

Dr inż. Mariusz Fabijański  
Centrum Naukowo-Techniczne Kolejnictwa

# **PALNOŚĆ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH STOSOWANYCH W TRANSPORCIE SZYNOWYM, OPÓŹNIACZE PALENIA**

## **SPIS TREŚCI**

1. Wstęp
2. Mechanizm palenia się materiałów polimerowych oraz zjawisko spalania
3. Środki uniepalniające tworzywa
4. Podsumowanie

## **STRESZCZENIE**

*W artykule przedstawiono problem ograniczenia palności tworzyw sztucznych stosowanych w transporcie szynowym, zwłaszcza w konstrukcji taboru kolejowego. Opisano proces palenia się materiałów polimerowych i mechanizmy, jakie nimi rządzą. Dokonano przeglądu środków opóźniających palenie się tworzyw, analizując działanie związków organicznych (halogenowych), tlenków antymonu, fosforu i układu azot – fosfor oraz związków rozkładających się z wydzieleniem wody. Scharakteryzowano wady i zalety wspomnianych środków uniepalniających. W podsumowaniu podkreślono potrzebę stosowania w taborze kolejowym materiałów polimerowych, spełniających wymagania bezpieczeństwa pożarowego, zarówno ludzi, jak i środowiska. Konieczne jest prowadzenie intensywnych badań nad poszukiwaniem tworzywa z dodatkiem takiego antypirenu, który będzie skuteczny i bezpieczny dla środowiska, a jednocześnie umożliwi zachowanie wymaganej wytrzymałości.*

## **1. WSTĘP**

Materiały polimerowe (polimery), popularnie nazywane tworzywami sztucznymi, wpisały się na dobre do budowy maszyn, urządzeń technicznych i użytkowych. Ich łatwość formowania – niska energochłonność, mała masa, a przy tym cały czas popra-

wiające się właściwości nowych materiałów powoduje, że są powszechnie stosowane w transporcie szynowym poczynając od zastosowań w nawierzchni, aż po budowę i wyposażenie taboru kolejowego.

W nawierzchni kolejowej wykorzystuje się głównie takie materiały, jak polietyleny, poliuretany i poliamidy. Wykonuje się z nich m.in. dyble śrubowe, przekładki podszynowe, wkładki elektroizolacyjne, geowłókniny i geosiatki. Najważniejszymi cechami tych materiałów są wytrzymałość, trwałość i niezawodność.

Inną grupę stanowią materiały stosowane do budowy taboru szynowego. Z polimerów wykonuje się niemal całe wyposażenie, między innymi takie elementy konstrukcyjne, jak: ściany, podłogi, kabiny WC, a nawet czoła jednostek trakcyjnych. Obecnie trudno sobie wyobrazić wagon kolejowy bez udziału w nim materiałów polimerowych. Można powiedzieć, że objętościowy udział tych materiałów dorównuje w sumie udziałowi stali i metali nieżelaznych.

Trudno w kilku zdaniach opisać wszystkie zastosowania oraz zalety materiałów polimerowych, jednak należy zwrócić szczególną uwagę na bezpieczeństwo pożarowe. Materiały te nie są nieskończenie trwałe we wszystkich warunkach, a poddane działaniu wysokiej temperatury i ognia stają się nietrwałe i powodują zagrożenie dla ludzi i przewożonych ładunków, szczególnie gdy pożar pojawi się w jadącym pociągu. Jest wtedy znacznie utrudniona ewakuacja pasażerów, którzy są narażeni na działanie toksycznych produktów spalania tworzyw sztucznych.

Takie zachowanie wymienionych materiałów spowodowało zaostrzenie wymagań dotyczących bezpieczeństwa pożarowego, a tym samym pojawiło się znaczne zapotrzebowanie na tworzywa o zmniejszonej palności i podwyższonej odporności na płomień. Szczegółowe wymagania, jakie powinny spełniać materiały stosowane w transporcie kolejowym podaje norma PN-K-02511:2000 [20]. W związku z tym, projektant taboru szynowego musi zwrócić szczególną uwagę na odpowiedni dobór materiałów polimerowych. Z jednej strony musi kierować się jak najlepszymi parametrami wytrzymałościowymi, a z drugiej bezpieczeństwem przeciwpożarowym.

Na rynku są dostępne różnego rodzaju tworzywa sztuczne, niektóre z nich zawierają dodatki powstrzymujące palenie się, jednak większość oferowanych materiałów nie jest uniepalniona, w związku z tym staje się konieczna ich modyfikacja. W celu uzyskania właściwości trudnopalnych, polimery wymagają dodatku środków zwanych uniepalniaczami albo opóźniaczami palenia (antypireny). Zadaniem antypirenów jest hamowanie i tłumienie procesu palenia się przez chemiczne i fizyczne oddziaływanie w fazie stałej lub skondensowanej. Znajomość mechanizmów palenia się tworzyw sztucznych pozwala prawidłowo i skutecznie wykorzystać działanie środków zmniejszających palność.

Antypireny są to związki chemiczne o charakterze addytywnym lub reaktywnym. Należą do nich halogenopochodne węglowodorów oraz związki zawierające azot, a także glin i magnez. Na świecie obserwuje się duże zapotrzebowanie na niepalne tworzywa polimerowe, co obrazuje ciągły wzrost zużycia niepalniaczy (rocznie około 4%) na rynkach USA, UE i Japonii [24].

## 2. MECHANIZM PALENIA SIĘ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH ORAZ ZJAWISKO SPALANIA

Palenie się jest wynikiem wielu procesów fizycznych, chemicznych oraz hydromechanicznych, których charakter i przebieg zależy od czynników związanych z postacią, właściwościami, składem i budową chemiczną palącego się materiału, powiązanych ze sobą trudnymi do opisanego zależnościami.

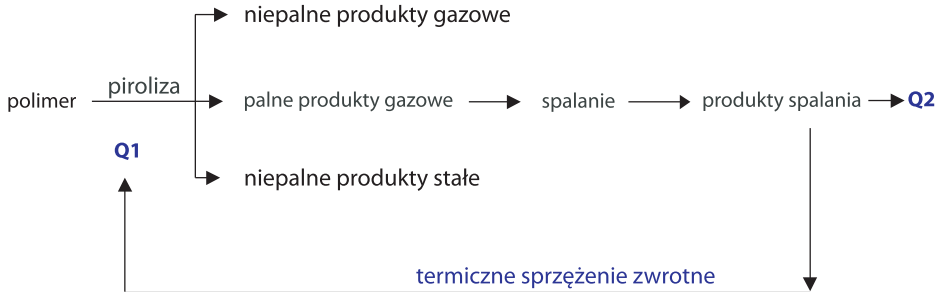
Znanych jest wiele definicji spalania. Podstawowa mówi, że spalanie jest reakcją chemiczną paliwa i utleniacza, podczas której następuje wydzielanie ciepła [24, 25]. Inna natomiast mówi, że jest to szybki, samopodtrzymujący się proces utleniająco-redukujący, rozprzestrzeniający się samorzutnie w środowisku z towarzyszącym płomieniem oraz z wydzielaniem ciepła [3, 9, 13]. Obydwie definicje z powodzeniem można zastosować do opisu palenia się materiałów polimerowych. Często porównuje się je do spalania paliw skondensowanych, przy czym sam proces jest wieloetapowy. W tym procesie mogą dominować trzy mechanizmy [11]:

- rodnikowy, gdy o przebiegu procesu decyduje nagromadzenie rodników lub innych cząstek aktywnych,
- termiczny, w którym decydującą rolę odgrywa nagromadzone ciepło,
- mieszany, łączący w sobie oba poprzednio wymienione.

Początek procesu spalania nazywa się zapłonem. Jest to proces niestacjonarny, w którego skład wchodzi reakcje utlenienia o charakterze autokatalitycznym (samoprzyspieszającym). Zapłon może przebiegać zarówno w całej objętości, jak i w ograniczonym obszarze materiału. Do zapłonu dochodzi na skutek podniesienia temperatury, z reguły w wyniku oddziaływania czynników zewnętrznych, między innymi takich jak:

- ogrzania materiału do wysokiej temperatury przez oddziaływanie płomienia,
- przebiegających reakcji chemicznych (egzotermicznych),
- intensywnego tarcia,
- działania promieniowania o dużej energii.

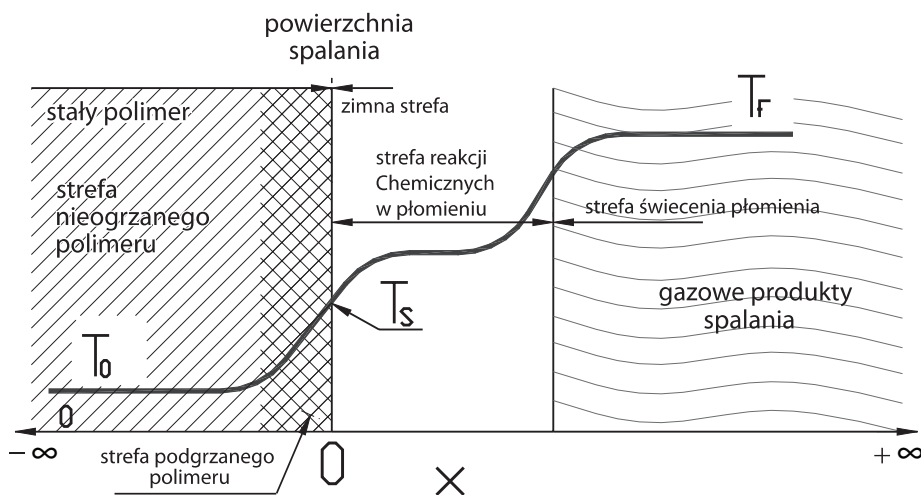
Wynika z tego, że zapłon jest następstwem wzrostu temperatury do tak zwanej temperatury zapłonu. Natomiast sam proces spalania można przedstawiać za pomocą schematu, jaki zaproponowali Fabris i Somer (rys. 1) [5, 10, 12, 16, 21].



Rys. 1. Przebieg procesu spalania tworzyw sztucznych:  $Q_1 + Q_2$  – ciepło pochodzące z procesu spalania, przy czym  $Q_2 \gg Q_1$

Według przedstawionego schematu, cały proces można podzielić na trzy następujące etapy:

1. Pod wpływem dostarczanego ciepła wzrasta temperatura warstwy tworzywa sąsiadującej ze źródłem ciepła. Tworzywa termoplastyczne zaczynają się topić i płynąć, natomiast tworzywa termoutwardzalne i większość produktów naturalnych takich, jak np. drewno pozostaje w zasadzie niezmienną.
2. W dalszym stadium, na skutek wzrastającej temperatury następuje rozkład tworzywa – piroliza, z wydzieleniem produktów gazowych, których palność zależy od chemicznej budowy polimeru. Temperatura i szybkość pirolizy zależą od stabilności termicznej materiału i mechanizmu reakcji rozkładu przebiegających w danych warunkach. Degradacja termiczna tworzywa jest jedynym źródłem paliwa podtrzymującego palenie. Dlatego palność materiałów jest w znacznym stopniu określana zachowaniem się w tym stadium palenia, ponieważ ustalenie samopodtrzymującego się płomienia zależy głównie od wydzielania dostatecznej ilości łatwopalnych i lotnych gazów podczas pirolizy. Gazy te, mieszając się z tlenem tworzą mieszaninę łatwopalaną, związaną z fazą stałą i zdolną do przenoszenia przez promieniowanie i konwekcję dostatecznej ilości ciepła z płomienia, tak aby utrzymać odpowiednią szybkość pirolizy. Oznacza to, że strefa płomienia jest odsunięta w przestrzeni na małą odległość od powierzchni materiału (rys. 2). Takie oddzielenie płomienia i fazy stałej jest niezbędne, w celu umożliwienia wymieszania się lotnych produktów pirolizy z tlenem z powietrza, do otrzymania mieszaniny palnej. Może również występować bezpośrednie utlenianie fazy stałej, bez tworzenia pośrednich gazów palnych, lecz nie jest to istotne w paleniu się większości materiałów tworzywowych. Rozkład termiczny przebiega w trzech zakresach temperatur, w których mają miejsce określone procesy degradacji materiału. W temperaturach  $100 \div 250^\circ\text{C}$  dostarczona energia cieplna



Rys. 2. Rozkład temperatury podczas palenia się polimeru:  $T_0$  – temperatura polimeru,  $T_s$  – temperatura na powierzchni spalania,  $T_f$  – temperatura płomienia

wystarcza tylko dla niskoenergetycznych reakcji, takich jak eliminacja grup funkcyjnych (zwykle na końcach łańcucha polimeru) lub eliminacja małych cząsteczek, jak woda czy chlorowodór. W przedziale temperatur  $250\div 500^\circ\text{C}$  dostarczona energia staje się wystarczająca do rozrywania wiązań wyżej energetycznych, tworzących struktury materiału. Reakcje te powodują depolimeryzację łańcucha polimeru. Proces ten przebiega według mechanizmu „zamka błyskawicznego”, aż do otrzymania palnego monomeru. Mechanizm ten polega na tym, iż „oderwanie” jednego segmentu łańcucha polimeru powoduje „oderwanie” następnego segmentu, aż do otrzymania monomeru, który jest materiałem palnym. W przedziale temperatur ( $250\div 500^\circ\text{C}$ ) w niektórych przypadkach, tworzą się aromatyczne pierścienie skondensowane. W temperaturach  $500^\circ\text{C}$  i wyższych wszystkie utworzone w poprzednim stadium aromatyczne pierścienie skondensowane ulegają dalszej kondensacji z ewentualną eliminacją większości pierwiastków innych niż węgiel. W wyniku tego powstaje zwęglenie (związki, które nie są palne i po spalaniu pozostają w postaci stałej), które ma właściwości izolujące i jest trudnopalne przy normalnym stężeniu tlenu. Jeżeli podczas ostatniego stadium pirolizy tworzące się zwęglenie może być utrzymane w stanie wysokoelastycznym, wytwarzające się gazy będą się w nim zatrzymywały i spowodują spienienie zwęglenia. Tworzenie się tego specjalnego typu zwęglenia podczas pirolizy nazwano spienioną ochronną powłoką ogniodporną. Podczas degradacji dodatkowo powstają związki chemiczne, które nie mają żadnego lub bardzo mały wpływ na proces palenia się, jednakże znacznie pogarszają skutki pożaru z powodu ich toksyczności.

3. Z dalszym wzrostem temperatury szybkość tworzenia gazowych produktów wzrasta do chwili, aż stężenie mieszaniny tych gazów z tlenem z powietrza osiągnie granicę zapalności, przy której następuje zapłon. Ciągłe palenie się w tym stadium zależy od przepływu ciepła z płomienia do fazy skondensowanej, tzn. do polimeru (ciała stałego) (rys. 1), tak aby utrzymać odpowiedni poziom wydzielających się palnych, gazowych produktów rozkładu oraz od dostarczania tlenu z otaczającej atmosfery w ilości wystarczającej do podtrzymania palenia. W tym etapie można mówić zarówno o właściwym spalaniu materiału, jak i o procesie, który samoczynnie się podtrzymuje [1, 18, 22].

Trzy omówione etapy przedstawiają ogólnie cały proces palenia i mechanizmy, jakie nim rządzą. Dzięki temu można poszukiwać metod i środków opóźniających palenie, które są w stanie działać w poszczególnych etapach procesu.

### 3. ŚRODKI UNIEPALNIAJĄCE TWORZYWA

Zadaniem uniepalniaczy (środków uniepalniających), zwanych antypirenami lub inhibitorami spalania [17], jest zwiększenie ognioodporności materiałów polimerowych lub zmodyfikowanie ich zachowania w płomieniu. Działają one przez przerwanie reakcji i zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas palenia. Przerwanie tego łańcucha może nastąpić w punktach zaznaczonych na rysunku 1. Mogą one tłumić płomień, utrudniać przepływ ciepła do tworzywa przez tworzenie zgorzeli przylegającej do powierzchni w miejscu działania płomienia. We wszystkich tych przypadkach, opóźniacz palenia wprowadzony do polimeru ulega termicznemu rozkładowi.

#### 3.1. Działanie związków organicznych (halogenowych)

Uniepalnianie przy użyciu związków halogenowych zalicza się do metod chemicznych. Uniepalniacze halogenowe są najbardziej skutecznymi związkami opóźniającymi palenie, w związku z tym do tej pory powszechnie były stosowane niemal do wszystkich tworzyw sztucznych. Do halogenowych opóźniaczy palenia zalicza się związki pierwiastków wymienionych w kolejności wzrostu skuteczności [23, 24]: fluor, chlor, brom, jod.

Fluor oraz jod nie znalazły powszechnego zastosowania jako środki opóźniające palenie. Związki na bazie tych pierwiastków okazały się mało stabilne termicznie, co bardzo ograniczyło ich zastosowanie. Przed laty związki jodu wydawały się najlepszymi środkami opóźniającymi palenie, jednak wysoka cena oraz szybka degradacja w temperaturach niższych od temperatury zapłonu, wykluczyły je z praktycznych zastosowań.

Do niedawna, z uwagi na skuteczność, bardzo popularnymi antypirenami były związki z zawartością chloru. Zostały one jednak wycofane ze względu na dużą toksyczność produktów spalania oraz ich silnie kwaśny odczyn. Powodowały one bardzo

szybką korozję elementów i konstrukcji stalowych. Bardzo często szkody spowodowane przez korozję były większe niż szkody spowodowane przez sam pożar. W wypadku wagonów kolejowych, pożar w jednym przedziale nie wyrządza tyle szkód, co lawinowo postępująca po nim korozja. W bardzo krótkim czasie uniemożliwiła ona naprawę wagonu, a naruszenie konstrukcji dyskwalifikowało powrót do eksploatacji. Poza tym związki chloru znacznie utrudniały akcje ratownicze.

Obecnie najpopularniejszym składnikiem opóźniaczy palenia jest brom [23]. Mimo relatywnie dużej skuteczności, jego wadą jest cena i podatność na degradację fotochemiczną. Do najbardziej aktywnych antypirenów bromowych należą m.in. kwas tetrabromoftalowy i tetrabromobisfenol A. Ważną cechą antypirenów bromowych jest temperatura uwolnienia bromowodoru HBr. Powinien on zostać wydzielony we wczesnym etapie spalania, a więc przed zapłonem lub w momencie pojawienia się płomienia. Jeśli HBr zostanie uwolniony później, jego skuteczność będzie znacznie mniejsza. Większość antypirenów bromowych stosowanych w praktyce rozkłada się w temperaturze 200÷400°C.

Wydzielanie HBr i innych składników lotnych na początku spalania jest ważnym czynnikiem w opóźnianiu i tłumieniu tego procesu [23]. Bromowódz zmienia mechanizm rozkładu polimeru w fazie stałej i jest aktywnym inhibitorem spalania w fazie gazowej, łącząc się z wolnymi rodnikami H• i OH•, które w znaczny sposób wpływają na proces spalania. Bromowódz tworzy z nimi niepalne substancje gazowe, które dodatkowo utrudniają dopływ tlenu z powietrza do strefy spalania.

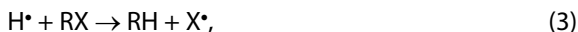
Działanie związków halogenowych jako opóźniaczy palenia podczas spalania węglowodorów, polega na obniżeniu stężenia ośrodków aktywnych, głównie wodoru. Związki halogenowe mogą, tak samo jak polimer, ulegać pirolizie w stanie stałym lub odparowywać do fazy gazowej. Antypireny czynne w fazie skondensowanej ograniczają ilość wydzielających się lotnych produktów palnych kosztem zwiększenia ilości nielotnych produktów pirolizy (tzw. koksu). Przebiegające tu procesy chemiczne są dość złożone i zależą od budowy chemicznej polimeru i antypirenu, temperatury, ciśnienia, wilgotności itp. Natomiast lotne produkty rozkładu typu HX, RX, RH<sub>n</sub> (gdzie: H – wodór, R i X wolne rodniki pochodzące z rozkładu antypirenu oraz polimeru) itd., w prosty sposób przechodzą do fazy gazowej i uczestniczą w reakcjach rodnikowych przebiegających w płomieniu. Produkty te nie mają wpływu na zjawisko zapłonu i mechanizm spalania się polimeru lecz działają inhibitująco na reakcję utleniania tlenku węgla CO do CO<sub>2</sub>, która jest głównym źródłem ciepła w płomieniu [23]. Mechanizm działania uniepalniającego można przedstawić w dwóch etapach:

1. Polimer (zbudowany z węglowodorów) ulega pirolizie (wzory 1–2) do związków zdolnych do reakcji z tlenem z powietrza i rozpoczynających reakcję tlen – wodór, tj. reakcję palenia się węglowodorów:



Jeżeli reakcje te zostaną zatrzymane lub przynajmniej spowolnione, palenie się polimeru również zostanie zatrzymane.

2. Rozkładający się związek halogenowy wchodzi bardzo szybko w reakcje z wymienionymi rodnikami ( $\text{OH}^*$  i  $\text{H}^*$ ) i następuje przerwanie reakcji łańcuchowej palenia się na skutek zastąpienia bardzo aktywnych rodników  $\text{H}^*$  i  $\text{OH}^*$  przez mniej aktywne rodniki X, Br lub R, co prowadzi do zgaśnięcia płomienia. Przedstawiają to równania 3–6.



Związki halogenowe stosuje się również w tak zwanych układach synergicznych, najczęściej z pochodnymi antymonu i fosforu, co dodatkowo podnosi ich skuteczność, a to z kolei pozwala na dodawanie ich w niewielkich ilościach (10% cz. wag.). Tworzywa z tymi antypirenami spełniają najostrejsze kryteria badań ogniowych dotyczących samego procesu palenia się, jednak znaczna ilość dymu wydzielanego podczas palenia się i silnie toksycznych, rakotwórczych produktów powoduje ich dyskwalifikację. Niezależnie od zachowania się w płomieniu, są one same w sobie silnie toksyczne. Podczas użytkowania wydzielają rakotwórcze dioksyny i inne substancje, które między innymi powodują uszkodzenia płodu ludzkiego, odkładają się w tkance tłuszczowej oraz doprowadzają do powstania raka [4, 7]. W związku tym w USA, a także w Unii Europejskiej podjęto prace, które mają na celu ograniczenie stosowania halogenowych opóźniaczy palenia lub całkowite wyeliminowanie z niektórych dziedzin.

Dlatego zaczęto poszukiwać środków, które podczas rozkładu i użytkowania nie będą wydzielać trujących związków. Dąży się do tego, aby toksyczne związki halogenowe zastępować innymi obojętnymi napełniaczami.

### 3.2. Działanie uniepalniające tlenków antymonu

Związkami zmniejszającymi palność polimerów są także tlenki antymonu. Do najbardziej rozpowszechnionych zalicza się związki antymonu trój- i pięciowartościowego. Najważniejszy z nich to trójtlenek antymonu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [3]. Związek ten jest najczęściej stosowany do polimerów zawierających w swej budowie chlor. Przez efekt synergiczny antymon potęguje działanie uniepalniające związków halogenowych. Sam  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , nie stanowi aktywnego inhibitora spalania polimerów, jednak zastosowany wspólnie z chlorowcami i bromowcami (Cl, Br) wydatnie zwiększa ich skuteczność. W połączeniu z chlorowanymi związkami organicznymi (polimerami zawierającymi chlor), rozkładającymi się w temperaturze zapłonu,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wydziela HCl (kwas solny), który znacząco wpływa na przyspieszenie korozji. Jest to zjawisko bardzo niekorzystne.



Optymalne właściwości uniepalniające mieszaniny  $Sb_2O_3$  i związku halogenowego występują przy stosunku molowym 1 : 3. Synergiczne oddziaływanie polega na katalizowaniu reakcji syntezy lotnego trójhalogenku antymonu  $SbX_3$ , który silnie wpływa na przebieg reakcji chemicznych w płomieniu. Halogenki antymonu rozkładają się w strefach przedpłomiennej i spalania, są aktywnymi inhibitorami spalania w fazie stałej i przyspieszają tworzenie wielkocząsteczkowych struktur węglowych oraz koksu.

Dodatek  $Sb_2O_3$  wpływa jednak na pogorszenie właściwości mechanicznych, a sam antymon jest pierwiastkiem toksycznym. Podobnie jak przy stosowaniu środków halogenowych, również w tym przypadku wydzielają się duże ilości dymu [2].

### **3.3. Działanie środków opóźniających palenie opartych na fosforze oraz układzie azot – fosfor**

Innymi środkami opóźniającymi palenie są antypireny zawierające fosfor i azot. Uniepalnienie przy użyciu tych środków zalicza się do metod chemicznych oraz metod, w których podczas spalania wydzielają się duże ilości niepalnych gazów. Antypireny fosforowe mogą pozostawać w fazie stałej i oddziaływać na procesy degradacji tworzywa lub przechodzić do fazy gazowej, w której łączą się z rodnikami [2, 17]. W polimerach zawierających tlen [np. poli(tereftalan etylenu), poli(metakrylan metylu)], istotną rolę w utrudnianiu spalania spełniają wiązania fosfor – tlen (P – O). W obecności antypirenów fosforowych reakcje chemiczne w dużym stopniu prowadzą do usieciowanych struktur poliaromatycznych, które następnie przekształcają się w produkt skarbonizowany (koks).

Na powierzchni materiału polimerowego antypireny fosforowe wytwarzają warstwę ochronną złożoną z poli(kwasów fosforowych) o dużej lepkości. Warstwy powierzchniowe mają małą przenikalność, dzięki czemu utrudniają dopływ ciepła do wnętrza tworzywa, a przez zmniejszenie dyfuzji lotnych produktów pirolizy ograniczają dopływ świeżego paliwa do strefy spalania w płomieniu. W rezultacie temperatura płomienia ulega obniżeniu. Inhibitory fosforowe przyspieszają procesy dehydratacji, sieciowania i cyklizacji, a więc reakcji sprzyjających tworzeniu szkieletu węglowego i koksu, a także zmniejszają ilość produktów lotnych. Dzięki obecności opóźniaczy fosforowych, zawartość koksu może osiągnąć nawet 80% masy wyjściowego polimeru, przy czym do koksu przechodzi prawie 75% użytego fosforu.

Jako antypireny stosuje się również mieszanki środków uniepalniających, będących związkami azotu i fosforu. Środki zawierające azot i inhibujące spalanie polimerów to między innymi triazyna, moczniki, izocyjaniany lub guanidyna [2]. Można je wprowadzać jako samodzielne dodatki lub w połączeniu ze związkami fosforowymi. Najczęściej są one stosowane do włókien celulozowych, poliamidowych, do poliakrylonitrylu i poliuretanów. Inhibitowanie (opóźnianie) spalania polimerów przez układ azot – fosfor jest zjawiskiem bardzo złożonym. Wpływa na nie rodzaj związku azotowego i towarzyszącego mu związku fosforowego, budowa chemiczna i struktura fizyczna

tworzywa oraz stężenie niepalniaczy. Jako bardzo skuteczny środek opóźniający palenie się polimerów zawierających azot, zwłaszcza poliuretanów, jest zalecany metalo-organiczny kompleks kobaltu  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , którego jeden mol w procesie rozkładu termicznego, wydziela do fazy gazowej niemal sześć moli lotnych produktów niepalnych.

Jak już wspomniano, azotowe środki niepalniające stosuje się często wspólnie ze związkami fosforowymi. Ze względu na zjawisko synergizmu, kwas fosforowy w połączeniu z zasadami azotowymi (guanidyna, mocznik i inne), jest uznawany za skuteczny inhibitor spalania materiałów celulozowych (np. bawełny, włókna wiskozowego). Azot wzmacnia wiązanie fosforu z polimerem i zapobiega wypłukiwaniu środka fosforowego z włókna. Związki azotowe wzmagają kondensację kwasu fosforowego do poli(kwasów fosforowych), które są wydajnymi katalizatorami fosforylacji celulozy. Grupy aminowe ułatwiają rozkład węglowodanów w niższej temperaturze z utworzeniem produktu skarbonizowanego oraz w niektórych przypadkach wody. Tlenki azotu z kolei łączą się z wolnymi rodnikami w strefie spalania płomienia.

Uwalnianie tak dużych ilości gazowych produktów powoduje jednocześnie znaczne wydzielanie się dymu. Gazowe produkty spalania są również bardzo toksyczne. Często w wyniku niepełnego procesu spalania, szczególnie poliuretanów, wydziela się cyjanowodór. W przypadku obecności w tworzywie samych związków fosforu jako antypirenow, podczas niepełnego spalania wydzielają się silnie toksyczne gazy [2, 9]. Wysoka toksyczność produktów spalania oraz znaczne ilości wydzielanego dymu podczas spalania spowodowały systematyczne ograniczanie, zarówno halogenowych, jak i fosforowych środków opóźniających palenie [7].

### **3.4. Działanie związków rozkładających się z wydzielaniem wody jako czynnika opóźniającego palenie**

Napełniacze rozkładające się z wydzielaniem wody, dały nowe możliwości i wyznaczyły kierunki rozwoju technologii trudnopalnych tworzyw sztucznych. Do napełniaczy tego typu zalicza się głównie wodorotlenki metali. Stanowią one ponad 50 procent masy wszystkich antypirenow sprzedawanych w skali światowej [3, 7, 19]. W zależności od rodzaju materiału polimerowego i sposobu jego użytkowania, napełniacz antypirenowy dodaje się w ilości od 5 do 65% cz. wag. Polimery z dodatkiem tak dużej ilości opóźniacza palenia można traktować jako materiały kompozytowe. Niezależnie od działania danego antypirenu, sam fakt jego dużej zawartości wydatnie zmniejsza stężenie potencjalnego składnika palnego jakim jest polimer. W związku z tym w procesie spalania wydziela się mniejsza ilość ciepła i powstaje znacznie mniej dymu.

Wodorotlenki działają jak wydajna „studnia ciepła”, gdyż zapobiegają nagraniu się polimeru do temperatury zapłonu. Podczas zapłonu oraz samego procesu spalania zostaje uwolniona woda, która następnie paruje, pochłaniając duże ilości ciepła (proces endotermiczny), a co za tym idzie obniżając temperaturę w strefie spalania [3]. Uwolniona para wodna przedostaje się do strefy spalania, gdzie jako dodatkowy skład-

nik zmniejsza stężenie gazów palnych i tlenu. W efekcie następuje dodatkowo obniżenie temperatury samego płomienia. Tlenki metali pochodzące z rozkładu napełniacza tworzą warstwę ochronną na powierzchni materiału, utrudniającą transport lotnych produktów rozkładu do płomienia oraz tlenu do wnętrza tworzywa. Tłumią one też powstawanie dymu.

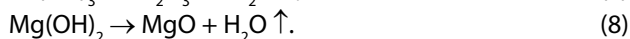
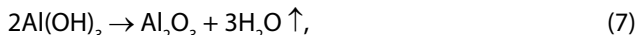
Dwa najważniejsze związki z tej grupy to wodorotlenek glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i wodorotlenek magnezu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Obydwa zawierają znaczącą ilość związanej wody, odpowiednio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 34,6% i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 31%. Wodorotlenek glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (często stosowane jest oznaczenie ATH (ang. *aluminium trihydrate*) rozkłada się w temperaturze około 205°C; ale ścisła temperatura jego rozkładu zależy od wymiarów ziarna i może zmieniać się w granicach 190÷230°C. Endotermiczny proces dehydratacji  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pochłania znaczną ilość energii (około 1 170 kJ/kg).

Za pomocą  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zmniejsza się palność m.in. poliolefin, poliakrylonitrylu, poliestrów, żywic epoksydowych, kaucuków syntetycznych, laminatów, PVC pod warunkiem, iż temperatura przetwarzania materiałów nie przekracza jego temperatury rozkładu. Te materiały są bardzo popularne w budowie taboru kolejowego, szczególnie żywice stosowane w laminatach służące na elementy konstrukcyjne i jego wyposażenie.

Duża zawartość ATH może jednak spowodować wzrost lepkości stopionego tworzywa i utrudniać tym samym proces przetwórczy. Można zmniejszyć to zjawisko dobierając na przykład napełniacz o stosownym wymiarze cząstek, strukturze i szorstkości powierzchni oraz stosując technikę mieszania zapewniającą jednorodność rozłożenia ATH w tworzywie. Wodorotlenek glinu, jak już wspomniano, dodaje się do polimerów, których temperatura przetwórstwa nie może przekraczać temperatury jego rozkładu, dlatego jest powszechnie stosowany głównie we wszelkiego rodzaju laminatach, a więc wyrobach o dużych gabarytach. Ten fakt powoduje, iż zajmuje on pierwsze miejsce pod względem ilości zużywanego środka. Ważnymi zaletami ATH są: stosunkowo niska cena, łatwość przechowywania oraz brak toksyczności i oddziaływania korozyjnego produktów spalania [15].

Drugie miejsce wśród związków mineralnych stosowanych jako uniepalniacze zajmuje wodorotlenek magnezu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [6, 7, 14, 19]. Ze względu na wyższą temperaturę rozkładu (340°C), znalazł on zastosowanie w polimerach przetwarzanych w zakresie wyższych temperatur. Wodorotlenek magnezu jest dostępny jako proszek o wymiarach ziaren 0,5–5  $\mu\text{m}$  i powierzchni właściwej od 7 do ponad 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . Jest droższy od ATH, a jego zawartość w tworzywie może przekraczać nawet 50% cz. wag., tzn. istnieją możliwości techniczne wprowadzenia tak dużej ilości, co wynika z kształtu ziaren i ich wielkości. Stosuje się go głównie do tworzyw termoplastycznych, poliestrów nienasyconych oraz w mieszaninach polimerowych o różnym składzie. Stosowany w małych ilościach wpływa na poprawę właściwości fizycznych i przetwórczych tworzywa. Jego podstawową zaletą jest stabilność w wyższych temperaturach (do 340°C) przez co może być dodawany do tych tworzyw, do których ATH nie można stosować ze względu na temperaturę rozkładu [8].

Jak już mówiono, po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury, wodorotlenki metali rozkładają się z wydzieleniem pary wodnej. Jest to proces endotermiczny, który utrzymuje temperaturę tworzywa poniżej temperatury zapłonu. Jednym z produktów rozkładu są tlenki metali o dużej pojemności cieplnej, które oprócz wody, także spełniają rolę „studni cieplnych”. Równania (7) i (8) pokazują przebieg procesu rozkładu:



Na powierzchni materiału polimerowego tlenki tworzą również ceramiczną warstwę ochronną.

Wodorotlenki ograniczają wytwarzanie dymu. Przypuszcza się, że na powierzchni warstwy tlenkowej następuje absorpcja karbonizowanych (zwęglonych) produktów rozkładu, które następnie są utleniane do  $\text{CO}_2$ . Jedyny lotny produkt rozkładu wodorotlenków stanowi para woda, zatem nie ma produktów spalania o właściwościach sprzyjających szybkiej korozji. Wodorotlenki nie są jedynymi przykładami nieorganicznych opóźniaczy palenia. Do tej grupy napełniaczy zalicza się również inne substancje stosowane w postaci proszków, takie jak: talk, kaolin, mika lub nawet włókno szklane, które oprócz wzmocnienia – powoduje zwiększenie tzw. odporności cieplnej kształtu.

Podsumowując, można wyróżnić następujące zalety antypirenów mineralnych:

- bardzo dobre tłumienie dymu, a co za tym idzie mała ilość wydzielanych produktów spalania oraz dodatkowo ich niska toksyczność,
- brak kwaśnego odczynu produktów spalania, a tym samym brak działania przyspieszającego korozję konstrukcji stalowych,
- bezpieczeństwo dla środowiska,
- możliwość nieograniczonego barwienia tworzywa z uniepalniaczem.

Pomimo tych zalet antypireny mają również kilka wad, do których można zaliczyć:

- trudności technologiczne z wprowadzeniem dużej ilości tego typu napełniacza do tworzywa,
- pogorszenie właściwości mechanicznych oraz, co z tym jest związane, konieczność modyfikacji przez wprowadzenie dodatkowych związków.

## 4. PODSUMOWANIE

W ostatnich kilkunastu latach wzrósł znaczny udział i znaczenie tworzyw sztucznych jako materiałów konstrukcyjnych. Można powiedzieć, że trudno w dzisiejszych konstrukcjach nie zauważyć tych materiałów. Widać to wyraźnie na przykładzie budo- wy środków transportu kolejowego. Z tych materiałów wytwarza się wysoce zaawansowane technologicznie wyroby, którym stawia się wymagania znacznej odporności na płomień. Pożary z udziałem tworzyw sztucznych spowodowały i powodują znacz-

ne straty materialne i są bardzo niebezpieczne dla ludzi, jak i środowiska. Fakty te dały podstawę do zaostrzenia przepisów dotyczących bezpieczeństwa pożarowego.

Problem palności materiałów polimerowych i ich uniepalnienie dotyczy niemal wszystkich dziedzin życia począwszy od transportu po elektronikę, budownictwo i inne, co powoduje duże zainteresowanie środkami uniepalniającymi. Rozpoczęte prace naukowe pozwoliły na opracowanie skutecznych antypirenów, nie zawsze jednak przyjaznych środowisku.

Kolejnym aktualnym problemem to spadek właściwości mechanicznych po dodaniu do tworzywa uniepalniacza. W tym kierunku prowadzi się bardzo intensywne badania nad opracowywaniem optymalnych składów i proporcji tak, aby dany polimer spełniał wymagania palnościowe, a jednocześnie posiadał dobre właściwości mechaniczne. Antypireny, jak wcześniej wspomniano, nie zawsze są przyjazne środowisku, stwarzają zagrożenie dla ludzi, a produkty powstałe podczas palenia są silnie toksyczne i rakotwórcze.

Alternatywą okazują się związki nieorganiczne: wodorotlenek glinu i magnezu, które w swojej budowie mają związane znaczne ilości wody. Tworzywa z tymi antypirenami nadają się do recyklingu, podczas palenia nie wydzielają się toksyczne produkty, bardzo dobrze tłumią dym, jednak pogarszają znacznie właściwości mechaniczne. Idealny antypiren to związek, który działałby w fazie gazowej i skondensowanej, był bezpieczny dla środowiska i skuteczny. Warunkiem opracowania dobrego układu uniepalniającego jest prowadzenie intensywnych badań nad procesem spalania i opracowywanie dokładnych metod pomiarowych.

Podsumowując, konstruktor projektujący tabor lub inne jego elementy (wyposażenie) musi brać pod uwagę wiele wariantów i rozwiązań oraz uwzględniać właściwości materiałów już nie tylko pod względem użytkowym, ale i pod względem szeroko pojętego bezpieczeństwa.

## BIBLIOGRAFIA

1. Aseeva R. M., Zaikov G. E.: *Flammability of Polymeric Materials*. „Advances in Polymer Science”, 1985, 75, 172.
2. Birnbaum L.S., Staskal D.F.: *Brominated flame retardants: cause for concern?* „Environ Health Perspect”. 2004, January: 112(1): 9–17.
3. Boryniec S., Przygocki W.: *Procesy spalania polimerów*. „Polimery”, 1999, nr 44.
4. Brzozowski Z.K., Kijeńska D., Zatorski W.: *Palność polimerów*. „Plastics Review”, 2001, nr 9, s. 22.
5. Buchowski H., Ufnalski W.: *Podstawy termodynamiki*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1994.
6. Eriksson P., Jacobsson E., Kredriksson A.: *Brominated Flame Retardants: A Novel Class of Developmental Neurotoxicants in Our Environment*. „Environ Health Prospect”, 2001, September: 109(9), 903–8, 2003.

7. Garbarski J., Fabijański M.: *Wpływ napełniacza mineralnego na palność tworzyw sztucznych.* „Przegląd Mechaniczny”, 2003, nr 7–8.
8. Gościański M., Maciejewski H., Guliński J., Leda H.: *Badanie wpływu modyfikacji mineralnych napełniaczy proszkowych silanami na wybrane właściwości mechaniczne linowego polietylenu małej gęstości.* „Polimery”, 2004, nr 49.
9. Hindersinn R.R., Witschard G.: *Flame Retardancy of Polymeric Materials.* T. 4. Wydawnictwo W.C. Kuryła, A.J. Paapa, 1978.
10. Hirschler M.M.: *Thermal analysis and flammability of polymers Effect of halogen-metal additive systems.* „European Polymer Journal”, Volume 19, Issue 2, 1983, Pages 121–129.
11. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: *Palność polimerów i materiałów polimerowych.* Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2007.
12. Janowska G.: *The Influence of Flame Retardants on the Thermal Stability of CIS-1, 4-Polyisoprene,* „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” Volume 53, Number 1 / May, 1998.
13. Kowalewicz A.: *Podstawy procesów spalania.* Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2000.
14. Materiały promocyjne firmy Martinswerk GmbH (dotyczące wodorotlenku glinu ATH).
15. Materiały promocyjne firmy Martinswerk GmbH (dotyczące wodorotlenku magnezu).
16. Menon A.R.R.: *Flame-Retardant Characteristics of Natural Rubber Modified with a Bromo Derivative of Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid.* „Journal of Fire Sciences”, 1997, Vol. 15, No. 1, s. 3–13.
17. Metcalfe E., Smith C., Tetteh J.: *Mechanistic Studies of Fire Retardants.* The 12<sup>th</sup> Annual BCC Conference on Flame Retardancy. London, 2001.
18. Ochenduszek K.: *Termodynamika stosowana.* Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1974.
19. Pietruszka N., Brzozowski Z. K.: *Nowe ciekłe reaktywne antypireny azotowo-fosforowe do samogasnących pianek poliuretanowych.* „Polimery”, 2000, nr 3.
20. PN-K-02511:2000. *Tabor kolejowy. Bezpieczeństwo przeciwpożarowe materiałów. Wymagania.*
21. Ślusarski L., Janowska G.: *The flammability fo cis-1,4-polybutadiene vulcanizates.* „Polimery”, 2000, 45, 6.
22. Tommasi W., Jankowska H.: *Chemia fizyczna.* Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1980.
23. Tortizsch J.: *Plastics Flammability Handbook. Principles – Regulations – Testing and Approval.* Carl Hanser Verlag, 2004.
24. Troitzsch J.: *International Plastics Flammability. Handbook.* Monachium, Hanser Publ., 1990.
25. Zeldovich Ya.B., Barenblat G.J., Librovich V.B., Mahriladze G.: *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva.* Moskwa, Wydawnictwo „Nauka”, 1980.