

dr inż. **Dorota RIEGERT**¹

SPOSOBY MODYFIKOWANIA WŁAŚCIWOŚCI PALNYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

The ability to modification the properties of flammable plastics

Streszczenie:

W artykule przedstawiono i omówiono problematykę związaną z powszechnym stosowaniem materiałów polimerowych, które mimo wielu swoich zalet charakteryzują się szacunkowo niską odpornością na działanie ognia. Omówiono możliwości podwyższenia odporności na działanie ognia poprzez dodatek do tworzywa sztucznego odpowiednio dobranego antypirenu. W artykule przeanalizowano również sposoby działania środków uniepalniających.

Summary:

This article presents and discusses problems associated with the general use of polymer materials, which, despite many beneficial qualities, characterise themselves with low resistance to fire. The discussion focussed on possibilities of increasing the resistance to fire with the aid of a suitably selected additive flame retardants. The paper also analysed behavioural characteristics of flame retardants.

Słowa kluczowe: polimery, antypireny, zagrożenie pożarowe;

Keywords: polymers, retardants, fire hazard;

Wprowadzenie

Wyroby z polimerowych tworzyw sztucznych są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych materiałów wytwarzanych przez ludzi. Ze względu na swoje liczne zalety towarzyszą one ludziom w prawie wszystkich dziedzinach życia codziennego. Różnorodne zalety decydują również o ich powszechnym zastosowaniu w wielu dziedzinach, gdzie stopniowo zastępują tradycyjne materiały [1]. Wyjątkowa wszechstronność materiałów polimerowych sprawia, że stosuje się je coraz częściej w produkcji opakowań (butelki plastikowe, worki na śmieci), budownictwie (styropian, rury, ramy okienne), transporcie (reflektory samochodowe, zderzaki, deski rozdzielcze), przemyśle elektrycznym i elektronicznym (izolacje przewodów), rolnictwie (narzędzia ogrodnicze, donice), medycynie (sztuczna rogówka, osłonki leków, sztuczne serce, kaniule) czy sporcie (buty, rakietki tenisowe, łodzie).

Niestety zdecydowana większość produkowanych na skalę przemysłową polimerów jest palna. Wśród polimerowych tworzyw sztucznych są materiały, które ulegają spalaniu nawet przy niedoborze tlenu (np. celuloza) [2]. W praktyce, materiały te często stosowane są również w dziedzinach, któ-

re wymagają wysokiego bezpieczeństwa pożarowego. W razie pożaru stwarzają one duże zagrożenie dla ludzi i mienia.

Wszelkiego rodzaju pożary trapią ludzkość, odkąd ludzie zaczęli używać ognia. Niestety wraz z rozwojem cywilizacji pożary coraz częściej mają gwałtowny i szybki postęp. Zagrożają one życiu, niszczą wszystko, co napotkają na swej drodze, dewastując i nieodwracalnie zmieniając środowisko naturalne. Jednak człowiek nauczył się zapobiegać i walczyć z pożarami. Do najgroźniejszych pożarów zalicza się pożary powstające we wszelkiego rodzaju zakładach przemysłowych, przetwórstwa tworzyw sztucznych i włókienniczych, a także w miejscach ich magazynowania. Tego typu pożary często charakteryzują się dużą szybkością spalania, między innymi ze względu na wszechobecne stosowanie polimerowych tworzyw sztucznych.

Przebieg pożaru w dużej mierze uzależniony jest od rodzaju i postaci spalonych materiałów w tym materiałów polimerowych, a także od warunków, jakie panują w pomieszczeniu, w którym pożar powstaje. Ogólnie można stwierdzić, że pożary mają gwałtowny przebieg szczególnie, gdy palą się porowate tworzywa sztuczne (np. pianki poliuretanowe). W trakcie takich pożarów następuje intensywne wydzielanie ciepła, dymu i toksycznych gazów. Wówczas materiały te ulegają rozkładowi termicznemu już w dość niskich temperaturach – około 180–400°C, w wyniku którego wydzielają się znaczne ilości dymu, sa-

¹ Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych, Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwożarowej – Państwowy Instytut Badawczy, Józefów, ul. Nadwiślańska 213, 05-420 Józefów k. Otwocka, Polska; driegert@cnbop.pl;

dzy i substancji toksycznych, a także następuje ściekanie płonącymi kroplami. Notuje się, że najczęściej to polimery piankowe i techniczne wyroby włókiennicze (m.in. środki opatrunkowe, specjalistyczna odzież ochronna np. dla strażaków, sprzęt ratunkowy – tratwy, pasy, liny, spadochrony, kamizelki kuloodporne, tkaniny i włókniny do filtracji, a także wyroby stosowane w budownictwie, w przemyśle motoryzacyjnym, okrętowym, lotniczym, kolejowym czy zbrojeniowym) stają się źródłem pożaru. Tego typu pożary stwarzają olbrzymie ryzyko dla zdrowia i życia ludzkiego.

W warunkach pożaru tworzyw sztucznych mogą tworzyć się zarówno produkty rozkładu termoutleniającego, jak i pełnego lub niepełnego spalania. Poniżej temperatury zapalenia produktów występują produkty rozkładu termoutleniającego, zaś powyżej – produkty spalania. Jednakże podział ten jest dość płynny, ponieważ np. tlenek węgla jest zarówno produktem rozkładu, jak i produktem spalania. W Tabeli 1 zestawiono temperatury zapłonu i topnienia wybranych tworzyw sztucznych.

Tabela 1.

Temperatury zapłonu pilotowego i topnienia wybranych tworzyw sztucznych [3]

Table 1.

Piloted ignition temperature and melting point of the selected plastic [3]

Rodzaj materiału Type of material	Temperatura zapłonu [°C] Piloted ignition [°C]	Temperatura topnienia [°C] Melting point [°C]
ABS	416	88–125
Akryl	560	91–125
Celuloza	475–540	49–121
Nylon	424–532	160–275
Poliester	432–488	220–268
Polipropylen	570	158–168
Polistyren	488–496	100–120
Poliuretan	416	85–121
Poliwęglan	580	140–150
PVC	435–557	75–110

Zapalenie następuje wówczas, gdy powstałe w wyniku rozkładu termicznego gazy osiągną stężenie mieszczące się w granicach zapalności oraz temperaturę równą temperaturze zapalenia chociaż jednego ze składników tych gazów. Wówczas płomień pojawi się samorzutnie, a materiał zacznie się palić.

Zagrożenie życia ludzkiego w czasie pożaru zależy od rodzaju substancji toksycznych, ich stężenia oraz warunków pożaru (rozmiarów przestrzennych). Na przykład 1 kg polichloru winylu (płytki PCV, pojemniki plastikowe) spalany w warunkach pożaru wydziela 0,28 m³ trującego chlorowodoru. Natomiast 1 kg poliuretanu (gąbka, uszczelki) wytwarza 0,03–0,05 m³ cyjanowodoru, jednej z najsilniejszych trucizn. Po spaleniu 1 kg pianki poliuretanowej w pomieszczeniu o objętości 30 m³ stężenie niebezpieczne dla życia może zostać przekroczone po 90 sekundach. Ponadto podczas niskotemperaturowego spalania tworzyw sztucznych zawierających w swym składzie chlor wytwarzają się dioksyny (pochodne chloru), które są bardzo groźnymi związkami chemicznymi. W tabeli (Tabela 2) przedstawiono charakterystyki przykładowych tworzyw sztucznych oraz rodzaje powstających produktów spalania i ich rozkładu w warunkach pożaru.

Substancje szkodliwe powstałe w wyniku spalania przedostają się do organizmu ludzkiego przez ich wdychanie lub absorpcję przez skórę, przenikają one także do przewodu pokarmowego.

Prowadzone badania potwierdzają, że nadal najgroźniejszym i najczęściej spotykanym gazem, wchodzącym w skład produktów spalania (powstałym również z płonących tworzyw sztucznych) jest tlenek węgla (CO). Tlenek węgla to gaz bardzo toksyczny, który stwarza zagrożenie w każdym stężeniu – w niższych stężeniach wywołuje utratę koordynacji ruchowej, w dużych stężeniach – nagłą śmierć. Ponad 0,2% zawartości tlenu węgla w powietrzu w krótkim czasie działa zabójczo. Zawartość tlenu węgla w gazach pożarowych wynosi 0,1–0,5% objętości [4].

Tabela 2.

Charakterystyki tworzyw sztucznych oraz rodzaje powstających produktów spalania i rozkładu termicznego w warunkach pożaru

Table 2.

The characteristics of plastics and generated types of combustion and pyrolysis under fire

Material Material	Ciepło spalania [kJ/kg] Heat of combustion [kJ/kg]	Palność Combustibility	Produkty spalania i rozkładu termicznego Products of combustion and pyrolysis	
			Rozkład Distribution	Spalanie Combustion
Epoksydy	–	Palne	Epichlorohydryna, toluol	HCl, CO, CO ₂ , kwas mrówkowy
Polietylen	46500	Palny	etylen	CO, CO ₂
Polichlorek winylu	16700–29300	Palny, trudno zapalny	HCl, chlorek winylu	HCl, CO, CO ₂
Polistyren	42000	Palny	Dimery i trymery styrenu	CO, CO ₂
Poliamid	30900	Palny	Cyjanowodór	CO, CO ₂
Poliuretany	23250	Palne	Dwuizocyjanianki, cyjanowodór	CO, CO ₂ , HCN, NO ₂

1. Metody obniżania palności tworzyw sztucznych

Mimo ogromnego postępu technologicznego cały czas pożary tworzyw sztucznych są poważnym zagrożeniem. Dlatego, aby ograniczyć negatywne skutki tego typu pożarów, zarówno w Polsce [5–11], jak i na świecie [12–14] prowadzonych jest wiele prac badawczych dotyczących metod ograniczania palności lub uniepalniania tworzyw sztucznych.

Historia pierwszych prób opóźniania zapalności polimerów zaczyna się już w starożytności. Pierwsze wzmianki w tym temacie można znaleźć w pracach greckiego historyka Herodota (V w. p.n.e.), który zanotował, że Egipcjanie uodparniali drewno i bawełnę na działalność ognia poprzez zanurzenie ich na pewien czas w wodnym roztworze ałunu – glinowo-potasowego [15], a w IV w. p.n.e. mieszaninę tę wzbogacano o ocet. Natomiast w latach 1912–1913 chemik W. H. Perkin badał metody uniepalnienia flaneli wodnym roztworem cynianu sodu i siarczanu amonu, a następnie sformułował wymagania, jakie powinny spełniać środki opóźniające spalanie wyrobów włókienniczych. Temat ograniczenia palności tworzyw sztucznych zyskał na popularności w pierwszej połowie XIX wieku, co zbiegło się z wynalezieniem łatwopalnego azotanu celulozy i celulozoidu. Początkowo jako środki zmniejszające palność polimerów i materiałów polimerowych stosowano reaktywne związki chlorowcowe i wodorotlenek glinu.

Spalanie jest bardzo złożonym zjawiskiem. Aby zmniejszyć lub nawet całkowicie zahamować ten proces, należy oddziaływać środkami fizycznymi i/lub chemicznymi na etap lub etapy spalania.

Do fizycznych sposobów zmniejszania lub ograniczania szybkości spalania można zaliczyć między innymi [15]:

- Ograniczenie dopływu ciepła do płonącego polimeru,
- Ochłodzenie strefy spalania przez zwiększenie odpływu ciepła do otoczenia,
- Utrudnienie dopływu reagentów do frontu spalania w płomieniu – utworzenie warstwy karbonizowanej lub szklistej,
- Wprowadzenie do polimeru antypirenów, które w procesie pirolizy lub spalania powodują endotermiczne reakcje chemiczne,
- Wprowadzenie do polimeru substancji obojętnych – napelniacze, inhibitory i inne domieszki, które podczas pirolizy rozkładają się z wydzielaniem dużych ilości gazów obojętnych np.: CO₂, N₂, para wodna,
- Zastosowanie pokryć ognioochronnych na powierzchni materiałów polimerowych,
- Modyfikacja powierzchni materiału za pomocą związków zmniejszających palność,
- Zwiększenie stopnia krystaliczności oraz wielkości monokryształów i zmniejszenie zwartości de-

fektów w sieci krystalicznej, co prowadzi do podwyższenia temperatury topnienia i rozkładu termicznego,

- W bezpieczeństwie pożarowym istotny jest również właściwy dobór materiału polimerowego w zależności od zastosowania.

Natomiast do chemicznych sposobów zmniejszenia lub ograniczania szybkości spalania można zaliczyć stosowanie środków reaktywnych wpływających na przebieg reakcji chemicznych podczas spalania, a także modyfikacja budowy łańcucha polimeru. W tym celu stosuje się środki opóźniające palność zwane inhibitorami spalania, antypirenami, uniepalniaczami lub retardantami (*flame retardant* – FR) [16–19]. Środki te mają za zadanie zwiększenie ognioodporności polimerów i/lub zmodyfikowanie ich zachowania w płomieniu [20], ale jednocześnie muszą być kompatybilne z uniepalnianym polimerem bez wpływania na ich parametry przetwórcze. Powinny również charakteryzować się dobrą odpornością na działanie promieniowania UV, tlenu oraz na podwyższoną temperaturę, a podczas spalania ich produkty rozkładu termicznego nie mogą być toksyczne [2].

Środki uniepalniające – inhibują proces zapalenia się oraz spowalniają szybkość reakcji pirolizy lub reakcji rozkładu termicznego materiałów polimerowych w zetknięciu z płomieniem. Antypireny posiadają zdolność tłumienia płomienia oraz dezaktywacji rodników powstających podczas palenia się polimeru.

Środki uniepalniające można podzielić na dwie podstawowe klasy:

- związki uniepalniające związane z polimerem w trakcie syntezy lub sieciowania. Związkami takimi stosowanymi głównie do poliestrów, poliuretanów czy epoksydów są np.: pentabromofenol, poliole zawierające fosfor, azot lub halogeny,
- niereaktywne związki w stosunku do polimeru dodawane zazwyczaj w trakcie przetwórstwa termoplastów. Do grupy tej należą np.: związki halogenowe – bromowane tlenki difenyłowe, chlorowane i bromowane parafiny, związki antymonu, wodorotlenki glinu i magnezu, związki boru oraz pochodne melaniny [21].

W mechanizmie działania antypirenów można wyróżnić kilka sposobów [22]:

- absorpcja ciepła przez rozkładający się materiał i dopływ tlenu O₂ do tworzywa hamuje proces pirolizy. Para wodna H₂O_(g) działa jako atmosfera ochronna utrudniająca dostęp tlenu O₂ do palącego się materiału. Zwiększenie pojemności cieplnej osiąga się poprzez wprowadzenie do tworzywa tlenków żelaza, cynku czy antymonu;
- tworzenie powierzchniowej warstwy zwęglonej, która izoluje tworzywo od ognia i ogranicza do-

plyw paliwa w postaci lotnych produktów rozkładu termicznego, potrzebnego do podtrzymania procesu palenia. Według tego mechanizmu działają borany i fosforany. Powierzchniowa, izolująca warstwa tlenkowa powstaje również w wyniku termicznego rozkładu wodorotlenku glinu lub magnezu;

- powstanie spęcznionej warstwy powierzchniowej, która izoluje termicznie następne warstwy tworzywa i uniemożliwia dostęp ognia. Typowa kompozycja pęczniącego systemu antypirenowego to: poliole i melamina. Kolejne fazy procesu to: mięknięcie, uwolnienie nieorganicznego kwasu, zwęglenie alkoholu wielowodorotlenowego, wytwarzanie produktów gazowych z rozpadu melaminy, pęcznienie mieszaniny, zestalenie na drodze sieciowania;
- inhibicja reakcji spalania przez wolne rodniki powstałe z antypirenow podczas palenia. Uniepalniające środki halogenowe dla poprawy efektywności działania wymagają obecności dodatków synergicznych. Antypireny halogenowe są szeroko stosowane w wyrobach z poliamidów, poliestrów, poliolefin, PCV, polistyrenu oraz gumy.

W zależności od rodzaju polimeru, przeznaczenia produktu, stopnia zagrożenia dobiera się rodzaj i ilość antypirenu. Zazwyczaj są to ilości w granicach: od 15% wagowych (bromowe węglowodory) do 90% wagowych (wodorotlenek glinu). Przykładowe, używane w praktyce antypireny zestawiono w tabeli 3.

Jednakże bez względu na to, jaką substancję wybierano jako najbardziej optymalny środek uniepalniający dane tworzywo polimerowe, powinna ona wyróżniać się między innymi następującymi cechami [15]:

- wysoką skutecznością w zapobieganiu pożarom przy zawartości w modyfikowanym tworzywie do 10% wag;
- stabilnością fizyczną i chemiczną podczas użytkowania;
- zdolnością tworzenia jednorodnej mieszaniny z polimerem;
- łatwością stosowania;
- brakiem emisji substancji toksycznych i korozyjnych podczas użytkowania;
- brakiem wpływu na właściwości fizyczne, mechaniczne i estetyczne polimeru;
- nieszkodliwością ekologiczną,
- odpornością na działanie wody i degradację spowodowaną poprzez działanie promieniowania UV;
- niską ceną;
- właściwościami grzybo- i owadobójczymi, jeśli ma być stosowany do celulozy, drewna, bawełny itp.

Niestety do tej pory nie został wynaleziony inhibitor spalania, który charakteryzowałby się wszystkimi zakładanymi cechami. Dlatego na całym świecie w dalszym ciągu prowadzi się intensywne prace w celu otrzymania antypirenu idealnego.

Obecnie najpopularniejszą metodą uniepalniania tworzyw sztucznych jest stosowanie nanonapełniaczy, a tym samym tworzenie tak zwanych nanokompozytów. Mają one podstawową przewagę nad tradycyjnymi, omówionymi w artykule metodami uniepalniania materiału – dodatek napełniacza, czyli ich napełnienie, mieści się w przedziale od kilku setnych do zaledwie kilku części wagowych (maksymalnie 10 części wagowych). Niskie napełnienie tworzyw, w porównaniu z tradycyjnymi napełniaczami, pozwala na wyeliminowanie takich wad, jak pogorszenie właściwości przetwórczych i obniżenie parametrów mechanicznych. W zależności od oczekiwanych cech dobiera się rodzaje nanonapełniaczy. Poprawę odporności na podwyższone temperatury oraz działanie ognia pozwalają osiągnąć nanonapełniacze na bazie glinokrzemianów, wytwarzanych z glinokrzemianów o strukturze warstwowej. Naturalny bentonit przetwarzany jest na drodze wymiany jonowej w bentonit modyfikowany jonami sodu zdolny do pęcznienia. Najbardziej znane odmiany warstwowych krzemianów to: montmorylonit, hektorit i saponit.

Nanokompozyty polimerowe zawierające glinki organiczne mają lepszą stabilność termiczną i odporność na działanie ognia w porównaniu z polimerami modyfikowanymi tradycyjnymi metodami. Relatywnie mała zawartość glinokrzemianów (ok 3-5% wag.) pozwala na łatwe ich przetworzenie poprzez wytłaczanie, kalandrowanie czy wtrysk, podobnie jak polimerów bez nanododatków. Ponadto mała zawartość nanododatków w nanokompozytach pozwala na uzyskiwanie transparentnych produktów [24]. Nanokompozyty polimerowe z dodatkiem glinokrzemianów są przyjazne dla środowiska, w przeciwieństwie do tradycyjnych kompozytów z dodatkiem halogenów czy fosforanów. Takie nanokompozyty nie wydzielają tak znacznych ilości tlenku węgla i sadzy, co można zaobserwować w przypadku kompozytów z tradycyjnymi antypirenami [24]. Wprowadzenie niewielkich ilości napełniacza polepsza szereg właściwości tworzywa, takich jak wytrzymałość na rozerwanie, wytrzymałość na ściskanie, współczynnik rozszerzalności cieplnej, odporność chemiczna [25].

Bardzo dobre cechy ogniowe nanokompozytów wynikają ze struktury tych materiałów. Pod wpływem działania wysokiej temperatury i płomieni na powierzchni materiału tworzy się mocna, zwęglona warstwa bez spękań, izolująca polimer od ognia, a to ogranicza dostęp palnych produktów rozpadu polimerów do strefy spalania.

Tabela 3.

Klasyfikacja antypirenów (zestawiono na podstawie [23])

Table 3.

Classification flame retardants (summarized from [23])

Grupa Group	Rodzaj Type	Przykład Example	Uwagi Notes	
Napelniacze	krzemionka, SiO ₂	krzemionka koloidalna	wymaga użycia w dużym stężeniu, co pogarsza właściwości mechaniczne materiałów polimerowych	
	kreda CaCO ₃			
	gliny- krzemiany	kaolin		
		montmorylonit modyfikowany czwartorzędowymi związkami amonu, protonowanymi aminami, organicznymi jonami fosfonowymi lub kwasami aminokarboksyłowymi		zaleca się mieszać go z wodorotlenkami metali, co poprawia skuteczność ochrony i pozwala zmniejszyć stężenie antypirenów; wystarczy stężenie 5 – 10 phr (jednostka phr oznacza części wagowe w przeliczeniu na 100 części wprowadzanego materiału) pod warunkiem dobrego zdyspergowania, które równocześnie poprawia właściwości mechaniczne materiałów polimerowych
		bentonit		wystarczy użycie w małym stężeniu pod warunkiem dobrego zdyspergowania, ale trzeba się liczyć z gorszymi właściwościami mechanicznymi materiałów polimerowych niż przy użyciu o MMT
	szkło	mikrokulki i mikrobaloniki		obniżają palność kompozytów
	grafit	ekspandowany grafit (EG)		jest stosowany w spienionych poliuretanach, żywicach i termoplastach, działa synergicznie z wodorotlenkiem magnezu i sproszkowanym wodorotlenkiem glinu; zmniejsza palność kompozytu polimerowego wskutek tworzenia struktury zwęglonej (mechanizm bariery fizycznej) oraz ochrony przeciwogniowej – efekt spieniania polimeru
	Fe ₂ O ₃ drobnodyspersyjny	mieszanina Fe/FeO (nanocząstki)		działa synergicznie z klasycznymi antypiryrami w HDPE
		MoO ₃ + Fe		zmniejsza ilość tworzącego się dymu (nawet o 60%) i palność materiałów polimerowych
		FeOOH		ogranicza dymienie podczas palenia chlorowanych polimerów i ich mieszanin z innymi polimerami, na przykład ABS; kombinacja Sb ₂ O ₃ /FeOOH jest bardziej skuteczna niż sam FeOOH
	wodorotlenki metali o średnicy cząstek od 1,5 do 3,5 (lub do 10) μm i powierzchni od 3 do 50 m ² /g oraz od 100 do 300 nm lub 1,3 μm	wodorotlenek glinu Al(OH) ₃ ,		jest stosowany w stężeniu nawet powyżej 60 phr (jednostka phr oznacza części wagowe w przeliczeniu na 100 części wprowadzanego materiału surowego), na powierzchni materiału polimerowego pod wpływem ogrzewania tworzy warstwę szklaną, która zapobiega propagacji ognia, zmniejsza toksyczność spalin, powoduje endotermiczną dehydrację, pochłaniając ciepło, temperatura rozkładu powyżej 190°C, ale maksymalna temperatura przetwórstwa materiałów polimerowych 200°C; niestety dodatek ten pogarsza właściwości mechaniczne i elektryczne materiału; działa synergicznie z boranem cynku; wodorotlenki metali mogą mieć cząstki o powierzchni hydrofobizowanej, na przykład silanami, stosowane do poliestrów, poliwęglanów, PET, PBT, PA; wodorotlenek glinu o powierzchni zmodyfikowanej silanem jest bardziej skuteczny niż bez takiej modyfikacji
		wodorotlenek magnezu, Mg(OH) ₂ ,		działa synergicznie z ekspandowanym grafitem i czerwonym fosforem; w stężeniu powyżej 60 phr zmniejsza palność materiałów polimerowych poddanych działaniu wyższej temperatury, przy których wprowadzono Al(OH) ₃ jest już za mało stabilny; pogarsza właściwości mechaniczne materiału; jeśli wodorotlenek jest dobrze zdyspergowany w polimerze, może być stosowany w izolacji kabli, w wyrobach z polimerów termoplastycznych (na przykład PP i PA) i termoutwardzalnych
tytan	TiO ₂		pod wpływem promieniowania UV katalizuje reakcje utleniania	
kobalt	stearynian kobaltu		stosowany w układach synergicznych w celu zmniejszenia palności PA6	

Grupa Group	Rodzaj Type	Przykład Example	Uwagi Notes
Fosfor i związki fosforu		czerwony fosfor	zmniejsza emisję dymu i korozję w produktach rozkładu; działa synergicznie z halogenami, co umożliwia stosowanie go zamiast Sb_2O_3 ; używany do zmniejszenia palności żywic poliestrowych itp.
		mono-, di- lub poli(fosforany amonu)	są używane do impregnacji zmniejszającej palność drewna
		kwas ortofosforowy	jest używany do impregnacji zmniejszającej palność drewna
		fosforan guanylomocznika, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(=NH) \cdot NH_2$	jest używany do impregnacji zmniejszającej palność drewna
		fosfoniany amonu	są skuteczne w impregnacji zmniejszającej palność drewna
		węglan wapnia, $CaCO_3$ $CaCO_3$ + silikony	są używane do wspomagania wytwarzania warstwy zwęglonej; skutecznie stosowane w dwukrotnie mniejszych stężeniach niż wodorotlenki metali w izolacjach; zawierający je materiał polimerowy lepiej się przetwarza, ma lepsze właściwości mechaniczne, elektryczne i jest tańszy
Związki halogenowe organiczne	bromowe	tetrabromobisfenol A	antypiren przeciwdziałający także rozwojowi mikroobów
		tlenek dekabromodifenylu, DBDPO	jest skutecznym antypirenem w PA, PBT i poliestrach, odporny na stosunkowo wysoką temperaturę przetworstwa i starzenie atmosferyczne wyrobów, nie powoduje zmiany barwy wyrobów, jest stosowany w małych stężeniach
	chlorowe	chlorowane parafiny z zawartością chloru ok. 65%	
		chlorowany polietylen	po zmieszaniu z PVC daje materiał trudnopalny pokrywający się porowatą warstwą zwęgloną, maksymalna temperatura jego spieniania wynosi 360°C
Fosforo-organiczne	halogenowe fosforany	chlorek tetra(hydroksymetylo)-fosfoniowy, THPC	jest skuteczny w zastosowaniach do tkanin bawełnianych
		fosforan, TDCPP, $C_9H_{15}O_4Cl_6P$	temperatura rozkładu 230°C, jest stosowany do PVC, miękkich i twardych pianek PU, żywic epoksydowych, żywic nienasyconych, włókien poliestrowych i gum na taśmy przenośnikowe; działa zarówno w fazie stałej, jak i gazowej
Związki antypirenu zawierające atomy azotu		cyjanuran melaminy	jest stabilny do temperatury 320°C, zawierające go materiały polimerowe charakteryzują się dużym modulem Younga, wydłużeniem przy zerwaniu i udatnością; jest używany do zmniejszenia palności i tendencji do kapania, można go stosować do PA6, litego i spienionego PU

2. Podsumowanie

Bezpieczeństwo pożarowe jest jednym z priorytetów stawianych naukowcom i służbom bezpieczeństwa. Spowodowane jest to szybkim rozwojem przemysłowym i niebezpieczeństwami. W coraz to nowszych gałęziach naszego życia znajdują zastosowanie tworzywa sztuczne. Niestety są one materiałami łatwopalnymi, a paląc się są bardzo toksyczne i sprawiają wiele problemów podczas gaszenia. W związku z tym, zarówno w Polsce, jak i na świecie prowadzone są liczne i bardzo szerokie prace nad poprawą bezpieczeństwa pożarowego związanego z użytkowaniem polimerowych tworzyw sztucz-

nych. Z powodzeniem realizowane są nowoczesne badania dążące do ograniczenia palności i zapalności tworzyw.

Najpopularniejszą metodą obniżenia palności polimerowych tworzyw sztucznych jest modyfikacja ich poprzez dodatek antypirenow. Odpowiedni dodatek uniepalniacza zmniejsza efektywność spalania polimerowych tworzyw sztucznych dzięki czemu m.in. temperatura pożaru wzrasta wolniej, a zatem czas na ewakuację ludzi z pomieszczenia staje się dłuższy, a co za tym idzie ulega poprawie bezpieczeństwo ludzi.

Obecnie prowadzone są intensywne prace nad nanokompozytami polimerowymi [22] [26], które mają tę przewagę w porównaniu do tradycyjnych kompozytów z antypirenami, że wystarczy dodatek zaledwie ok. 5% wag., by zmienić ich właściwości palne przy jednoczesnym zachowaniu właściwości mechanicznych i przetwórczych.

Literatura

1. Półka M., *Analiza szybkości wydzielania ciepła i dymu z materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi*, „Polimery” 10 (2011).
2. Rybiński P., Janowska G., *Wpływ antypirenow na stabilność termiczną i palność usieciowanych kauczuków nitrilowych*, „Polimery”, (11-12) 2009.
3. Gruin I., Ryszkowska J., *Materiały polimerowe*, Oficyna Wydaw. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
4. Sawicki T., *Tworzywa sztuczne a zagrożenie pożarowe*, „Bezpieczeństwo pracy”, (7-8) 2003.
5. Ryszkowska J., Jurczyk-Kowalska M., Waśniewski B., *Struktura i właściwości termiczne nanokompozytów epoksydowych z antypirynami*, „Inżynieria Materiałowa”, 6 (2006).
6. Nagrodzka M., Małozieć D., *Impregnacja drewna środkami ogniochronnymi*, „Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza”, 3 (2011).
7. Gałaj J., Jaskółowski W., Karpowicz Z., Šukys R., *Investigation of the influence of impregnation on the pine timber combustion using flow through tests*, „Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza”, 3 (2011).
8. Kuciel S., *Ocena możliwości uniepalniania kompozytów na osnowie poliolefin napelnianych mączką drzewną*, „Czasopismo Techniczne. Mechanika”, 2006, R. 103, z. 6-M, 297-302.
9. Kicko-Walczak E., *Uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych. Dotychczasowe osiągnięcia oraz nowe propozycje*, „Przemysł Chemiczny”, 12 (2001).
10. Riegert D., *Struktura i właściwości nanokompozytów poliuretanowych z montmorylonitem*, praca magisterska, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.
11. Jurczyk-Kowalska M., *Kompozyty poliuretanowe modyfikowane nanocząstkami bemitu*, praca doktorska, Politechnika Warszawska. Wydział Inżynierii Materiałowej, 2010.
12. Giannelis E.P., *Flame Retardant Nanocomposite Materials*, [dok. elektr.] www.nist.gov [dostęp: 20.12.2012].
13. Innes A., *Flame Retardants*, Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials
14. Bourbigot S., Duquesne S., *Fire retardant polymers: recent developments and opportunities*, „Journal of Materials Chemistry”, 17 (2007).
15. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, Wyd. naukowo – Techniczne, Warszawa 2007.
16. Nagrodzka M., Małozieć D., *Znaczenie środków ogniochronnych wykorzystywanych w materiałach stosowanych w budownictwie*, „Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza”, 2 (2010).
17. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. I. Zagadnienia podstawowe*, „Polimery”, 2 (1999).
18. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. II. Zjawisko zapłonu w polimerach*, Polimery, 6 (1999).
19. Boryniec S., Przygocki W., *Procesy spalania polimerów. Cz. III Opóźnianie spalania materiałów polimerowych*, „Polimery”, 10 (1999).
20. Kicko-Walczak E., *Nowe bezhalogenowe antypiryny – uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru*, „Polimery”, 2 (2008).
21. Bortel K., *Środki pomocnicze w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, „Plastics Review” 11 (2006), 36-46.
22. Morgan A.B., Wilkie C.A., *Flame retardant polymer nanocomposites*, 2007.
23. Jurkowski B., Rydarowski H., *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, Wyd. Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego w Radomiu, 2012.
24. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości, zastosowanie*, „Techniczne Wyroby Włókiennicze”, 3/4 (2008).
25. Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe. Cz. II. Nanokompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych i krzemianów warstwowych*, „Polimery”, 2 (2003).
26. Bras M.Le, Wilkie C.A., Bourbigot S., *Fire retardancy of polymers applications of mineral fillers*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.

dr inż. Dorota Riegert w roku 2012 ukończyła studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, uzyskując stopień doktora nauk technicznych. Jest autorem lub współautorem artykułów publikowanych w czasopismach naukowych i materiałach konferencyjnych, a także autorem referatów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Od czerwca 2012 pracownik Zespołu Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych w CNBOP-PIB, gdzie zajmuje się tematyką związaną z ochroną przeciwpożarową.