

## Effect of phosphorus-containing flame retardants on the flammability of polyisocyanurate foams

# Wpływ antypirenów fosforowych na palność pianek poliizocyjanurowych

DOI: 10.15199/62.2023.1.7

Four polyisocyanurate foams differing in the type of addn. of flame retardants ( $BPO_4$ , 4-amino-1,2,4-triazole phosphate,  $(NH_4)_2B_5O_8$  or ammonium polyphosphate) were prepd. Their fire parameters, oxygen index, apparent  $d$ ., and thermal and SEM anal. were detd. The use of  $BPO_4$  was beneficial in terms of reducing the flammability and smoke ability of the tested materials.

**Keywords:** phosphorus-containing flame retardants, flammability, polyisocyanurate foams

Omówiono fosforowe środki ograniczające palność stosowane w piankach poliizocyjanurowych, które stanowią jeden z najbardziej popularnych rdzeni płyt warstwowych stosowanych w termoizolacji. Przedstawiono wyniki badań palności nowo opracowanych związków o potencjalnym działaniu ograniczającym palność. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, komory do badania dymotwórczości oraz aparatu do pomiaru indeksu tlenowego. Wykonano również badania charakteryzujące zwęgliny otrzymane po spaleniu w kalorymetrze stożkowym. Dodatkowo wykonano analizę termiczną środków zmniejszających palność oraz wytworzonych z ich udziałem pianek.

**Słowa kluczowe:** środki zmniejszające palność zawierające fosfor, łatwopalność, pianki poliizocyjanurowe

Pianki poliizocyjanurowe (PIR) do zastosowania w rdzeniach płyt warstwowych powinny charakteryzować się budową zamkniętokomórkową, która przyczynia się do poprawy ich właściwości izolacyjnych. Do produkcji pianek typu PIR stosowane są większe ilości izocyjanianu niż przy produkcji pozostałych pianek poliuretanowych. Wyrób ten jest przez to droższy, jednak uzyskuje większą odporność na podwyższoną temperaturę i na działanie ognia, co jest bardzo ważnym parametrem wyrobów warstwowych w odniesieniu do przegród budowlanych. Reakcja na ogień płyt warstwowych określana jest zgodnie z wymaganiami

normy<sup>1)</sup>, a odporność ogniowa przegród powstałych z ich zastosowaniem zgodnie z normą<sup>2)</sup>.

W warunkach niecałkowitego spalania (znaczna większość przypadków pożarów) oraz różnorodnej budowy polimerów w skład produktów spalania często wchodzi tlenek węgla, cyjanowodór, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a także kwasy halogenowe, tlenki azotu i siarki.

Wśród stosowanych w praktyce środków zmniejszających palność materiału największe znaczenie mają związki fosforu, boru, bromu i chloru<sup>3)</sup>. Jednak pomimo bardzo



Dr inż. Kamila MIZERA (ORCID: 0000-0001-7427-7588) ukończyła studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2021 r. uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Od lipca 2019 r. jest zatrudniona w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, obecnie na stanowisku asystenta. Prowadzone przez nią prace badawcze dotyczą opracowywania nowych ogniobezpiecznych kompozytów hybrydowych oraz badania palności i dymotwórczości tych materiałów, a także analizy substancji niebezpiecznych powstających podczas rozkładu i spalania chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych. Specjalność – przeciwdziałanie poważnym awariom przemysłowym.



Dr inż. Maciej CELIŃSKI (ORCID: 0000-0003-4517-0903) ukończył studia magisterskie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. W 2015 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych. Przez 7 lat pracował jako asystent w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. W swojej pracy naukowej zajmował się syntezą materiałów wybuchowych, ciekłokrystalicznych, a także opracowaniem związków chemicznych jako aktywnych składników mieszanin ograniczających palność tworzyw sztucznych. Specjalność – uniepalnianie tworzyw sztucznych.

**\* Adres do korespondencji:**

Zakład Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, tel.: (22) 623-46-86, fax: (22) 623-36-93, e-mail: kamila.mizera@ciop.pl

dobrych właściwości, halogenowe środki zmniejszające palność tworzą wysoko toksyczne produkty powstające podczas ich spalania. Ponadto wykazują one także silne właściwości korozyjne, dlatego też duża część halogenowych środków zmniejszających palność została wycofana z użycia.

Obecnie najpopularniejszymi i najwydajniejszymi środkami zmniejszającymi palność są tzw. pęczniejące środki zmniejszające palność IFR (*intumescent flame retardants*)<sup>4</sup>. Mechanizm działania opóźniaczy palenia IFR polega na powstaniu zwęglonej warstwy. Tworzenie zwęgliny jest procesem złożonym z wielu etapów, z których można wyróżnić fragmentację łańcucha, tworzenie sprzężonych wiązań podwójnych, cyklizację, aromatyzację, zespolenie pierścieni aromatycznych i grafityzację<sup>5</sup>. Z chemicznego punktu widzenia zwęglina jest więc gęsto usieciowanym, porowatym ciałem stałym składającym się z policyklicznych węglowodorów aromatycznych, których uporządkowanie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Powstawanie zwęgliny jest prawdopodobnie najważniejszym mechanizmem w fazie skondensowanej, mającym wpływ na proces palenia. Zwęglina służy jako bariera chroniąca materiał przed wpływem zewnętrznego promieniowania cieplnego oraz jako „środek” stabilizujący warstwę węglową przed utlenieniem do tlenku i ditlenku węgla. Rozmiary i struktura zwęgliny są ściśle związane ze składem chemicznym polimeru. Zwęglina może przyjmować postać zwartej warstwy na powierzchni materiału lub strukturę spioną (pod wpływem powstających produktów gazowych) chroniącą dolne warstwy materiału przed oddziaływaniem ciepła.

Pomimo że nie opracowano jednego uniwersalnego środka ograniczającego palność, istnieje cały wachlarz rozwiązań (mechanizmów), które można wykorzystać w procesie przygotowywania mieszaniny ograniczającej palność. Efekt zmniejszenia przepływu ciepła do wnętrza polimeru, zwany efektem radiacyjnym, można osiągnąć poprzez wprowadzenie związków, takich jak wodorotlenek glinu ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )<sup>6</sup> lub wodorotlenek magnezu ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )<sup>7</sup>, które rozkładając się, wydzielają dużą ilość wody, dając silny efekt endotermiczny. Schłodzona i częściowo rozłożona materia organiczna zmieszana z tlenkami metali tworzy ciekłą, ale odporną warstwę, częściowo zapobiegającą przedostawaniu się tlenu i ciepła do dolnych warstw materiału, co spowalnia proces rozkładu, a tym samym

rozprzestrzenianie się ognia i szybkość spalania. Bardzo dobrym dodatkiem pomagającym wzmocnić warstwę zwęgloną jest grafit ekspandowany lub tlenek grafenu<sup>8</sup>.

Innym popularnym tego typu rozwiązaniem jest zastosowanie krzemianów<sup>9</sup>. Wśród nich występuje kilka naturalnych minerałów, takich jak talk, mika, kaolin, wollastonit, montmorylonit, które są nieorganicznymi solami kwasów krzemowych. Na podstawie opublikowanych badań stwierdzono, że krzemiany w większości są związkami nierozpuszczalnymi w wodzie i wykazują bardzo dobre właściwości opóźniające palenie. Ponadto wykazują bardzo małą toksyczność oraz wysoką stabilność chemiczną i termiczną. Podczas rozkładu wytwarzają niewielką ilość gazów, których skład ogranicza się przede wszystkim do nietoksycznej pary wodnej. Krzem jest również obiecującym materiałem do wykorzystania w przyszłych preparatach zmniejszających palność<sup>10</sup>. Zaobserwowano, że dodatek silikonu zmieszanego z wodorotlenkiem magnezu do kopolimeru etylen-octan winylu (EVA) podniósł wartość indeksu tlenowego (LOI %) do 43% i znacząco obniżył wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR) podczas testów z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego<sup>11</sup>. Niemniej jednak tak dobre właściwości można osiągnąć tylko przy 55-proc. udziale środka ograniczającego palność w polimerze, a dodatek już na poziomie 20–30% często wywiera bardzo silny wpływ na właściwości mechaniczne samego materiału.

## Część doświadczalna

### Materiały

Do badań wykorzystano autorską piankę poliizocyanurową, w której jako główne składniki wykorzystano polieterowy polioliol na bazie sorbitolu (PCC Rokita), poliestrowy polioliol na bazie glikolu dietylenowego i bezwodnika ftalowego (Purinova) oraz polimeryczny diizocyanian difenylometanu (Minova). Opracowane pianki różniły się przede wszystkim zastosowanym związkiem ograniczającym palność. Do ich wytworzenia zastosowano cztery środki zmniejszające palność, takie jak: fosforan boru (BF), fosforan 4-amino-1,2,4-triazolu (4ATF), pentaboran amonu (BA) (Sigma Aldrich), polifosforan amonu (APP) (WTH Walter Thieme Handel GmbH). Ewentualne zmiany w formule były wymagane w celu dopasowania mieszaniny do samego środka ograniczającego palność. Oznaczenia bada-



Dr inż. Paweł KOZIKOWSKI (ORCID: 0000-0002-0854-4024) w roku 2008 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2014 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Od lipca 2019 r. jest zatrudniony w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, obecnie na stanowisku asystenta. Prowadzone przez niego prace badawcze dotyczą analizy morfologicznej nanoobjektów, pozwalającej na jednoznaczne porównanie i klasyfikowanie cząstek na podstawie wartości liczbowych odzwierciedlających ich budowę. Specjalność – metody charakteryzowania nanoobjektów, ich agregatów i aglomeratów.



Dr inż. Monika BORUCKA (ORCID: 0000-0003-0261-0147) w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. W 2014 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – chemia analityczna, analiza zanieczyszczeń środowiska.

Table 1. Designation of the PIR foams tested

Tabela 1. Oznaczenie badanych pianek PIR

Pianka	Środek opóźniający palenie
REF	-
PIR_BF	fosforan boru
PIR_4ATF	fosforan 4-amino-1,2,4-triazolu
PIR_BA	pentaboran amonu
PIR_APP	polifosforan amonu

nych pianek i rodzaj stosowanego środka ograniczającego palność przedstawiono w tabeli 1. Materiał odniesienia, bez dodatku środka zmniejszającego palność, został oznaczony symbolem REF. Zawartość procentowa każdego z wymienionych środków ograniczających palność w piance wynosiła  $15 \pm 1\%$  mas. w stosunku do całej masy pianki.

### Metodyka badań

Jednoczesna analiza termiczna została przeprowadzona za pomocą analizatora termicznego STA 449F3 Jupiter firmy Netzsch. Próbkę środków zmniejszających palność i pianek PIR o masie ok. 10 mg ogrzewano w piecu analizatora termicznego z prędkością narostu temp.  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  w zakresie temp.  $30\text{--}900^\circ\text{C}$ . Pomiar prowadzono przy przepływie powietrza  $30\text{ mL}/\text{min}$ .

Parametry pożarowe oznaczono za pomocą kalorymetru stożkowego firmy Fire Testing Technology<sup>12, 13</sup>. W trakcie pomiarów próbki o wymiarach  $100 \times 100\text{ mm}$  i grubości  $25\text{ mm}$  poddawano działaniu zewnętrznego strumienia promieniowania cieplnego o gęstości  $35\text{ kW}/\text{m}^2$  symulującego ekspozycję cieplną i fazy rozwoju pożaru. Wykonano po co najmniej 3 pomiary dla każdego materiału. Pozostałości zwęglenia otrzymane z kalorymetru stożkowego badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią z dyspersją energii (EDS) za pomocą aparatu Hitachi SU70, w warunkach wysokiej próżni, przy napięciu przyspieszenia  $15\text{ kV}$ .

Maksymalna gęstość optyczna dymu ( $D_s$ ) została określona za pomocą komory do badań dymotwórczości firmy Fire Testing Technology Ltd.<sup>14</sup>. Do badań wykorzystano płaskie próbki o wymiarach  $75 \times 75\text{ mm}$  i grubości  $10\text{ mm}$ , na które działał promiennik ciepła o promieniowaniu  $25\text{ kW}/\text{m}^2$ , powodując ich termiczny rozkład, czego konsekwencją było wydzielanie dymów. Wykonano po co najmniej 3 pomiary dla każdego rodzaju materiału.

Badanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego przeprowadzono wg normy<sup>15</sup> w temperaturze pokojowej za pomocą aparatu Oxygen Index Module firmy Concept Equipment, stosując próbki pianek o wymiarach  $10 \times 10 \times 100\text{ mm}$ .

Badanie gęstości pianek polegało na określeniu masy i objętości próbki oraz obliczeniu stosunku tych wielkości zgodnie z normą<sup>16</sup>. Do wyznaczenia gęstości zostały użyte próbki o wymiarach  $100 \times 100 \times 25\text{ mm}$ .

### Wyniki badań

Krzywe ubytku masy (TG) i pochodnej ubytku masy (DTG) uzyskane podczas analizy termicznej środków zmniejszających palność i pianek PIR przedstawiono na rys. 1. Temperatury degradacji poszczególnych etapów tych materiałów zestawiono w tabeli 2.

Rozkład termiczny środków zmniejszających palność wykazał, że największą odporność wykazywał fosforan boru (BF) (tabela 2), dla którego ubytek masy podczas badania wyniósł tylko  $3,5\%$ . Fosforan 4-amino-1,2,4-triazolu (4ATF) charakteryzował się występowaniem trzech etapów degradacji, z których pierwszy zachodził w temp.  $95^\circ\text{C}$  i był związany z odparowaniem resztek wilgoci. Kolejne dwa etapy były związane z rozkładem gazowych produktów rozkładu, w tym prawdopodobnie dużej ilości amoniaku, azotu oraz jego tlenków. Pentaboran amonu (BA) również rozkładał się w trzech etapach. Pierwsze dwa występujące w temp.  $151$  i  $189^\circ\text{C}$  były związane z uwolnieniem wody hydratacyjnej. Powyżej temp.  $250^\circ\text{C}$  obserwowano kolejny ubytek masy, związany prawdopodobnie z uwolnieniem amoniaku. W przypadku polifosforanu amonu (APP) zaobserwowano występowanie kilku etapów degradacji. Związek zaczynał się rozkładać w temp.  $249^\circ\text{C}$ , powyżej której następował rozkład gazowych produktów rozkładu. Pozostałości po spaleniu w  $900^\circ\text{C}$  ( $U_{900}$ ) środków zmniejszających palność układały się w kolejności od największej do najmniejszej następująco:  $\text{BF} > \text{BA} > \text{APP} > \text{4ATF}$ . Pianki PIR mają w swojej budowie pierścienie izocyjanurowe, które powstają w wyniku trimeryzacji cząsteczek polimerycznego izocyjanianu<sup>17</sup>. Wiązania izocyjanurowe dysocjują w temp.  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ , przez co pianki PIR charakteryzują się większą odpornością ogniową niż pianki poliuretanowe, które rozkładają się już w temp. ok.  $200^\circ\text{C}$ <sup>18</sup>. Pianka REF charakteryzowała się dwoma etapami rozkładu w temp.  $293^\circ\text{C}$  i  $556^\circ\text{C}$ , które związane były z rozkładem



Mgr inż. Jan PRZYBYSZ (ORCID: 0000-0002-3958-1581) ukończył studia magisterskie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Obecnie jest chemikiem w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych. Specjalność – badanie charakterystyk wybuchowych pyłów palnych oraz parametrów pożarowych.



Dr Agnieszka GAJEK (ORCID: 0000-0003-2461-5352) w roku 1998 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a w 2003 r. studia podyplomowe z zakresu bezpieczeństwa procesów przemysłowych na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej. Jest asystentem w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie. Specjalność – technologia chemiczna.

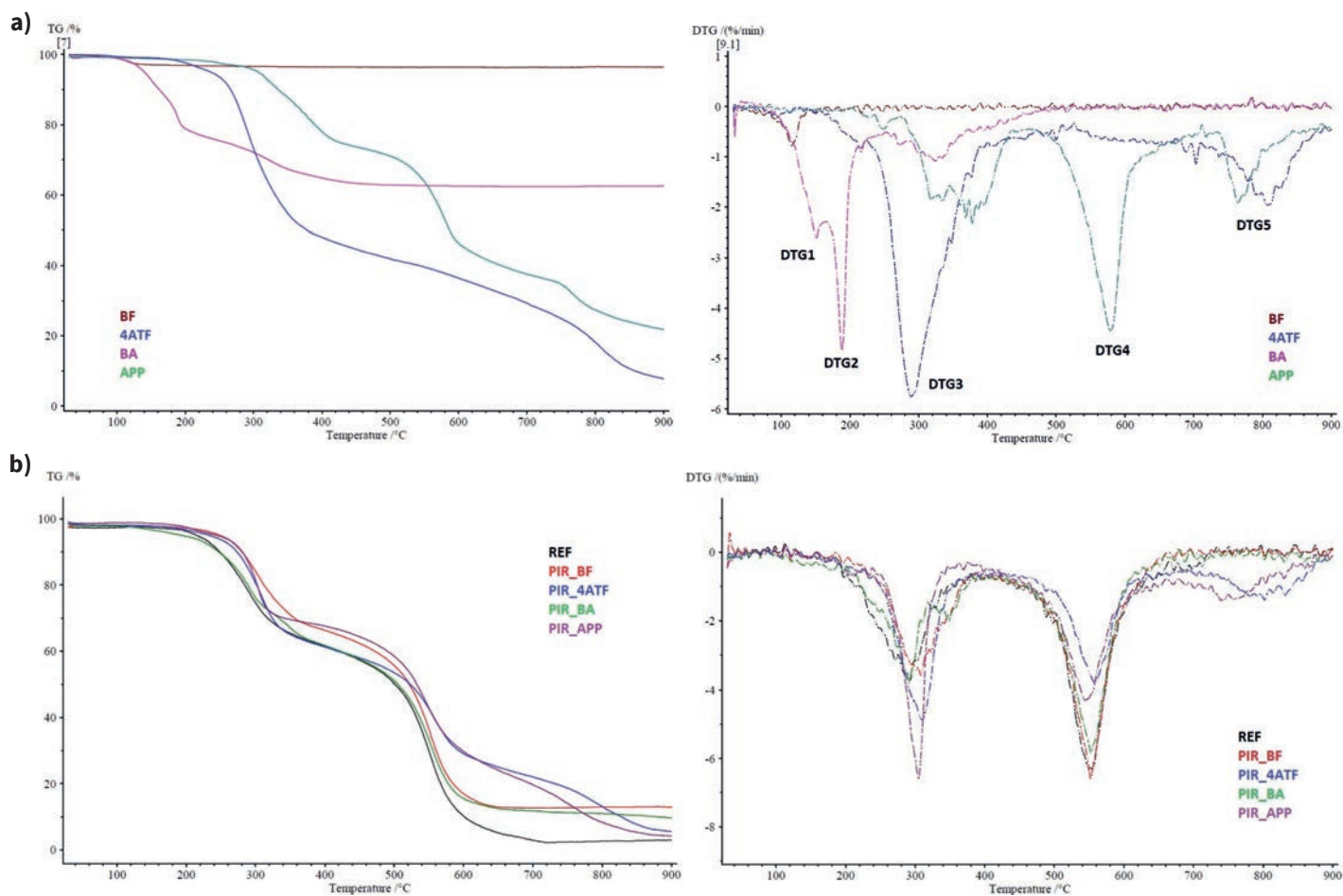


Fig. 1. Curves obtained during thermal analysis of tested a) flame retardants and b) PIR foams

Rys. 1. Krzywe uzyskane podczas analizy termicznej badanych a) środków zmniejszających palność i b) pianek PIR

Table 2. Parameters determined during thermal analysis of flame retardants and tested PIR foams

Tabela 2. Parametry wyznaczone podczas analizy termicznej środków zmniejszających palność i badanych pianek PIR

Pianka	DTG1, °C	DTG2, °C	DTG3, °C	DTG4, °C	DTG5, °C	$U_{900}$ , %
BF	115	-	-	-	-	96,4
4ATF	95	289	-	-	808	7,8
BA	151	189	325	-	-	62,6
APP	-	249	318–378	579	764	21,8
REF	-	293	-	556	-	3,0
PIR_BF	-	308	-	552	-	13,0
PIR_4ATF	-	310	-	557	802	5,6
PIR_BA	-	291	348	552	-	9,7
PIR_APP	-	305	-	544	750	8,9

wiązań w fazie twardej i miękkiej<sup>19</sup>). Na podstawie krzywych TG i DTG (rys. 1b) stwierdzono, że badane materiały rozkładały się w kilku etapach zależnie od zastosowanych środków zmniejszających palność, które wpłynęły również na przesunięcie się początku rozkładu pianek do wyższych temperatur z wyjątkiem pianki PIR\_BA. W przypadku PIR\_BF nie zaobserwowano występowania dodatkowego piku rozkładu, jedynie pozostałość mierzona w temp. 900°C

wynosiła 13%, co było związane z dużą odpornością termiczną zastosowanego środka zmniejszającego palność. W przypadku pozostałych trzech pianek zaobserwowano pojawienie się dodatkowego etapu degradacji, pochodzącego od zastosowanych środków zmniejszających palność (tabela 2). Środki te wpłynęły również na zawartość pozostałości po spalaniu badanych pianek, która mieściła się w zakresie 5,6–9,7%.

Parametry pożarowe uzyskane podczas badania kalorymetrycznego przedstawiono w tabeli 3. Zastosowanie środków zmniejszających palność nie wpłynęło na czas do zapłonu TTI (*time to ignition*) badanych pianek. Jednak warto zauważyć, że zastosowanie tych środków skróciło czas palenia się badanych pianek TTF (*time to flameout*), co jest charakterystyczne dla polimerów z syntetycznymi

IFR rozkładającymi się w niższych temperaturach, przypisując to powstawaniu zwęglenia<sup>20</sup>). Parametrem kluczowym w przypadku oceny zagrożenia pożarowego stwarzanego przez materiały jest szybkość wydzielania ciepła HRR (*heat release rate*). Na rys. 2 zestawiono reprezentatywne krzywe szybkości wydzielania ciepła dla badanych pianek PIR. Maksimum oznaczane jako pHRR było nieco wyższe dla materiałów PIR\_BF i PIR\_BA w porównaniu z materiałem

Table 3. Fire behavior parameters of tested PIR foams

Tabela 3. Parametry pożarowe badanych pianek PIR

Pianka	TTI, s	TTF, s	pHRR, kW/m <sup>2</sup>	t_pHRR, s	MARHE, kW/m <sup>2</sup>	FIGRA, kW/(m <sup>2</sup> s)	TSR, m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
REF	2 (1)	344 (47)	182 (1)	13 (4)	144 (7)	15 (4)	485 (42)
PIR_BF	2 (0)	100 (1)	194 (26)	13 (4)	160 (30)	16 (7)	449 (12)
PIR_4ATF	3 (1)	136 (25)	236 (7)	13 (4)	184 (16)	20 (6)	563(13)
PIR_BA	2 (0)	113 (8)	199 (26)	13 (4)	161 (36)	17 (9)	339 (9)
PIR_APP	1 (0)	274 (9)	218 (10)	15 (0)	182 (4)	18 (4)	705 (27)

\* w nawiasach zamieszczono odchylenie standardowe

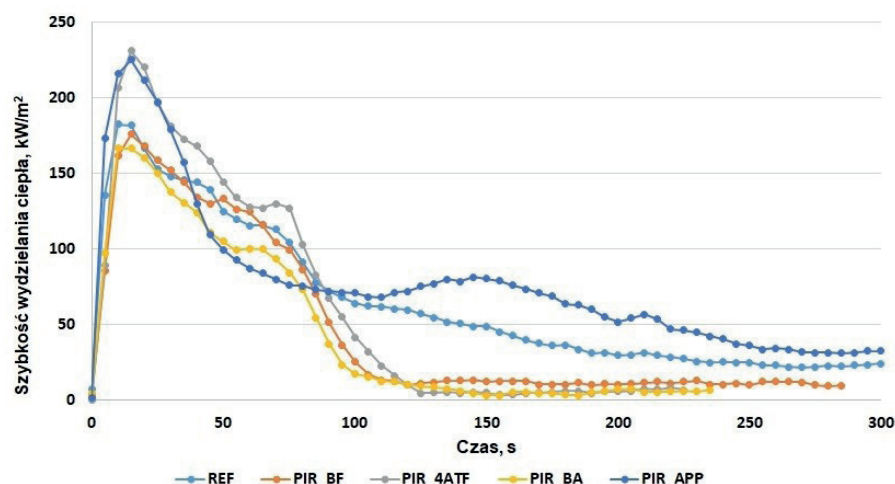


Fig. 2. Exemplary curves of the heat release rate obtained during the test conducted with the use of the cone calorimeter for PIR foams

Rys. 2. Przykładowe krzywe szybkości wydzielenia ciepła uzyskane podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla pianek PIR

referencyjnym. Obserwując jednak charakter krzywych, można wytypować pianki PIR\_BA i PIR\_BF jako najkorzystniejsze, ze względu na mniejsze wartości HRR oraz szybkie wyłączenie krzywej.

O rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali informuje parametr maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła MARHE (*maximum average rate of heat emission*). W tym przypadku wartości parametru MARHE były nieco wyższe niż dla materiału REF, jednak mieściły się w granicach odchylenia standardowego (tabela 3).

Wskaźnik wzrostu pożaru FIGRA (*fire growth rate*)<sup>20</sup> nie przedstawia bezpośrednio ilości energii uwalnianej przez materiał w trakcie spalania, ale charakteryzuje przede wszystkim szybkość jego zapłonu. Jego wartość wyznacza jest z równania:

$$FIGRA = \frac{pHRR}{t_{pHRR}}, \text{ kW}/(\text{m}^2 \text{ s})$$

i jest równoważna ilorazowi piku maksymalnej szybkości wydzielenia ciepła (*pHRR*) i czasu (*t\_pHRR*) do uzyskania maksimum. Na podstawie wskaźnika FIGRA oceniono, że PIR\_4ATF łatwiej ulega zapłonowi.

Na podstawie badań wykonanych za pomocą kalorymetru stożkowego ustalono także emisję dymu poprzez określenie całkowitej ilości wydzielonego dymu TSR (*total smoke release*). Znaczne zmniejszenie całkowitej ilości

wydzielonego dymu nastąpiło dla materiału PIR\_BA. Mogło to być wynikiem powstania w tym materiale największej zwęgliny, która stanowiła barierę dla przedostania się ciepła do głębszych warstw materiału.

Na rys. 3 przedstawiono zdjęcia SEM i wyniki analizy EDS powstałych zwęglin. Zaobserwowano, że pianki PIR\_BA i PIR\_APP tworzyły zwęgliny w większości o zwartej budowie. Z kolei zwęglenia pianek PIR\_BF i PIR\_4ATF wykazywały strukturę porowatą. Ponadto skład chemiczny wskazywał, że zwęglenie składało się z pierwiastków C, O, N, P i K pochodzącego od oktanianu potasu zastosowanego do wytworzenia pianek. Największą zawartość C i K wykazywała pianka PIR\_BA. Najwięcej P i N zawierały kolejno pianki PIR\_APP i PIR\_BF. Mocna warstwa o odpowiedniej grubości zwiększała stabilność termiczną polimeru i poprawiała jego właściwości uniepalniające<sup>21</sup>.

Pianki PIR zostały zbadane w komorze do badania dymotwórczości celem określenia ich charakteru zadymienia. Materiały charakteryzowały się mniejszą maksymalną gęstością optyczną dymu (*Ds*) w porównaniu z pianką REF, w szczególności PIR\_BF i PIR\_APP (tabela 4). Te dwa środki zmniejszające palność zawierały w swoim składzie ok. 30% fosforu, co mogło wpływać na zmniejszenie ilości wydobywających się dymów. Parametr VOF4 informujący o emisji dymu w ciągu pierwszych 4 min trwania pożaru był również najniższy dla pianki PIR\_BF. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi połączenie fosforu i bromu tworzy układ synergiczny, który zwiększa wydajność zwęglenia i ogranicza wydzielanie się dymów<sup>22</sup>. W przypadku pozostałych materiałów wartość parametru VOF4 była wyższa niż dla materiału porównawczego. W ramach przeprowadzonych badań analizowano także wpływ środków ograniczających palenie na wartość indeksu tlenowego (tabela 4), a także sprawdzono ich wpływ na gęstość pozorną badanych pianek. Na podstawie badań indeksu tlenowego stwierdzono, że w przypadku modyfikacji kompozycji poliizocyanurowych środkami zmniejszającymi palność PIR\_BF i PIR\_4ATF indeks tlenowy nieoczekiwanie uległ pogor-

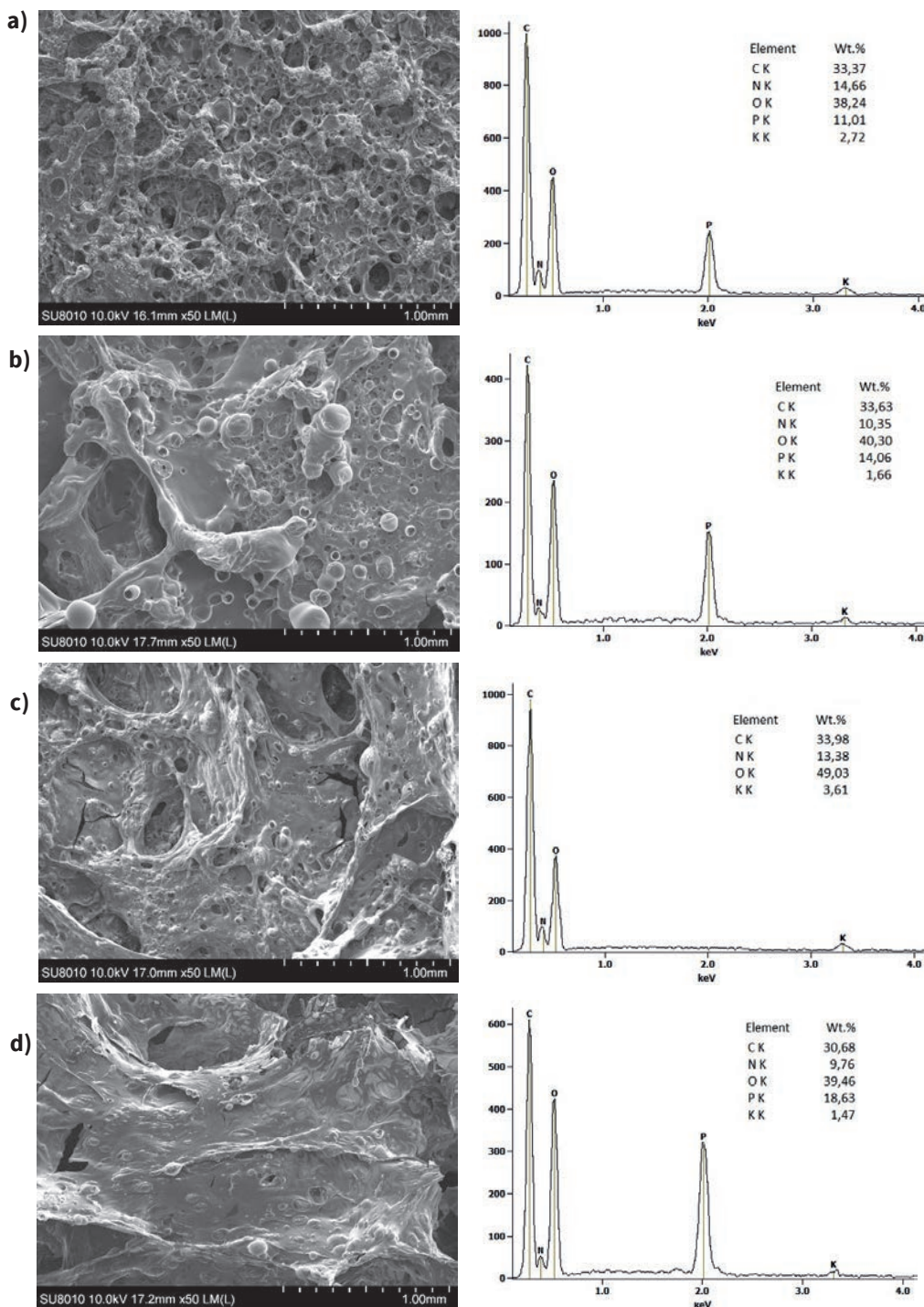


Fig. 3. SEM images of cone calorimeter test residue: a) PIR\_BF, b) PIR\_4ATF, c) PIR\_BA, d) PIR\_APP

Rys. 3. Zdjęcia SEM pozostałości po badaniu w kalorymetrze stożkowym: a) PIR\_BF, b) PIR\_4ATF, c) PIR\_BA, d) PIR\_APP

Table 4. Results from smoke chamber, oxygen index and apparent density of tested PIR foams

Tabela 4. Wyniki badań z komory dymotwórczej, indeksu tlenowego i gęstości pozornej badanych pianek PIR

Pianka	$D_s$	VOF4	IO, %	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>
REF	146 (5)	217 (11)	21,6	47,8 (0,4)
PIR_BF	58 (2)	103 (9)	20,5	39,5 (1,2)
PIR_4ATF	130 (13)	323 (21)	21,3	59,5 (0,5)
PIR_BA	135 (15)	239 (23)	22,0	45,2 (0,0)
PIR_APP	78 (1)	192 (12)	25,3	51,6 (3,5)

zeniu w stosunku do materiału referencyjnego. Można wnioskować, że było to związane z temperaturą podczas procesu spieniania. Dla tych systemów temperatura była najniższa, co mogło wpłynąć na trudności w tworzeniu pierścieni izocyjanurowych, które powstają w temperaturze wyższej niż wiązania uretanowe<sup>18)</sup>. Najkorzystniejszą poprawę indeksu tlenowego odnotowano w przypadku pianki zmodyfikowanej APP. Wzrost indeksu tlenowego dla tego materiału odbiegał od wyników uzyskanych za pomocą kalorymetru stożkowego. Z uwagi na inne warunki panujące podczas wykonywania pomiaru, możliwy jest inny mechanizm powstawania zwęgliny<sup>22)</sup>. Obecność zwęgliny powoduje mniejsze przenoszenie ciepła z płomienia do fazy skondensowanej, co zakłóca proces nagrzewania i rozkładu. Z kolei modyfikacja środkami 4ATF, BF i APP wpłynęła znacząco na wartość gęstości pozornej zmodyfikowanych pianek. Najmniejsze zmiany w porównaniu z materiałem referencyjnym zaobserwowano w przypadku pianki PIR\_BA. W przypadku pianki PIR\_4ATF stwierdzono zwiększenie gęstości pozornej o ok. 10%, a wprowadzenie do kompozycji poliizocyjanurowej środka BF spowodowało zmniejszenie tej gęstości, co może wskazywać, że substancja ta zawierała wodę, co potwierdziły badania środka zmniejszającego palność za pomocą jednoczesnej analizy termicznej STA.

## Podsumowanie

Biorąc pod uwagę analizowane właściwości otrzymanych materiałów piankowych, stwierdzono, że zastosowanie środka zmniejszającego palność w postaci fosforanu boru było korzystne pod względem zmniejszenia palności oraz dymotwórczości badanych materiałów. Zwrócono uwagę na zmniejszenie

się gęstości pozornej i indeksu tlenowego tego materiału. W przypadku pianek niekorzystna jest zmiana gęstości pozornej, gdyż ma to wpływ na ich pozostałe właściwości. Stosując fosforowe środki opóźniające palenie, obserwuje się zjawisko tworzenia się zwęgliny, która zachowuje się jak bariera chroniąca materiał przed wpływem zewnętrznego promieniowania cieplnego. Uzyskane wartości palności i dymotwórczości są ściśle związane ze składem chemicznym zastosowanych środków zmniejszających palność i zależą od rozmiaru i struktury zwęgliny. Zwęglina może przyjmować postać zwartego filmu na powierzchni materiału lub spienionej (pod wpływem powstających produktów gazowych) struktury chroniącej dolne warstwy materiału przed oddziaływaniem ciepła.

*Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PB.04 pt. Opracowanie innowacyjnych środków uniepalniających do zastosowania w płytach warstwowych. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.*

Otrzymano: 31-10-2022

#### LITERATURA

- [1] PN-EN 13163+A2:2016-12, *Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie. Wyroby ze styropianu (EPS) produkowane fabrycznie. Specyfikacja.*
- [2] PN-EN 13501-2:2016-07, *Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków. Cz. 2. Klasyfikacja na podstawie wyników badań odporności ogniowej, z wyłączeniem instalacji wentylacyjnej.*
- [3] L.D. Mathews, J.C. Capricho, M. Peerzada, N.V. Salim, J. Parameswaranpillai, N. Hameed, *Mater. Today Commun.* 2022, **33**, 104702.
- [4] Y. Xia, W. Chai, Y. Liu, X. Su, Ch. Liao, M. Gao, Y. Li, Z. Zheng, *Ind. Crops Prod.* 2022, **184**, 115002.
- [5] D. Price, G. Anthony, P. Carty, [w:] *Fire retardant materials* (red. A.R. Horrocks, D. Price), Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2001.
- [6] D.K. Vo, T.D. Do, B.T. Nguyen, C.K. Tran, T.A. Nguyen, D.M. Nguyen, L.H. Pham, T.D. Nguyen, T.-D. Nguyen, D.Q. Hoang, *Constr. Build. Mater.* 2022, **356**, 129268.
- [7] H. Huang, M. Tian, L. Liu, Z. He, L.Z. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 3203.
- [8] S. Lee, H.M. Kim, D.G. Seong, D. Lee, *Carbon* 2019, **143**, 650.
- [9] T. Wang, L. Yang, G. Jiang, P.F. Luckham, X. Yang, *Appl. Clay Sci.* 2020, **189**, 105558.
- [10] M.-E. Li, Sh.-X. Wang, L.-X. Han, W.-J. Yuan, J.-B. Cheng, A.-N. Zhang, H.-B. Zhao, Y.-Z. Wang, *J. Hazard. Mater.* 2019, **375**, 61.
- [11] C. Hoffendahl, G. Fontaine, S. Duquesne, F. Taschner, M. Mezger, S. Bourbigot, *Polym. Degrad. Stab.* 2015, **115**, 77.
- [12] ISO 5660-1: 2002, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1. Heat release rate (cone calorimeter method).*
- [13] ISO 5660-2: 2002, *Reaction-to-fire tests, Heat release, smoke production and mass loss rate, Part 2. Smoke production rate (dynamic measurement).*
- [14] ISO 5659-2: 2017, *Plastics. Smoke generation. Part 2. Determination of optical density by a single-chamber test.*
- [15] PN-EN ISO 4589-2:2017-06, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Cz. 2. Badanie w temperaturze pokojowej.*
- [16] PN-EN ISO 845:2010, *Tworzywa sztuczne porowate i gumy. Oznaczanie gęstości pozornej.*
- [17] A.W. Giuntad'Albani, L.L. de Kluiver, A.C.J. de Korte, R.A.P. van Herpen, R. Weewer, H.J.H. Brouwers, *Fire Mater.* 2017, **41**, 779.
- [18] I. Vitkauskienė, R. Makuška, U. Stirna, U. Cabulis, *Mater. Sci. (Medžiagotyra)* 2011, **17**, nr 3, 249.
- [19] M. Leszczyńska, J. Ryszkowska, L. Szczepkowski, M. Kurańska, A. Prociak, M.K. Leszczyński, M. Gloc, M. Antos-Bielska, K. Mizera, *Polym. Test.* 2020, **90**, 106696.
- [20] K. Sałasińska, K. Mizera, M. Celiński, P. Kozikowski, M. Borucka, A. Gajek, *Fire Safety J.* 2020, **115**, 103137.
- [21] J.W. Park, O.K. Lim, W.J. You, *Energies* 2020, **13**, 3644.
- [22] H. Singh, A.K. Jain, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **111**, 1115.

XXV Jubileuszowa Konferencja  
**Trendy Ekorozwoju**  
w Przemśle Chemicznym  
14-16 czerwca 2023

**Zielony wodór**  
- konieczna alternatywa surowcowa i energetyczna