

## **Materiały informacyjne dotyczące tworzyw sztucznych zawierających układy antypirenów spęczniających typu intumescent**

Projekt: III.N.07 pn. „Nowe układy antypirenów typu intumescent (spęczniających) oraz tworzywa sztuczne zawierające te układy”

Kamila Mizera,

Kamila Sałasińska,

Maciej Celiński

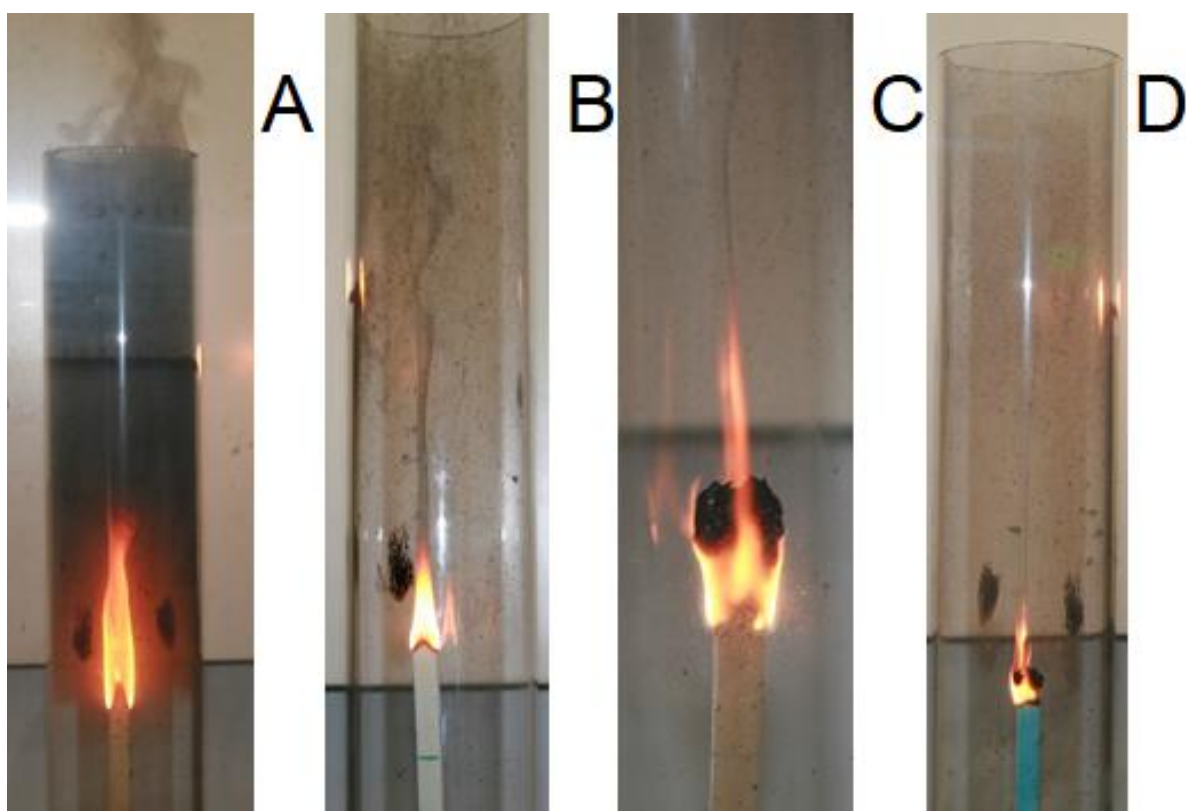
NC-4

Tworzywa polimerowe znalazły szerokie zastosowanie m.in. w budownictwie, motoryzacji, przemyśle elektrycznym, elektronice oraz rolnictwie. Wszystkie z w/w obszarów stawiają im wysokie wymagania odnośnie trwałości i estetyki, ale także ograniczenia wpływu na środowisko naturalne. Bezpieczeństwo przeciwpożarowe jest jednym z najważniejszych wymagań stawianych przemysłowi tworzyw polimerowych i stanowi integralną część w procesie projektowania oraz produkcji wykonanych z nich wyrobów.

W celu zwiększenia ognioodporności stosuje się dodatki ograniczające palność (uniepalniacze, antypireny), zadaniem których jest zmniejszenie ryzyka wystąpienia pożaru i rozprzestrzeniania się ognia. Ich stosowanie może wydłużyć czas przeżycia ofiar i zwiększa szanse na przeprowadzenie skutecznej akcji ewakuacyjnej. Jednostki badawczo – rozwojowe poszukują wciąż nowych rozwiązań, spośród których dużym zainteresowaniem cieszą się uniepalniacze spęczniające (ang. *intumescent*) uznawane za jedne z najskuteczniejszych rozwiązań.

Przedstawiona tematyka została podjęta w projekcie III.N.07, którego celem było opracowanie oraz wytworzenie uniepalniaczy intumescent, a także zastosowanie ich do modyfikacji polimerów, prowadzące do otrzymania materiałów o ograniczonej palności i emisji dymu. W toku pracy opracowano składy i/lub metody wytwarzania tworzyw polimerowych modyfikowanych nowymi substancjami uniepalniającymi.

Antypireny typu intumescent są środkami uniepalniającymi zdolnymi do wytwarzania na powierzchni palącego się materiału sztywnej warstwy izolującej o budowie komórkowej, co jest wynikiem dostarczenia do układu wymaganej ilości ciepła. Podczas spalania tworzywa polimerowego z układem IFR (ang. *Intumescent Flame Retardant*), powstaje zwęglona warstwa, która działa jak fizyczna bariera ograniczająca przenoszenie ciepła między fazą gazową a fazą skondensowaną i uwalnianie małych cząsteczkowych produktów podtrzymujących proces. Tworzenie działającej efektywnie warstwy zwęglenia o budowie komórkowej następuje poprzez pęcznienie półpłynnej fazy, będące efektem uwalniania niepalnych gazów. Dodatkowymi zaletami stosowania IFR jest brak kapania podczas spalania oraz niższe zadymienie (rys. 1) i toksyczność produktów spalania [1].



**Rys. 1.** Przykłady zachowania się materiałów polimerowych podczas badania indeksu tlenowego: próbka tworzywa bez dodatku antypirenu (A), próbka tworzywa z uniepalniaczem komercyjnym na bazie melaminy (B), próbka tworzywa z opracowanymi w ramach projektu uniepalniaczami intumescent (C, D) (fot. własna CIOP-PIB)

Typowym przykładem może być modyfikacja polipropylenu (PP) układem polifosforanu amonu (APP) z pentaerytrytolem (PER) [2]. Podczas pierwszego etapu, w temperaturze poniżej 280°C, zachodzi reakcja części kwasowej związku APP i produktów jego rozkładu ze środkiem zwęglającym PER tworząc mieszaniny estrów. Wraz ze wzrostem

temperatury zachodzi proces karbonizacji poprzez tworzenie się wiązań podwójnych, po których następują reakcje cyklizacji i procesy wolnorodnikowe zwiększające rozmiar struktury poliaromatycznej [3]. W kolejnym etapie następuje rozkład poroforu i powstają produkty gazowe (np. amoniak) przyczyniające się do pęcznienia warstwy zwęglenia ( $280^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$ ) [1] (rys. 2).



**Rys. 2.** Przebieg badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla próbki tworzywa polimerowego zawierającej uniepaniacz intumescent (fot. własna CIOP-PIB)

Jeśli struktura zwęgliny (morfologia, rozkład komórek) jest odpowiednia wówczas jej przewodność cieplna jest niska i następuje ograniczenie przenoszenia ciepła (rys. 3). Budowa struktury spęczniałej zwęgliny jest warunkowana składem chemicznym i dynamiką jej tworzenia (kinetyka procesu pęcznienia). Innym istotnym aspektem powstawania pęczniejącej warstwy zwęglonej jest jej wytrzymałość mechaniczna. W warunkach pożaru zniszczenie warstwy zwęglonej może przebiegać poprzez niejednorodne wypalanie powierzchni, ale także pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak: wiatr, mechaniczne działanie ognia, lub przepływ konwekcyjny powietrza. Stabilność termo-mechaniczna pęczniejącej warstwy zwęglonej zależy zarówno od struktury, jak i porowatości spienionego materiału.



**Rys.3.** Przykładowy wygląd próbki zwierającej uniepaniacz intumescent po badaniu przeprowadzonym z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (fot. własna CIOP-PIB)

Na skuteczność IFR można również wpłynąć poprzez stosowanie dodatkowych substancji, prowadzące do uzyskania efektu synergicznego między składnikami układu uniepalniającego. Według definicji efekt synergiczny występuje, gdy połączone efekty dwóch składników są znacznie większe niż suma efektów każdego środka podana osobno [4,5]. Do związków stosowanych w celu uzyskania efektu synergicznego należą: związki boru (borany cynku, tlenek boru III, borofosforan, borosiloksan) [6,7], związki fosforu (fosfazen, fosforan cyrkonu III), związki krzemu (krzemionka, silikon, silikalit) [8,9], glinokrzemian (mordenit, zeolit), montmorylonit [8], tlenki ziem rzadkich ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) [10], tlenki metali ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [11,12], a także nanorurki węglowe, silseskwiksany, podwójne wodorotlenki warstwowe, Cu, Pt, talk, sepiolit, sole cynku i niklu [13-15]. Obecność dodatkowego składnika może wpływać na proces tworzenia zwęgliny i jej właściwości (reaktywność ze składnikami układu pęczniejącego, ekspansja, wytrzymałość zwęgliny). Jeden z prawdopodobnych mechanizmów, który zachodzi pomiędzy składnikami układu IFR opiera się na reakcjach chemicznych między dodatkiem a źródłem kwasu (głównie pochodne fosforanowe) prowadzące do powstania związków fosforu. Reakcje te sprzyjają tworzeniu jednorodnej spienionej struktury o odpowiednich właściwościach termo-fizycznych (niższa przewodność cieplna, niższa emisyjność na powierzchni itp.) [16,17].

## 1. Bibliografia

- [1] Wang Y., Zhang S., Wu X., Lu Ch., Cai Y., Ma L., Shi G., Yang L., Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites, *J Therm Analys Calorim* (2017) 128, 1417-1427.
- [2] Camino G., Costa L., Luda di Cortemiglia M.P., Overview of fire retardant mechanisms, *Polym Degrad Stab* (1991) 33, 131–154.
- [3] Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate–pentaerythritol fire retardant system. *Carbon* (1993), 31, 1219–30.
- [4] Bourbigot S, Samyn F, Turf T, Duquesne S. Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants. *Polym Degrad Stab* (2010), 95, 320–326.
- [5] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Castrovinci A, Camino G, Delobel R. The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab* (2008), 93, 818–826.
- [6] Fontaine G, Bourbigot S, Duquesne S. Neutralized flame retardant phosphorus agent: facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate. *Polym Degrad Stab* (2008), 93, 68–76.
- [7] Anna P, Marosi G, Csontos I, Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R. Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems. *Polym Degrad Stab* (2001), 74, 423–426.
- [8] Qian Y, Wei P, Jiang P, Zhao X, Yu H. Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR. *Polym Degrad Stab* (2011), 96, 1134–1140.
- [9] Liu Y, Wang JS, Deng CL, Wang DY, Song YP, Wang YZ. The synergistic flame-retardant effect of O-MMT on the intumescent flame-retardant PP/CA/APP systems. *Polym Adv Technol* (2010), 21, 789–796.
- [10] Ren Q, Wan C, Zhang Y, Li J. An investigation into synergistic effects of rare earth oxides on intumescent flame retardancy of polypropylene/poly (octylene-co-ethylene) blends. *Polym Adv Technol* (2011), 22, 1414–1421.
- [11] Lin M, Li B, Li Q, Li S, Zhang S. Synergistic effect of metal oxides on the flame retardancy and thermal degradation of novel intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethanes. *J Appl Polym Sci* (2011), 121, 1951–1960.
- [12] Wang X, Wu L, Li J. A study on the performance of intumescent flame-retarded polypropylene with nano-ZrO<sub>2</sub>. *J Fire Sci* (2011), 29, 227–242.
- [13] Liu Y, Zhao J, Deng CL, Chen L, Wang DY, Wang YZ. Flame-retardant effect of sepiolite on an intumescent flame-retardant polypropylene system. *Ind Eng Chem Res* (2011), 50, 2047–2054.
- [14] Bourbigot S, Duquesne S, Fontaine G, Bellayer S, Turf T, Samyn F. Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants. *Mol Cryst Liq Cryst* (2008), 486, 325–339 [1367–1381].

[15] Du B, Fang Z. Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene. *Polym Degrad Stab* (2011), 96, 1725–1731.

[16] Bourbigot S, Le Bras M, Dabrowski F, Gilman JW, Kashiwagi T. PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. *Fire Mater* (2000), 24, 201–208.

[17] Bourbigot S, Turf T, Bellayer S, Duquesne S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. *Polym Degrad Stab* (2009), 94, 1230–1237.

Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy