

Ryszard Michał Kozłowski*, Zbigniew Wertejuk**, Małgorzata Muzyczek***

Przeciwogniowe zabezpieczanie materiałów palnych

W przeglądowym artykule podano informacje związane z przeciwogniowym zabezpieczeniem palnych materiałów, a zwłaszcza polimerów, kompozytów oraz materiałów włókienniczych [1,2]. Artykuł opisuje mechanizmy działania ognioochronnego najczęściej stosowanych środków uniepalniających, które to mechanizmy sklasyfikowano w czterech grupach. Mechanizmy te opierają się na zasadzie fizycznego rozcieńczenia palnych gazów (tworzących płomień) niepalnymi gazami, przerywającymi wolnorodnikową reakcję łańcuchową zachodzącą w palnych gazach, chemicznego oddziaływania poprzez wbudowanie w strukturę polimeru niepalnych struktur, hamowania przenikania ciepła oraz jego odbijania, a także stosowania pęczniejących powłok ochronnych. Powszechnie stosowane środki uniepalniające to: trójtlenek glinu, tlenek magnezu, tlenki antymonu, związki chloru i bromu, melamina i jej pochodne, związki fosforowe, związki boru, grafit, grafen i nanorurki węglowe oraz glinokrzemiany. Główne dziedziny ich stosowania to tworzywa sztuczne, kompozyty, drewno i produkty drewnopochodne, papier, materiały włókiennicze, farby i lakiery, a także powłoki ognioochronne konstrukcji stalowych i drewnianych. Ostatnie, bardziej efektywne rozwiązania to środki ognioochronne w postaci nanocząstek, pozwalające na znaczne zmniejszenie ilości wprowadzanych środków ognioochronnych, nawet poniżej 3% wagowych. W większości krajów obowiązują określone regulacje prawne co do stosowania środków ognioochronnych, głównie z powodu ich toksycznych właściwości i problemów związanych z recyklingiem wyrobów, zawierających te środki. Skuteczność zabezpieczenia różnorodnych materiałów przed działaniem ognia, stosowanych w różnych dziedzinach działalności gospodarczej, badano zgodnie z normami ISO oraz normami krajowymi.

Słowa kluczowe: środki ognioochronne, mechanizmy działania ognioochronnego, uniepalnianie polimerów, powłoki pęczniejące, bariery ognioochronne, nano-środki ognioochronne

Fire retardancy of flammable materials

The review article consist data connected with flame and fire retardancy of different materials, including polymers, composites, wood, and wooden products, fibres and textiles [1,2]. In paper are presented different mechanisms of flame retardancy, which is classified into 4 different groups. These mechanisms rely on: physical dilution of flammable gases, by inflammable gases, and braking the free-radical reaction of flame, chemical intrinsically built non-flammable structures in structure of polymers, insulation, and reflection of heat transfer, application of protective, especially intumescent coatings. Flame retardants, used and produced in global scale, generally are based on aluminium oxide, magnesium oxide, antimony oxide, chlorine and bromine compounds, melamine and their relatives, phosphorus compounds, boron compounds, graphite, graphene, carbon nano-tubes and aluminum silicates. The main area of their application are polymers and composites, wood and wooden products, paper, fibres and textiles, paints, and varnishes and fire retardant coatings e.g. intumescent also for steel and wood constructions. The nano-flame retardants, introduced recently allow for decreasing their dose, even below 3% of their mass. In the most of the world countries, in different area of economy, there are standards to obey, regarding using of flame retardants e.g. ISO standards and domestic in particular countries, mainly due to the existing problems with toxic properties of flame retardants and with recycling of products, which consist flame retardants.

Key words: fire retardants, mechanisms of flame retardancy, flame retardancy, intumescent coatings, fire barriers, nano-flame retardants

I. Wprowadzenie

Nauka i technologia związane z uodpornianiem na działanie ognia różnorodnych materiałów, w tym polimerów, kompozytów, materiałów włókienniczych, rozwi-

jają się ostatnio w szybkim tempie. Liczba jednostek badawczych zainteresowanych różnymi aspektami uodpornienia na działanie płomieni, podwyższonej temperatury i ognia otaczających nas materiałów systematycznie wzrasta. Nowe, innowacyjne pomysły, nowe systemy

* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

** Instytut Włókien Naturalnych i Barwników w Poznaniu

*** Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii

zabezpieczenia przeciwogniowego są wprowadzane i wdrażane do życia gospodarczego. Opracowywanie nowych przepisów i norm ma niewątpliwy wpływ na kierunek rozwoju technologii zabezpieczenia przeciwogniowego. Pojawiły się także groźne sygnały związane z wpływem stosowania zabezpieczeń ognioodpornych na środowisko i z problemami recyklingu materiałów zabezpieczonych ognioodpornie.

2. Środki obniżające palność

Począwszy od lat 50. aż do lat obecnych osiągnięto zauważalny postęp w zakresie przeciwogniowego zabezpieczenia bawełny i innych włókien celulozowych, bez negatywnego wpływu na mechaniczne i estetyczne właściwości, przy akceptowalnych kosztach i stosunkowo

niskiej szkodliwości używanych środków ognioodpornych.

W przypadku drewna i kompozytów lignocelulozowych niestety nie udało się dotychczas wyeliminować wpływu środków uniepalniających na środowisko i na właściwości fizykochemiczne zabezpieczonego drewna i lignocelulozowych kompozytów. Natomiast pojawiły się bardzo efektywne (pod względem skuteczności zabezpieczenia przeciwogniowego) pęczniące (w tym transparentne) materiały powłokowe.

Pęczniące, elastyczne materiały powłokowe, niezbędne między innymi do zabezpieczania wyrobów tapicerskich, znajdują się w fazie badań.

Przeciwogniowe zabezpieczenie polimerów styrenowych o ograniczonym wydzielaniu dymów i toksycznych gazów jest nadal nierozwiązane. Podobnie jest w przy-

Tabela 1. Przeciwogniowe zabezpieczanie palnych materiałów

Table 1. Fire retardancy of flammable materials

	Mechanizm działania ochronnego	Preparaty i związki chemiczne	Wady – zalety
1	Wytwarzanie w podwyższonej temperaturze gazowych powłok ochronnych z niepalnych gazów. Działania inhibujące palenie przez przerwanie wolnorodnikowej reakcji łańcuchowej w palnych gazach. Możliwość wbudowywania rodnika w strukturę polimeru, przekształcającego go w postać trudnopalną.	Związki amonowe, związki halogenowe (F, Cl, Br), siarczany, sulfoniany, organiczne pochodne halogenowe, np. pochodne kwasu 4-bromoftalowego, kwasu HET, 6-chloro-dwucyklo-5,7,2,3-ftalowego. Tzw. efekt halogenowy zwielokrotnia się w przypadku połączeniu chlorowca z tlenkiem metalu (np. trójtlenkiem antymonu – synergizm)	<i>Zalety:</i> skuteczne zapobieganie rozprzestrzenianiu się płomienia, łatwość wprowadzenia w strukturę polimeru. <i>Wady:</i> łatwa wymywalność (z wyjątkiem pochodnych organicznych), stosunkowo niska trwałość, wydzielanie w procesie palenia dużej ilości toksycznych gazów.
2	Hamowanie wzrostu temperatury dzięki wysokiemu ciepłu topnienia oraz rozkładu i przechodzenie w temperaturze płomienia w niepalne formy ciekłe, odcinające dopływ tlenu. Katalizowanie reakcji płomienia w kierunku wytworzenia węglowej względnie krzemianowej warstwy ochronnej oraz pian izolacyjnych, np. aerożeli	Związki boru (kwas borowy, boraks, boran cynku, polifosforany, kwas wolframowy, związki molibdenu, fosforany glinu i magnezu, powłoki grafenowe	<i>Zalety:</i> bardzo skuteczne działanie ochronne przez podwyższenie temperatury zapłonu materiału, wpływanie na obniżenie wydzielanej energii cieplnej, wytwarzanie barier izolacyjnych. <i>Wady:</i> w przypadku fosforanów wywieranie niekorzystnego wpływu na właściwości zabezpieczanych materiałów oraz niekorzystne katalizowanie reakcji palenia w kierunku wytwarzania toksycznego tlenku węgla.
3	Działanie łączące cechy obu wyżej wymienionych grup	Fosforany i polifosforany amonu, borany amonu, fosforanowe połączenia z moczniakiem, biuretem, dwucyanodwuamidem, melaminą (fosforany melaminy, borany melaminy), molibdeniany amonu w kompozycji z uwodnionym tlenkiem glinu, tlenkami magnezu oraz ww. związki w postaci nanocząstek	<i>Zalety:</i> bardzo skuteczne wielostronne działanie, stosunkowo łatwe wprowadzanie do struktury polimerów <i>Wady:</i> wymywalność, szczególnie w przypadku fosforanów amonu, wytwarzanie znacznej ilości toksycznych gazów
4	Izolowanie palnych, polimerowych materiałów przed przenikaniem energii cieplnej, ekranowanie oraz odbijanie promieniowania cieplnego	Lustra z folii Al i Ag, powłoki pęczniące zawierające budowane ekranizatory	<i>Zalety:</i> łatwość stosowania, stosunkowo niski koszt zabezpieczenia, całkowite wyeliminowanie rozprzestrzeniania się płomieni po powierzchni, izolowanie palnych tworzyw od strefy ognia <i>Wady:</i> zabezpieczenie tylko powierzchni, zakrywanie walorów dekoracyjnych, niebezpieczeństwo zapalenia w przypadku uszkodzenia powierzchni

padku poliestrów i poliamidów. Doskonalsze zabezpieczenie kabli, kanałów przewodów kablowych, w szczególności pod kątem zapobiegania rozprzestrzenianiu się pożarów przez łącza kablowe, jest także bardzo istotne.

Poszukiwanie nowych środków i systemów zabezpieczenia ognioodpornego w różnych systemach transportu, takich jak przemysł lotniczy, wodny i lądowy (samochodowy i kolejowy) jest także bardzo ważnym wyzwaniem.

Znajomość mechanizmu działania oraz zjawiska synergizmu daje możliwość opracowania środków ognioodporniających o skuteczniejszym działaniu, a tym samym zmniejszenia ilości tych środków potrzebnej do kontrolowanego zabezpieczenia oraz obniżenia emisji niewątpliwie toksycznych dymów i gazów powstających podczas spalania różnorodnych materiałów.

Nadzieję na poprawienie skuteczności niosą nowe rodzaje katalizatorów do środków uniepalniających, bazujące na związkach organometalicznych i makromolekularnych, takich jak np. „kompleksy metakrylowe” oraz nanocząsteczki. Również wyjaśnienie budowy i działania barier ochronnych, wpływu synergicznej katalizy otwiera dalsze, nowe możliwości.

Nowe spojrzenie na zabezpieczenie przeciwpalne materiałów przejawiało się także w tendencji do wbudowywania w struktury różnych materiałów, w tym polimerów, grup zmieniających istotnie zachowanie się w ogniu.

Mechanizmy działania ognioochronnego stosowanych obecnie środków ognioodpornych i systemów używanych do uniepalniania różnych palnych materiałów, takich jak drewno i kompozyty lignocelulozowe, polimery oraz wyroby włókiennicze, zestawiono w tabeli 1.

Wymienione w tabeli 1 mechanizmy działania ognioodpornego najczęściej stosowanych środków ognioochronnych opierają się na zasadzie fizycznego rozcieńczenia palnych gazów, chemicznego oddziaływania (poprzez wewnętrzne wbudowanie niepalnych struktur), inherentnego (wewnętrzznego) rozcieńczenia gazów, hamowania przenikania ciepła oraz stosowaniu powłok ochronnych. Środki uniepalniające stosowane do polimerów dzieli się na: addytywne, reaktywne oraz synergistyczne. Produkowane w skali globalnej środki uniepalniające to głównie trójtlenek glinu, tlenki antymonu, melamina i jej pochodne [14], środki ognioodporne zawierające związki chloru i bromu [15], wodorotlenek magnezu, związki chemiczne na bazie fosforu, związki boru, grafen, grafity. Znaczne zużycie tych różnorodnych środków koncentruje się na tworzywach sztucznych, kompozytowych materiałach włókienniczych, drewnie, drewnopochodnych, papierze oraz powłokach stosowanych w produkcji farb i lakierów, powłok zabezpieczających różne konstrukcje, a także w powłokach dekoracyjnych [10, 13].

Obecnie wprowadzone są również środki ognioochronne w postaci nanomateriałów, co w rezultacie pozwala znacznie zmniejszyć ich dozowanie. Do tekstyliów zarówno naturalnych, syntetycznych oraz ich mieszanek stosuje się trwałe środki ognioodporne (odporne na 50 prań) oraz półtrwałe i nietrwałe [1,5,12].

Tabela 2. Środki zmniejszające palność używane do materiałów polimerowych

Table 2. Fire retardancy used for polymer materials

Rodzaj polimerów	Zalecane środki ognioochronne
żywice akrylowe	Al ₂ O ₃ – trójtlenek glinu, Sb ₂ O ₃ – tlenek antymonu, związki bromu, chloru, fosforu oraz inne [3]
żywice epoksydowe	jak powyżej plus fosforany melaminy oraz borany melaminy [8]
nylon	jak powyżej [6]
żywice fenolowe	jak powyżej oraz grafit
poliwęglany	związki bromu i inne [4]
poliestry, polietyleny, polipropyleny, poliuretany, PCV, polistyreny	jak powyżej [7,10]

Przyszłość produkcji i stosowania potrzebnych środków ognioochronnych jest w dużym stopniu zależna od międzynarodowych regulacji i przepisów prawnych dotyczących ich użytkowania w Europie, USA i Azji.

3. Badanie palności oraz zachowania się w ogniu materiałów polimerowych

Badania palności polimerów zainicjowano w 1940 r., wykorzystując do tego celu palnik gazowy Bunsena.

Szerszy zakres badań palności wprowadzono w roku 1943, wykorzystując tunelową metodę Steinera (Steiner Tunnel Test), która jest stosowana i obecnie.

Większość obecnie prowadzonych badań palności zostało zaakceptowana jako normy krajowe i międzynarodowe. Znormalizowane badania palności można podzielić na następujące grupy:

1. Badania niepalności (non combustibility test) – określające, czy dany materiał pali się w określonych znormalizowanych warunkach.
2. Badania zapalności (Ignitability test) – określające czas, kiedy dany materiał się zapala.
3. Analiza termiczna (Thermal analysis) – TG, DTA, DSC, pozwalająca na uzyskanie ważnych podstawowych informacji związanych z pirolizą materiałów.
4. Indeks tlenowy (Oxygen Index) – określający minimalną koncentrację tlenu w mieszaninie z azotem, niezbędną do płomieniowego palenia się badanych materiałów.
5. Badania dymotwórczości badanych materiałów (Smoke evaluation) określające przeważnie gęstość optyczną wydzielającego się dymu.
6. Badania określające toksyczność produktów gazowych wydzielanych podczas rozkładu i palenia materiałów.

7. Badania reakcji na ogień (Reaction to fire tests) – określające między innymi takie ważne parametry, jak: współczynnik ilości wydzielonego ciepła (Heat release rate) rozprzestrzenianie się płomienia (flame spread), temperaturę zapłonu (ignition temperature), czas do zapalenia (TTI).
8. Badania odporności ogniowej (Fire resistance test) dotyczące głównie odporności materiałów budowlanych – np. ścian, belek, drzwi i przegród – na przenikanie rozprzestrzeniania się ognia.

W zależności od potrzeb i dziedzin wykorzystania materiałów zabezpieczonych przeciwogniowo (budownictwo, transport powietrzny, lądowy, morski, obronność) stosowane są różne metody i normy dotyczące badania palności i ognioodporności.

Powyższe metody zostaną opisane szerzej w jednym z kolejnych numerów „Elastomerów”.

4. Warunki prawno-rynkowe w dziedzinie środków ognioochronnych

4.1. Regulacje i akty prawne

W Europie sprawy te regulują: European Committee for Standardization ISO RC 61. Europejskie przepisy ograniczające stosowanie niektórych środków ognioodpornych WEEE, Water Quality Directive, ROHS Oxygen Indices oraz ostatnio system REACH. W USA – Consumer Products Safety Commission, National Fire Protection Association, National Institute of Standards and Technology, Uniform Building Code, US Federal Aviation, Upholstery Regulation. W USA przepisy ograniczające użycie niektórych środków ognioodpornych – Toxic Substances Control Act, EPA Regulation oraz State Law (Prawo stanowe).

4.2. Niektóre organizacje światowe zajmujące się problemami ognioodporności

- Alliance for Consumer Fire Safety in Europe.
- American Association of State Fire Materials.
- American Fire Safety Council (AFSC).
- Bromine Science and Environmental Forum (BSEF).
- European Brominated Flame Retardant Industry Panel.
- European Flame Retardants Association (EFRA).
- Federal Aviation Administration.
- Groupement Technique Français contre l'Incendie.
- National Institute of Standards and Technology.
- US Flame Retardant Product Association FRCA.
- Underwriters Laboratory.

4.3. Producenci środków ognioochronnych

W świecie istnieje wielu producentów środków ognioodpornych, wśród nich ważniejsi to: Akzo Nobel Inc., Albemarle Corporation (Alcan Chemicals, Almatix Inc., Aluchem Inc., ALCOA Inc., Ameribrom Inc., Ampacet Corp., Amspec Chemicals Astaris); Bayer AG, Chemtura Corp., Chines Producers, Ciba Specialty Chemicals, Clariant Specialty Chemicals, Climax Molybdenum Company, Dead SEA Bromine Group, Dead SEA Periclase Ltd, Dover Chemical Corp., Franklin Industrial Minerals, Great Lakes Chemical Company, 22 Company, Huber Engineered Materials Division, ICL Performance Products, International Paint Limited, Israel Chemicals Limited, Kyowa Chemical Industry Co. Ltd, Lanxess, Martin Marietta Magnesia Specialties LLC, Nanocor Inc., Nyacol Nano – Technologies Inc., Occidental Chemical Corp., Rhodia Inc., Ripplewood Phosphorus ECC, RH Marshall Company, ROHM and HAAS Specialty, Sherwin-Williams, SUD Chemie, Supresta, LLC TOR Minerals International Inc., Tosoh Corp., US Antimony Sales Corp., US Borax Inc., Velsicol Chemical Corp., Apex Chemical Corp., China National Chemical Construction, Cleanline Products PVT Ltd., Cytex Industries Inc., Daiha Chi Chemical Ind., Dow Chemical Company, El du Pont de Nemours & Co. Inc. Company (DuPont), GLCC Laurel LLC, Italmatch Chemicals SPA, Laurel Industries Inc., Nabaltech, Pioneer Americas Inc., Polyadd Ltd, Sakamoto Yakuhin Kogyo Co Ltd, Spartan Flame Retardants, Tateho Chemical Ind, Co. Ltd.

Literatura

1. Kozłowski R., Mieleniak B., Muzyczek M., Kubacki A.: *Flexible Fire Barriers Based on Natural Nonwoven Textiles. Fire and Materials 2002, No. 6, p. 243 – 246.*
2. Zaikov G.E., Lomakin S.M. *Polymer flame retardancy a new approach. J. Appl. Polym. Sci. 1968 (5), 719 – 725.*
3. Lu Sy, Hamerton J. *Recent development in the chemistry of halogen free flame retardant polymer. Prog. Polym. Sci. 2002, 27 (8), 1661 – 1712.*
4. Levchik S.V., Weil Ed. *Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. Polym. Int. 2005. 54 (7), 981 – 998.*
5. Kozłowski R., Muzyczek M., Mieleniak B. *Upholstery fire Barriers based on Natural Fibres. Essential Result in Chemical Physics and Physical Chemistry. Nova Science Publishing NJ 2005, p. 87 – 97.*
6. Yang B.N., Willkie C.A. *The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6 / clay nanocomposites. Polymer 2005, 46 (10), 3264 – 3274.*
7. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Baneree J.R. *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Thermohim Acta 2007, 453 (2), 75-96.*
8. Ciesielski M., Diederichs J., Döring M., Schöfer A. *Advanced Flame Retardant Epoxy Resins for Composite Mate-*

- rials, *Fire and Polymers. Chapter 11*, pp.174 -190, 2009, ACS Symp Series vol. 1013.
9. Kozłowski R., Muzyczek M. – *Encyclopedia of Composites 2012*, Ed. John Wiley & Sons – *Flame retardancy and protection against biodeterioration of natural fibres*.
 10. Kozłowski R. & a. – *Thermal degradation and combustible behaviour polypropylene MWCNT Composites. Molecular Crystals & Liquid Crystals 2012*.
 11. Janowska G., Przygodzki Wł., Włochowicz A. *Palność Poli-merów i Materiałów Polimerowych* – Wyd. Nauk. Tech. 2007, Warszawa.
 12. Kozłowski R., Muzyczek M. – *Improving the flame retardancy of natural fibres. Handbook of natural fibres, vol. 2, p. 30-59* – Ed. R. Kozłowski – *Woodhead Publishing Series in Textiles 2012*.
 13. Kozłowski R., Wesolek D., Zaikov G.E., Pyrzyński K., Andrzejewska M. – *Pęczniący ognioodporny lakier do zabezpieczenia drewna i tworzyw lignocelulozowych. VII Międzynarodowa Konferencja „Fire Safety of Construction Works”* – Inst. Tech. Budowlanej, Warszawa, 6 – 8 listopada 2012.
 14. Boelens Ch., Grabner R. – *Melamine based flame retardants – A promising future* – *10th Annual BCC Conference on Flame Retardancy* – Stanford 1999, USA.
 15. Birbaum L.S., Bergman A. – *Brominated and Chlorinated Flame retardants. The San Antonio Statesment A514 Environmental Health Perspectives* – December 2010, vol. 118, No. 12



**Instytut Inżynierii
Materiałów Polimerowych i Barwników
ODDZIAŁ ELASTOMERÓW I TECHNOLOGII GUMY**

05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
tel. (22) 723-60-25, fax: (22) 723-71-96
www.impib.pl



AB 147

Akredytowane przez PCA

LABORATORIUM BADAWCZE „Labgum”

Certyfikat Akredytacji PCA Nr AB 147

w zakresie badań fizykochemicznych i mechanicznych gumy i wyrobów gumowych

Laboratorium jest wyspecjalizowane w badaniach wyrobów gumowych, m.in. różnego rodzaju elementów, uszczelnień, granulatu gumowego oraz surowców i mieszanek przeznaczonych do ich produkcji.

Posiada nowoczesną aparaturę badawczą, ma wdrożony system jakości zgodny z wymaganiami PN-EN ISO/IEC 17025:2005 i akredytację od 1998 r.

LABORATORIUM WYKONUJE BADANIA

według aktualnych norm krajowych, zagranicznych, UE i międzynarodowych ISO oraz procedur własnych

Kierownik Laboratorium i Kierownik Zespołu Badania Właściwości Chemicznych:
dr inż. Małgorzata Piaskiewicz, tel. wew. 161, m.piaskiewicz@ipgum.pl, m.piaskiewicz@impib.pl
Z-ca Kierownika Laboratorium i Kierownik Zespołu Badania Właściwości Fizycznych:
mgr inż. Michał Lewandowski: tel. wew. 182, m.lewandowski@ipgum.pl, m.lewandowski@impib.pl