

Reduction of polypropylene flammability by addition of halogen-free intumescent flame retardants

Ograniczanie palności polipropylenu przez dodatek bezhalogenowych antypirenów spęczniających



DOI: 10.15199/62.2026.5.7

Polypropylene (PP) flammability was limited by addn. of P and/or N-contg. halogen-free flame retardants (melamine pyrophosphate, melamine cyanurate, and melamine-formaldehyde resins) as well as of petrochem., renewable, and waste-derived materials to improve its inflammability. Fire performance was evaluated by limiting oxygen index (LOI) and cone calorimetry according to ISO standards. Particular attention was paid to the effect of partial substitution of pentaerythritol with alternative components on PP fire resistance and to the identification of synergistic systems enhancing flame-retardant efficiency. The applied halogen-free systems significantly reduced PP flammability, indicating their potential for eco-friendly polymer design with improved fire performance.

Keywords: polypropylene, halogen-free flame retardants, flame retardancy, limiting oxygen index (LOI), cone calorimeter, fire resistance, polymer composites, nitrogen, phosphorus, melamine compounds, renewable flame-retardant resources

Polipropylen modyfikowano dodatkiem bezhalogenowych antypirenów w celu ograniczenia jego palności. W badaniach wykorzystano zarówno systemy fosforowo-azotowe, w tym pirofosforan melaminy, cyjanuran melaminy i żywice melaminowo-formaldehadowe, jak i surowce pochodzenia petrochemicznego, odnawialnego oraz odpadowego. Ocenę właściwości palnych przeprowadzono za pomocą wskaźnika tlenowego (LOI) oraz kalorymetru stożkowego zgodnie z normami. Zbadano wpływ częściowego zastąpienia pentaerytrytolu alternatywnymi składnikami na ognioodporność PP oraz zidentyfikowano synergiczne układy zwiększające ich skuteczność w zakresie uniepalniania. Zastosowanie bezhalogenowych środków uniepalniających znacząco zmniejszyło palność PP, minimalizując emisję toksycznych produktów spalania i otwierając nowe możliwości ekologicznego projektowania polimerów o ulepszonych właściwościach przeciwpożarowych.

Słowa kluczowe: polipropylen, antypireny bezhalogenowe, ograniczenie palności, wskaźnik tlenowy (LOI), kalorymetr stożkowy, odporność ogniowa, kompozyty polimerowe, azot, fosfor, związki melaminowe, odnawialne surowce zmniejszające palność

Rosnące zastosowanie tworzyw sztucznych w budownictwie, elektronice i przemyśle motoryzacyjnym zwiększa ryzyko pożarów, ponieważ większość polimerów jest łatwopalna i intensywnie wydziela ciepło podczas spalania^{1, 2}. Pomimo licznych badań skuteczne ograniczenie palności

polimerów pozostaje wyzwaniem, a stosowane antypireny halogenowe, choć efektywne, budzą poważne zastrzeżenia ze względu na negatywny wpływ na zdrowie i środowisko. Podczas spalania materiałów zawierających brom lub chlor powstają toksyczne i kancerogenne produkty rozkładu,



Dr inż. Piotr JANKOWSKI (ORCID: 0000-0002-5341-5483) w roku 1995 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 2008 r. uzyskał stopień doktora w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego), gdzie obecnie jest liderem Grupy Badawczej Technologii Polimerów. Brał udział w 16 projektach badawczych w tym w 8 w roli kierownika. Jest autorem lub współautorem 18 publikacji w renomowanych czasopismach, 37 zgłoszeń patentowych, na które dotychczas udzielono 25 patentów. Czynnym uczestniczył w 17 konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Był członkiem 3 zespołów wdrożeń prac badawczych w podmiotach przemysłowych. Specjalność – modyfikacje tworzyw sztucznych pod kątem zmiany ich właściwości, ograniczanie palności tworzyw sztucznych, synteza związków wielkocząsteczkowych, kompozycji i kompozytów polimerowych różnego przeznaczenia, recykling tworzyw sztucznych, ograniczanie emisji szkodliwych lotnych związków organicznych z farb, lakierów, spoiw polimerowych (technologie farb wodorozcieńczalnych).



Dr inż. Michał KĘDZIERSKI (ORCID 0000-0002-5812-6525) w roku 1993 ukończył studia na kierunku technologia tworzyw sztucznych na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. W 2003 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w Instytucie Chemii Przemysłowej (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego), gdzie obecnie pracuje na stanowisku głównego specjalisty w Grupie Badawczej Technologii Polimerów. Jest autorem lub współautorem 21 publikacji w czasopismach międzynarodowych, 3 rozdziałów w monografiach naukowych oraz 8 zgłoszeń patentowych, z których 6 zostało dotychczas objętych ochroną patentową. Specjalność – technologia żywic termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych, ograniczanie palności tworzyw sztucznych, powłoki funkcjonalne (antykorozyjne, antybakteryjne i ognioodporne), nanokompozyty polimerowe oraz optymalizacja syntezy z wykorzystaniem spektroskopii FTIR *in-line*.

*** Adres do korespondencji:**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, e-mail: piotr.jankowski@ichp.lukasiewicz.gov.pl

w tym żrące dymy i trwale zanieczyszczenia organiczne, stanowiące zagrożenie zarówno w warunkach pożaru, jak i podczas przetwarzania lub utylizacji odpadów polimerowych³⁾.

W odpowiedzi na kwestie bezpieczeństwa i ochrony środowiska Unia Europejska promuje technologie proekologiczne poprzez rozwój bezhalogenowych systemów ogniochronnych oraz stopniowe wycofywanie halogenowych antypirenow⁴⁻⁶⁾. Chociaż związki bezhalogenowe wymagają zastosowania zwykle większych ilości dla uzyskania porównywalnej skuteczności, stanowią one bezpieczniejszą alternatywę i otwierają nowe perspektywy w projektowaniu materiałów polimerowych o podwyższonej odporności ogniowej i ograniczonym wpływie na środowisko^{7, 8)}.

W tworzywach sztucznych coraz większe znaczenie zyskują antypireny pęczniące IFR (*intumescent flame retardants*) jako jedna z najważniejszych grup niehalogenowych dodatków opóźniających palność, które poprawiają odporność na ogień przede wszystkim poprzez tworzenie ochronnej, zwęglonej warstwy (*char*) na powierzchni materiału podczas spalania^{9, 10)}.

Mechanizm działania IFR opiera się głównie na procesach zachodzących w fazie skondensowanej, prowadzących podczas ogrzewania do powstania pęczniącej, spienionej warstwy zwęglonej na powierzchni polimeru. Warstwa ta stanowi barierę dla ciepła i tlenu oraz ogranicza uwalnianie palnych produktów pirolizy, spowalniając propagację płomienia i zmniejszając emisję dymu oraz toksycznych gazów¹¹⁾.

Klasyczny system IFR opiera się na synergii 3 komponentów: (i) źródła kwasotwórczego, które pod wpływem temperatury ulega degradacji do kwasów fosforowych katalizujących zwęglenie, (ii) czynnika węglotwórczego (*char-forming agent*), oraz (iii) środka spieniającego (*blowing agent*), który wydzielając gazy, sprzyja pęcznieniu warstwy zwęglonej. W klasycznych układach często stosowany jest polifosforan amonu (APP) jako źródło kwasowe, pentaerytrytol (PER) jako czynnik węglotwórczy i melamina (MEL) jako środek gazotwórczy, które w reakcji ze sobą tworzą rozbudowaną, spienioną powłokę zwęgloną, skutecznie chroniącą materiał podczas spalania^{12, 13)}.

Oprócz klasycznych komponentów IFR szeroko badane są również inne bezhalogenowe dodatki, które mogą wspomagać mechanizm pęcznienia powłoki zwęglonej lub działać synergistycznie. Przykładami są fosforany

melaminy i ich pochodne, cyjanurany melaminy oraz alkohole wielowodorotlenowe (np. sorbitol, mannitol) jako alternatywne źródła węgla, a także różne nieorganiczne katalizatory, metale i ich tlenki, takie jak tlenek cyrkonu (ZrO_2), trichlorek żelaza ($FeCl_3$), pentaboran amonu ($NH_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$), kwas borny (H_3BO_3) i węglan potasu (K_2CO_3), które katalizują powstawanie stabilnej warstwy zwęglonej oraz wzmacniają właściwości barierowe tworzonej powłoki ochronnej^{14, 15)}.

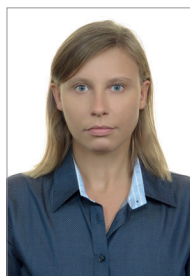
W ostatnich latach wiele prac badawczych jest poświęconych otrzymywaniu materiałów o ograniczonej palności z surowców odnawialnych, w tym z biopolimerów¹⁶⁻¹⁸⁾. Naturalne substancje bogate w grupy hydroksylowe stosowano jako zamienniki pentaerytrytoli w antypirenach pęczniących. Przykładami są takie substancje, jak skrobia^{19, 20)}, lignina^{21, 22)}, celuloza²³⁾, cyklodekstryna²⁴⁾, chitozan²⁵⁾ lub nawet DNA²⁶⁾.

Potencjalnym źródłem środków zmniejszających palność są materiały odpadowe zawierające substancje chemiczne o strukturze wspomagającej procesy uniepalniania polimerów. Przykładami są tu odpady przemysłowe (popiół lotny i żużel stalowniczy), spożywcze (skorupki jaj, zużyty olej kuchenny, łuski ryb, fusy z kawy i łuski ryżowe) oraz roślinne (nanowłókna celulozowe, lignina)^{27, 28)}.

Jako aktywne komponenty antypirenow można wykorzystać odpady tworzyw zawierających azot. Wang i wspólr.²⁹⁾ zastosowali drobno zmielone odpady pianek melaminowych jako czynnik zmniejszający palność pianek poliuretanowych. Test kalorymetru stożkowego wykazał ponad 50-proc. zmniejszenie wartości całkowitego wydzielonego ciepła (THR) i szybkości wydzielania ciepła (HRR) w porównaniu z ich wartościami dla czystej pianki poliuretanowej.

Polipropylen (PP) jest materiałem łatwopalnym, który podczas spalania nie tworzy ochronnej warstwy zwęglonej, ulega szybkiemu rozkładowi termicznemu i intensywnie wydziela ciepło, a dodatkowo topnieje i kapie płonącymi kroplami sprzyjającymi rozprzestrzenianiu ognia^{30, 31)}. Właściwości te istotnie ograniczają jego zastosowanie w obszarach wymagających podwyższonego bezpieczeństwa pożarowego, dlatego nadanie PP cech trudnopalnych poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych systemów antypirenow ma kluczowe znaczenie aplikacyjne³²⁾.

Pęczniące układy IFR oparte na związkach fosforu i azotu należą do najczęściej stosowanych metod ograniczania palności tworzyw sztucznych. Klasyczne systemy IFR stosowane w termoplastach, takich jak polipropylen czy polietylen, opierają się na synergii 3 komponentów: polifosforanu amonu jako źródła kwasu i katalizatora zwęglenia, pentaerytrytoli jako czynnika węglotwórczego oraz melaminy jako środka spieniającego i źródła azotu. W odpowiednich proporcjach komponenty te tworzą spienioną warstwę zwęgloną, stanowiącą fizyczną barierę ochronną³³⁾. Warstwa ta ogranicza wymianę ciepła między płomieniem a materiałem oraz utrudnia dyfuzję tlenu i lot-



Mgr inż. Marta PRZYBYSZ-ROMATOWSKA (ORCID: 0000-0002-0819-0158) w roku 2015 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej na kierunku inżynieria materiałowa, specjalność inżynieria materiałów polimerowych. Obecnie pracuje w Sekcji Syntezy i Modyfikacji Polimerów w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie. Specjalność – synteza i modyfikacja biodegradowalnych polimerów, reaktywne wytłaczanie i kompatybilizacja tworzyw sztucznych, recykling materiałowy, projektowanie mieszanin i kompozytów polimerowych, wykorzystanie materiałów i surowców odnawialnych.

nych produktów rozkładu, co prowadzi do spowolnienia procesu spalania³⁴).

Badania literaturowe wskazują, że zastosowanie systemów IFR w PP istotnie podnosi wartość wskaźnika tlenowego (LOI) oraz umożliwia uzyskanie najwyższej klasyfikacji V-0 w teście UL-94³⁵⁻³⁹). Szczególnie korzystne efekty uzyskuje się w układach zawierających dodatki wspomagające tworzenie i stabilizację spienionej struktury węglowej. Dodatkowo modyfikacja ich powierzchni poprawia kompatybilność z niepolarną matrycą polipropylenu, sprzyja jednorodnej dyspersji i przekłada się na lepsze właściwości ogniowe kompozytu.

Badania wykazały, że efektywność ograniczania palności PP można znacząco zwiększyć poprzez połączenie APP lub fosforanu melaminy (MPP) z takimi związkami, jak pentaerytrytol, melamina, mocznik i nieorganiczne związki metali, takie jak tlenki cynku, cyrkonu i lantanu, które często wykazują działanie synergiczne⁴⁰⁻⁴²). Dodatkowo modyfikacje polifosforanu amonu, np. za pomocą środków silanowych⁴³) lub etylenodiaminy¹⁴), poprawiają jego rozproszenie w matrycy polimerowej i wzmacniają efekt ogniochronny. Takie podejście umożliwia osiągnięcie wysokiej klasy palności (UL-94 V-0) przy mniejszym udziale antypirenów, co jest szczególnie istotne w kontekście zrównoważonego projektowania materiałów polimerowych.

W późniejszych badaniach omawiano wiele dodatków IFR opartych na PER dla PP⁴⁴). Ze względu na obecność grup hydroksylowych PER wykazuje silną higroskopijność, co ogranicza jego zastosowanie i skuteczność ognioodporną. W konsekwencji opracowywane są jego pochodne oraz alternatywne środki karbonizujące.

Celem pracy było określenie możliwości częściowego zastąpienia pentaerytrytolu w systemach antypirenów typu IFR innymi związkami pełniącymi funkcję czynników karbonizujących, w tym materiałami pochodzenia odnawialnego lub odpadowego, przy zachowaniu lub zwiększeniu skuteczności uniepalniania polipropylenu. Zastosowane podejście wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym oraz umożliwia ograniczenie higroskopijności dodatków, poprawę ich dyspersji w matrycy polimerowej i wzrost efektywności działania systemu IFR w PP.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach stosowano PP Malen P, typ J-400, granulatu o barwie naturalnej, masowy wskaźnik płynięcia MFI 230°C/2,16 kg = 2,5–3,5 g/10 min, dostawca Basell Orlen Polyolefins. Jako surowce do modyfikacji związków polihydroksylowych stosowano: wióry drzewne (OB-RPPD sp. z o.o., Czarna Woda), chitynę (Pol Aura, wielkość cząstek ≤ 0,4 mm), kwas ortofosforowy(V) 85-proc. roztwór wodny (Chempur), kwas ortofosforowy(III) 99% (Sigma Aldrich), kwas cyjanurowy (Aldrich), mocznik tech. (Grupa Azoty Tarnów), melaminę 99,8%, gatunek A1 (Zakłady Azotowe

Puławy), formaldehyd 36–38% cz.d.a. (Chempur), amoniak 25-proc. roztwór wodny (Chempur), aceton cz.d.a. (Chempur), tetrahydrofuran odwodniony 50 ppm cz.d.a. (Chempur) oraz wodę destylowaną. Jako surowce do otrzymywania układów antypirenów i kompozytów PP stosowano polifosforan amonu (APP) typ AP-422 (Clariant), pentaerytrytol (PER) (Sigma Aldrich), cynian cynku (ZS, William Blythe Ltd.), hydroksycynian cynku (ZHS, William Blytheltd.), cyjanuran melaminy (CM, Melapur MC, BASF), pirofosforan melaminy (MPP, Ecoret MPYP, prod. Zakłady Chemiczne „Alwernia” SA), utwardzacz H-40 (mieszanka azotanu amonu i mocznika w roztworze wodnym, Pfleiderer Silekol sp. z o. o.), odpady melaminowe Melochem (Chemiplastica) od producenta gniazdek elektrycznych (Kontakt-Simon SA w Czechowicach Dziedzicach).

Metodyka badań

Otrzymywanie cyjanuranu melaminy. Proces otrzymywania cyjanuranu melaminy prowadzono w obecności polifosforanu amonu (APP), pentaerytrytolu (PER) i cynianu cynku (ZS) w reaktorze o pojemności 500 mL wyposażonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i dopływ gazu obojętnego. Do 421,3 g wody destylowanej dodano kolejno melaminę (7,8 g), APP (44,8 g), PER (15,7 g), ZS (2,4 g) oraz kwas cyjanurowy (8,0 g), a reakcję prowadzono przez 1 h w temperaturze pokojowej i następnie 4 h w 90°C. Produkt wyodrębniono przez odparowanie wody pod próżnią i suszono w temp. 30°C.

Otrzymywanie dodatków ograniczających palność na bazie melaminy. Składniki systemu IFR dla polipropylenu, obejmujące surowce na bazie melaminy, zestawiono w tabeli 1. Jako próbkę referencyjną zastosowano klasyczny układ APP, PER (w stosunku mas. 1,5:1) oraz ZHS. W kolejnym etapie badań analizowano wpływ częściowej substytucji pentaerytrytolu innymi składnikami na wartość wskaźnika tlenowego (LOI) otrzymanych materiałów. W tym celu wytypowano 3 surowce pochodzenia petrochemicznego: cyjanuran melaminy (CM), pirofosforan melaminy (MPP) oraz cyjanuran melaminy syntetyzowany *in situ* w obecności APP, PER i ZS.

Otrzymywanie dodatków ograniczających palność z wykorzystaniem surowców naturalnych. Chitynę (15 g) zdyspergowano w roztworze 11 g kwasu fosforowego(III)

Table 1. Formulations of flame retardants for PP using melamine-based compounds, % by mass.

Tabela 1. Receptury antypirenów dla PP, otrzymane z zastosowaniem związków na bazie melaminy, % mas.

Nazwa	APP	PER	ZHS	CM	MPP	CMS
IFR 0	58,1	38,7	3,2	-	-	-
IFR 1	56,4	20,3	3,0	20,3	-	-
IFR 2	57,0	20,0	3,0	-	20,0	-
IFR 3	57,0	20,0	3,0	-	-	20,0

w 60 mL wody i ogrzewano przez 2 h w 90°C. Otrzymany żel suszono pod próżnią w 60°C i rozdrobniono, uzyskując 27,1 g suchego produktu.

Składniki systemu IFR do uniepalniania polipropylenu, z udziałem surowców naturalnych, przedstawiono w tabeli 2. Jako częściowy zamiennik pentaerytrytolu (50% masy) zastosowano chitynę: natywną oraz modyfikowaną H_3PO_3 w celu poprawy efektywności ograniczenia palności PP i zwiększenia zrównoważonego charakteru materiału.

Otrzymywanie dodatków ograniczających palność z użyciem surowców drewnopochodnych. Do modyfikacji wiórów drzewnych wykorzystano metodę stosowaną m.in. w otrzymywaniu fosforylowanych pochodnych skrobi⁴⁵⁾ i celulozy⁴⁶⁾. Syntezę prowadzono w reaktorze szklanym (1 L) wyposażonym w mieszadło kotwicowe i termoparę. Do 120 g 85-proc. kwasu ortofosforowego(V) dodano 60 g mocznika, a mieszaninę ogrzewano 30 min w 90°C, po czym podniesiono temperaturę do 130°C i porcjami wprowadzono 15 g wiórów drzewnych do uzyskania jednorodnej pasty. Masę utrzymywano w 130–145°C przez 30 min, następnie 50 g produktu poddano ekstrakcji wodnej (100 mL, 90°C, 30 min), a nierozpuszczalną frakcję wysuszono do stałej masy, otrzymując 22,7 g produktu. Uzyskaną masę przemywano wodą o temp. 90°C, uzyskując produkt W/PA/U3 zawierający 95% mas. azotu, 22% mas. węgla i 13,4% mas. fosforu.

W analogiczny sposób otrzymano materiał W/PA/Mel. Wióry drzewne (30 g) zdyspergowano w 92 g 85-proc. kwasu ortofosforowego(V) i wytrząsano przez 2 h w 90°C, po czym dodano 380 mL wody oraz 100 g melaminy i kontynuowano proces przez 90 min w tej samej temperaturze. Produkt oddzielono przez odsączanie, otrzymując 197,2 g materiału W/PA/Mel, syntezowanego przy stosunku moliowym $OH:H_3PO_4:NH_2 = 1:0,8:0,8$, zawierającego ok. 20% mas. węgla i 30% mas. azotu, co potwierdził charakterystyczny kształt krzywej różniczkowej DTG⁴⁷⁾.

Składniki systemu IFR otrzymane z udziałem surowców drewnopochodnych zestawiono w tabeli 3. Wióry drzewne oraz produkty ich modyfikacji kwasem ortofosforowym zastosowano jako zamiennik 50% masy PER.

Synteza żywicy melaminowo-formaldehydowej (MF3 i MF-S1). Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 1 L z mieszadłem, chłodnicą zwrotną i ciągłym pomiarem pH. Do 37-proc. formaliny (333,2 g), po alkalizacji do pH 9,0, dodano melaminę (207,1 g), a reakcję prowadzono w 90°C przy pH 8,0–8,1 przez ok. 120 min, kontrolując przebieg syntezy na podstawie tolerancji wodnej; po jej spadku poniżej 0,5 mL proces zakończono przez chłodzenie do 25°C. Żywicę modyfikowaną sacharozą (MF-S1) otrzymano analogicznie, dodając sacharozę do melaminy w stosunku masowym 1:0,6.

Procedura otrzymywania płyt wiórowych z zastosowaniem żywicy melaminowo-formaldehydowej jako spoiwa. Do 140 g żywicy (MF3 lub MF-S1) dodano 1% mas. utwardzacza H-40 oraz 20 g zmielonych wiórów

Table 2. Formulations of flame retardants for PP obtained using bio-based materials, % by mass

Tabela 2. Receptury antypirenow dla PP, otrzymane z zastosowaniem surowców naturalnych, % mas.

Nazwa	APP	PER	ZHS	CHT chityna	CHT/ $H_3PO_3/2$
IFR 4	58,1	19,35	3,2	19,35	-
IFR 5	58,1	19,35	3,2	-	19,35

Table 3. Formulations of flame retardants for PP prepared using wood-derived raw materials, % by mass

Tabela 3. Receptury antypirenow dla PP otrzymane z zastosowaniem surowców drewnopochodnych, % mas.

Nazwa	APP	PER	ZHS	W.D.**	W/PA/MEL	W/PA/U3
IFR 6	58,1	19,35	3,2	19,35	-	-
IFR 7	58,1	19,35	3,2	-	19,35	-
IFR 8	58,1	19,35	3,2	-	-	19,35

** wióry drzewne

Table 4. Formulations of the IFR system for PP with additives based on waste melamine-derived materials, % by mass

Tabela 4. Receptury systemu IFR dla PP, z dodatkami na bazie surowców odpadowych z tworzyw melaminowych, % mas.

Nazwa	APP	PER	ZHS	MF-S1	MF3	MEL1
IFR 9	58,1	19,35	3,2	19,35	-	-
IFR 10	58,1	19,35	3,2	-	19,35	-
IFR 11	58,1	19,35	3,2	-	-	19,35

drzewnych, po czym mieszaninę umieszczono w metalowej formie (150×150×4 mm) wyłożonej folią poliesterową. Próbkę odgazowywano w próżni przez 1 h, a następnie utwardzano przez 2 h w 100°C pod obciążeniem.

Otrzymywanie dodatków ograniczających palność, pochodzących z surowców odpadowych. Składniki systemu IFR dla PP z udziałem surowców odpadowych zestawiono w tabeli 4. Jako częściowy zamiennik PER (50%) zastosowano odpadowe żywice melaminowo-formaldehydowe, tłoczywa melaminowe (MEL1) oraz wióry drzewne klejone żywicą MF-3 i żywicą modyfikowaną sacharozą MF-S1, które przed użyciem poddano mieleniu w młynku nożowym.

Przygotowanie kompozycji polipropylenowych o ograniczonej palności. Kompozycje polipropylenu z dodatkiem antypirenow, zarówno otrzymywanych *in situ*, jak i w postaci fizycznych mieszanin poszczególnych składników, przygotowywano za pomocą współbieżnej wylączarki dwuślimakowej ThermoHaake 16/25 L/D z pięcioma strefami grzewczymi (S1–S5). Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 50 rpm, a temperatury w strefach uplastyczniania ustalono na: 165°C (S1), 180°C (S2), 200°C (S3 i S4) oraz 185°C (S5). Antypireny stosowano w ilościach podanych w tabeli 5.

Otrzymano jednorodne mieszanki PP z dodatkami, z których formowano kształtki metodą prasowania (Collin P300E) w 185°C, stosując nacisk 10 kN przez 4 min,

Table 5. Flammability test results of PP samples

Tabela 5. Wyniki badań palności próbek PP

Lp.	Oznaczenie próbki	Masa antypirenu na 100 g PP, g	Układ antypirenów	Wskaźnik tlenowy LOI, %
1	PP 0	-	-	17,0
2	PP/APP/PER	28,2	IFR 0	29,6
3	PP/CM	26,6	IFR 1	28,9
4	PP/MPP	27,0	IFR 2	30,6
5	PP/CMS	27,0	IFR 3	31,9
6	PP/CHT	28,2	IFR 4	24,0
7	PP/CHT/H ₃ PO ₃	28,2	IFR 5	31,2
8	PP/W.D.	28,2	IFR 6	24,2
9	PP/W/PA/MEL	28,2	IFR 7	30,6
10	PP/W/PA/U3	28,2	IFR 8	28,4
11	PP/MF-S1	28,2	IFR 9	29,6
12	PP/MF-3	28,2	IFR 10	29,2
13	PP/MEL1	28,2	IFR 11	30,2

a następnie 100 kN przez 3 min. Z uzyskanych płytek wycinano próbki do badań zgodnie z obowiązującymi normami.

Wskaźnik tlenowy LOI

Właściwości palne próbek oceniano poprzez wyznaczenie wskaźnika tlenowego LOI zgodnie z normą⁴⁸⁾. Badania prowadzono na kształtkach typu IV metodą zapalania A (zapłon wierzchołka) z wykorzystaniem aparatury Fire Testing Technology, w warunkach 23–25°C i ok. 50% wilgotności względnej. Wskaźnik LOI określa minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlen-azot umożliwiające podtrzymanie spalania próbki. Wartość LOI obliczano z równania (1):

$$LOI = (O_2 / (O_2 + N_2)) \cdot 100 \quad (1)$$

w którym O₂ oznacza objętościowy udział tlenu, a N₂ objętościowy udział azotu w mieszaninie.

Kalorymetria stożkowa

Uzupełniająco dla wybranych próbek przeprowadzono badania właściwości palnych z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego Fire Testing Technology (*cone calorimeter*), zgodnie z normą⁴⁹⁾. Metoda ta umożliwia ilościową analizę parametrów spalania w warunkach kontrolowanego strumienia promieniowania cieplnego, przy założeniu proporcjonalności między ilością wydzielanego ciepła a zużyciem tlenu (zasada Huggetta).

Próbki o wymiarach 100 × 100 mm umieszczano poziomo pod grzejnikiem stożkowym generującym stały strumień promieniowania cieplnego 35 kW/m², a zapłon inicjowano za pomocą iskrownika elektrycznego. W trakcie badania

rejestrowano czas do zapłonu (TTI), szybkość wydzielania ciepła (HRR), całkowite wydzielone ciepło (THR), szybkość utraty masy oraz emisję dymu (TSR).

HRR wyznaczano na podstawie szybkości zużycia tlenu w gazach spalinowych wg równania (2):

$$HRR = E \cdot (dO_2/dt) \quad (2)$$

w którym *E* oznacza współczynnik kaloryczny odpowiadający ilości ciepła wydzielanego przy zużyciu jednostki tlenu, a *dO₂/dt* szybkość zużycia tlenu w czasie.

Wyniki badań

W tabeli 5 przedstawiono wartości wskaźnika LOI dla próbek PP zawierających różne dodatki ograniczające palność. We wszystkich próbkach jako składniki podstawowe zastosowano APP, ZHS oraz PER. W dalszej części oceniano wpływ częściowego zastąpienia PER związkami melaminy oraz dodatkami pochodzenia odnawialnego i odpadowego na właściwości ograniczające palność PP. Wyższe wartości LOI interpretowano jako lepszą odporność ogniową materiału, co oznacza konieczność wyższego stężenia tlenu do podtrzymania spalania.

Stosując bezhalogenowe dodatki ograniczające palność, otrzymano próbki PP niepodtrzymujące palenia w atmosferze powietrza. Zawartość antypirenów w kompozycjach PP wynosiła 21,3–22,0% i była wystarczająca do osiągnięcia wymaganych wartości LOI, pozostając jednocześnie konkurencyjną w porównaniu z typowymi poziomami stosowanymi dla bezhalogenowych dodatków ograniczających palność, np. w przemyśle izolacji kablowych oraz w przemyśle transportu (elektromobilność).

Najwyższą wartość LOI (31,9%) uzyskano dla kompozycji IFR 3 zawierającej cyjanuran melaminy syntetyzowany *in situ* w obecności APP, PER i cynianu cynku (tabela 5, poz. 5). Jednorodna struktura otrzymanego dodatku sprzyjała jego równomiernemu rozmieszczeniu w matrycy PP oraz efektywnym interakcjom podczas formowania spienionej warstwy zwęglonej, co bezpośrednio przełożyło się na wysoką skuteczność uniepalniania. Dodatkowym atutem był brak tendencji do rozwarstwiania się dodatku podczas transportu i przetwarzania.

Zastosowanie cyjanuranu melaminy jako oddzielnego dodatku (IFR 1) spowodowało uzyskanie niższej wartości LOI (28,9%), wskazując na mniej efektywną dyspersję w polimerze (tabela 5, poz. 2).

Chityna, wykorzystana jako dodatkowe źródło węgla oraz donor azotu w systemach antypirenowych, jest odpadowym biopolimerem charakteryzującym się wysoką stabilnością termiczną (*T*_{max} rozkładu ok. 375°C). Po modyfikacji chityny kwasem fosforowym(III) uzyskano produkt CHT/H₃PO₃ zawierający 16% mas. fosforu i 3,6% mas. azotu (tabela 2). Użycie go jako zamiennika 50% masy pentaerytrytolu umożliwiło otrzymanie kompozycji IFR 5 o wysokiej wartości LOI (31,2%). Reakcja chityny z H₃PO₃ sprzyjała jednorodnemu rozproszczeniu fosforu i azotu

w objętości dodatku oraz ich oddziaływaniu na poziomie molekularnym, wzmacniając synergię N i P.

Wysoką wartość LOI (30,6%) uzyskano również dla kompozycji IFR 2 zawierającej pirofosforan melaminy jako dodatkowe źródło azotu i fosforu, wykazujące wysoką efektywność w mechanizmie pęczniącego zwęglenia dzięki chemicznej integracji obu heteroatomów w jednej strukturze.

Innym wariantem otrzymywania biopochodnych dodatków ograniczających palność polipropylenu były próby modyfikacji drewna poprzez wprowadzenie związków fosforu i azotu do zawartych w nim polisacharydów, aby uzyskać bardziej efektywne antypireny. W tym celu zastosowano kwas fosforowy oraz melaminę, otrzymując produkt oznaczony jako W/PA/MEL. Zastąpienie nim 50% mas. pentaerytrytolu w kompozycji IFR 7 pozwoliło na uzyskanie wartości wskaźnika tlenowego LOI = 30,6% (tabela 5, poz. 9). Efektywność tego dodatku mogła wynikać z synergicznego oddziaływania lignocelulozowej struktury drewna, pełniącej funkcję dodatkowego czynnika węglotwórczego, oraz związków fosforu i azotu związanych w postaci soli.

Modyfikację wiórów drzewnych prowadzono również z wykorzystaniem układu kwas fosforowy-mocznik w temperaturze powyżej 130°C. Zastosowanie otrzymanego produktu w kompozycji IFR 8 jako zamiennika 50% mas. pentaerytrytolu pozwoliło na uzyskanie wartości wskaźnika tlenowego LOI = 28,4% (tabela 5, poz. 10). W porównaniu z układami zawierającymi melaminę zastąpienie jej mocznikiem prowadziło do obniżenia LOI o ponad 2%, co można przypisać mniejszej stabilności termicznej mocznika oraz jego ograniczonemu udziałowi w tworzeniu skondensowanej struktury węglowo-azotowej.

W porównaniu z klasycznym systemem IFR opartym na APP-PER-ZHS, zastosowanie rozdrobnionego tłoczywa melaminowego (MEL1) jako częściowego zamiennika pentaerytrytolu w kompozycji IFR 11 prowadziło do nieznacznego wzrostu odporności ogniowej. Dla tego układu uzyskano wartość LOI = 30,2%, czyli o 0,6% wyższą niż dla bazowej kompozycji IFR 0, co można wiązać z obecnością strukturalnego azotu wprowadzanego wraz z MEL1, wspomagającego mechanizm pęczniącego zwęglenia oraz synergię azotowo-fosforową układu.

Nieco niższe, lecz nadal korzystne wartości LOI (> 29%) uzyskano dla układów zawierających wióry drzewne impregnowane żywicami melaminowo-formaldehydowymi MF-S1 i MF-3 w stosunku mas. 30:70 (IFR 9 i 10). Zastąpienie 50% mas. pentaerytrytolu tymi

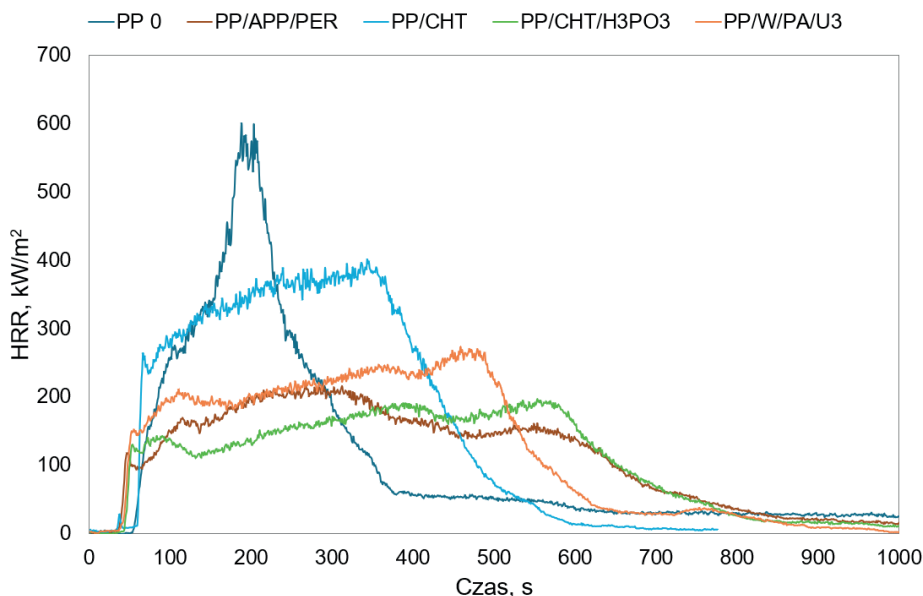


Fig. 1. HRR vs. time for various PP samples

Rys. 1. Zależność HRR od czasu dla różnych próbek PP

dodatkiem pozwoliło na osiągnięcie wartości wskaźnika tlenowego powyżej 29%, co odpowiada wzrostowi o ponad 70% w porównaniu z LOI niemodyfikowanego polipropylenu (tabela 5, poz. 1). Uzyskane wyniki wskazują, że niewielki udział drewna w dodatku antypirenowym nie pogarsza skuteczności systemu IFR, a obecność związków polihydroksylowych może potencjalnie sprzyjać procesom tworzenia warstwy zwęglonej.

Najmniejszą skuteczność uniepalniania (spadek wartości LOI o ok. 6%) wykazały kompozycje IFR 4 i IFR 6 zawierające wyłącznie chitynę lub sproszkowane wióry drzewne. Efekt ten można wiązać z małą zawartością azotu lub obecnością w dodatkach jedynie składników polihydroksylowych, które nie są wystarczające do efektywnej intensyfikacji mechanizmu zwęglania.

Analiza parametrów, takich jak maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}), THR oraz TSR umożliwia ocenę zachowania badanych próbek pod działaniem kontrolowanego strumienia ciepła, co pozwala na porównanie ich wybranych właściwości oraz skuteczności zastosowanych dodatków ograniczających palność.

Na rys. 1 przedstawiono przebieg HRR w funkcji czasu spalania dla czystego PP (PP 0) oraz próbek modyfikowanych dodatkami opóźniającymi palność. Czysty PP charakteryzował się gwałtownym wzrostem HRR, osiągając maksymalny pik ok. 600 kW/m² po ok. 200 s, po czym następował szybki spadek intensywności spalania, typowy dla niemodyfikowanych polimerów pozbawionych stabilnej warstwy ochronnej.

Wprowadzenie dodatków ogniochronnych istotnie obniżyło maksymalne wartości HRR oraz zmieniło charakter spalania. Dla próbki PP/CH maksymalny HRR wynosił 380–400 kW/m² i był niższy oraz bardziej rozciągnięty w czasie niż dla czystego PP, natomiast dla układu PP/

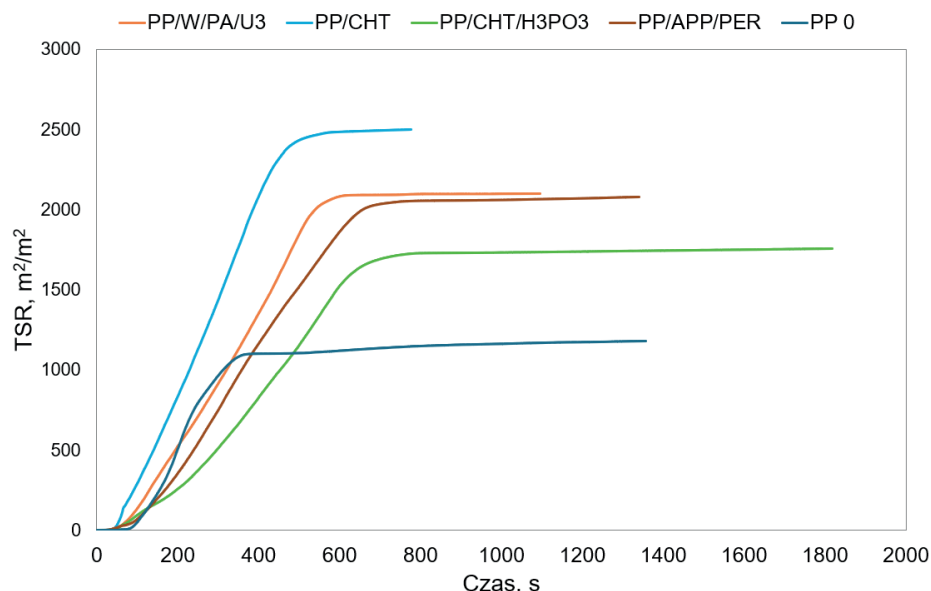


Fig. 2. Change in total smoke release (TSR) as a function of time for various PP samples

Rys. 2. Zmiana całkowitej emisji dymu TSR w funkcji czasu dla różnych próbek PP

APP/PER spadł do 230–240 kW/m², co wskazuje na skuteczne działanie systemu pęczniejącego. Najniższe wartości HRR (< 190 kW/m²) uzyskano dla próbki PP/CHT/H₃PO₃, natomiast w przypadku PP/W/PA/U3 (ok. 260 kW/m²) obserwowano dwuetapowy przebieg spalania, sugerujący złożony mechanizm degradacji termicznej.

Na rys. 2 przedstawiono przebieg TSR w funkcji czasu spalania. Wyniki TSR szczególnie uwidaczniają różnice między materiałami o wysokiej emisji dymu a tymi, dla których zastosowano dodatki ograniczające dymienie, co uzupełnia informacje uzyskane z parametrów HRR.

Najwyższe wartości TSR odnotowano dla próbki PP modyfikowanej chityną (PP/CHT), charakteryzującej się intensywnym dymieniem przez cały czas testu. Zwiększoną emisję dymu obserwowano również dla próbek PP/W/PA/U3 oraz PP/APP/PER, jednak ich krzywe TSR rosły wolniej i osiągały mniejsze wartości maksymalne w porównaniu z PP/CHT.

Krzywa TSR pozostawała na znacznie niższym poziomie dla układu PP/CHT/H₃PO₃, co wskazuje na skuteczne ograniczenie emisji dymu. Najmniejszą emisję dymu wykazywał niemodyfikowany PP, natomiast uzyskane wyniki podkreślają znaczenie odpowiedniego doboru dodatków w kształtowaniu właściwości przeciwpożarowych polipropylenu.

Podsumowanie

Opracowano bezhalogenowe kompozycje polipropylenu z dodatkami pęczniejącymi (IFR), obejmujące zarówno klasyczne układy melaminowe, jak i modyfikacje z wykorzystaniem surowców naturalnych oraz odpadowych. Najwyższe wartości LOI uzyskano dla systemu z cyjanuranem melaminy syntetyzowanym *in situ* (31,9%) oraz dla układu APP-PER-ZHS z częściowym zastąpieniem PER chityną modyfiko-

waną H₃PO₃ (31,2%), co potwierdza wysoką skuteczność zarówno konwencjonalnych, jak i ekologicznych komponentów IFR w ograniczaniu palności PP.

Analizy kalorymetryczne wykazały, że wszystkie modyfikacje prowadzą do istotnego obniżenia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła w porównaniu z czystym polipropylemem, przy czym największe zmniejszenie HRR uzyskano dla układu zawierającego chitynę i kwas fosforowy(III). Obniżenie HRR przyczynia się nie tylko do zmniejszenia ryzyka rozprzestrzeniania się ognia, ale również ogranicza emisję ciepła i dymu podczas pożaru, co jest kluczowe z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego materiałów polimerowych.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że połączenie tradycyjnych i innowacyjnych dodatków typu IFR umożliwia otrzymanie skutecznych, bezhalogenowych systemów przeciwpożarowych dla polipropylenu. Zakres uzyskanych wartości LOI (od 24% do ok. 32%) oraz istotne zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła z ok. 600 kW/m² do ok. 190 kW/m² wskazują na potencjał modyfikowanych surowców naturalnych i odpadowych jako funkcjonalnych, bezpiecznych i bardziej zrównoważonych komponentów systemów ograniczających palność polimerów.

Otrzymano: 05-03-2026

Zrecenzowano: 18-03-2026

Zaakceptowano: 10-04-2026

Opublikowano: 25-05-2026

LITERATURA

- [1] R.C. Thompson, C.J. Moore, F.S.vom Saal, S.H. Swan, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2009, **364**, 1973.
- [2] K. Mizera, K. Sałasińska, M. Borucka, J. Przybysz, A. Gajek, *Fire Mater.* 2025, **49**, 359, DOI: 10.1002/fam.3285.
- [3] R.J. Law, C.R. Allchin, J. de Boer, *Chemosphere* 2006, **64**, 187.
- [4] P. Jankowski, D. Kijowska, *Polimery* 2016, **61**, 327.
- [5] E. Guillaume, G. Rein, L. Bisby, J.L. Torero, *J. Fire Sci.* 2016, **34**, 69.
- [6] L.A. Lowden, T.R. Hull, *Fire Sci. Rev.* 2013, **2**, 4.
- [7] H. Yin, F.D. Sypaseuth, M. Schubert, R. Schoch, M. Bastian, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.* 2018, **30**, 187, doi: 10.1002/pat.4458.
- [8] D. Neves, V. Botton, S.L. Bertoli, *Res. Soc. Dev.* 2025, **14**, e05141049584, DOI: 10.33448/rsd-v14i10.49584.
- [9] G. Camino, N. Grassie, I.C. McNeill, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978, **16**, 95.
- [10] S. Nie, C. Peng, S. Yuan, M. Zhang, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013, **113**, 865.
- [11] G. Janowska, W. Przygocki, A. Włochowicz, *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- [12] H.L. Vandersall, *J. Fire Flammability* 1971, **2**, 97.
- [13] B. Li, M. Xu, *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1380.
- [14] G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 68.
- [15] M. Dogan, A. Yilmaz, E. Bayramli, *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 2584.
- [16] C.E. Hobbs, *Polymers* 2019, **11**, 224.
- [17] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2017, **117**, 1.

- [18] D.A. Villamil Watson, D.A. Schiraldi, *Polymers* 2020, **12**, 849, DOI: 10.3390/polym12040849.
- [19] K. Wu, Y. Hu, L. Song, H. Lu, Z. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, **48**, 3150.
- [20] J. Wang, Q. Ren, W. Zheng, W. Zhai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, **53**, 1422.
- [21] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, *Polym. Adv. Technol.* 2008, **19**, 628, DOI: 10.1002/pat.1130.
- [22] Y.H.R. Zhang, X. Xiao, Q. Tai, H. Huang, *Polym. Eng. Sci.* 2012, **52**, 2620.
- [23] D. Fox, S. Temburni, M. Novy, L. Flynn, M. Zammarano, Y.S. Kim, J. Gilman, R. Davis, [w:] *Fire and polymers VI. New advances in flame retardant chemistry and science* (red. A.B. Morgan, Ch.A. Wilkie, G.L. Nelson), t. 1118, ACS Publ., 2012, DOI: 10.1021/bk-2012-1118.ch016.
- [24] J.-X. Feng, S.-P. Su, J. Zhu, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, 1115.
- [25] Y.Y. Xiao, Y.Y. Zheng, X. Wang, Z.J. Chen, Z. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, **131**, 40845.
- [26] S.A. Isarov, P.W. Lee, J.H. Towslee, K.M. Hoffman, R.D. Davis, J.M. Maia, J.K. Pokorski, *Polymer* 2016, **97**, 504.
- [27] D.-X. Ma, G.-Z. Yin, W. Ye, Y. Jiang, N. Wang, D.-Y. Wang, *Materials* 2024, **17**, 2266; doi: 10.3390/ma17102266.
- [28] Y. Song, X. Zong, X. Shan, X. Zhang, G. Zou, C. Zhao, J. Li, *Polym. Adv. Technol.* 2020, **32**, 1075, DOI: 10.1002/pat.5155.
- [29] X. Wang, Y. Shi, Y. Liu, Q. Wang, *J. Polym. Res.* 2019, **26**, 57, DOI: 10.1007/s10965-019-1717-5.
- [30] R. Ying, D. Yuan, W. Li, X. Cai, *Polym. Degrad. Stab.* 2018, **151**, 160.
- [31] Z. Liu, J. Chen, Y. Hua, L. Qian, J. Sun, H. Li, S. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.* 2022, **206**, 110195, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110195.
- [32] S. Bellayer, S. Bourbigot, G. Camino, R. Delobel, F. Laoutid, L. Costes, *Polym. Degrad. Stab.* 2024, **230**, 111008.
- [33] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289**, 499.
- [34] S. Bourbigot, M. Le Bras, *Carbon* 1995, **33**, 283.
- [35] Z. Ma, C. Fan, G. Lu, X. Liu, H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **125**, 3567, DOI: 10.1002/app.36227.
- [36] V.A. de Novaes Galvão, A.P. Lima, J.G. Cézar, R.C.C. de Araújo, M. da Penha Novaes i in., *Blucher Eng. Proc.* 2023, **10**, nr 5, 334, DOI: 10.5151/sintec2023-306038.
- [37] F. Seidi, E. Movahedifar, G. Naderi, V. Akbari, F. Ducos, R. Shamsi, M.R. Saeb, *Polymers* 2020, **12**, 1701, DOI: 10.3390/polym12081701.
- [38] W. Li, D. Liao, X. Hu, C. Zhou, C. Xie, *Polym. Adv. Technol.* 2019, **30**, 2402, DOI: 10.1002/pat.4687.
- [39] K. Bocz, D.Á. Simon, T. Bárány, G. Marosi, *Polymers* 2016, **8**, 289, DOI: 10.3390/polym8080289.
- [40] C. Qi, B. Yuan, H. Dong, K. Li, S. Shang, Y. Sun, Y. Zhan, *Polym. Adv. Technol.* 2020, **31**, 1099, DOI: 10.1002/pat.4844.
- [41] H.Y. Atay, Ö. İcin, B. Kuru, *Inż. Miner.* 2020, **1**, 1, DOI: 10.29227/im-2020-01-13.
- [42] H. Dong, B. Yuan, C. Qi, K. Li, S. Shang, Y. Sun, X. Chen, *Polym. Adv. Technol.* 2019, **31**, 1027, DOI: 10.1002/pat.4837.
- [43] P. Lv, Z. Wang, Y. Hu, M. Yu, *J. Polym. Res.* 2009, **16**, 81, DOI: 10.1007/s10965-008-9205-3.
- [44] Q. Gao, X. Li, Y. Zhang, H. Wang, L. Chen, J. Liu, *Polym. Degrad. Stab.* 2022, **203**, 110084.
- [45] L. Passauer, H. Bender, *Carbohydr. Polym.* 2017, **168**, 356.
- [46] D. Belosinschi, A. Benkaddour, B.M. Tofanica, T. Ngo, Europe PMC Preprint, *Research Square* 2021, DOI: 10.21203/rs.3.rs-862264/v1.
- [47] W.Y. Chen, Y.Z. Wang, F.C. Chang, *J. Polym. Res.* 2004, **11**, 109.
- [48] ISO 4589-2, *Oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego.*
- [49] ISO 5660-1, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate.*

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT



160 lat czasopisma PRZEGLĄD TECHNICZNY

Od początku istnienia *Przeгляд Techniczny* poruszał problemy odpowiedzialności inżynierskiej, środowiskowe i społeczne skutki wdrażania rozwiązań technicznych i tak jest do dnia dzisiejszego.

