

Izabela GAJLEWICZ, Marta LENARTOWICZ

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Odział Farb i Tworzyw w Gliwicach, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice
i.gajlewicz@impib.pl

Nowe kierunki uniepalniania tworzyw polimerowych

Zastosowanie materiałów polimerowych w różnych gałęziach przemysłu wiąże się z koniecznością zapewnienia szeroko rozumianego bezpieczeństwa ich użytkowania. Jednym z podstawowych aspektów jest bezpieczeństwo pożarowe. Nie ma polimeru, który się nie pali, nie rozprzestrzenia płomienia, nie wydziela dymów, gdy podda się go działaniu odpowiednio wysokiej temperatury. Względy bezpieczeństwa wykluczają stosowanie w wielu maszynach i budowlach materiałów, które podczas pożaru wydzielają dużo dymów i gazów trujących. Ograniczenie palności materiałów polimerowych w celu zapewnieniem bezpieczeństwa ludzi i ochrony ich mienia stało się więc jednym z priorytetowych wymogów bezpieczeństwa.

Słowa kluczowe: palność tworzyw polimerowych, antypiren, opóźniacze palenia.

NEW DIRECTIONS IN FLAME RETARDANCY OF POLYMERIC MATERIALS

The use of polymeric materials in various industries associated with the need to ensure the wider safety of their use. One of the fundamental aspects is fire safety. There is a polymer that doesn't burn, doesn't spread flame, doesn't give off fumes when subjected to the action of a sufficiently high temperature. Security considerations preclude the use of many machines and structures of materials that give off a lot of the smoke and toxic gases. Reducing flammability of polymeric materials in order to ensure the safety of people and the protection of their property thus became one of the priority of safety requirements.

Środki zmniejszające lub opóźniające palność tworzyw polimerowych (zwane popularnie antypirenami) należą do ogromnej grupy związków chemicznych. Różnorodność zarówno ich budowy, jak również sposobu działania na materiał polimerowy powodują, że nie istnieje uniwersalny antypiren, który znalazłby zastosowanie jako dodatek do wszystkich materiałów polimerowych. Mogą one być dodawane podczas syntezy polimeru lub też wymieszane z nim już po wytworzeniu. W zależności od sposobu wprowadzenia antypirenu do matrycy polimeru wyróżniamy antypireny reaktywne i addytywne. Antypireny reaktywne, wprowadzane w procesie syntezy, wbudowują się w strukturę makrocząsteczki. Dzięki czemu są na stałe związane z polimerem i nie utleniają się podczas stosowania. Antypireny reaktywne stosuje się najczęściej do polimerów

addycyjnych (żywice poliestrowe, epoksydowe, poliuretany itp.) ze względu na łatwość ich wprowadzenia do łańcucha polimerowego. Antypireny addytywne dodawane są najczęściej podczas przetwórstwa materiału polimerowego. Bardzo często służą także jako plastyfikatory i napełniacze. Koszt ich jest niższy niż antypirenów reaktywnych, jednak mogą one powodować zmianę właściwości użytkowych wyrobu [1-3].

Ważną cechą charakteryzującą dobry antypiren jest jego nieznaczny wpływ na cenę oferowanego wyrobu, dodatkowo nie powinien wydzielać toksycznych produktów podczas wytwarzania i przetwarzania materiału (recyklingu i spalania). Dobrze dobrany uniepalniacz (antypiren) powinien również:

- nie wydzielać gęstych dymów,
- sprzyjać powstawaniu niepalnych produktów rozkładu termicznego produktu,

- ograniczać powstawanie żaru oraz zapobiegać kapaniu materiału polimerowego podczas palenia,
- być łatwy do dozowania,
- nie pogarszać właściwości przetwórczych, mechanicznych i starzeniowych gotowego materiału polimerowego,
- pozostawać w polimerze podczas całego okresu stosowania produktu, nie powinien migrować na powierzchnię i rozpuszczać się w wodzie,
- nie wpływać na pozostałe użyte substraty [1].

Właściwości tworzyw polimerowych, w tym ich cechy palne zależą od właściwości wszystkich składników mieszaniny. Najczęściej decydujące znaczenie ma tu polimer, lecz wszystkie dodatki, a nawet zanieczyszczenia wywierają pewien wpływ na właściwości materiału, co umożliwia regulowanie w szerokim zakresie właściwości tworzywa. Najczęściej stosuje się dodatki polepszające podstawowe właściwości polimeru, lecz niekiedy poprawiając jedną właściwość, pogarsza się inne. Zmniejszenia palności wynikającego ze stosowania antypirenow nie należy rozpatrywać w stosunku do pojedynczych związków wprowadzonych do polimeru, lecz z punktu widzenia całej palącej się kompozycji polimerowej. Antypiren może np. spełniać doskonale swoją rolę, ale jedynie do momentu zapalenia się kompozycji. Innym przykładem mogą być dobre właściwości uniepalniające dany materiał, lecz po zapaleniu następuje wzmożone wydzielanie się toksycznych gazów. Jedną z dróg rozwiązania tego problemu może być modyfikacja stosowanego tworzywa do materiału bardziej stabilnego termicznie, zawierającego najczęściej w swojej budowie ugrupowania aromatyczne. Rozwiązania tego typu stosuje się głównie w tworzywach termo- i chemoutwardzalnych, wiążą się one jednak z wysokim kosztem uzyskania tych materiałów. Tańszym procesem jest uniepalnianie materiałów polimerowych na drodze fizycznego ich mieszania z odpowiednim antypirenem. Rozwiązanie takie jest stosowane głównie w przypadku modyfikacji tworzyw termoplastycznych [2-5].

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

- nieorganiczne,
- organiczne halogenopochodne,
- związki fosforoorganiczne
- związki zawierające azot.

Antypiren może np. spełniać doskonale swoją rolę, ale jedynie do momentu zapalenia się kompozycji. Innym przykładem mogą być dobre właściwości uniepalniające dany materiał, lecz po zapaleniu następuje wzmożone wydzielanie się toksycznych gazów.

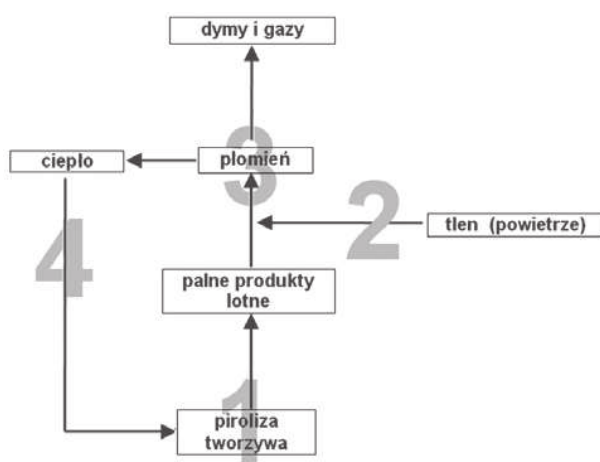
Mechanizm działania antypirenow

Działanie środków obniżających palność składa się z szeregu reakcji i zjawisk fizykochemicznych, które mogą przebiegać równocześnie lub następczo. Swoją aktywność antypireny mogą ujawnić zarówno w płomieniu (faza gazowa) jak i w samym tworzywie oraz stałych i ciekłych produktach rozkładu jego składników (faza skondensowana). W fazie skondensowanej dodany antypiren powoduje powstanie zwęgliny na powierzchni polimeru, która może powstać np. w wyniku reakcji cyklizacji i sieciowania w połączeniu z reakcjami odwodnienia i odwodnienia. Zwęglina stanowi warstwę izolującą oraz barierę dla transportu tlenu i produktów degradacji. Im więcej zwęgliny tym mniej lotnych i palnych produktów rozkładu materiału polimerowego. W fazie skondensowanej mogą również zachodzić zjawiska fizyczne takie jak ochładzanie, czyli obniżenie temperatury materiału polimerowego w wyniku reakcji endotermicznej, której ulega dodany do polimeru antypiren (wodorotlenki, węglany i hydroksywęglany metali). Produkty rozkładu antypirenow ulegających endotermicznym reakcjom (woda i ditlenek węgla) rozcieńczają produkty spalania i tworzą atmosferę ochronną, która utrudnia dostęp tlenu do tworzywa. Antypiren powodując powstawanie wolnych rodników, które uczestniczą w reakcjach chemicznych w fazie gazowej podczas

palenia się materiału polimerowego sprzyjają zahamowaniu jego rozprzestrzeniania. Najbardziej skuteczne są te antypireny, które ulegają rozkładowi blisko frontu płomienia. Jeśli rozkład nastąpi daleko przed tym frontem to wytworzone rodniki znikną wcześniej, niż będą potrzebne do tłumienia ognia. Natomiast jeśli ich rozkład nastąpi znacznie później, to nie będą obecne w fazie palenia podczas wymaganego czasu ich działania. [1]

Rola działania środków zmniejszających palność materiałów polimerowych polega przede wszystkim na przerwaniu wszelkimi możliwymi sposobami cyklu samopodtrzymującego się palenia, którego schemat przedstawiono na rys. 1. Cyframi 1–4 oznaczono możliwe miejsca przerwania cyklu. Dodatki zmniejszające palność materiałów polimerowych mogą ingerować w przedstawiony cykl następująco:

- zmieniając przebieg pirolizy poprzez zmniejszenie ilości palnych, lotnych produktów małowcząsteczkowych, a sprzyjając tworzeniu się mniej palnej, zwęglonej powłoki pełniącej rolę bariery pomiędzy materiałem polimerowym a płomieniem (1);
- odcięcie dopływu tlenu (2);
- hamowanie rozprzestrzeniania się ognia za pomocą zawartych w nich chlorowcopochodnych, które skutecznie dezaktywują



Rys. 1. Schemat podtrzymującego się procesu palenia materiału polimerowego [2].

wolne rodniki sprzyjające procesowi palenia (3);

- zmniejszając ilość ciepła wydzielanego przez płomień i sprężonego z całym procesem, co zapobiegnie kolejnym reakcjom pirolizy (4).

Uniepalnianie dawniej i współcześnie

Idea zmniejszania łatwopalności (podstawowej wady użytkowej materiałów polimerowych) znana była od bardzo dawna. Jednak przy rosnącej liczbie zastosowań nowych syntetycznych tworzyw polimerowych, stare uniepalniacze takie jak roztwór ałunu glinowo-potasowego lub ocet były mało efektywne. Poszukiwano więc nowych związków chemicznych, które z dużą wydajnością obniżałyby palność polimerów a jednocześnie koszty ich produkcji byłyby niskie. W ten sposób zaczął się kształtować rynek antypirenow. Jeszcze niedawno najczęściej stosowanymi środkami obniżającymi palność były uniepalniacze halogenowe. Doniesienia o szkodliwości antypirenow chlorowych spowodowały znaczny rozwój antypirenow bromowych. Efekt działania antypirenow bromowych obserwuje się przy zawartości BR powyżej 7%. Przy mniejszej zawartości konieczne jest stosowanie 5% Sb_2O_3 lub MnO_3 . Podczas spalania antypirenow halogenowych wydzielany jest HBr, który działa korozyjnie, co powoduje zmniejszenie niezawodności pracy urządzeń elektronicznych w zadymionych pomieszczeniach.

Wśród uniepalniaczy halogenowych można wyróżnić alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne środki zmniejszające palność. Alifatyczne antypireny są bardziej skuteczne niż aromatyczne, gdyż podczas palenia halogen (brom, chlor) znacznie łatwiej uwalnia się z alifatycznego uniepalniacza. Zastosowanie alifatycznych uniepalniaczy ograniczone jest przez ich stabilność termiczną wynoszącą ok. $220^\circ C$, podczas gdy niektóre aromatyczne bromowe uniepalniacze charakteryzują się stabilnością termiczną wynoszącą nawet ok. $350^\circ C$ np. eter dekabromodifenylowy [4-6].

Dawniej skuteczność działania stosowanych antypirenow była oceniana na podstawie ich zdolności do opóźniania zapalności materiału oraz zmniejszania szybkości rozprzestrzeniania się ognia. Obecnie nastąpił przełom w badaniach nad środkami zmniejszającymi palność tworzyw a dowodzą tego badania prowadzone w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Główna uwaga skupia się w nich na szybkości wydzielania energii cieplnej oraz ilości i rodzaju toksycznych produktów pirolizy i spalania tworzyw. Idealny środek opóźniający lub zmniejszający palność powinien eliminować wszystkie zagrożenia pożarowe takie jak:

- szybkość generacji ciepła
- dymotwórczość,
- toksyczność gazowych produktów spalania,
- stopień zwęglenia materiału po spalaniu,
- zapalność materiału.

Dla procesu spalania bardzo duże znaczenie mają reakcje zachodzące w fazie gazowej o charakterze rodnikowym. Procesy te są bardzo skutecznie hamowane przez rodniki chloru i bromu powstające z rozkładu antypirenow halogenowych, takich jak chloroparafina (zawierająca do 70% wag. Cl_2), HET czy aromatyczne związki bromu, stosowane zazwyczaj synergicznie z tlenkiem antymonu Sb_2O_3 lub związkami fosforowymi. Dodatkową korzyścią stosowania tego typu związków jest ich niska cena. Efekty synergiczne zachodzące pomiędzy różnymi związkami chemicznymi zaliczyć należy do jednych z najważniejszych zjawisk występujących przy omawianiu systemów opóźniających palenie (*FRS, Flame Retardant Systems*).

Obecnie dominuje kierunek uniepalniania na drodze wprowadzania związków addytywnych, a więc nie łączących się z polimerem. W tym zakresie przeważają doniesienia o stosowaniu antypirenow bezhalogenowych, w tym związków fosforu. Gazowe produkty rozkładu związków zawierających fosfor są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej. Do antypirenow fosforowych należą fosforany, fosfor czerwony, fosfo-

ryny, fosfoniany i fosfamidy alkilowe lub hydroksyalkilowe. Stosuje się niekiedy również nieorganiczne materiały fosforowe, głównie czerwony fosfor oraz poli(fosforan amonowy). Korzyści stosowania tego typu antypirenow to przede wszystkim, oprócz podwyższonej odporności na palenie, zmniejszona emisja dymu oraz brak toksycznych produktów spalania. Tworzywa polimerowe zawierające fosfor ulegają ponadto w fazie stałej dekompozycji termicznej z wydzieleniem kwasu fosforowego, który w końcowym efekcie dehydrogenuje polimer, wskutek czego tworzy się ochronna warstwa koksu. Mechanizm ten jest szczególnie efektywny w przypadku modyfikacji polimerów o dużej zawartości tlenu. Jednak stosowanie związków fosforu w polimerowych materiałach konstrukcyjnych nie jest pozbawione wad, z których ważniejszymi są mniejsza odporność termiczna oraz zwiększona chłonność wody [4-7].

Szczególnie dużo korzyści daje stosowanie antypirenow stanowiących związki fosforo-azotowe. Pomiedzy fosforem i azotem występuje bowiem również efekt synergiczny, który znacząco wpływa na poprawę odporności materiałów polimerowych na palenie. Największą rolę wśród tej grupy uniepalniaczy mają wszelkie amonowe pochodne fosforowe.

Uniepalniacze silikonowe to ostatnio bardzo popularna grupa związków zmniejszająca palność. Jako środki zmniejszające palność najbardziej pożądane są silikony, które obok grup metylowych zawierają dodatkowo nieregularnie rozmieszczone dłuższe łańcuchy alkilowe, grupy cyjanoalkilowe lub pierścienie aromatyczne, a także krzemionki, organosilany i glinokrzemiany, które mogą być stosowane jako składniki lub modyfikatory polimerów, kopolimerów i mieszanin polimerów.

ATH i MH – nieorganiczne wodorotlenki metali

Bardzo popularną techniką uniepalniania tworzyw jest modyfikacja antypirenami działającymi poprzez endotermiczną dehydratację.

W tej grupie dominuje stosowanie $Mg(OH)_2$ i $Al(OH)_3$, ale dotyczy to tylko specjalnych ich gatunków, charakteryzujących się zmodyfikowaną powierzchnią i odpowiednimi wymiarami ziaren materiału. Niektóre związki nieorganiczne, zwłaszcza wodorotlenek glinu (ATH) i magnezu (MH), oraz w mniejszym stopniu węglany metali i hydroksywęglany mają szerokie zastosowanie jako trudnopalne wypełniacze w podłożach polimerowych. Badania rynku na świecie wykazały że ATH i MH stanowią 40% całkowitego zużycia wszystkich środków uniepalniających jak ATH i MH (rocznie 600.000 ton i 30.000 ton). Dodane do tworzywa wykazują nie tylko efekt zmniejszenia palności ale także redukują ilość toksycznych gazów powstałych w trakcie spalania. W przemyśle kablowym ATH i MH to najchętniej wykorzystywane uniepalniacze. Stosowane są także w przemyśle budowlanym i w transporcie, zwłaszcza w miejscach użyteczności publicznej, ze względu na minimalizowanie ryzyka zatrucia ludzi w czasie ewentualnego pożaru. Nieorganiczne wodorotlenki metali ulegają podczas ogrzewania rozkładowi na tlenki metali z wydzieleniem pary wodnej, która rozcieńcza gazowe produkty dekompozycji polimeru, zmniejszając w ten sposób ich palność. Na powierzchni polimeru powstaje warstwa tlenku glinu (Al_2O_3), która zapobiega propagacji płomienia. ATH rozkłada się w temperaturze ok. 190-230°C co ogranicza jego użycie w procesach o wyższych temperaturach przetwórstwa. MTH zmniejsza palność materiałów polimerowych w analogiczny sposób jak ATH. Jego zaletą jest wysoka stabilność termiczna wynosząca ok. 320°C. Dzięki temu znajduje on szerokie zastosowanie tam gdzie nie można użyć ATH np. w tworzywach termoplastycznych jak i termoutwardzalnych.

Tworzące się w wyniku ich rozkładu tlenki magnezu i glinu mają stosunkowo dużą pojemność cieplną, co dodatkowo obniża temperaturę polimeru. Zastosowanie wodorotlenków powoduje ponadto wydatne zmniejszenie kwasowości produktów spalania. Niewątpliwą zaletą wodorotlenków glinu i magnezu jest

ich nietoksyczność. Z kolei podstawową wadę stanowi konieczność wprowadzania ich do tworzywa w dużej ilości, w niskiej temperaturze (temperatura wprowadzania do polimeru ok. 120 °C) w celu uzyskania oczekiwanego poziomu zmniejszenia palności. Duży udział nieorganicznych dodatków wpływa jednak bardzo niekorzystnie na możliwości przetwórstwa materiałów oraz ich parametry użytkowe.

Kierunek poszukiwań

Stałym kierunkiem badań nad uniepalnianiem materiałów polimerowych jest poszukiwanie związków współdziałających z już stosowanymi uniepalniaczami, których obecność wzmacniałaby efekt ograniczenia palności tworzywa. Dzięki temu zmniejszałaby się ilość dodatków w matrycy polimeru. Oczekiwaną korzyścią byłoby zniesienie trudności związanych z przetwórstwem i użytkowaniem takich kompozytów. Stwierdzono na przykład, że wprowadzenie glinki o strukturze warstwowej do kompozytu poliolefiny z wodorotlenkiem glinu lub magnezu wzmacnia efekt ich działania. Zmniejsza się szybkość wydzielenia ciepła i kapanie tworzywa podczas palenia, łatwiej też tworzy się warstwa zwęgliny. W ostatnich latach zaczęto rozwijać kierunek uniepalniania tworzyw konstrukcyjnych poprzez dodawanie związków boru. Stosuje się tutaj głównie borany cynku i innych metali oraz kwas borowy. Działają one głównie jako antypireny synergiczne, wzmacniając działanie innych związków zmniejszających palność, głównie chlorowych. Zmniejszają one również emisję dymu w trakcie spalania [7-9].

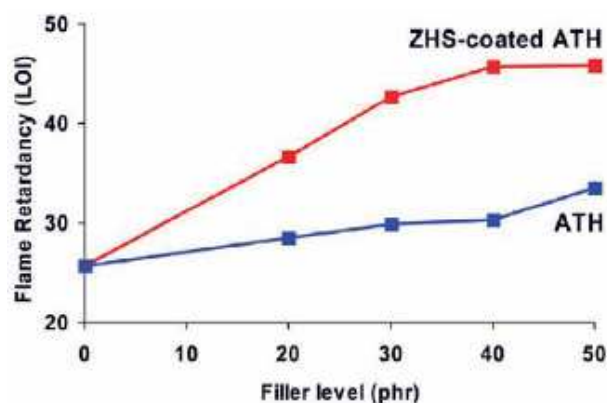
W badaniach najnowszych znaleźć można prace wykazujące bardzo dobre efekty uniepalniające oraz zmniejszające dymotwórczość z wykorzystaniem antypirenów cynowo-cynkowych. Nieorganiczne związki cyny zwłaszcza heksahydroksycynianu cynku $Zn[Sn(OH)_6]$ (ZHS) i cynianu cynku (ZS) znalazły zastosowanie jak komercyjne uniepalniacze nie tylko w wielu materiałach polimerowych, lecz także wykorzystuje się je do pro-

dukcji gumy, farb i lakierów, tkanin oraz pianek. Te dwa nieorganiczne związki cyny są zasadniczo nietoksyczne. Ponadto, ZHS i ZS działają zarówno jako środki zmniejszające palność i zmniejszające dymotwórczość. Niektórych właściwości ZHS i ZS są podane w tabeli 1.

Tab. 1. Właściwości ZHS i ZS

Właściwości	ZHS	ZS
Struktura chemiczna	ZnSn(OH) ₆	ZnSnO ₃
Nr CAS	12027-96-2	12036-37-2
Postać	Biały proszek	Biały proszek
Analiza:		
– Sn	41%	51%
– Zn	23%	28%
– Cl ⁻	<0,1%	<0,1%
– wolne H ₂ O	<1%	<1%
Ciężar właściwy	3,3	3,9
Gęstość nasypowa:		
– ubity	0,6	0,9
– nieubity	0,5	0,7
Średni rozmiar cząstek (µm)	2-3	2-3
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	<0,01%	<0,01%
Współczynnik załamania światła (20°C)	1,9	1,9
Temperatura rozkładu (°C)	>180	>570
Toksyczność (LD ₅₀ (szczury) > 5000 mg/kg)	Bardzo mała	Bardzo mała

Ogólnie rzecz biorąc istnieje niewielka różnica w skuteczności ZHS i ZS, ale ZS jest zalecanym dodatkiem do polimerów, które są przetwarzane w temperaturze powyżej 180 °C. Chociaż pierwotnie został on opracowany jako nietoksyczna alternatywa dla tlenku antymonu stosowanego do PVC i innych halogenowych materiałów polimerów to w ostatnich latach większe wykorzystanie ZS obserwuje się w bezhalogenowych systemach, a szczególnie gdy jest używany w połączeniu z wypełniaczami ATH i MH. W celu zwiększenia synergii interakcji między składnikami oraz w celu opracowywania produktów, które są bardziej opłacalne niż konwencjonalne środki zmniejszające palność, wykonuje się powlekanie tanich wy-



Rys. 2. Porównanie właściwości ZHS i ZS [11].

pełniaczy nieorganicznych, w tym ATH, MH, węglan wapnia, talk, bezwodny siarczan glinu i dwutlenek tytanu, za pomocą ultra drobnych cząstek ZHS lub ZS. W typowych mieszankach kablowych PVC wykazano, że ATH powlekany ZHS daje lepsze właściwości uniepalniające niż niemodyfikowany wypełniacz ATH (podobnie jest z MH) [10-11].

Oprócz zmniejszenia palności powlekanie wypełniaczy za pomocą ZHS i ZS powoduje znacznie mniejszą emisję dymu oraz niższy współczynnik uwalniania ciepła. Dodatkową korzyścią wynikającą z powlekania wypełniaczy nieorganicznych jest zmniejszenie ich ilości dodawanych do uniepalnianych materiałów, co ułatwia przetwórstwo tychże materiałów oraz w wielu przypadkach nie powoduje drastycznych zmian właściwości mechanicznych, fizycznych i elektrycznych.

Stabilizujący wpływ uniepalniaczy cyno-cynkowych tłumaczy się utworzeniem przez związki cyny skutecznej bariery powierzchniowej, blokującej transport ciepła ze strefy spalania do głębszych warstw materiału. Od niedawna, szczególnie w odniesieniu do żywic poliestrowych stosuje się modyfikacje polegające na otrzymywaniu tzw. węglowych powłok ognioochronnych, które pod wpływem źródła ciepła pęcznieją (powłoki „puchnące” – intumescent coatings), tworząc porowatą, zwęgloną masę chroniącą materiał nią pokryty przed dostępem ognia. Mechanizm tworzenia powłoki ochronnej nie został jeszcze

dokładnie zbadany. Stwierdzono, że aby tworzywo wykazywało tendencję do tworzenia porowatych (piankowych) powłok ochronnych musi zawierać w sobie co najmniej trzy klasy związków: kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się *in situ* podczas jego ogrzewania), związek polimerowy (posiadający ugrupowania hydroksylowe lub ich pochodne) oraz związek azotowy (aminę lub amid). Przypuszcza się, że powłoka ognioochronna powstaje w wyniku reakcji dehydratacji polimeru zachodzącej w obecności energii cieplnej i kwasu jako promotora zwęglania. Substancje lotne tworzą się podczas degradacji termicznej aminy/amidu, jak również podczas dehydratacji i degradacji samego polimeru i powodują pęcznienie powłoki. Wyszukano również propozycje, że amina/amid katalizuje reakcję dehydratacji polimeru prowadzącą do powstawania zwęglonej bariery. Powłoki puchnące jako opóźniacze palenia nie są jednak pozbawione wad. Znaczna cena odpowiednio modyfikowanych tworzyw oraz ich słabe właściwości elektryczne są podstawową barierą w szerokim ich zastosowaniu.

Nanocząstki

Istnieje konieczność prowadzenia prac badawczych nad chemicznymi środkami ogniochronnymi, które zachowałyby swoje funkcje przy jednoczesnym obniżeniu stopnia toksyczności i dymotwórczości produktów rozkładu termicznego i spalania z ich udziałem. Nowym szybko rozwijającym się kierunkiem na rynku antypirenow jest wykorzystanie nanocząstek takich jak: cyniany i borany cynku, koloidalne krzemionki, zeolity, pochodne krzemu i in. Nanokompozyty polimerowe, w odróżnieniu od tradycyjnych antypirenow, wymagają relatywnie niskiego napętnienia. Poprawa odporności ogniowej następuje w wyniku zwęglania, które powoduje izolację termiczną polimeru oraz opóźnia emisję gazów podczas palenia tworzywa.

Do produkcji nanokompozytów polimerowych używane są warstwowe krzemiany, z ka-

tionami luźno połączonymi pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez atomy tlenu i krzemu. Za najbardziej odpowiednią uważana jest glinka montmorylonitu, ale z powodzeniem mogą być użyte inne warstwowe krzemiany (hektoit, saponit) bądź syntetyczna fluorowana mika. Glinki to uwodnione glinokrzemiany o strukturze warstwowej. Nanokompozyty opóźniające palenie przyjmują formę hybryd organiczno-nieorganicznych. Właściwości otrzymanych materiałów są mocno związane z budową nanokompozytów. Mogą one być określone jako: W – wtrącane (intercalated), Z – złuszczone lub rozwarstwione (delaminated) i N – na uwięzi (end-tethered). Jakkolwiek aktualnie nie ma zgody co do preferowanej struktury, niektórzy wskazują, że hybrydy W mogą być bardziej efektywnymi opóźniaczami palenia. Nanokompozyty polimer-krzemian w odróżnieniu do polimerów modyfikowanych przy udziale halogenów, fosforanów czy związków aromatycznych są przyjazne dla środowiska. W bardzo wysokich temperaturach krzemiany pozostają nienaruszone. Podczas gdy spalane tworzywa zawierające tradycyjne antypireny wydzielają znaczną ilość tlenku węgla i sadzy, to trudnopalne, krzemiano-we nanokompozyty polimerowe nie wykazują takich zjawisk. Niskie napętnienie nanokompozytów nie powoduje przebarwienia, nie pogarsza właściwości mechanicznych i ułatwia uzyskanie transparentnych produktów. Niska zawartość krzemianu (3-5% wag.) pozwala na łatwe przetwórstwo na drodze kalandrowania i wytlaczenia. Dodatkowo synergistyczne oddziaływanie pomiędzy tradycyjnymi środkami zmniejszającymi palność a nanokompozytami znacznie zwiększa obszar ich stosowania [12-16].

Podsumowanie

Problem ograniczania palności stał się bardzo aktualny w związku z wprowadzeniem obowiązujących kraje Unii Europejskiej (UE) restrykcyjnych zaleceń obniżenia palności, zmniejszenia emisji dymów i stopnia toksycz-

ności rozkładu tych produktów. W krajach członkowskich UE dąży się obecnie do ograniczenia stosowania halogenowej metody obniżania palności z zalecaniem całkowitego odstąpienia od jej stosowania, zgodnie z odnośnymi dyrektywami. Procesy palenia się polimerów i działania związków zmniejszających palność były już wielokrotnie analizowane w literaturze; jednak nadal jest duże zainteresowanie tą problematyką wielu ośrodków badawczych ze względu na jej znaczenie, zarówno w praktyce przemysłowej, jak i w życiu codziennym. Zbadane teorie procesów spalania rozszerzono o nowe elementy dotyczące mechanizmów działania środków obniżających palność i związków zmniejszających wydzielanie dymów oraz związane z tym nowe metody zwiększenia efektywności uniepalniającej wraz z możliwością istotnego zmniejszenia stężenia inhibitorów palenia w matrycy polimerowej. Należy podkreślić, że pełne zrozumienie istoty i przebiegu destrukcji termicznej polimerów stało się bardzo ważne dla możliwości przewidywania zachowania się materiałów polimerowych w warunkach pożaru.

Literatura

1. B. Jurkowski, H. Rydarowski „*Materiały polimerowe o obniżonej palności*” WNITE-PIB Radom, 2012
2. O. Milewski „*Legislacja warunkuje zmiany na rynku uniepalniaczy*” Chemia i biznes, nr 3/2012
3. J. Iwko „*Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych*” Tworzywa Sztuczne i Chemia nr 6/2009
4. W. Zatorski, Z. K. Brzozowski „*Antypireny: Pogromcy czerwonego kura*” Plastics Review 04, 2004
5. Tien Y.I., Wei K.H., Polymer, 2001, 42, 3213.
6. Horrocks A.R., Price D., *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 2001.
7. I. Gajlewicz, M. Lenartowicz „*Aby zapewnić bezpieczeństwo użytkowania Nieorganiczne środki uniepalniające*” Plast News 11/2012
8. Grand A.F., Wilkie Ch.A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marc Dekker Inc., New York 2000.
9. Kornmann X., Berglund A., Sterte J., *Pol. Eng. Sci.*, 1998, 38, 1351.
10. Materiały firmy ITRI
11. Costa L. et al., *J. Appl. Pol. Sci.*, 1998, 68, 1067.
12. Szczurek T., „*Poliestry powłokotwórcze o zwiększonej odporności na palenie*”, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2003.
13. Żuchowska D., *Polimery Konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 2000.
14. Kicko-Walczak E., Jankowski P., *Polimery*, 2004, 49, 747.
15. Penczek P., *Mat. Konf. Flame Retardands 2000*, 1, 105.
16. Wojtala A. *Polimery* 2011, 56, nr 2.