150 cm^3 wyposażonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie azotu, umieszczano 40 g fosforanu tritolilu, 10 g hydrotalkitu magnezowo-glinowego i 2 cm^3 wody. Zawartość reaktora mieszano w atmosferze gazu obojętnego przez 2 h w temp. $100\text{ }^\circ\text{C}$. Uzyskany produkt w postaci pasty użyto w syntezie polistyrenu (HT-TTP).

Synteza polistyrenu metodą polimeryzacji suspensyjnej

Polimeryzacja w obecności trifenylofosfiny

Do reaktora pojemności 500 cm^3 , wyposażonego w mieszadło mechaniczne Arter-Variator VHSRD 30F, chłodnicę zwrotną, czaszę grzejną, termostat i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadzono $337,5\text{ g}$ demineralizowanej wody oraz, intensywnie mieszając,

$0,2363\text{ g}$ poli(alkoholu winylowego). Temperaturę podniesiono do $80\text{ }^\circ\text{C}$. Po upływie 1 h roztwór wodny stabilizatora suspensji ochładzano do temperatury pokojowej a następnie umieszczano w reaktorze ciśnieniowym pojemności 700 cm^3 , wyposażonym w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzejno-chłodzący, doprowadzenie gazu obojętnego i manometr. Równoległe, w łaźni ultradźwiękowej firmy UNIMA Olsztyn 4M-4,50 Hz, przygotowywano dyspersję $3,375\text{ g}$ montmorylonitu MMT-VDAC w $112,5\text{ g}$ styrenu, którą następnie przenoszono do reaktora ciśnieniowego wraz z $0,5625\text{ g}$ nadtlenku benzoilu. Zawartość reaktora, intensywnie mieszając, podgrzewano do temp. $85\text{ }^\circ\text{C}$. Po upływie 4 h grzania w tej temperaturze dodano $16,9\text{ g}$ trifenylofosfiny i całość podgrzano do $90\text{ }^\circ\text{C}$. Polimeryzację prowadzono jeszcze przez 5 h. Otrzymano granulát polistyrenowy w kolorze białym. W analogiczny sposób wytwarzano polistyren z dodatkiem lub bez MMT-VTMAC. Ilość użytej trifenylofosfiny była różna, w zależności od prowadzonej syntezy.

Polimeryzacja w obecności innych dodatków zawierających fosfor

Do reaktora pojemności 500 cm^3 , wyposażonego w mieszadło mechaniczne (jw.), chłodnicę zwrotną, czaszę grzejną, kontroler temperatury i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadzono $337,5\text{ g}$ demineralizowanej wody, oraz intensywnie mieszając, $0,2363\text{ g}$ poli(alkoholu winylowego). Temperaturę podnoszono do $80\text{ }^\circ\text{C}$. Po upływie 1 h roztwór wodny stabilizatora suspensji ochładzano do temperatury pokojowej a następnie umieszczano go w reaktorze ciśnieniowym 700 cm^3 , wyposażonym w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzejno-chłodzący, doprowadzenie gazu obojętnego i manometr. Równoległe, w łaźni ultradźwiękowej, przygotowywano dyspersję $3,38\text{ g}$ MMT-VDAC i $16,88\text{ g}$ fosforanu trifenyli w $112,5\text{ g}$ styrenu, którą następnie umieszczano w reaktorze ciśnieniowym wraz z $0,5625\text{ g}$ nadtlenku benzoilu. Zawartość reaktora, intensywnie mieszając, podgrzewano do temp. $85\text{ }^\circ\text{C}$. Po 4 h od chwili uzyskania $85\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturę podniesiono do $90\text{ }^\circ\text{C}$. Polimeryzację prowadzono jeszcze przez 5 h. Otrzymano granulát polistyrenowy w kolorze białym.

W analogiczny sposób wytwarzano polistyren z udziałem lub bez MMT-VTMAC. Zamiast fosforanu trifenyli wykorzystano również powstałe związki zawierające fosfor (por. rozdz. Materiały) oraz HT-TTP, w ilościach zależnych od prowadzonej syntezy.

Przygotowanie kształtek polistyrenu

Granulát polistyrenowy prasowano w temp. $170-190\text{ }^\circ\text{C}$ przy użyciu prasy hydraulicznej przez 4 min, uzyskując płytki o wymiarach $100/160/4\text{ mm}$, z których następnie wycinano kształtki, o wymiarach zgodnych z odpowiednimi normami.

Metodyka badań

– Widma rentgenowskie modyfikowanych montmorylonitów wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego Bruker-AXS D8 Advance Series 2 (lampa Co).

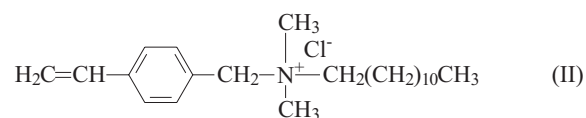
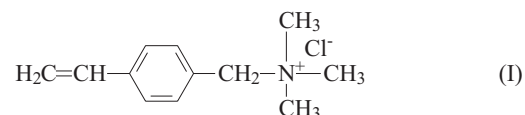
– Analizę elementarną modyfikowanych montmorylonitów przeprowadzono przy użyciu analizatora Perkin Elmer model PE seria II CHNS/O.

– Ciężar cząsteczkowy polistyrenu oznaczano metodą chromatografii żelowej wykorzystując aparat Shimadzu z detektorem refraktometrycznym RID-10A.

– Palność pionową i poziomą otrzymanych produktów określano według ISO 1210. Podczas testu poziomego próbka z naniesionymi znacznikami była podpalana palnikiem gazowym pod kątem 45° przez 30 s. Następnie był obserwowany postęp palenia w czasie. Wyniki klasyfikowano według kategorii palności poziomej od FH-1 do FH-4: FH-1 – po odsunięciu płomienia nie widać ognia, a spalony odcinek próbki nie przekracza znacznika 25 mm, FH-2 – spalony odcinek przekracza 25 mm, lecz nie dochodzi do 100 mm, FH-3 – spalony odcinek przekracza 100 mm, lecz palność liniowa nie przekracza 40 mm/min, FH-4 – spalony odcinek przekracza 100 mm oraz palność liniowa przekracza 40 mm/min. Wyniki testu pionowego są klasyfikowane rosnąco, według katego-

małocząsteczkowych produktów rozkładu termicznego polimeru. Dodatkowo glinokrzemian, jako kwas Lewisa, katalizuje procesy prowadzące do tworzenia zwęglonej struktury izolującej wewnętrzne warstwy tworzywa przed działaniem wysokiej temperatury.

W badaniach zastosowano montmorylonit modyfikowany solami: winylobenzylotrimetyloamoniową [wzór (I)] oraz winylobenzylodimetylododecyloamoniową [wzór (II)].



Specjalnie dobrany modyfikator w postaci soli organicznej, zawierający długi łańcuch węglowodorowy oddziaływał sterycznie, przyczyniając się do rozsuwania warstw glinokrzemianu. Ponadto, podstawnik winylo- wy umożliwił przebieg kopolimeryzacji ze styrenem.

Skład chemiczny modyfikowanych montmorylonitów określano metodą analizy elementarnej (tabela 1).

T a b e l a 1. Analiza elementarna modyfikowanego montmorylonitu

T a b e l e 1. Elemental analysis of modified montmorillonite

Rodzaj montmorylonitu	Zawartość, %					
	C		H		N	
	teoretyczna	oznaczona	teoretyczna	oznaczona	teoretyczna	oznaczona
MMT-VDAC	26,75	26,92	3,90	4,60	1,36	1,46
MMT-VTMAC	teoretyczna	oznaczona	teoretyczna	oznaczona	teoretyczna	oznaczona
	16,64	12,13	2,10	2,04	1,62	1,18

rii od V-0 dla próbek o najbardziej ograniczonej palności do V-2. Próbki o największej palności mogą nie spełniać żadnej z kategorii palności pionowej.

– Wskaźnik tlenowy wybranych próbek wyznaczano za pomocą urządzenia FTA II produkcji Rheometric Scientific Ltd. wg ASTM D 2863-97.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Modyfikacja montmorylonitu

Jedną z metod modyfikacji polimerów prowadzącą do zmiany ich charakterystyki palenia jest utworzenie nanokompozytów z minerałami ilastymi, m.in. glinokrzemianami warstwowymi typu montmorylonitu (MMT). Nanonapełniacz wprowadza się do matrycy polimerowej w taki sposób, aby uzyskać separację nanometrycznych płytek glinokrzemianu. Płytki rozwarstwowanego MMT stanowią barierę ograniczającą dyfuzję

Zawartość teoretyczną C, H i N obliczono na podstawie wartości całkowitej zdolności wymiennej wyjściowego montmorylonitu sodowego (145 mmol/100 g) przyjmując 100 % wymianę kationów Na⁺ na odpowiednie organokationy. W przypadku MMT-VDAC oznaczone zawartości węgla i azotu są zbliżone do wartości teoretycznych, natomiast w MMT-VTMAC odpowiadają ok. 70 % podstawienia kationów sodowych przez amoniowe organokationy.

Odległości międzywarstwowe modyfikowanych montmorylonitów określano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Ich wartości odpowiadają położeniom niskokątowego refleksu dyfrakcyjnego od płaszczyzny (001), tj. 14,6 Å w odniesieniu do MMT-VTMAC oraz 23,8 Å w przypadku MMT-VDAC. Zwiększenie odległości międzywarstwowej, w porównaniu z odległością w niemodyfikowanym montmorylonicie sodowym (ok. 10 Å) potwierdza interkalację modyfikatora organicznego pomiędzy warstwami glinokrzemianu.

Syntezy polistyrenu metodą polimeryzacji suspensyjnej przy użyciu dodatków ograniczających jego palność

Wprowadzanie dodatku ograniczającego palność już w procesie polimeryzacji w suspensji wodnej stanowi ważny problem technologiczny. W zależności od rodzaju i ilości dodatku, w układzie reakcyjnym może nastąpić destabilizacja suspensji lub zahamowanie procesu polimeryzacji styrenu. Przykładem związków, które hamują rodnikową polimeryzację styrenu są zarówno aromatyczne, jak i alifatyczne fosfiny. Stosunkowo łatwo reagują one z inicjatorem polimeryzacji – nadtlaniem benzoilu – powszechnie stosowanym w polimeryzacji suspensyjnej styrenu [27].

W naszych badaniach środkiem stabilizującym suspensję był: poli(alkohol winylowy) (PAV), bentonit lub żelatyna. W wyniku optymalizacji procesu ustalono następującą recepturę mieszaniny reakcyjnej: styren/woda – 1:3, nadtlaniek benzoilu – 0,5 % mas. (w stosunku do styrenu), poli(alkohol winylowy) – 0,07 % mas. (w stosunku do H₂O). W przypadku użycia układu bentonit/żelatyna recepturę zmieniano na: styren/woda – 1:1,5, nadtlaniek benzoilu – 0,5 % mas. (w stosunku do styrenu), bentonit – 0,07 % mas. (w stosunku do H₂O), żelatyna – 0,07 % mas. (w stosunku do H₂O), ponadto reakcję prowadzono przy pH 5,0–6,5 uzyskaniem dzięki obecności kwasu szczawiowego i octanu sodu. Istotna zmiana kwasowości środowiska powodowała bowiem destabilizację suspensji.

Zaproponowano różne sposoby aplikacji uniepalniających dodatków, mianowicie: trifenylofosfinę wprowadzano do polimeryzującego styrenu po 4 h od chwili rozpoczęcia syntezy, gdyż dodawana na początku procesu, razem ze styrenem, nie pozwalała na uzyskanie twardych granulek polistyrenowych, nawet wówczas gdy wydłużano czas reakcji.

Inne związki zawierające fosfor wprowadzano w postaci roztworu lub zawiesiny styrenowej na początku procesu w celu uzyskania jednolitego produktu. Z kolei wszystkie modyfikowane organicznie nanonapełniacze o strukturze warstwowej dodawano w postaci zawiesiny w styrenie [28].

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano granulaty polistyrenowe o wymiarach ziaren mieszczących się w przedziale od 0,8 do 1,8 mm i wagowo średnich ciężarach cząsteczkowych 108 000–111 000 g/mol. Uzyskane granulaty suszono następnie przez 24 h pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30 °C.

W przypadku wprowadzenia do reaktora nieorganicznych nanonapełniaczy warstwowych bez wcześniejszego rozproszania ich w styrenie, otrzymywano niejednolity produkt. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku związków fosforoorganicznych, które dodano do reaktora na początku procesu, a nie rozprowadzono w styrenie przed polimeryzacją, np. w łaźni ultradźwiękowej.

Palność próbek

Ocena za pomocą wskaźnika tlenowego

Wskaźnik tlenowy (*OI*) jest to najmniejsza procentowa zawartość tlenu w mieszaninie azotu i tlenu, która w warunkach określonych metodą badań podtrzymuje palenie próbki. Poniżej tego stężenia próbka gaśnie. *OI* badanych próbek zależy od ilości użytych dodatków ograniczających palność, a także od sposobu prowadzenia w ich obecności polimeryzacji. Uzyskane polistyreny charakteryzują się wskaźnikiem tlenowym zawartym w przedziale 21–26 % (tabela 2).

Tabela 2. Wyniki badań wskaźnika tlenowego*)

Tabela 2. Results of oxygen index tests

Lp.	Dodatki do polimeryzacji, % mas.		<i>OI</i> , %
1	—	—	17,8
2	10 TPP	—	20,0
3	10 TPP	3 MMT-VDAC	21,0
4	15 TPP	—	22,0
5	10 TP	—	21,5
6	10 TP	3 MMT-VDAC	22,0
7	15 TTP	3 MMT-VDAC	21,6
8	20 TTP	3 MMT-VTMAC	26,0

*) MMT-VDAC – montmorylonit modyfikowany solą winylobenzylodimetylododecyloamoniową, MMT-VTMAC – montmorylonit modyfikowany solą winylobenzylotrimetyloamoniową, TPP – trifenylofosfina, TP – fosforan trifenyli, TTP – fosforan tritolilu.

Ze względu na topienie się próbki podczas spalania pomiar *OI* był utrudniony, wyniki mają charakter orientacyjny i posłużyły do wstępnej oceny stosowanych w dalszych badaniach dodatków uniepalniających.

Wprowadzony, w odpowiedni sposób podczas polimeryzacji suspensyjnej styrenu modyfikowany montmorylonit, korzystnie wpływał na sposób palenia się próbki, następowało, np. ograniczenie ilości kapiących fragmentów tworzywa.

Ocena za pomocą testu spalania pionowego i poziomego

W trakcie badania oceniano zarówno czas palenia, jak i możliwości przeniesienia ognia przez kapiące fragmenty badanego tworzywa. Wyniki testów w postaci kategorii palności zamieszczono w tabeli 3.

Najbardziej obiecującymi antypirenami zastosowanymi do ograniczenia palności polistyrenu są kompozycje organicznych związków fosforu z nanonapełniaczami warstwowymi, czyli MMT-VDAC oraz MMT-VTMAC. W przypadku ich użycia zaobserwowano bowiem spadek liniowej prędkości palenia próbki polistyrenu (por. tabela 3, poz. 3 i 4), a ponadto istotne ograniczenie liczby kapiących fragmentów płonącego tworzywa, co ma bar-

dzo duże znaczenie w rozprzestrzenianiu się ewentualnego pożaru. Najlepsze wyniki uzyskano stosując kompozycję 20 % TTP z 3 % mas. MMT-VTMAC (tabela 3, poz. 10, wskaźnik FH-1 i V-1). Zawartość w polistyrenie 20 % mas. TP i 3 % mas. MMT-VDAC również pozwoliła na osiągnięcie dobrych parametrów (tab. 3, poz. 7, wskaźnik FH-2 i V-1). Korzystnie w badaniach palności wypadły także inne dodatki fosforowe, np. 15 % mas. TPP z 3 % mas. MMT-VDAC (tabela 3, poz. 4, parametry FH-2 i V-1), natomiast polistyren z udziałem koncentratu czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej osiągnął bardzo dobry wynik w teście palności poziomej (tabela 3, poz. 14), jednak nie uzyskał klasyfikacji w teście palności pionowej. Modyfikowany hydrotalkit magnezowo-glinowy (HT-TTP) jest nanonapełniaczem zawierającym fosfor. Związek ten zastosowano jako dodatek ograniczający palność, łączący w sobie zalety obu grup uniepalniaczy. Polistyren z dodatkiem modyfikowanego hydrotalkitu (HT-TTP) w testach palności poziomej zyskał wysoką kategorię FH-1 (tabela 3, poz. 11).

T a b e l a 3. Wyniki testów palności poziomej i pionowej otrzymanych próbek polistyrenu^{*)}

T a b e l e 3. Results of horizontal and vertical burning tests of the obtained polystyrene composites

Lp.	Dodatki do polimeryzacji % mas.		Wynik testu poziomego	Wynik testu pionowego
			kategoria palności/palność liniowa mm/min	kategoria palności
1	—	—	FH-3/18	b.k.
2	6 TPP	—	FH-3/16	V-2
3	15 TPP	—	FH-3/8	V-2
4	15 TPP	3 MMT-VDAC	FH-2	V-1
5	5 TP	—	FH-3/16	b.k.
6	15 TP	3 MMT-VDAC	FH-2	V-2
7	20 TP	3 MMT-VDAC	FH-2	V-1
8	5 TTP	—	FH-3/16	b.k.
9	15 TTP	3 MMT-VDAC	FH-3/9	V-2
10	20 TTP	3 MMT-VTMAC	FH-1	V-1
11	15 HT-TTP	—	FH-1	V-3
12	15 E1	3 MMT-VDAC	FH-3/15	V-2
13	20 E1	4 MMT-VDAC	FH-3/7	V-2
14	15 E2	—	FH-1	b.k.

^{*)} b.k. — brak klasyfikacji, E1 — mieszanina cyklicznych fosfonianów, E2 — koncentrat czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej, HT-TTP — hydrotalkit magnezowo-glinowy modyfikowany fosforanem tritolilu.

Na ograniczenie palności polistyrenu wpływa nie tylko rodzaj związku fosforowego (zawartość fosforu) ale również łatwość jego włączenia do PS w opisywanym procesie polimeryzacji suspensyjnej styrenu co można

ocenić na przykładzie kompozycji z udziałem fosforanu trifenylu (TP) oraz z fosforanem tritolilu (TTP) wprowadzonych do polistyrenu w takich samych ilościach i w identyczny sposób; dodatek TTP efektywniej ogranicza palność polimeru (tab. 3, poz. 7, 10).

Wysokie wskaźniki ograniczenia palności uzyskano, gdy stosowano 15–20 % mas. organicznego związku fosforowego z dodatkiem 3 % mas. modyfikowanego montmorylonitu w kompozycji polistyrenowej. Większa ilość modyfikowanego montmorylonitu może wpłynąć na inne właściwości końcowego produktu, np. właściwości mechaniczne. Ponadto należy pamiętać, że wysokie wskaźniki ograniczenia palności (FH-1, V-0 lub V-1) nie zawsze są wymagane i są ściśle związane z praktycznym zastosowaniem danego wyrobu.

Opracowany sposób syntezy polimeru w obecności dodatków ograniczających palność, nie zakłóca przebiegu polimeryzacji suspensyjnej styrenu, umożliwiając jednocześnie włączenie antypirenow do tworzywa w ilościach zapewniających istotne ograniczenie palności. Nawet bardzo efektywne antypireny mogą okazać się nieskuteczne, gdy zostaną niewłaściwie użyte w trakcie polimeryzacji suspensyjnej. Mogą destabilizować suspensję lub być całkowicie bądź częściowo usuwane z wodą po procesie polimeryzacji.

Opisywane prace związane z ograniczeniem palności polistyrenu otrzymywanego metodą polimeryzacji suspensyjnej są aktualnie kontynuowane w Instytucie Chemii Przemysłowej i dotyczą zarówno poszerzenia badań związanych z zastosowaniem przedstawionych w niniejszym artykule związków fosforowych, ich mieszanin z nanonapełniaczami w postaci modyfikowanych organicznie glinokrzemianów typu montmorylonitu, jak również innych bezhalogenowych antypirenow.

PODSUMOWANIE

Stosując, zmniejszając palność, dodatki fosforo-organiczne lub ich kompozycje z modyfikowanymi organicznie nanonapełniaczami montmorylonitowymi otrzymano, metodą polimeryzacji suspensyjnej, szereg polistyrenów o ograniczonej palności. Najlepszy osiągnął kategorię palności pionowej V-1, poziomej FH-1 oraz wskaźnik tlenowy 26 %. Takie parametry palności umożliwiają wiele praktycznych zastosowań otrzymanego tworzywa, również w postaci spienionej.

LITERATURA

1. *Pat. USA* 4 359 538 (1982).
2. *Pat. USA* 4 699 943 (1987).
3. *Pat. USA* 5 302 625 (1994).
4. *Pat. USA* 6 27 272 (2001).
5. Grause G., Ishibashi J., Kameda T., Bhaskar T., Yoshioka T.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 1129.
6. Mitan N. M. M., Brebu M., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y.: *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2007, **9**, 56.

7. Garbarski J., Fabijański M.: „Modyfikacja Polimerów”, Kurodowa, wrzesień 2005, mat. konf., str. 187.
8. Hamm S., Strickeling M., Ranken P. F., Rothenbacher K. P.: *Chemosphere* 2001, **44**, 1353.
9. Lu H., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 564.
10. Brebu M., Jakab E., Sakata Y.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, **79**, 346.
11. Ebdon J. R., Hunt B. J., Joseph P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 181.
12. Uhl F. M., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 111.
13. Zheng X., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 539.
14. Wang Z., Du X., Yu H., Jiang Z., Liu J., Tang T.: *Polymer* 2009, **50**, 5794.
15. Zhang J., Jiang D. D., Wang D., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 2665.
16. Ding-Ru Yei, Shiao-Wei Kuo, Huei-Kuan Fu, Feng-Chin Chang: *Polymer* 2005, **46**, 741.
17. Li H., Yu Y., Yang Y.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 2016.
18. Ding C., Guo B., He H., Jia D., Hong H.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 1781.
19. Price D., Cunliffe L. K., Bullett K. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1101.
20. Canadell J., Hunt B. J., Cook A. G., Mantecon A., Cadiz V.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1482.
21. Kicko-Walczak E., Jankowski P., Legocka I.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 203.
22. Muraki T., Ueta M., Ihara E., Inoue K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **84**, 87.
23. Chigwada G., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 551.
24. Nyambo C., Kandare E., Wang D., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1656.
25. Hertz Z., Krajewski B., Penczek I., Płochocki A., Wiecheć T.: „Polistyren”, WNT, Warszawa 1962.
26. Fu X., Qutubuddin S.: *Polymer* 2001, **42**, 807.
27. Hiatt R., Smythe R. J., Mc Coleman C.: *Can. J. Chem.* 1971, **49**, 1708.
28. *Pol. zgł. pat.* P-386868 (2008).

Otrzymano 8 XII 2009 r.