

mgr inż. **Monika NAGRODZKA**
Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych CNBOP
st. kpt. mgr inż. **Daniel MAŁOZIĘĆ**
Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych CNBOP

ZNACZENIE ŚRODKÓW OGNIIOCHRONNYCH WYKORZYSTYWANYCH W MATERIAŁACH STOSOWANYCH W BUDOWNICTWIE

Fire resistant compounds application used in construction materials

Streszczenie

Niniejszy artykuł opisuje rolę, budowę chemiczną i znaczenie stosowania środków ognioochronnych. Na wstępie przedstawiono zasadę klasyfikacji materiałów wykończeniowych stosowanych w budownictwie pod względem reakcji na ogień na podstawie, której można określić właściwości pożarowe. Materiały te są dodatkowo zabezpieczane ognioochronnie, poprzez dodanie uniepalniaczy metodami modyfikacji fizycznej i chemicznej, w tym metodą modyfikacji nanotechnologicznej. Dzięki znajomości wpływu budowy chemicznej tworzyw na palność oraz wiedzy o zjawiskach występujących w procesie palenia można wytyczyć kierunki modyfikacji tworzyw w celu nadania im zwiększonej odporności na ogień.

Dalsza część artykułu dotyczy stosowania środków ognioochronnych w tworzywach. Zamieszczony jest opis poszczególnych grup dodatków uniepalniających pod względem budowy chemicznej, ich mechanizm działania oraz przedstawione są przykłady zastosowania w różnych rodzajach materiałach. Następnie wymieniona jest innowacyjna metoda modyfikacji tworzyw pod względem odporności na ogień, jakim jest tworzenie nanokompozytów oraz wypisane zostały kierunki zastosowania i rodzaje najczęściej wykorzystywanych w tym celu nanonapełniaczy w polimerach.

Summary

This article describes the role, chemical structure and the ways of uses or applications of fire resistant compounds. In the beginning the principle of finishing materials' classification used in construction is presented on the basis of which you can specify its fire properties. These materials additionally are secured by adding retardants through methods of physical and chemical or nanotechnology modification. With the knowledge of the chemical structure impact on the materials' flammability and the knowledge about the phenomena occurring in

the fire process, you can plan directions a plastics' modification in order to give them increased resistance to fire. Following part of the article concerns the application of fire resistant in different materials. Each group of fire retardant additives is described in terms of its chemical structure, their mechanism of action and examples of use in various types of plastics are given. Then an innovative method of modifying materials for fire resistance and the directions of the application and most commonly the types of nanofillers used for this purpose in polymers are described.

Słowa kluczowe: reakcja na ogień, klasyfikacja ogniowa, środki ogniochronne, nanopolimery

Key words: reaction to fire, fire classification, flame retardants, fire-retardant measures, retardants, nanopolimers

Wstęp

Pożar w budynku może rozprzestrzeniać się w bardzo szybkim tempie, powodując ogromne straty materialne i stwarzając zagrożenie dla przebywających tam ludzi. Dlatego też wszystkie aspekty dotyczące ochrony przeciwpożarowej należy traktować bardzo poważnie, zarówno w fazie projektowania budynku, jak również w trakcie przemyślanego doboru rodzaju materiałów wykończeniowych.

Wymagania w zakresie bezpieczeństwa pożarowego stawiane elementom budynków i stosowanych w nich wyrobom budowlanym zostały sprecyzowane w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. Nr 75, poz. 690, z późn. zm.). W zakresie bezpieczeństwa pożarowego wymagania te odnoszą się przede wszystkim do reakcji na ogień wyrobów budowlanych, rozprzestrzeniania ognia i odporności ogniowej. W celu poprawienia właściwości pożarowych wyrobów łatwo zapalnych coraz częściej stosuje się zmodyfikowane substancje redukujące palność i podatność do inicjacji reakcji spalania. Do poszczególnych wymagań w zakresie bezpieczeństwa pożarowego przypisane są znormalizowane metody badań. W przypadku badań reakcji na ogień wyrobów budowlanych podstawę klasyfikacji stanowi norma PN-EN 13501-1+A1:2009 „Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków – Część 1: Klasyfikacja na podstawie badań reakcji na ogień”.

W systemie europejskim wyroby budowlane klasyfikowane są w sposób znacznie różniący się od stosowanego w Polsce.

W wymaganiach krajowych nadal funkcjonują określenia:

- Materiały niepalne.
- Materiały palne, które dzielimy na:
 - niezapalne,
 - trudno zapalne,
 - łatwo zapalne,

a także materiały nierozprzestrzeniające ognia, słabo rozprzestrzeniające ogień czy samogasnące.

Natomiast wymagania europejskie stosują system euroklas, klasyfikujący materiały budowlane pod względem reakcji na ogień jako klasy: A1, A2, B, C, D, E, F wraz z kryteriami dodatkowymi uwzględniającymi wydzielanie dymu oraz występowanie płonących kropli.

Dlatego też w załączniku nr 3 do Rozporządzenia Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. Nr 75, poz. 690, z późn. zm., przede wszystkim zmiany wynikające z Dz. U. Nr 56, poz. 461) określono relacje pomiędzy dotychczasową klasyfikacją (niepalny, niezapalny, trudno zapalny, łatwo zapalny, niekapiący, samogasnący, intensywnie dymiący) i systemem euroklas (Tabela 1 i 2).

Tabela 1.

Cechy palności stosowane w rozporządzeniu a klasy reakcji na ogień według PN-EN 13501-1+A1:2009

Cechy palności stosowane w rozporządzeniu		Klasy reakcji na ogień według PN-EN 13501-1:2007
Podstawowe	niepalne	A1; A2-s1, d0 ; A2-s2, d0 ; A2-s3, d0 ;
	niezapalne	A2-s1, d1 ; A2-s2, d1 ; A2-s3, d1 ; A2-s1, d2 ; A2-s2, d2 ; A2-s3, d2 ; B-s1, d0 ; B-s2, d0 ; B-s3, d0 ; B-s1, d1 ; B-s2, d1 ; B-s3, d1 ; B-s1, d2 ; B-s2, d2 ; B-s3, d2 ;
	trudno zapalne	C-s1, d0 ; C-s2, d0 ; C-s3, d0 ; C-s1, d1 ; C-s2, d1 ; C-s3, d1 ; C-s1, d2 ; C-s2, d2 ; C-s3, d2 ; D-s1, d0 ; D-s1, d1 ; D-s1, d2 ;
	łatwo zapalne	D-s2, d0 ; D-s3, d0 ; D-s2, d1 ; D-s3, d1 ; D-s2, d2 ; D-s3, d2 ; E-d2 ; E ;

		F
Dodatkowe	niekapiące	A1 ; A2-s1, d0 ; A2-s2, d0 ; A2-s3, d0 ; B-s1, d0 ; B-s2, d0 ; B-s3, d0 ; C-s1, d0 ; C-s2, d0 ; C-s3, d0 ; D-s1, d0 ; D-s2, d0 ; D-s3, d0 ;
	samogasnące	co najmniej E
	intensywnie dymiące	A2-s3, d0 ; A2-s3, d1 ; A2-s3, d2 ; B-s3, d0 ; B-s3, d1 ; B-s3, d2 ; C-s3, d0 ; C-s3, d1 ; C-s3, d2 ; D-s3, d0 ; D-s3, d1 ; D-s3, d2 ; E ; E-d2 ; F

Zródło: Opracowanie własne autorów na podstawie Normy PN-EN 13501-1+A1:2009

Tabela 2.

Cechy palności stosowane w rozporządzeniu a klasy reakcji na ogień według PN-EN 13501-1+A1:2009 (dla posadzek, w tym wykładzin podłogowych)

Określenia dotyczące palności stosowane w rozporządzeniu	Klasy reakcji na ogień zgodnie z PN-EN 13501-1+A1:2009
Niepalne	A1fl; A2fl-s1; A2fl-s2
Trudno zapalne	Bfl-s1; Bfl-s2; Cfl-s1; Cfl-s2
Łatwo zapalne	Dfl-s1; Dfl-s2; Efl; Ffl
Intensywnie dymiące	A2fl-s2; Bfl-s2; Cfl-s2; Dfl-s2; Efl; Ffl

Zródło: Opracowanie własne autorów na podstawie Normy PN-EN 13501-1+A1:2009

Etapy pożaru w zamkniętej przestrzeni

Rozwój pożaru w pomieszczeniu [1]

Pożar pomieszczenia może występować w zamkniętej objętości (pomieszczeniu) lub podobnej przestrzeni ograniczonej przegrodami budowlanymi znajdującymi się w budynku. Ograniczenie przestrzeni powoduje gromadzenie się w górnej części pomieszczenia gorących produktów rozkładu termicznego powodując powiększanie objętości gorącej podsufitowej warstwy gazów. Na skutek wzrostu szybkości wydzielania lotnych produktów rozkładu ulegających procesowi spalania tworzą się coraz większe ilości gorących produktów spalania, w postaci toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania. Wraz ze wzrostem objętościowym i masowym wydzielających się gazów następuje przemieszczenie się ku dołowi strefy zadymienia.

Możemy wyróżnić następujące etapy rozwoju pożaru w pomieszczeniu: inicjacja pożaru, wzrost pożaru, rozgorzenie (flashover), pożar w pełni rozwinięty, wygasanie pożaru.

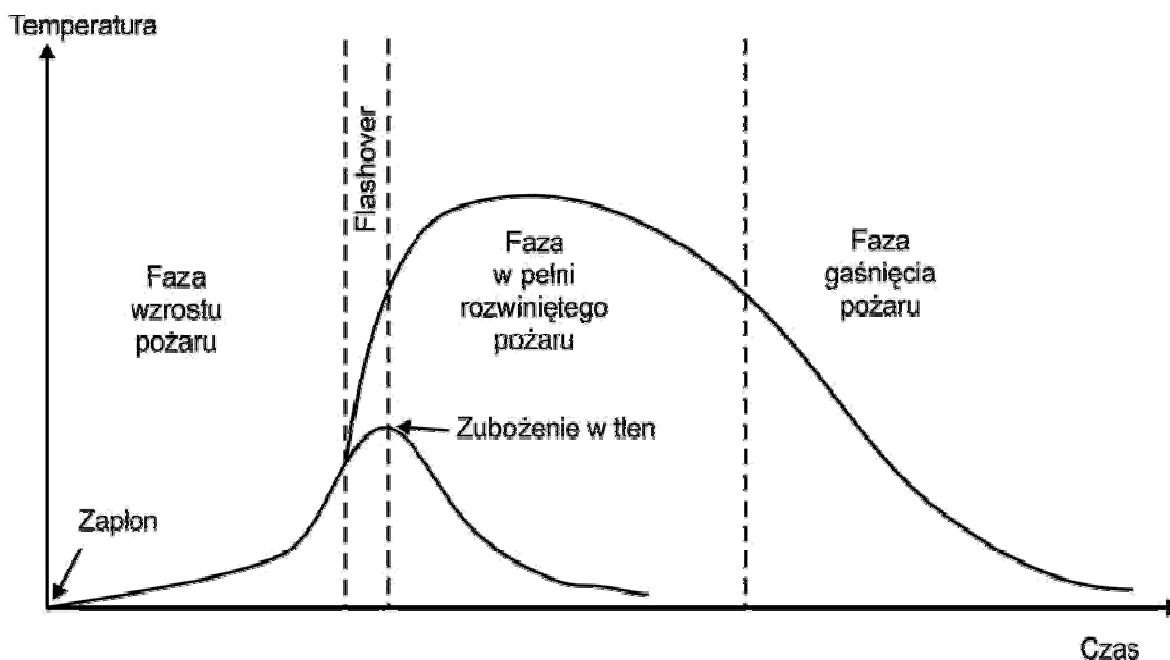
Inicjacja pożaru może nastąpić na dwa sposoby: zapłon – przy udziale pilotowego źródła ciepła, na przykład płomienia – i samozapłon - na przykład poprzez działanie i akumulację ciepła w materiale w wyniku oddziaływania zewnętrznych strumieni promieniowania cieplnego. Powstałe procesy spalania mogą przebiegać jako spalanie płomieniowe i bezpłomieniowe (tlenie).

Wzrost pożaru charakteryzuje się wzrostem temperatury i wielkości pożaru w funkcji czasu. Wzrost ten zależy przede wszystkim od typu substancji palnych znajdujących się w pomieszczeniu, typu konstrukcji budynku (pomieszczenia), sposobu spalania się materiałów oraz dostępu tlenu.

Rozgorzeniem (flashover) określa się moment przejścia z etapu wzrostu pożaru do etapu pożaru w pełni rozwiniętego. Inna definicja tego zjawiska to szybkie przejście ze stanu powierzchniowego spalania się materiałów do spalania przestrzennego palnej fazy lotnej powstałej zazwyczaj w wyniku rozkładu termicznego. Flashover jest krótkotrwałym zjawiskiem związanym z chwilowym stanem niestabilności termicznej fazy gazowej istniejącej w pomieszczeniu.

Etap w **pełni rozwiniętego pożaru** jest to okres czasu, w którym szybkość wydzielania ciepła osiąga wartość maksymalną. W etapie tym następuje szybkie zmniejszenie stężenia tlenu, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia szybkości spalania.

Etap **wygasania pożaru** (stygnięcia) – w wyniku intensywnego spalania zmniejsza się ilość materiałów palnych, co prowadzi do zmniejszenia szybkości wydzielania ciepła i temperatury pożaru.



Ryc. 1. Hipotetyczny przebieg zmian temperatury pożaru w czasie trwania poszczególnych jego faz, dla warunków pożarowych niekontrolowanych działaniami gaśniczymi [2]

Źródło: D. Drysdale., An introduction to fire dynamics, New York, Wiley 1990

Po inicjacji pożaru, dla jego rozwoju istotna jest wielkość źródła zapłonu oraz właściwości palne materiałów wystawionych na bezpośrednie działanie płomieni. Podczas fazy wzrostu, pożar rozprzestrzenia się i stopniowo zajmuje palne elementy wokół miejsca jego powstania. Zapaleniu mogą ulec znajdujące się w pobliżu okładziny ścian, podłogi, wykładziny dywanowe i sufit. Właściwości pożarowe materiałów wykończeniowych i wyposażenia wnętrz odgrywają zasadniczą rolę w tej fazie rozwoju pożaru. Dlatego też, w celu zwiększenia bezpieczeństwa pożarowego, materiały te są często dodatkowo zabezpieczane ogniochronnie, poprzez dodanie tzw. środków ogniochronnych.

Od wielu lat prowadzone są prace nad zmniejszeniem palności wielu tworzyw metodami modyfikacji fizycznej i chemicznej. Znajomość wpływu budowy chemicznej tworzyw na ich palność, a z drugiej strony wiedza o zjawiskach występujących w procesie palenia wytyczają kierunki modyfikacji tworzyw celem nadania im zwiększonej odporności na ogień.

Środki ogniochronne

Obecnie można zauważyć rozwój na rynku polimerów dotyczący wprowadzenia nowych, zmodyfikowanych chemicznie antypirenów obniżających palność i podatność do inicjacji reakcji spalania różnych materiałów. Środki ogniochronne znalazły szerokie

zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu m.in. w motoryzacji, meblarstwie, włókiennictwie. Są one dodawane do polimerów i różnych typów tworzyw sztucznych używanych do produkcji tworzyw, materiałów elektronicznych, elektrycznych, materiałów budowlanych, izolacyjnych, tekstyliów, a także mają zastosowanie jako dodatki do płynów hydraulicznych, impregnatów i lakierów.

Retardanty zwane antypirynami obecne w materiale mają za zadanie spowodować przede wszystkim spowolnienie procesu spalania i rozkładu termicznego materiału, zmniejszenie emisji dymu, ograniczenie zjawiska topienia. Inne retardanty zapobiegają nagrzanemu materiałowi do temperatury zapłonu. Uwolniona para wodna w produktach rozkładu przedostaje się do strefy spalania w płomieniu, gdzie, jako dodatkowy składnik zmniejsza stężenie palnych, lotnych produktów i tlenu. W konsekwencji następuje obniżenie temperatury płomienia a powstałe tlenki metali tworzą warstwę ochronną na powierzchni materiału, które ograniczają przemieszczanie się lotnych produktów rozkładu do płomienia oraz tlenu do spalonego materiału.

Dodanie środków ognioochronnych do materiałów polimerowych, może odbywać się metodą addytywną polegającą na zmieszaniu antypirenu z wytworzonym wcześniej polimerem albo w sposób chemiczny, czyli wbudowanie uniepalniacza w matrycę polimerową podczas jego syntezy.

Do grupy środków ognioochronnych należy wymienić przede wszystkim tzw. opóźniacze reaktywne, czyli związki zawierające halogeny takie jak: brom, chlor, a także związki z atomami fosforu i azotu. Do skutecznych opóźniaczy palenia należą również retardanty zawierające atomy antymonu, krzemu, molibdenu i boru.

Mechanizm działania opóźniaczy reaktywnych polega głównie na hamowaniu reakcji rodnikowej w fazie gazowej w procesie palenia przez obecne rodniki, które stanowią składową część podstawnika w dodatku ognioochronnym. Najczęściej w roli inhibitorów procesu spalania biorą udział rodniki bromu i chloru. W strefie gazowej palenia tworzywa zawierającego np. jednocześnie Sb i halogen powstają halogenowodory, halogenki i tlenohalogenki antymonu, które skutecznie hamują przebieg rodnikowych reakcji spalania.

Owe reakcje inhibicji powstawania nowych rodników biorących udział w procesie spalania, można przedstawić z udziałem np. HCl w sposób następujący:





gdzie M oznacza czynnik obojętny np. H₂ lub H₂O [3]

Przykładowymi związkami z wbudowanymi atomami chloru są: chloroalkany np. chloropropan - stosowany w poliestrach albo chlorowany poliizobutylen – stosowany w poliuretanach. Więcej przykładów antypirenów zawierających halogen podano w tabeli. 3. Podobnie jest w przypadku uniepalniaczy z wbudowanymi atomami bromu, wśród nich znajdują się również związki alkanowe, olefinowe, alkoholowe, aldehydowe i aromatyczne, m. in. bromocykloalkany – stosowane w poliolefinach, tetrabromododekan i bromofenol – stosowany w poliestrach. Do powszechnych bromowych opóźniaczy palenia, które znalazły zastosowanie w szerokiej gamie żywic i polimerów należą również bromowane etery difenylowe (np. eter dziesięciobromodifenyłowy), etylenodwuimid kwasu tetrabromo-oftalowego a także tetrabromobisfenol A (TBBP) i jego pochodne – stosowane w związkach epoksydowych, bezwodnik tetrabromoftalowy – stosowany w poliuretanach i poliizocyjanuranach, heksabromocyklododekan (HBCD) – stosowany w polistyrenach.

Tabela 3.

Przykłady związków organicznych z wbudowanymi atomami chloru lub bromu stosowanych jako uniepalniacze oraz ich zastosowanie w tworzywach i materiałach wykończeniowych [10]

Przykłady związków chloroorganicznych stosowanych jako uniepalniacze		Przykłady związków bromoorganicznych stosowanych jako uniepalniacze	
Nazwa związku	Zastosowanie	Nazwa związku	Zastosowanie
<i>Alkanowe</i>		<i>Alkanowe</i>	
Chloroetany	Farba, styren	Bromoetany	Winyle
Chloropropany	Poliestry	Bromocykloalkany	Poliolefiny
Chlorowane C ₁₀ -C ₃₀ parafiny	Farby, drewno, tekstylia, poliolefiny	Bromocykloalkanol, ester kwasu akrylowego	Akryle
Chlorowany olej rybny	Farba	Bromowany polibutadien	Winyle, styren
Chlorowany kauczuk	Guma	<i>Olefinowe</i>	
Chlorowany PVC	Winyle, tekstylia	Bromek winylu	Styren, akryle
Chlorowany poliizobutylen	Poliuretan	Tetrabromododekan	Poliestry
Chlorowane poliolefiny	Poliolefiny	Pochodne heksabromodicykloheptenu	Akryle
Poli(chlorek winylu)	Tekstylia	<i>Alkoholowe, kwasowe, aldehydowe etc.</i>	
Heksachlorocykloheksan C ₆ H ₆ Cl ₆	Pochodne celulozy	Alkohol 2,3,3-	Styren,
<i>Olefinowe</i>			

BADANIA I ROZWÓJ

Chloroetyleny, chlorek winylu	Tekstylia, styreny, akryle	tribromoalilowy i estry (np. estry akrylowe)	winyłe
Chloropropen	Styren, winyle, akryle	2,2,3,3 – tetrabromobutan - 1,4-diol	Styren
Chlorobuten i butadien	Kauczuk, winyle	Bromowany pentaerytrytol	Poliestry
Chloropren	Poliiolefiny	Bromowane poliole	Poliuretany
Chlorek allilu	Epoksydy	2,3-dibromopropylu ftalan	Papier
Heksachlorocyklopentadien i pochodne “heksa”	Farby, poliestry, poliuretany, epoksydy, styren, akryle epoksydy, winyle	Bromowany olej tallowy	Poliuretany
		2,2- bis(bromometylo) – 1,3-propanediol	Poliestry
		2-bromoetyl itakonu	Styren, akryle
		Kwas dibromobursztynowy	Poliestry
		Bromoacetal, bromobenzaldehyd	Alkohol poliwinylowy
		bis(2,3-dibromopropyl) jabłczan	Polistyreny
<i>Alkoholowe, kwasowe, aldehydowe etc.</i>		<i>Aromatyczne</i>	
Chloroalkohole C ₂ -C ₁₂ , poliole	Winyłe, poliestry	Bromowane polifenyle	Poliiolefiny
Pentaerytrytol chlorohydryn	Poliestry, poliuretan	Pentabromotoluen	Poliuretany
Tetrachlorobutan-1,4-diol	Epoksydy	Bromofenole, estry akrylowe	Farby, styren
Epichlorohydryn	Epoksydy	Bromofenol, eter glicydylowy di-izocyjanian bromotoluenu	Poliestry
1,1,1- trichloro-2,3 epoksypropan	Poliestry, poliuretan	Kwas tetrabromoftalowy lub jego bezwodnik	Poliuretany
Kwas chloroadypinowy	Nylon, winyle	Bromoftalimid	Poliestry
Chlorooctan winylu	Poliestry	Tetrabromobisphenol A	Nylon
Kwas dichlorobursztynowy	Poliuretan		Epoksydy
Kwasy tłuszczowe zawierające atomy chloru	Styren		
Chloroalkan akrylonitrilu	Akryle		
Chlorowana aryldwuamina	Epoksydy		
CCl ₄ , skondensowany octoalkan	Żywice, tekstylia		
<i>Aromatyczne</i>			
Alkoksychlorobenzeny	Winyłe		
Chlorowany heksametylbenzen	Winyłe		
Chlorowane etery alkiloarylowe	Poliestry		
Chlorofenole	Tekstylia, styren, akryle, fenolowe impregnaty do		

	drewna, polifenylene		
Eter pentachlorofenolowo glicydylowy	Poliuretan, epoksydy		
Chlorostyreny	Poliestry, styren. poliolefiny		
Estry chlorotiofenolowe	Akryle, winyle		
Chlorowany 1,4-bis- hydroksymetylobenzen	Celulozy, tekstyli		
Chlorofenyłu izocyjanian	Tekstyli		
Chlorodifenyle i polifenyle	Tekstyli, poliestry, poliuretan, styren		
Chlorowany 4,4' -bis- hydroksydifenyl	Poliestery		
Chlorowany 3,3' -bis- izocyjanatobifenyl	Poliuretany		
Chlorowane naftaleny	Tekstyli, poliestry		
Chlorowany bisfenol A i eter glicydylowy	Poliestry, epoksydy		
Chlorowany węglan difenylu	Poliwęglany		
Kwas tetrachloro – o ftalowy i pochodne	Tekstyli, poliestry		
Chlorowane żywice alkidowe	Farby		

Źródło: W., Lyons, The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Published in 1987, R.E. Krieger Pub. Co. (Malabar, Fla)

Jeszcze większy efekt późnienia procesu spalania zauważalny jest, gdy jako dodatek ognioochronny wykorzystuje się związki o synergicznym połączeniu wpływowych pierwiastków, np. układ halogen + związki zawierające fosfor, układ halogen + związki antymonu, układ halogen + związki molibdenu. Takimi związkami występującymi w połączeniu ze związkami bromowymi albo chlorowymi są: trójtlenek antymonu, fosforany alifatyczne, fosforany alifatyczno-aromatyczne, polifosforany amonowe oraz trójtlenek molibdenu. W przypadku trójtlenku antymonu w połączeniu z chlorowcem oddziaływanie synergetyczne polega na katalizowaniu reakcji syntezy lotnego trójhalegenku antymonu, który silnie wpływa na przebieg reakcji chemicznych w płomieniu a ostatecznym produktem rozkładu są związki antymonu [3]. Połączenie tego rodzaju synergetycznego ma miejsce w nienasyconych żywicach poliestrowych i w piankach poliuretanowych.

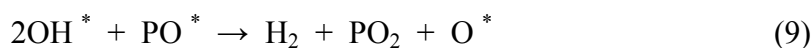
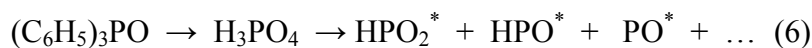
Bardzo często jako skuteczny opóźniacz palenia stosowane jest połączenie chloroparafiny (zawierającej do 72% wag. chloru) zwykle w układzie synergicznym z trójtlenkiem antymonu lub z fosforanami. Ten rodzaj połączenia synergicznego znalazł zastosowanie w polietylenie oraz przy produkcji styropianu samogasnącego i samogasnącej mieszaniny gumowej.

Związki fosforu w połączeniu ze związkami zawierającymi atom chloru występują również m.in. w modyfikacjach przeciwogniowych polipropylenu, w wysokoudarowym polistyrenie, w poli(metakrylanie metylu) i w poli(tereftalanu etylenu). Powszechnie stosowanymi związkami organicznymi zaliczanymi do opóźniaczy palenia, zawierającymi wbudowany chlorowec są estry alifatyczne i aromatyczne kwasu ortofosforowego z wbudowanymi atomami chlorowca oraz różnego rodzaju sole w połączeniu z fosforinami, fosforanami i fosfonianami np. THPC (tetrakis(hydroxymetyl)fosfonium chloride) – szeroko stosowany w tekstyliach. W większości tych związków mechanizm ognioochronnego działania polega na powstaniu w fazie stałej podczas rozkładu termicznego materiału, warstwy ochronnej na powierzchni tworzywa utworzonej przez obecny w tej fazie kwas fosforowy. Ta zwęglona warstwa skutecznie obniża temperaturę mięknięcia topienia tworzywa. Z kolei lotne produkty rozkładu termicznego zawierające chlorowec inhibują reakcje w płomieniu.

Niestety z punktu widzenia toksykologicznego i ekologicznego stosowanie halogenowych retardantów posiada znaczne wady, wiąże się to z ryzykiem emisji dużej ilości toksycznych związków. Podczas rozkładu termicznego materiału zawierającego halogen wydzielają się gazy takie jak: chlorowodór, bromowodór, fluorowodór a w połączeniu synergicznym mogą wydzielać się toksyny takie jak amoniak, nitrozoaminy, cyjanowodór, które wykazują bardzo silne działania drażniące i toksyczne dla ludzi, powodują korozję aparatury np. elektronicznej, szczególnie po zetknięciu się z wodą gaśniczą [9]. Ponadto tworzywa sztuczne zawierające halogeny, pod wpływem ognia wydzielają bardzo dużo gęstego dymu oraz w wielu przypadkach powstają dioksyny mające wysokotoksyczny wpływ na gospodarkę hormonalną i układ nerwowy człowieka. Najniebezpieczniejsze pod tym względem są związki bromoorganiczne i najpowszechniej stosowane tego typu związki – polibromowane etery difenyłowe PBDE są zastępowane np. w tekstyliach nieorganicznymi związkami fosforu i azotu oraz związkami fluorowcowanymi, przy produktach budowlanych z włókien drzewnych, stosuje się z reguły boraks lub kwas borny.

Należy dodać, że tworzywa sztuczne z dodatkiem związków halogenowych stanowią również zagrożenie dla środowiska naturalnego nie tylko ze względu na emisję toksycznych gazów, ale również ze względu na utylizację samego materiału.

Innymi przykładami związków organicznych z innymi wbudowanymi atomami pierwiastków wpływających ognioochronnie to związki ze wspomnianymi wcześniej atomami fosforu np. estry kwasu ortofosforanowego, fosforany (fosforan trifenylu – stosowany m.in. w wysokoudarowym polistyrenie). Lotne produkty rozkładu związków fosforowych zalicza się do najbardziej skutecznych inhibitorów spalania mieszanin gazowych. Mechanizm ich działania jest podobny do mechanizmu działania retardantów halogenowych. Można go zilustrować na przykładzie tlenku trifenylfosfiny, którego rozkład daje m.in. kwas fosforowy, będący źródłem rodników wiążących się z rodnikami spalania polimerów: [3]



Do układów ognioochronnych synergistycznych N, P należą często cytowane związki występujące w postaci fosforanów, polifosforanów amonowych lub połączenia fosforanów z mocznikiem lub jego pochodną (np. guanidyną), albo melaminą. Dodatki z tym rodzajem połączeń znalazły szerokie zastosowanie w materiałach celulozowych, poliamidach, poliuretanach i w poliakrylonitrylu.

Do nieorganicznych związków o działaniu uniepalniającym należy wspomniany wcześniej trójtlenek antymonu, trójtlenek molibdenu oraz boran cynku. Szczególnie ten ostatni tj. boran cynku używany jest jako częściowy zamiennik trójtlenku antymonu, który przyczynia się zmniejszeniu zadymienia podczas spalania. W tym samym celu wprowadza się również tlenek molibdenu i wodorotlenek glinu, który jednocześnie jest skutecznym antypirenem.

Oprócz wodorotlenku glinu coraz większym zainteresowaniem cieszy się w roli środka ognioochronnego wodorotlenek magnezu, szereg uwodnionych soli nieorganicznych np. węglan magnezu, wapnia, potasu. Skuteczność działania tych związków polega na ich rozkładzie w podwyższonej temperaturze i wydzielaniu się wody, która uwolniona w postaci

pary wodnej przenika do strefy spalania w płomieniu. Dodatkowo powstałe tlenki metali tworzą warstwę ochronną na powierzchni materiału ograniczając przemieszczanie się lotnych produktów rozkładu do płomienia oraz tlenu do wnętrza materiału. Ponadto przyczynia się do odebrania dużej ilości ciepła w strefie spalania. W przypadku zastosowania węglanów jako antypirenów do materiałów polimerowych tworzy się dodatkowo CO₂, który obniża stężenie tlenu w środowisku spalania.

Dość innowacyjnym sposobem obniżającym palność tworzywa (podwyższona odporność termiczna) to nanotechnologiczna modyfikacja polimeru. Jej niekwestionowaną zaletą jest zużycie zaledwie paru procent napełniacza, gdy tymczasem zawartość tradycyjnych retardantów w tworzywie może sięgać nawet do 40%. Poza tym otrzymane w ten sposób nanomateriały posiadają lepsze właściwości reologiczne, większą odporność mechaniczną (takie jak zginanie, skręcanie, rozciąganie, udarność) i są bezpieczniejsze dla środowiska naturalnego. W technologii tworzyw trudnopalnych szczególnie dynamicznie rozwija się dziedzina wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Ich wytwarzanie jest możliwe zarówno przy użyciu polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Składnikiem wpływającym m.in. na obniżenie palności takiego nanokompozytu mogą być: metale, związki metali (szczególnie tlenki), kreda, grafit, fulereny i rurki fulerenowe, nanoblendy polimerowe oraz najpowszechniej stosowane krzemiany warstwowe (montmorillonit, hektoit, saponit) i krzemionki [7].

Nanokompozyty polimerowe z zawartymi krzemianami i krzemionkami najczęściej znajdują zastosowanie ze względu na łatwą ich dostępność a co za tym idzie niską cenę. Dzięki obecności tych modyfikatorów jest podwyższona odporność tworzywa na działanie ognia. Efekt ten uzyskuje się poprzez powstanie podczas spalania powierzchniowej struktury zwęglonej, powodującej izolację termiczną polimeru oraz opóźniającą powstawanie i emisję gazów. Najpowszechniej stosowany jest łatwo dostępny nanonapełniacz montmorillonit (MMT), który oprócz znaczącej zalety, jakim jest opłacalność, posiada charakterystyczną budowę pozwalającą na szerokie zastosowanie w modyfikacjach polimerów i przy tym wykazuje wysoką skuteczność w działaniu ognioochronnym tworzywa. Zbudowany jest z pakietów trójwarstwowych posiadających kationy metali (sodu lub wapnia) oraz cząsteczki wody, pomiędzy które możliwe jest wnikanie polimeru. Minerale ten jest sam w sobie silnie hydrofilowy i aby uzyskać jego kompatybilność z większością stosowanych polimerów jest poddawany hydrofobizacji.[7] Jako zmodyfikowany MMT (ZMMT) znalazł zastosowanie jako antypiren w połączeniu z takimi polimerami jak: polipropylen, polietylen, polistyren, kopolimery styrenu, poliamidy oraz są prowadzone badania nad połączeniem z innymi

termoplastami np. poli(tereftalan etylenu), poli(metakrylan metylu), poli(chlorek winylu), poliimidy, polidiacetylen, polieteroimidy, polisulfony, poli(tlenek etylenu), kopolimer etylen/octan winylu, polianilina, poliwinylpirolidon, poli(4-winylopirydyna), polimery ciekłokrystaliczne [7].

Utworzone nanokompozyty polimerowe na bazie duroplastów i MMT to najczęściej zmodyfikowane żywice epoksydowe, rzadziej spotykane to nienasycone żywice poliestrowe a także poliuretany i polisiloksany, które są bardziej znane pod nazwą - silikon.

Ze względu, iż są przeróżne techniki modyfikacji rozróżnia się różne formy utworzonych hybryd organiczno-nieorganicznych. Nanokompozyty mogą przyjąć strukturę określoną jako: W – wtrącane (inter-calacted), Z – złuszczone lub rozwarstwione (delaminated), N – na uwięzi (end-tethered) [12]. Obecnie istnieją tendencje do preferowania hybryd W, które mogą być bardziej efektywnymi opóźniaczami palenia.

Podsumowanie

Wymienione powyższe przykłady uniepalniaczy i ich zastosowanie to zaledwie namiastka tego co obecnie jest dostępne na rynku. Związków o charakterze redukującym palenie jest zarejestrowanych ponad 170 a nanokompozytów z nanonapełniaczami opóźniającymi palenie jest też coraz więcej [7]. Wiele z tych retardantów pod względem toksykologicznym i ekologicznym budzą zastrzeżenia. Podczas ich rozkładu termicznego wydzielają się związki, które wykazują bardzo silne działania drażniące i toksyczne dla ludzi, powodują korozję sprzętu i aparatury, powstają rakotwórcze dioksyny wpływające zabójczo na układ nerwowy i hormonalny człowieka. Tworzywa sztuczne z dodatkiem związków halogenowych stanowią również zagrożenie dla środowiska naturalnego nie tylko pod względem emisji toksycznych gazów, ale również pod względem utylizacji samego materiału. Dlatego dziedzina ta wymaga dalszych poszukiwań innego rozwiązania zabezpieczenia ognioochronnego. Trwają intensywne prace badawcze i zauważalny jest rozwój coraz to nowszej technologii w tym najnowszej dziedziny – nanotechnologii dotyczącej tworzenia nanokompozytów z dodatkiem ognioochronnym. Zapewne dynamiczny rozwój wiedzy i postęp technologiczny w tym zakresie, w przyszłości przyczyni się do tego, że tworzywa trudno palne będą coraz bardziej przyjazne dla ludzi i środowiska naturalnego.

Literatura

1. Małozieć D, Koniuch A., *Właściwości pożarowe materiałów budowlanych i elementów wyposażenia wnętrz*, Materiały z Seminarium CNBOP, Józefów, 2008;
2. Drysdale D., *An introduction to fire dynamics*, New York, Wiley 1990;
3. Boryniec S., Przygocki W., *Opóźnianie spalania materiałów polimerowych*, Polimery 1999;
4. Ćwiklak K., Jabłońska M., *Polibromowane etery difenylowe w środowisku*, www.laboratorium.elamed.pl/strona-numer-9-2008-21322.html;
5. Giannelis E.P., *Flame Retardant Nanocomposite Materials*, www.nist.gov;
6. Góralczyk K., Struciński P., Czaja K., Hernik A., Ludwicki J.K., *Uniepalniacze – zastosowanie i zagrożenie dla człowieka*, rocznik PZH, 2002, www.pzh.gov.pl/oldpage/biblioteka/roczniki/53/533.pdf;
7. Kacperski M., *Nanokompozyty Polimerowe* 2003, kompozyty.ptmk.net/pliczki/pliki/semVII_42.pdf;
8. Kulawski J., *Zmniejszenie palności tworzyw*, Rynek Chemiczny 7-8, 1997;
9. Kwasigroch M., Szczepanik J., *Filozofia bezpieczeństwa pożarowego – wczoraj i dziś*, Technika 7-8/2005, baztech.icm.edu.pl/baztech/cgi-bin/btgetdoc.cgi;
10. Lyons W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Published in 1987, R.E. Krieger Pub. Co. (Malabar, Fla);
11. Lyons W., *Flame Retardants*, In ECT, vol. 10, Copyright 1994 by John Wiley & Sons, Inc., www.nist.gov;
12. Piecyk L., *Nanokompozyty polimerowe-trudnopalne*, www.laboratoria.net/pl/modules.php;
13. Poradnik, *środki uniepalniające tworzywa.com.pl/.../B6-ŚRODKI-UNIEPALNIAJĄCE-21716.html*;
14. www.kopalniawiedzy.pl;
15. Dz. U. Nr 75, poz. 690, z późn. zm. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie;
16. PN-EN 13501-1+A1:2009 „Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków – Część 1: Klasyfikacja na podstawie badań reakcji na ogień”.

Recenzenci: mł. bryg. dr Marzena Pólka,

bryg. dr inż. Waldemar Jaskółowski.