

mgr inż. Magdalena Węgrzyn

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego

Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Kierunki rozwoju środków uniepalniających stosowanych w materiałach polimerowych

Abstrakt

W artykule omówiono ogólne sposoby opóźniania spalania. Scharakteryzowano mechanizm oddziaływania antypirenów. Dokonano przeglądu głównych grup dodatków inhibitujących palność, ich wady, zalety oraz perspektywy stosowania. Podano ogólne kierunki badań nad uniepalniaczami.

Słowa kluczowe: polimery, antypireny, zagrożenia pożarowe

Development of the Flame Retardants Used in Polymers

Abstract

The article discusses the general principles of delaying combustion, depicts flame retardants with a physical influence on the combustion of polymers and anti-pyrolines with a chemical effect on the course of combustion of polymers. An overview of the main groups of fire-retarding additives, their advantages, disadvantages and application perspectives is provided. General directions and the review of research on flame retardants have been presented.

Keywords: polymers, retardans, fire hazard

1. Wprowadzenie

Chociaż zainteresowanie substancjami opóźniającymi spalanie polimerów sięga swoją historią V w. p.n.e., to intensywne poszukiwanie takich środków rozpoczęło się w drugiej połowie XX w. Związane było to z gwałtownym wzrostem produkcji polimerów syntetycznych, takich jak: polichlorek winylu (PCV), tworzywa fenolowe i melaminowe, polistyren, polietylen, polimery włóknotwórcze [poli(tereftalan etylu), poliamidy], tworzywa termoutwardzalne (nienasycone poliestry, żywice epoksydowe) itp. Od tego czasu odkryto dużą liczbę środków utrudniających spalanie się polimerów i materiałów polimerowych [1].

Większość polimerów organicznych, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych jest palna. Ich zastosowanie wiąże się ze stanem zagrożenia pożarowego. Pod wpływem działania dostatecznej ilości energii ulegają one termodestrukcji na produkty palne i wysokotoksyczne. Palność polimerów oznacza podatność materiału na spalanie płomieniowe i bezpłomieniowe. Spalanie płomieniowe przebiega w gazowej mieszaninie palnej. Wyróżniamy także spalanie, takie jak: żarzenie lub tlenie (ang. *glowing combustion*) oraz dymienie (ang. *smoldering*). Tlenie jest spalaniem prawie bezpłomieniowym i bezdymnym. Jest to utlenianie materiału z emisją światła, ale najczęściej bez widocznego płomienia. Przykładem jest spalający się węgiel drzewny, w którym dominuje reakcja węgla z tlenem, w wyniku której powstaje ditlenek węgla. Bładoniebieski płomień, który czasem towarzyszy takiemu spalaniu, spowodowany jest reakcją utleniania tlenu do dwutlenku węgla. Dymienie jest spalaniem bezpłomieniowym, ale zazwyczaj jest związane z żarzeniem. Występuje w materiałach, które charakteryzują się dużym stosunkiem powierzchni do masy, np. papier, trociny, wyroby bawełniane, materiały tapicerskie, elastyczna pianka poliuretanowa itd. Dymienie może się pojawić w początkowym etapie pirolizy, gdy szybkość wydzielania ciepła jest jeszcze zbyt mała, a rozcieńczone produkty lotne nie mogą ulec zapłonowi [1].

Spalanie jest procesem składającym się z kilku etapów, takich jak: termodestrukcja polimeru (piroliza), zapłon mieszanki gazowej, szerzenie płomieni, emisję ciepła i promieniowania, powstawanie dymu i substancji toksycznych oraz możliwość samowygaszenia [1].

Ingerencja w przebieg spalania materiałów polimerowych jest możliwa na każdym etapie spalania i polega na wprowadzeniu dodatków, które mają opóźnić spalanie lub w najlepszym przypadku zgasić ogień.

Środki opóźniające palność, zwane są inhibitorami spalania, antypirenikami, niepalniaczami lub retardantami (ang. *flame retardant* – FR) [3–6]. Ogólnie działanie takich substancji może składać się z wielu reakcji i zjawisk fizykochemicznych, które mogą przebiegać równocześnie lub następczo. Swoje oddziaływanie substancje te mogą ujawniać zarówno w płomieniu (faza gazowa), jak i w samym tworzywie oraz stałych i ciekłych produktach rozkładu jego składników (faza skondensowana). Dobierając takie substancje do danego tworzywa, należy pamiętać, że wpływają one nie tylko na przebieg spalania, ale także mieć wpływ na inne właściwości materiału chronionego [1].

Liczbę wszystkich substancji chemicznych wykorzystywanych w charakterze niepalniaczy szacuje się obecnie na ok. 180, przy czym wyróżnia się cztery główne grupy takich środków:

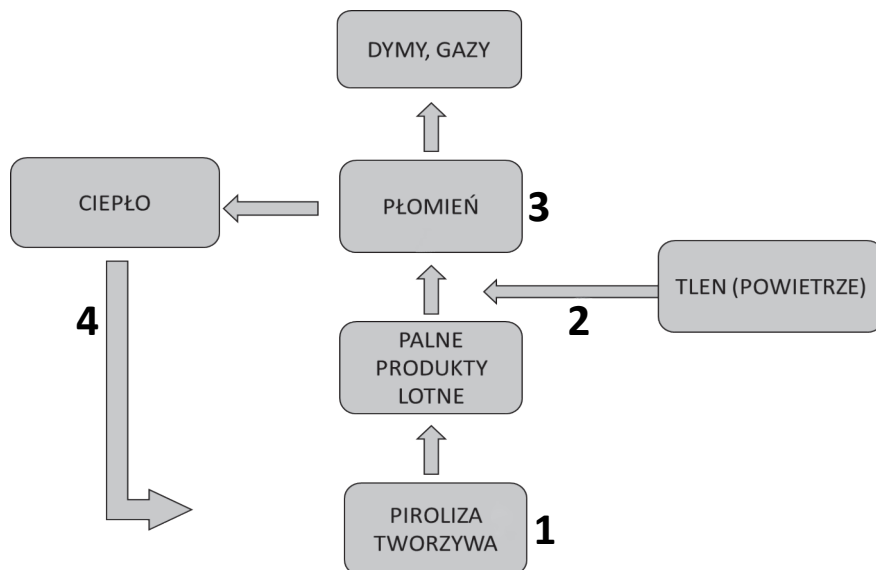
- nieorganiczne,
- organiczne halogenopochodne,
- związki fosforoorganiczne,
- związki zawierające azot [2].

Odpowiednio dobrany inhibitor spalania powinien charakteryzować się następującymi cechami:

- brak wydzielania gęstych dymów,
- sprzyjanie powstawaniu niepalnych produktów rozkładu termicznego produktu,
- ograniczanie powstawania żaru oraz zapobieganie kapaniu materiału polimerowego podczas palenia,
- łatwość w dozowaniu,
- brak negatywnego wpływu na właściwości przetwórcze, mechaniczne i starzeniowe gotowego materiału polimerowego,
- obecność w polimerze podczas całego okresu stosowania produktu, nie powinien migrować na powierzchnię i rozpuszczać się w wodzie,
- brak wpływu na pozostałe użyte substraty [2].

Ogólnie działanie tych substancji powinno powodować przerwanie cyklu samopodtrzymującego się palenia, którego schemat przedstawiono na rys. 1.

Cyframi 1–4 oznaczono możliwe miejsca przerwana cyklu.



Rys. 1. Schemat cyklu samopodtrzymującego się palenia

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2]

Dodatki inhibitujące proces spalania mogą ingerować w następujący sposób:

- 1) wpływ na pirolizę materiału spalanego poprzez zmniejszenie ilości palnych, lotnych produktów małowcząsteczkowych, a zwiększenie ilości węglowej powłoki, która wytworzy barierę pomiędzy materiałem polimerowym, a płomieniem;
- 2) odcięcie dopływu tlenu;
- 3) hamowanie rozprzestrzeniania się ognia za pomocą zawartych chlorowcopochodnych, które skutecznie dezaktywują wolne rodniki (aktywujące proces palenia);
- 4) zmniejszanie ilości ciepła wydzielanego przez płomień, co zapobiega kolejnym reakcjom pirolizy.

Istnieją dwa mechanizmy działania antypirenów: fizyczny i chemiczny.

2. Antypireny o oddziaływaniu fizycznym na przebieg spalania polimerów

Do fizycznych mechanizmów oddziaływania antypirenow zalicza się:

1. Obniżanie temperatury materiału chronionego poprzez użycie substancji o dużym przewodnictwie cieplnym. Środki te rozprzewadzają dopływające od płomienia ciepło w całej objętości materiału chronionego i to powoduje spowolnienie wzrostu temperatury na powierzchni materiału. Jednocześnie w ten sposób antypireny opóźniają proces pirolizy. Podobny wpływ wywierają dodatki absorbujące ciepło i zużywające je na topnienie i parowanie.
2. Spowodowanie zmniejszenia stopnia rozkładu termooksydacyjnego polimeru.
3. Wpływ dodatków na tworzenie się warstwy izolującej materiał chroniony, a poprzez to utrudnienie przepływu masy i energii pomiędzy stałą i gazową strefą spalania.
4. Oddziaływanie na przedłużenie czasu do rozpoczęcia pirolizy.
5. Tworzenie gazów niepalnych. W wyniku rozkładu termicznego antypirenow powstają takie gazy, jak: CO_2 , NH_3 , H_2O , SO_2 . Gazy te mieszając się z produktami lotnymi pirolizy materiału, rozcieńczają je i dzięki temu mieszanka gazowa staje się niezdolna do samorzutnego zapalenia ani do podtrzymywania spalania w strefie płomienia [1].

Jako przykład antypirenu o oddziaływaniu fizycznym na proces spalania polimerów można podać trihydrat tlenku glinu, $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (ATH), jest on powszechnie dodawany do takich polimerów, jak: PE, PP, PS, PAN, PVC, ABS. Hydrat ten zawiera 34,6% wody związanej. W procesie spalania zachodzi proces dehydratacji ATH, który jest wysoce endotermiczny (pochłania ok. 1170 kJ/kg ciepła) i zapobiega nagrzewaniu się materiału do temperatury rozkładu [7]. Powstająca w tym procesie para wodna rozcieńcza mieszaninę gazów palnych i tlenu w strefie płomienia, powodując obniżenie jego temperatury, co w konsekwencji może prowadzić do samowygaszenia. Jednocześnie na powierzchni polimerów osadza się Al_2O_3 , tlenek, który charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną. Powoduje blokadę przepływu masy i energii pomiędzy płomieniem a powierzchnią palącego się tworzywa. ATH wpływa również na ograniczenie wydzielania dymu podczas spalania. Podobne właściwości wykazuje wodorotlenek magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, który zawiera 31% wagowych wody.

3. Antypireny o oddziaływaniu chemicznym na przebieg spalania polimerów

Antypireny, które wykazują działanie chemiczne podczas spalania, dzieli się na reaktywne i addytywne. Inhibitory spalania o działaniu reaktywnym są związane chemicznie z makrocząsteczką polimeru, co zapobiega ich ulatnianiu się lub migracji na powierzchnię materiału. Przykładami takich substancji są: tetrabromodieny, pentabromofenol, heksabromoftalan oraz poliole. Dodawane są one do tworzyw termoutwardzalnych, takich jak: żywice poliestrowe, epoksydowe oraz poliuretany. Antypireny addytywne natomiast są wprowadzane do materiałów polimerowych w procesie ich przetwórstwa [1].

Substancje uniepalniające, które charakteryzują się działaniem chemicznym, mogą wpływać na proces spalania polimerów w następujący sposób:

1. Powodować zwiększenie szybkości rozkładu polimeru, co może być korzystne w sytuacjach gdy nie występują zewnętrzne źródła zapłonu; gdy nie została jeszcze osiągnięta temperatura samozapłonu gazów palnych lub gdy stężenie mieszaniny gazów palnych przekroczyło górną granicę zapłonu.
2. Oddziaływać na zmianę mechanizmu pirolizy i wywoływać reakcje chemiczne prowadzące do powstania produktu bardziej odpornego na spalanie lub koksu, zwłaszcza spienionego. W ten sposób uzyskuje się zmniejszenie stężenia lotnych produktów rozkładu, co skutecznie utrudnia spalanie polimeru.
3. Hamować reakcje rodnikowe w fazie gazowej. Przyczynia się to do obniżenia temperatury płomienia, co sprzyja procesowi samowygazania.
4. Przyspieszać proces pęknięcia łańcucha polimeru, co powoduje powstanie produktów ciekłych o małej lepkości, wypływających ze strefy pirolizy nagrzanym promieniowaniem płomienia. Powoduje to zmniejszenie stężenia lotnych produktów w strefie spalania w płomieniu, co wpływa na obniżenie temperatury płomienia.

4. Przegląd literaturowy dodatków inhibitujących palność

W tabeli 1 przedstawiono główne grupy związków, które są stosowane jako dodatki zmniejszające palność polimerów. Podano przykłady wymienionych grup związków, zalety oraz wady ich stosowania, a także dalsze perspektywy wykorzystywania danych grup substancji jako inhibitorów spalania. W tabeli 2 podano kierunki badań nad doskonaleniem uniepalniaczy, a w tabeli 3 przegląd badań dotyczących uniepalniania polimerów.

Tabela 1. Główne grupy dodatków inhibujących palność ich wady i zalety oraz perspektywy stosowania

Grupa	Rodzaj związków i przykłady	Zalety stosowania	Wady stosowania	Perspektywy
Związki halogenowe organiczne	Chlorowe, np. chlorowane parafiny lub chlorowany politylen	<ul style="list-style-type: none"> skuteczne hamowanie reakcji rodnikowych w fazie gazowej płomienia; niska cena. 	<ul style="list-style-type: none"> podczas spalania wydziela się kwas HCl (związek drażniący o działaniu silnie korodującym). 	<p>W krajach UE dąży się obecnie do ograniczenia zużycia chlorowców jako inhibitorów spalania.</p>
	Bromowe, np. tetrabromobifenol A, bromowane poliolefiny, polibromowane etery difenyłowe	<ul style="list-style-type: none"> skuteczne hamowanie reakcji rodnikowych w fazie gazowej, dodatkowe zastosowanie synergicznie działającego tlenku antymonu Sb_2O_3 lub związków fosforowych dodatkowo podnosi skuteczność antypirenową; niska cena. 	<ul style="list-style-type: none"> podczas spalania wydziela się kwas HBr (związek drażniący o działaniu silnie korodującym); większe niż przy użyciu związków chloru zadymienie w trakcie spalania materiału chronionego. 	
Fosfor oraz związki fosforu	Fosforany, fosforyny, fosfoniany, fosfamidy alkilowe lub hydroksyalkilowe, fosfor czerwonny, poli(fosforan amonowy)	<ul style="list-style-type: none"> gazowe produkty rozkładu związków zawierających fosfor są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej; podwyższona odporność na palenie; brak toksycznych produktów spalania; zmnieszona emisja dymu; tworzenie się na powierzchni palącego się polimeru koksu (szczególnie w przypadku polimerów zawierających duże ilości tlenu); zastosowanie związków fosforowo-azotowych (wykazujących efekt synergiczny) np. amonowych pochodnych fosforowych dodatkowo podnosi odporność na palenie materiałów polimerowych. 	<ul style="list-style-type: none"> zmnieszona odporność termiczna (szczególnie istotne dla polimerów konstrukcyjnych); zwiększona chłonność wody. 	<p>Obecnie bardzo popularne jest stosowanie antypirenow addytywnych, gdzie przeważają doniesienia o stosowaniu uniepalniaczy bezhalogenowych, w tym związków fosforu.</p>

cd. Tabeli 1.

Grupa	Rodzaj związków i przykłady	Zalety stosowania	Wady stosowania	Perspektywy
Nieorganiczne wodorotlenki metali	<p>Wodorotlenek glinu Al(OH)₂ – ATH</p>	<ul style="list-style-type: none"> – nietoksyczność; – efekt zmniejszenia palności; – podczas spalania ulega rozkładowi na tlenek glinu oraz parę wodną, która powoduje rozcieńczenie gazowych produktów pirolizy polimeru, zmniejszając w ten sposób ich palność; – na powierzchni polimeru powstaje warstwa Al₂O₃, która zapobiega rozprzestrzenianiu się płomienia; – tlenek glinu ma dużą pojemność cieplną, co dodatkowo obniża temperaturę polimeru; – redukuje ilość toksycznych gazów, powstających podczas spalania. 	<ul style="list-style-type: none"> – rozkłada się w temperaturze 190–230°C, co ogranicza wykorzystanie w procesach o wyższych temperaturach przetwórstwa; – konieczność wprowadzania dużej ilości w celu uzyskania oczekiwanego poziomu obniżenia palności; – duża ilość dodatków nieorganicznych wpływa niekorzystnie na właściwości przetwórcze oraz parametry użytkowe. 	<p>ATH i MH stanowią ok. 40% całkowitego zużycia wszystkich środków uniepalniających. Najczęściej stosowane w przemyśle kablowym, budowlanym, transporcie, szczególnie w miejscach użyteczności publicznej ze względu na właściwości redukujące ilość toksycznych gazów w trakcie ewentualnego pożaru.</p>
	<p>Wodorotlenek magnezu Mg(OH)₂ – MH</p>	<ul style="list-style-type: none"> – nietoksyczność; – efekt zmniejszenia palności; – zmniejsza palność polimerów w podobny sposób jak wodorotlenek glinu; – tlenek magnezu (osadzający się na powierzchni palącego się materiału) ma dużą pojemność cieplną, co obniża temperaturę polimeru; – redukuje ilość toksycznych gazów, powstających podczas spalania; – wysoka stabilność termiczna wynosząca ok. 320°C daje możliwość stosowania w przypadku polimerów termoplastycznych i termoutwardzalnych. 	<ul style="list-style-type: none"> – konieczność wprowadzania dużej ilości w celu uzyskania oczekiwanego poziomu obniżenia palności; – duża ilość dodatków nieorganicznych wpływa niekorzystnie na właściwości przetwórcze oraz parametry użytkowe. 	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2]

Tabela 2. Kierunki badań nad doskonaleniem niepalniaczy

Rodzaj związków	Zastosowanie	Efekty
Glinka o strukturze warstwowej	Zastosowana jako synergiczny dodatek do wodorotlenku Al_2O_3 lub $Mg(OH)_2$ w materiale poliolefinowym.	<ul style="list-style-type: none"> - wzmocniono działanie wodorotlenków; - zmniejszono szybkość wydzielenia ciepła oraz kapanie tworzywa podczas palenia; - łatwiej tworzyła się żużlina.
Borany cynku i innych metali oraz kwas borowy	Działają przez wszystkim jako antypireny synergiczne, głównie związków chlorowych.	<ul style="list-style-type: none"> - zmniejszają palność, wzmacniając działanie innych antypirenów gł. chlorowych; - zmniejszają emisję dymu.
Antypireny cynowo-cynkowe np. heksahydroksycynian cynku $Zn[Sn(OH)_6]$ - ZHS i cynian cynku $ZnSnO_3$ - ZS	Stosowane jako samodzielne antypireny, a jednocześnie cynian cynku działa synergiczne z antypirenami: ATM i MH. Wykorzystywane do produkcji gumy, farb, lakierów, tkanin, pianek.	<ul style="list-style-type: none"> - nietoksyczne; - bezpieczne środki zmniejszające palność; - zmniejszenie dymotwórczości; - cynian cynku używany jest do polimerów przetwarzanych w temperaturze powyżej 180°C; - cynian cynku działa synergicznie z ATM i MH poprawiając działanie niepalniaczej; - w niektórych przypadkach można nimi zastąpić toksyczny trójtlenek antymonu Sb_2O_3; - powlekanie napelniaczy nieorganicznych (ATM, MH, węgiel wapnia, talk, bezwodny siarczan glinu, dwutlenek tytanu) za pomocą ultra drobnych cząstek ZHS lub ZS przyczynia się do: zmniejszenia emisji dymu, obniżenia współczynnika uwalniania ciepła, zmniejszenia niezbędnej ilości napelniacza co wpływa kolejno na poprawę właściwości przetworczych oraz zmniejsza wpływ napelniacza na właściwości mechaniczne, fizyczne i elektryczne polimerów.

cd. Tabeli 2.

Rodzaj związków	Zastosowanie	Efekty
<p>Węglowe powłoki ogniochronne, które wytwarzane są na powierzchni chronionego polimeru. Pod wpływem źródła ciepła powłoki te pęcznieją – powłoki puchnące (intumescent coating), co chroni materiał przed dostępem ognia.</p> <p>Aby taka powłoka mogła powstać potrzebny jest kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się pod wpływem ciepła), polimer zawierający grupy hydroksylowe albo ich pochodne oraz związek azotowy (aminę lub amid)</p>	<p>Powłoki takie chronią materiał przed dostępem ognia.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka cena i słabe właściwości elektryczne to bariery w szerokim wykorzystaniu powłok puchnących.
<p>Nanocząstki tj. kolloidalne krzemionki, zeolity, pochodne krzemu, krzemiany (głina montmorylonitu, hektoit, saponit, syntetyczna fluorowana mika)</p>	<p>Nanokompozyty polimerowe.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – nanokompozyty polimerowe wymagają stosunkowo niskiego wypełnienia (3-5% wag.); – wypełniacze przyjazne dla środowiska; – pozostają nienaruszone nawet w bardzo wysokiej temperaturze; – nie powodują przebarwień; – nie pogarszają właściwości mechanicznych; – nie pogarsza przetwarzania w drodze kalandrowania i wytłaczania; – dodatkowo krzemiany wykazują synergiczne działanie z tradycyjnymi antypirenami.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2]

Tabela 3. Przegląd badań dotyczących uniepalniania polimerów

Grupa	Rodzaj	Uwagi	Źródło
Uniepalniacze halogenowe	Monomer fluorowego akrylanu (AC8) osadzono na powierzchni poliamidu 6 (PA6) za pomocą technik plazmowych.	Zaobserwowano zmniejszenie szybkości uwalniania ciepła oraz wydłużenie czasu do zapłonu produktów pirolizy w porównaniu z niemodyfikowanym poliamidem 6.	[8]
	W kompozycji PCV, plastyfikator zastosowano zeolity jonowo – wymienne. Mieszanka ta mogłaby być zastosowana jako powłoki, podkłady lub kleje do tkanin, dywanów itd.	Zaobserwowano niewielki spadek ilości materiału po spaleniu w porównaniu z mieszaną bez zeolitu jonowo-wymiennego.	[9]
	Kompozycja PCV, tlenek dekabromodifenyłu, tlenek antymonu Sb_2O_3 oraz plastyfikator 2-etyloheksylo difenylofosforan.	Właściwości palne próbek pokryte kompozycją zakwalifikowano wg. UL-94 na V-0, próbki nie pokryte ww. kompozycją sklasyfikowano na V-2.	[10]
	Zastąpiono trójtlenek antymonu boranami cynku ($2ZnO \times 3B_2O_3 \times 3,5H_2O$ oraz $2ZnO \times 3B_2O_3 \times 7,5H_2O$) w chlorowanej żywicy alkidowej.	Uzyskano obiecujące wyniki, lepszym dodatkiem uniepalniającym okazał się boran cynku zawierający więcej związanych cząsteczek wody – $2ZnO \times 3B_2O_3 \times 7,5H_2O$.	[11]
	Użyto do PCV takich dodatków jak: cynian cynku, heksahydroksycynian cynku, boran cynku w celu poszukiwania alternatywy dla trójtlenku antymonu.	Uzyskano obiecujące wyniki, zauważono, że cynian cynku oraz boran cynku może zastąpić trójtlenek antymonu w PCV.	[12]

cd. Tabeli 3.

Grupa	Rodzaj	Uwagi	Źródło
Dodatki nieorganiczne	Do żywicę mocznikowo formaldehydowej użyto w różnych stężeniach dodatków takich jak: grafit, włókna bazaltowe, flogopit (krzemian), wełnę mineralną oraz wodorofosforan diamonu (DAHP).	Wybrano skład mieszanki o najlepszych właściwościach uniepalniających tj. 3% bazaltu, 16% grafitu, 16 %flogofitu i 12%DAHP. Stwierdzono, że w przypadku ww. dodatków na właściwości uniepalniające wpływa głównie rodzaj wypełniaczy, a zawartość w mniejszym stopniu.	[13]
	Tkaninę bawełnianą pokryto alkoholami metal (tytanu, cyrkonu, glinu i krzemu) i porównano właściwości palne z niemodyfikowaną bawełną.	Wyniki bardzo obiecujące, poprawiono ognioodporność tkaniny w bardzo dobrym stopniu.	[14]
	Usieciowany poliuretan termoutwardzalny z dodatkiem wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ zastosowano jako powłokę trudnopalną.	Opisano metodę wytwarzania osłony z kompozytu z warstwą trudnopalną. Stwierdzono, że 30% zawartość $Mg(OH)_2$ w osłonie zapewnia jej samogasnący charakter.	[15]
	Akrylan epoksydowy pokryty warstwowym podwójnym wodorotlenkiem (LDHs)	Wyraźna poprawa stabilności termicznej, pozostałość po spalaniu wzrosła o ok. 600% w porównaniu z akrylanem epoksydowym niemodyfikowanym.	[16]
	W wytworzono osłonę kabli niskonapięciowych, która składała się z matrycy polimerowej oraz dodatku wodorotlenku magnezu ($Mg(OH)_2$). Wodorotlenek magnezu pokrywano związkami organicznymi takimi jak/; silany; tytania.	Uzyskano wyższą temperaturę rozkładu kabli oraz pozwoliło ułatwić wytwarzanie kabli. Stwierdzono, że pokrycie wodorotlenku magnezu związkami organicznymi nie wpływa na właściwości palne, a zdecydowanie ma wpływ na poprawę właściwości mechanicznych i elektrycznych.	[17]

cd. Tabeli 3.

Grupa	Rodzaj	Uwagi	Źródło
Dodatki fosforowe	Zsyntezowano monomer akrylanowo-fosforanowy, który następnie wprowadzono do łańcucha polimerowego.	Stwierdzono opóźnienie palenia głównie przez wytwarzanie warstwy zwęglonej w czasie degradacji termicznej, pozostałość po spalaniu wzrosła o 36,3%.	[18]
Fosforowo – azotowe uniepalniacze	Otrzymano cykliczną fosfazenową pochodną (NPAZ), związek ten zawiera takie pierwiastki jak fosfor i azot. Zastosowano ten dodatek do poliuretanu.	Stwierdzono poprawę wytrzymałości termicznej, ognioodporności, właściwości fizycznych folii z PU uległy znacznej poprawie przy niewielkim dodatku (NPAZ). Jedyłą wadą jest wzrost zadymienia.	[19]
	Otrzymano monomer modyfikowany fosfazenem (CPEP), zastosowano go do uniepalniania żywicy epoksydowej.	Stwierdzono wyższą stabilność termiczną, poprawę w zmniejszeniu palności, przy zachowaniu stosunkowo dobrych właściwości mechanicznych, hydrofobowości i oporu elektrycznego. Zaproponowano, że żywica tak modyfikowana może być wykorzystana jako materiał powłokowy w elektryce i elektronice.	[20]

cd. Tabeli 3.

Grupa	Rodzaj	Uwagi	Źródło
Powłoki silikonowe	Zsyntezowano nową żywicę cykloalfatycznie – epoksydową zawierającą krzem (TEMPS), zastosowano ją jako reaktywny środek ognioochronny	Dodano tak otrzymaną żywicę do żywicy epoksydowej – komercyjnej. Uzyskano dzięki temu poprawę stabilności termicznej, dodatek wpłynął na opóźnienie palności. Krzem wpłynął także na poprawę wybranych właściwości wytrzymałościowych powłok.	[21]
	Otrzymano monomer akrylowy na bazie silikonu	Dodano tak otrzymaną żywicę do żywicy epoksydowej – komercyjnej. Uzyskano dzięki temu poprawę stabilności termicznej, dodatek wpłynął na opóźnienie palności. Krzem wpłynął także na poprawę wybranych właściwości wytrzymałościowych powłok	[22]
	Naniesiono powłokę krzemową (SiO ₂) na materiał celulozowy. W artykule przedstawiono technikę nanoszenia powłoki poprzez hydrolizę i kondensację tetraetylu – ortokrzemianu (TEOS), a następnie usteciwani na powierzchni materiału chronionego.	Uzyskano ulepszoną ognioodporność. Zaproponowano zastosowanie powyższej metody do uniepalniania mebli tapicerowanych oraz ubrań itd.	[23]
	Otrzymano cienkie warstwy krzemooorganiczne otrzymane w wyniku polimeryzacji monomeru 1,1,3,3 – tetrametylodisiloksanu,	Zastosowano otrzymane powłoki do nanokompozytów poliamidowych. Pozostałość po spalaniu wzrasta nawet o 100% po użyciu uzyskanej substancji.	[24]

cd. Tabeli 3.

Grupa	Rodzaj	Uwagi	Źródło
	Otrzymano związki heksachlorodifosowe (V), zawierające chlor, azot, fosfor	Zastosowano dodatek do emulsji i farb alkidowych. Uzyskano poprawę ognioodporności tzn. ilość pozostałości po spalaniu wyraźnie wzrosła po użyciu otrzymanych antypirenów.	[25]
Wieloskładnikowe układy uniepalniające	Otrzymano związki heksachlorodifosowe (V), zawierające chlor, azot, fosfor	Zastosowano dodatki jako matrycę powleającą poliuretany. Uzyskano doskonałe właściwości opóźniające spalanie.	[26]
	Otrzymano wiele powłok na bazie akrylanu krzemu (SHEA) i fosforanów (TAPE)	Układ TAEP: SHEA 1:1 daje najlepsze wyniki ognioodporności tzn. najwyższą początkową temperaturę rozkładu i największą masę pozostałości po spalaniu. Tworzy się stabilna warstwa węgla na powierzchni polimeru.	[27]
Nanocząsteczki	Zastosowano nanododatki zawierające krzem oraz glinę montmorylonitową wraz z poliuretanem w celu wytworzenia powłok ogniochronnych.	Otrzymano poprawę właściwości ogniochronnych.	[28]

5. Podsumowanie

Problem palności polimerów jest aktualny ze względu na duże zużycie materiałów polimerowych, a także wymogi Unii Europejskiej dotyczące konieczności obniżania palności polimerów, zmniejszania emisji dymów oraz zmniejszania stopnia toksyczności produktów spalania.

Ze względów środowiskowych i bezpieczeństwa odchodzi się od używania jako antypirenów pochodnych halogenowych, są one w coraz większym stopniu zastępowane innymi uniepalniaczami. Nieorganiczne dodatki, takie jak wodorotlenek magnezu lub wodorotlenek glinu są tanie i skuteczne, ale w wielu przypadkach wpływają niekorzystnie na właściwości mechaniczne tak otrzymanych materiałów o obniżonej palności. Związki fosforu są to skuteczne środki ognioochronne i mogą być stosowane wraz ze związkami azotu w celu uzyskiwania efektu synergicznego. Należy jednak zwrócić uwagę również na powłoki silikonowe, które stanowią dobrą ochronę pod względem ognioodporności. Wielowarstwowe powłoki (zawierające w swoim składzie takie pierwiastki, jak: P, N, S, Si itd.) wykazują dobrą ognioodporność, niską emisję dymu i możliwość użycia w wielu zastosowaniach. Potrzeba jednak jeszcze wielu badań, aby powłoki te skomercjalizować. Nanokomozyty również stanowią ciekawe rozwiązanie ze względu na łatwość stosowania, niskie koszty, dobrą kompatybilność z matrycą i możliwość uzyskiwania układów synergicznych opartych na nanotechnologii.

Literatura:

- [1] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A., Palność polimerów i materiałów polimerowych, WNT, Warszawa 2007.
- [2] Gailewicz I., Lenartowicz M., Nowe kierunki uniepalniania tworzyw polimerowych, *Przetwórstwo Tworzyw* 2014, nr 3, s. 216–222.
- [3] Nagrodzka M., Małozieć D., Znaczenie środków ognioochronnych wykorzystywanych w materiałach stosowanych w budownictwie, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2010, nr 2.
- [4] Boryniec S., Przygocki W., Procesy spalania polimerów. Cz. I. Zagadnienia podstawowe, *Polimery* 1999, nr 2.
- [5] Boryniec S., Przygocki W., Procesy spalania polimerów. Cz. II. Zjawisko zapłonu w polimerach, *Polimery* 1999, nr 6.
- [6] Boryniec S., Przygocki W., Procesy spalania polimerów. Cz. III Opóźnianie spalania materiałów polimerowych, *Polimery* 1999, nr 10.

- [7] Boryniec S., Przygocki W., Polymer combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials, *Progress in Rubber and Plastics Technology* 2001, nr 17, 127–148.
- [8] Errifai I., Jama C., Le Bras M., Delobel R., Gengembre L., Mazzah A., et al., Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasmapolymerization of a fluorinated acrylate, *Surface and Coatings Technology* 2004, 180–181, 297–301.
- [9] Serafeim P.E., Reese M.K., Constantinos P., Flame retardant PVC plastisol-compositions useful as coatings, adhesives and backings. Patent application-publication, US 2012/0282432, United States, Polymer Products Company, Inc. Stockertown, PA, US, 2012.
- [10] Eyal E., Felix L., Polymer-based fire-retarding formulations, WO2009057104(A2) – 2009-05-07 International (2009).
- [11] Giúdice C.A., Benitez J.C., Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings* 2001, 42, 82–88.
- [12] Horrocks A.R., Smart G., Nazaré S., Kandola B., Price D., Quantification of zinc hydroxystannate and stannate synergies in halogen-containing flame-retardant polymeric formulations, *Journal of Fire Sciences* 2010, 28, 217–248.
- [13] Plotnikova G.V., Egorov A.N., Khaliullin A.K., Flame retardants for wood, based on urea-formaldehyde resin with mineral fillers, *Russian Journal of Applied Chemistry* 2003, 76, 310–313.
- [14] Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G., Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol–gel processes, *Carbohydrate Polymers* 2012, 87, 2093–2099.
- [15] Nosker T., Mazar M., Lynch J., Nosker P., Flame retardant coating, *US Patent Application Publication* 2007, US 2007/0173583 A1.
- [16] Xing W., Song L., Wang X., Lv X., Hu Y., Preparation, combustion, and thermal behavior of UV-cured epoxy-based coatings containing layered double hydroxide, *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 22, 1859–1864.
- [17] Galletti F., Ferrari G., Michele A., Low-smoke self-extinguishing cable and flame-retardant composition comprising natural magnesium hydroxide, *PCT International Application* (2007), WO 2007049090A1.
- [18] Chen X., Jiao C., Thermal degradation characteristics of a novel flame retardant coating using TG-IR technique, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008), 2222–2225.

- [19] Liang H., Asif A., Shi W., Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 495–501.
- [20] Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X., Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins, *Journal of Macromolecular Science Part B* 2010, 49, 1002–1011.
- [21] Cheng X.-E., Shi W., Synthesis and thermal properties of silicon-containing epoxy resin used for UV-curable flame-retardant coatings, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010, 103, 303–310.
- [22] Cheng X.-E., Shi W., UV-curing behavior and properties of tri/di(acryloyloxyethoxy) phenyl silane used for flame-retardant coatings, *Progress in Organic Coatings* 2010, 69, 252–259.
- [23] Totolin V., Sarmadi M., Manolache S.O., Denes F.S., Atmospheric pressure plasma enhanced synthesis of flame retardant cellulosic materials, *Journal of Applied Polymer Science* 2010.
- [24] Jama C., Quédéd A., Goudmand P., Dessaux O., Le Bras M., Delobel R., et al., Fire retardancy and thermal stability of materials coated by organosilicon thin films using a cold remote plasma process, *Fire and Polymers: American Chemical Society* 2001, 200–213.
- [25] Abd El-Wahab H., Abd El-Fattah M., Gabr M.Y., Preparation and characterization of flame retardant solvent base and emulsion paints, *Progress in Organic Coatings* 2010, 69, 272–277.
- [26] El-Wahab H.A., El-Fattah M.A., El-Khalik N.A., Sharaby C.M., Synthesis and performance of flame retardant additives based on cyclodiphosph(V) azane of sulfaguanidine, 1,3-di-[N/2-pyrimidinylsulfanilamide]-2,2,2,4,4,4-hexachlorocyclodiphosph(V)azane and 1,3-di-[N/2-pyrimidinylsulfanilamide]-2,4-di[aminoacetic acid]-2,4-dichlorocyclodiphosph(V)azane incorporated into polyurethane varnish, *Progress in Organic Coatings* 2012, 74, 615–621.
- [27] Xing W., Song L., Hu Y., Zhou S., Wu K., Chen L., Thermal properties and combustion behaviors of a novel UV-curable flame retarded coating containing silicon and phosphorus, *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1503–1508.
- [28] Messori M., Toselli M., Pilati F., Fabbri E., Fabbri P., Busoli S., et al., Flame-retarding poly(methyl methacrylate) with nanostructured organo-inorganic hybrids coatings, *Polymer* 2003, 44, 4463–4470.