

# Dodatci za smanjenje gorivosti polimernih materijala

---

**Beloša, Maja**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:607408>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-09**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Maja Beloša**

**DODACI ZA SMANJENJE GORIVOSTI  
POLIMERNIH MATERIJALA**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: prof. dr.sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
2. Dr.sc. Zrinka Buhin
3. Doc. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

## ***Zahvala***

*Zahvaljujem svojoj mentorici, profesorici Sanji Lučić Blagojević na svojoj stručnoj pomoći, velikom strpljenju i razumijevanju koje mi je pružila tijekom stvaranja ovog rada.*

## SAŽETAK

Osnovni cilj ovog rada bio je upoznavanje s osnovnim principima i znanjima o gorivosti i smanjenju gorivosti polimernih materijala te dodacima koji se koriste kao usporavala gorivosti polimernih materijala.

U ovom radu napravljene su usporedbe mehanizama i karakteristika standardnih usporavala gorivosti poput halogenih, fosforovih, dušikovih i anorganskih spojeva kao usporavala. Iako učinkoviti, svaki od njih ima nedostatke poput ekološke neprihvatljivosti ili velike količine koja je potrebna za postizanje odgovarajuće učinkovitosti, zbog čega su istraživanja na ovom polju sve više posvećena traženju novih rješenja.

Nanočestice se u posljednje vrijeme sve više istražuju kao zamjena za već postojeća usporavala gorivosti korištena u industriji, stoga je naglasak rada upravo na upoznavanju mehanizama i djelotvornosti nanočestica kao usporavala gorivosti.

### ***Ključne riječi:***

- polimeri, gorenje, usporavala gorivosti, nanočestice, brzina oslobađanja topline (HRR)

## **ABSTRACT**

The main objective of this work was introducing to basic principles and facts about the flammability, flame retardation of polymer materials and additives used as flame retardants of polymer materials.

In this work comparisons between mechanisms and characteristics of standard flame retardants, such as halogenated, phosphorus-based, nitrogen-based and inorganic compounds used as retardants were done. Although efficient, each one of them has its disadvantages like environmentally harmful effects or large amounts necessary to achieve adequate effectiveness, which is why researches in this field are starting to be more dedicated to finding new solutions.

Lately, nanometric particles are being studied as possible substitutes for existing flame retardants used in industry, therefore accent of this work is on mechanism and effectiveness of nanometric particles used as flame retardants.

***Keywords:***

- polymers, combustion, flame retardants, nanometric particles, heat released rate (HRR)

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Polimerni materijali</b> .....	2
2.1.1. Opći izgled makromolekula .....	3
2.1.2. Struktura polimernih molekula .....	3
2.1.3. Dinamički aspekt strukture makromolekula .....	5
<b>2.2. Gorivost polimernih materijala</b> .....	6
2.2.1. Mehanizam gorenja polimera .....	6
2.2.2. Mehanizam djelovanja usporavala gorenja .....	10
2.2.3. Sinergijsko djelovanje usporavala gorenja .....	12
<b>2.3. Tehnike karakterizacije gorivosti</b> .....	13
2.3.1. Granični indeks kisika (LOI) .....	13
2.3.2. UL 94 test .....	15
2.3.3. Metoda konusnog kalorimetra .....	16
2.3.4. Metoda užarene žice .....	17
<b>3. PREGLEDNI DIO</b> .....	19
<b>3.1. Usporavala gorenja koja sadržavaju halogene elemente</b> .....	19
3.1.1. Mehanizam djelovanja halogenih usporavala gorenja .....	19
3.1.2. Upotreba i karakteristike halogenih usporavala gorenja .....	21
<b>3.2. Fosforovi spojevi kao usporavala gorenja</b> .....	23
3.2.1. Mehanizam djelovanja fosforovih spojeva kao usporavala gorenja ....	23
3.2.2. Upotreba i karakteristike fosforovih spojeva kao usporavala gorenja .	24
<b>3.3. Dušikovi spojevi kao usporavala gorenja</b> .....	25
3.3.1. Mehanizam djelovanja dušikovih spojeva kao usporavala gorenja .....	25
3.3.2. Upotreba i karakteristike dušikovih spojeva kao usporavala gorenja ..	27
<b>3.4. Anorganski spojevi kao usporavala gorenja</b> .....	28
3.4.1. Mehanizam djelovanja anorganskih spojeva kao usporavala gorenja ..	28
3.4.2. Intumescentna usporavala gorenja .....	30

<b>3.5. Nanočestice kao usporavala gorenja .....</b>	<b>31</b>
3.5.1. 2D nanočestice kao usporavala gorenja .....	31
3.5.2. 1D nanočestice kao usporavala gorenja .....	36
3.5.3. 0D nanočestice kao usporavala gorenja .....	41
<b>4. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>45</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>46</b>

## 1. Uvod

Polimerni materijali ubrajaju se među najvažnije tehničke materijale današnjice, a njihova proizvodnja i primjena u stalnom su porastu. Polimeri su pretežito organske tvari te su, pri povišenim temperaturama, uobičajeno višim od 300 do 500 ° C, podložni nagloj razgradnji uz nastajanje niskomolekulnih plinovitih i kapljevutih spojeva, često vrlo zapaljivih, a kod nekih materijala korozivnih i toksičnih.<sup>1</sup>

Takvo ponašanje većinu polimera svrstava u zapaljive materijale, što im ograničava primjenu u mnogim područjima, ponajprije u građevinarstvu, zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, proizvodnji kabela, u električnim i elektroničkim uređajima.<sup>2</sup>

Gorivost materijala relativan je pojam, jer nema apsolutno negorive tvari, već postoji samo vrlo velika razlika u stupnjevima otpornosti prema zapaljivosti i izgaranju. Stoga se modificiranje polimera provodi ponajviše radi dobivanja materijala određenog stupnja smanjene gorivosti u odnosu prema temeljnom polimeru, a ne radi dobivanja potpuno negorivih materijala.

Polimeri smanjene gorivosti dobivaju se poglavito dodavanjem temeljnom polimeru posebnih spojeva, aditiva, usporavala gorenja, miješanjem u taljevini, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine izratka. Optimalna svojstva postižu se detaljnim poznavanjem mehanizma razgradnje temeljnog polimera i svojstava dodataka te toplinskih svojstava njihovih smjesa, kao i svojstava gorivosti.

Tema ovog rada je usporedba važnijih usporavala gorivosti polimernih materijala i metoda djelovanja u plinskoj ili kondenznoj fazi, njihovih svojstava, isplativosti i utjecaj na okoliš. Također, bit će riječi i o uporabi nanočestica kao novijih usporavala gorivosti polimera, koji u posljednje vrijeme sve više dobivaju na važnosti.



## 2. Teorijski dio

### 2.1. Polimerni materijali

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulnih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, tako da su i njihove dimenzije također vrlo velikog promjera 10 – 1000 nm.<sup>3</sup>

*Makromolekula* nije naprosto molekula s velikim brojem atoma, nego molekula u kojoj je veliki broj atoma organiziran tako da je ona sastavljena od velikog broja strukturnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se *ponavljane jedinice ili meri*.

Broj tipova ponavljanih jedinica u jednoj makromolekuli je malen, najčešće samo jedan ili dva. U smislu ove definicije "molekula" je sustav atoma u kojemu nema ponavljanja konstitucijskih jedinica i koja zbog toga ima malu molekulnu masu. Molekulna masa složenijih organskih molekula iznosi 250-500. Masa ponavljanih jedinica makromolekula usporediva je s masom molekula. Budući da se organsku molekulu može smatrati izgrađenom od samo jedne jedinice ona se naziva monomerom. Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala.

Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, *DP* (eng. degree of polymerization ). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulne mase ponavljane jedinice,  $M_0$  jednak je molekulnoj masi polimerne molekule  $M_n$  :

$$M_n = DP \times M_0 \quad (1)$$

Pogrešno je reći da je polimerna molekula sastavljena od monomera jer se mer i izvorni monomer razlikuju. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale takve kemijske veze, a često se u procesu polimerizacije zbivaju i veće promjene.<sup>4</sup>

Polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica nazivaju se *homopolimerima*, a kad sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica nazivaju se *kopolimerima*.<sup>3</sup>

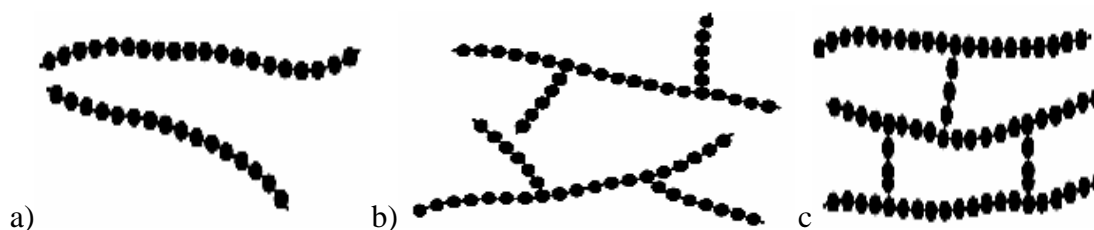
### 2.1.1. Opći izgled makromolekula

Po općem izgledu makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste.

Ponavljane jedinice linearnih makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu, bez obzira je li lanac izdužen ili klupčast, slika 1a.

U granatim makromolekulama za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su obično manjeg stupnja polimerizacije, slika 1b.

Bočni lanci u umreženim makromolekulama međusobno su povezani kovalentnim vezama. Nema glavnog lanca već su sve ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu, slika 1c.



**Slika 1.** Shematski prikaz različitih oblika makromolekula<sup>4</sup>

Ljestvaste makromolekule posebne su po općem izgledu dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze. To je niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava.<sup>4</sup>

### 2.1.2. Struktura polimernih molekula

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a makromolekulna priroda polimernih molekula omogućuje velik broj strukturnih prostornih oblika. Prostorni razmještaj polimernih molekula uključuje strukture koje se razlikuju prema *konfiguraciji* i *konformaciji*.

*Konfiguracija* makromolekula ograničena je na prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, a pojam *konformacije* na oblik cijele molekule.<sup>3</sup>

S obzirom na raspored ponavljanih jedinica nastaju dvije osnovne konfiguracijske strukture polimernih molekula:

A) 1,3-struktura ili struktura "glava-rep"

B) 1,2 ili 1,4-struktura ili strukture "glava-glava" odnosno "rep-rep"

Nastajanje konfiguracije "glava-rep" uzrokovano je, osim mehanizmom reakcije, i steričkim smetnjama do kojih dolazi približavanjem nove monomerne jedinice u položaju u kojem su supstituenti sterički nepovoljno raspoređeni. Zato takve molekule rijetko zauzimaju planarni oblik, već uslijed steričkih smetnji između supstituenata dolazi do potrebne rotacije oko C-C veze uzduž lanca i do nastajanja energetski najpovoljnije konfiguracije.

Prema konfiguraciji asimetričnih centara nastala molekula može postojati u četiri konfiguracije: izotaktna, sindiotaktna, ataktna i stereo-blok struktura.<sup>3</sup>

*Izotaktni polimeri* su oni u kojima je ponavljana konfiguracijska jedinica identična osnovnoj konfiguracijskoj jedinici (ponavljana jedinica je uvijek u istom konfiguracijskom obliku).

*Sindiotaktni polimeri* su oni čiji ugljikovi atomi temeljnog lanca naizmjenice zauzimaju suprotne konfiguracije.

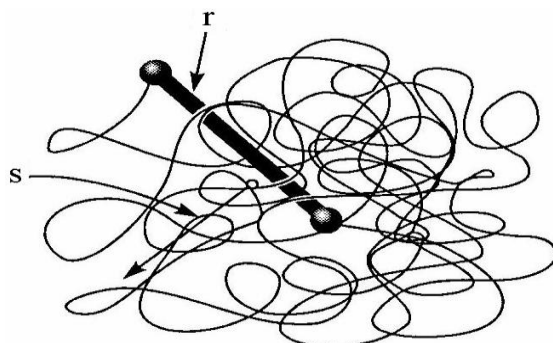
*Ataktni polimeri* imaju nepravilno raspoređene supstituente, a ako se makromolekule sastoje od duljih sekvencija stereoregularne konfiguracije, takav polimer označuje se kao *stereo-blok-polimer*.<sup>3,4</sup>

*Konformacijama* se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Molekula prelazi iz jedne u drugu konformaciju bez kidanja kemijskih veza.

Različite konformacije neke molekule nisu energetski ravnopravne. Stabilna konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija molekule (energija interakcije atoma i molekulnih skupina u molekuli) minimalna. Slijedi da se većina molekula nalazi pretežito u samo jednoj ili razmjerno malom broju konformacija. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dviju stabilnih konformacija.<sup>4</sup>

Postoje dvije granične vrste konformacija; *statističke / savitljive i ukrućene / nesavitljive konformacije*.

Statistički je najvjerojatniji, neodređen oblik nazvan *statistička konformacija*, koji se zbog svojstvenog oblika naziva i *statističko klupko*, slika 2.



**Slika 2.** Konformacija statističkog klupka <sup>4</sup>

Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je *udaljenost krajeva lanca*, uobičajeno označena slovom *r*. Udaljenost krajeva lanca za istu vrstu makromolekula ujedno određuje i njihovu veličinu, odnosno obujam koji je karakteriziran *polumjerom vrtnje statističkog klupka*, *s*.

Konformacije ograničenog kuta rotacije oko jednostrukih veza su *ispružene, ukrućene ili štapićaste konformacije*.<sup>3,4</sup>

### **2.1.3. Dinamički aspekt strukture makromolekula**

Općenito, kinetičke jedinice su atomi, atomske skupine u molekulama ili molekule koje se toplinski gibaju. Kinetičke jedinice niskomolekulnih tvari reagiraju na okolinu (preuzimaju i predaju energiju) u djeliću sekunde; uspostavljaju ravnotežno stanje kroz  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  s pa se taj događaj ne zapaža. Polimerne kinetičke jedinice reagiraju na vanjsku silu kroz znatno dulje vrijeme: sekunde, minute pa i mjeseci, pa je taj proces uočljiv.

Relaksacijski proces je proces uspostavljanja ravnotežnog stanja u odnosu na vanjsku silu, a ostvaruje se toplinskim gibanjem kinetičkih jedinica. Bilo da se sila uključi ili isključi, ravnoteža se mora uspostaviti. Ravnoteža će se uspostaviti toplinskim gibanjem kinetičkih jedinica, što znači promjenom konformacije.

Relaksacijski procesi uvijek postoje, ali mogu se uočiti samo ako je relaksacijsko vrijeme usporedivo s vremenom promatranja (mjerenja neke fizičke veličine).

Uspostavljanje ravnotežnog stanja prati se mjerenjem promjene fizičke veličine koja karakterizira određeno svojstvo tvari  $Y$ . Ako je  $\Delta Y$  odklon veličine  $Y$  od ravnotežne vrijednosti u vremenu  $t$  slijedi:

$$\Delta Y = (\Delta Y)_0 - \exp(-t / \tau) \quad (2)$$

gdje je  $(\Delta Y)_0$  odklon veličine  $Y$  u trenutku  $t=0$  (početak promatranja), a  $\tau$  je konstanta za dani relaksacijski proces. Ima dimenziju vremena i naziva se *relaksacijsko vrijeme*. To je veličina koja služi kao mjera efikasnosti relaksacijskog procesa. Definira se kao vrijeme potrebno da se odklon veličine  $Y$  smanji do predodređene vrijednosti počevši od početne vrijednosti,  $(\Delta Y)_0$ .

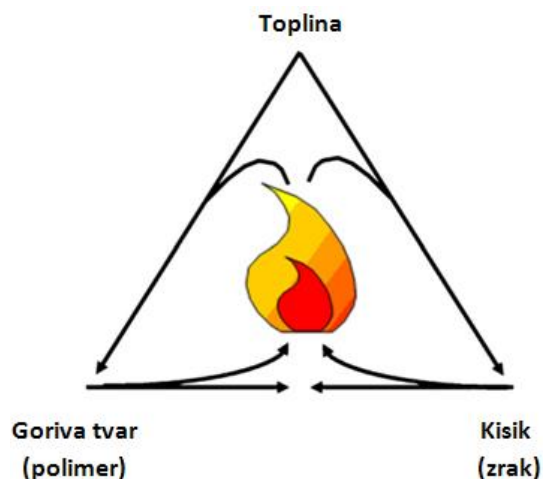
Dogovorno, predodređena vrijednost jednaka je  $(\Delta Y)_0 / e$ , gdje je  $e$  baza prirodnog logaritma ( $1/e = 0,368$ ).

Koje će kinetičke jedinice učestvovati i s kojim značajem u uspostavljanju ravnotežnog stanja ovisi o temperaturi na kojoj se polimer nalazi i o visini potencijalne barijere za promjenu konformacije. Čak kinetičke jedinice iste po građi imaju različita relaksacijska vremena obzirom na to koliki im je stupanj središnosti strukture. Veći stupanj središnosti strukture nameće višu potencijalnu barijeru toplinskom gibanju.<sup>4</sup>

## **2.2. Gorivost polimernih materijala**

### **2.2.1 Mehanizam gorenja polimera**

Gorenje je u osnovi kemijska reakcija u kojoj goriva tvar reagira s kisikom. Kako bi započeo proces gorenja potrebna je energija (toplina). Za proces gorenja potrebna su tri čimbenika: toplina (energija), goriva tvar (gorivo) i tvar koja podržava gorenje (kisik), kako je prikazano na slici 3. Uz pretpostavku da sva tri čimbenika tvore pravilan omjer unutar trokuta gorenja, započeti će proces gorenja. Izostajanjem jednog od navedena tri čimbenika ne dolazi do gorenja.<sup>5</sup>



**Slika 3.** Trokut gorenja – osnovni uvjeti ciklusa gorenja

Proces gorenja polimera slično gorenju niskomolekulnih ugljikovodika odvija se tipičnim mehanizmom lančanih reakcija uz sudjelovanje slobodnih radikala. Karakteriziran je ciklusom u kojem u prvom stupnju dolazi do toplinske razgradnje čvrstog polimera u niskomolekulne kapljevite proizvode (*kondenzirana faza*), a zatim u plinove i pare (*plinska faza*) koji izgaraju u prisutnosti kisika. Uz toplinsku, vrlo često dolazi i do termooksidacijske razgradnje, pretežito kapljevutih proizvoda kondenzirane faze, što ovisi o vrsti materijala i uvjetima procesa.<sup>3</sup>

U tablici 1. prikazana je otpornost na zapaljivost polioksimetilena (POM), komercijalnog polimera koji ima različite kemijske strukture. Općenito zapaljivost raste s porastom sadržaja vodika ili kisika u polimernom lancu. Porast C/O omjera rezultira sniženjem zapaljivosti polimera.

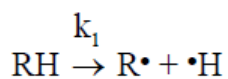
**Tablica 1.** Relativna otpornost polimera različitih kemijskih struktura prema gorenju<sup>6</sup>

POLIMER	RELATIVNA OTPORNOST
Poli(etilen oksid)	1,0
Poli(metil metakrilat)	1,1
Polietilen	1,1
Polistiren	1,2
Celuloza	1,3
Poli(etilen tereftalat)	1,4
Polikarbonat	1,9
Poliamidi	2,0
Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksid)	2,0
Fenolne smole	2,4
Polibenzimidazol	2,7
Ugljik	3,73-4,26

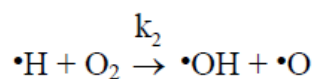
Gorenje se može podijeliti na fizikalne i kemijske procese koji se odvijaju u tri faze: plinskoj, mezofazi i kondenziranoj fazi.<sup>7</sup>

### *Plinska faza*

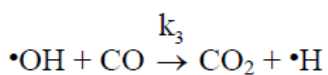
Kondenzirana faza zapaljivih komponenata će gorjeti samo ako tvori smjesu nestabilne gorive tvari i zraka, stoga je pojava koja vodi zapaljenju i oslobađanju topline ona u plinskoj fazi. Kako bi krutina ili tekućina gorjele plamenom moraju biti prevedene u plinsku fazu. Iako se prilikom gorenja odvijaju stotine ili tisuće reakcija koje pretvaraju kisik i gorivu tvar u stabilne produkte izgaranja, brzina gorenja najviše ovisi o sljedećim reakcijama koje uključuju aktivne radikale gorive tvari (R), hidroksilne skupine (OH), vodik (H) i kisik (O) te halogen ili fosfor (X).<sup>7</sup>



**inicijacija**

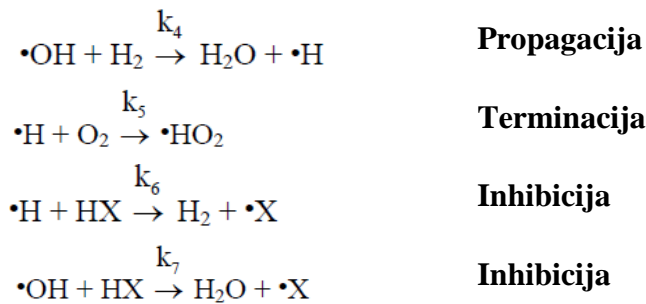


**Grananje**



**propagacija**

(i primarna reakcija nastajanja topline)



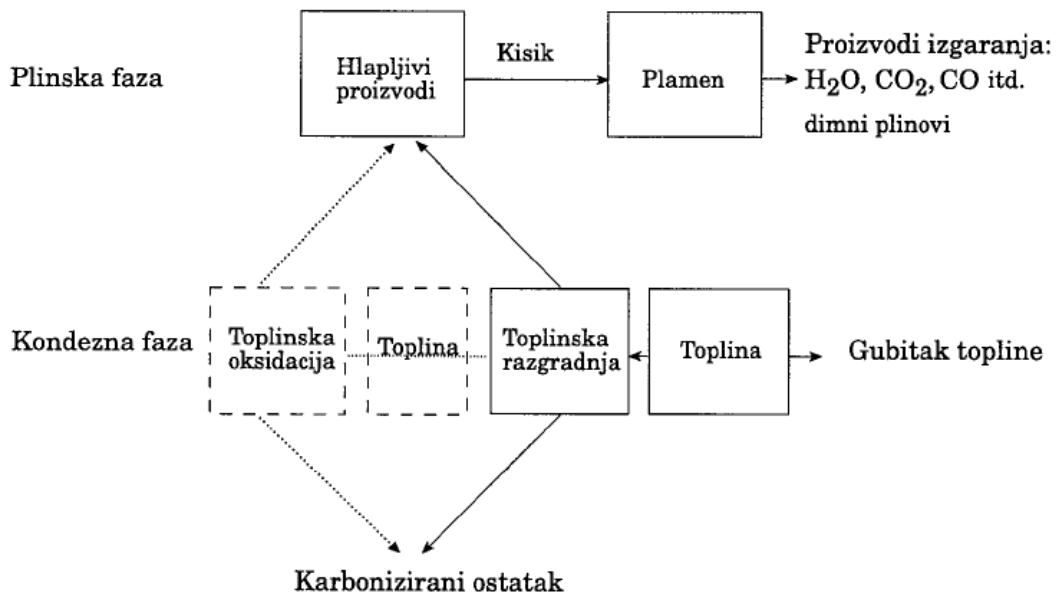
Serijski sedam radikalnih reakcija prikazanih jednačinom 1 predstavljaju ključne procese inicijacije, grananja, propagacije i terminacije tipične za ugljikovodike kao i reakcije inhibicije važne za polimere koji sadrže halogene elemente ili fosfor u nisko oksidacijskom stanju. Utvrđeno je da je molarna učinkovitost inhibicije (usporavanja) gorenja atoma halogenih elemenata X = broma (Br), klora (Cl) i fluora (F) omjera Br/Cl/F = 10/2/1, odnosno znači da je brom deset puta učinkovitiji od fluora i pet puta učinkovitiji od klora po molu. S obzirom na maseni udio, učinkovitost inhibitora je Br/Cl/F = 2/1/1, što objašnjava široku primjenu monomera i aditiva koji sadrže brom kao usporivača gorenja.<sup>7</sup>

### *Mezofaza*

Mezofaza je međupovršina između plinske i kondenzirane faze tijekom procesa gorenja polimera. Ukupna toplinska degradacija koja rezultira nastajanjem hlapljive tvari odvija se u mezofazi (također poznatoj kao zona pirolize).

Slika 4. prikazuje fenomenologiju gorenja polimera i ilustrira dvojaku prirodu izgaranja u plamenu kondenzirane faze. Samoodrživo gorenje uključuje toplinu dovoljnu da toplinski degradira (piroliza) kruti polimer u gorive niskomolekulske hlapljive i moguće nehlapljive specije (čad), ovisno o kemijskoj strukturi polimera. Miješanjem hlapljivih produkata toplinske degradacije s atmosferskim kisikom i zapaljenje sa smjesom zraka rezultira izgaranjem u plamenu. Izgaranjem u plamenu nastaje toplinska energija proporcionalna toplini izgaranja hlapljivih produkata toplinske degradacije pri brzini koja je kontrolirana brzinom nastajanja gorive tvari. Glavnina energije izgaranja iz plamena gubi se u okolinu, a dio se vraća na površinu polimera konvekcijom ili radijacijom. Povratak toplinske energije iz plamena na površinu polimera dovoljna je za nastajanje gorivih para, te se izgaranje nastavlja i nakon uklanjanja izvora zapaljenja, što rezultira samoodrživim gorenjem.





**Slika 4.** Fenomenologija gorenja polimera

### ***Kondenzirana faza***

Brzina kojom se toplina prenosi i zadržava u kondenziranoj fazi je od osnovne važnosti budući ti procesi određuju vrijeme zapaljenja i brzinu gorenja polimera.<sup>7</sup>

Kemijske promjene koje nastaju izlaganjem polimernih materijala pri povišenim temperaturama i bez kisika odvijaju se pucanjem kovalentnih veza u osnovnom lancu te bočnim lancima makromolekula, a zatim uklanjanjem funkcionalnih skupina ili reakcijama ciklizacije, uz znatno smanjenje molekulne mase i nastajanje kapljevitih i plinovitih proizvoda. Na te procese ponajprije utječu: energija disocijacije kemijskih veza, nazočnost struktura koje sterički smanjuju mogućnost oslobađanja pojedinih dijelova molekule, odnosno odsutnost struktura koje dovode do nastajanja slobodnih radikala kao inicijatora lančanog procesa razgradnje.<sup>3</sup>

### **2.2.2. Mehanizam djelovanja usporavala gorenja**

Usporavala gorenja se koriste kako bi ograničila rizik od gorenja i širenja gorenja. Polimeri smanjene gorivosti dobivaju se dodavanjem posebnih aditiva, tj. dodataka za smanjenje gorivosti koji se ugrađuju u osnovni polimerni materijal i to miješanjem u taljevini, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine izratka. Smanjenje gorivosti polimera temelji se na inhibiciji jednog ili više stupnjeva u ciklusu procesa izgaranja.<sup>3</sup>

### ***Fizikalno djelovanje usporavala gorenja***

Endotermnom razgradnjom nekih usporavala gorenja troši se toplina što rezultira sniženjem temperature. To uključuje izvjesno hlađenje reakcijskog medija ispod temperature gorenja polimera. Iz ove skupine usporavala gorenja mogu se istaknuti aluminijev trihidrat (ATH) ili magnezijev hidroksid ( $Mg(OH)_2$ ), koji započinju s oslobađanjem vodene pare kod otprilike 200 do 300°C. Ova značajna endotermna reakcija poznata je kao "odvođenje topline". Kada se usporavala gorenja razgrađuju, uz nastajanje inertnih plinova ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , itd.) smjesa plinova izgaranja je razrjeđena, što smanjuje koncentraciju reagensa i moguće zapaljenje.

Dodatno, neki usporavala gorenja vode nastajanju zaštitnog krutog ili plinovitog sloja između plinske faze gdje se odvija izgaranje i krute faze gdje se odvija toplinska razgradnja (degradacija). Takav zaštitni sloj ograničava prijenos tvari, poput plinova izgaranja i kisika. Kao rezultat nastanka zaštitnog sloja količina razgradnih plinova se znatno smanjuje. U tom slučaju, gorivi plinovi se mogu fizikalno izdvojiti od kisika, te se na taj način sprječava nastavak procesa gorenja.

### ***Kemijsko djelovanje usporavala gorenja***

Usporavala gorenja tijekom kemijske modifikacije procesa gorenja mogu reagirati u plinskoj ili kondenziranoj fazi. Mehanizam nastajanja slobodnih radikala procesom gorenja može se zaustaviti uvođenjem usporavala gorenja koji preferirano otpuštaju specifične radikale (npr.  $Cl\cdot$  i  $Br\cdot$ ) u plinovitoj fazi. Ovi radikali mogu reagirati s izrazito reaktivnim specijama (kao što su  $H\cdot$  i  $OH\cdot$ ) i tvoriti manje reaktivne ili čak inertne molekule. Ovakva modifikacija reakcija gorenja vodi do značajnog sniženja temperature, a time i do smanjenja nastanka gorive tvari.<sup>4</sup>

Kemijsko djelovanje inhibitora u plinskoj fazi sastoji se u zarobljavanju gorenjem nastalih slobodnih radikala, što rezultira zaustavljanjem propagacije lančanih radikalskih reakcija. Istim se mehanizmom ostvaruje i samogasivost polimera.

Kemijsko djelovanje inhibitora u kondenziranoj fazi moguće je kroz dva tipa reakcija: izazivanjem ubrzanog tečenja polimera i time njegovog izvlačenja iz područja vatre, i izazivanjem nastajanja karboniziranog sloja (čade) na površini polimera (reakcijama

dehidrogenacije potiče se stvaranje dvostrukih veza u makromolekulama te ciklizacija i umreženje, odnosno nastajanje čađe). Karbonizirani ili staklasti sloj djeluju poput fizikalnog izolatora između plinovite i kondenzirane faze.<sup>4</sup>

### ***2.2.3. Sinergijsko djelovanje usporavala gorenja***

Općenito se aditivi za usporavanje gorenja koriste kako bi se smanjio rizik od požara i njegovog širenja. Ugrađeni su u polimernu matricu kako bi produljili vrijeme zapaljenja, poboljšali sposobnost samogašenja polimera, smanjili brzinu oslobađanja topline tijekom gorenja, te spriječili nastajanje gorive tvari. Kako bi postigli visoke radne uvjete pri kojima se odvija gorenje, nužno je razviti sustav različitih usporavala gorenja.

Sinergisti su spojevi koji znatno povećavaju djelotvornost primarnih usporavala gorenja, a sami bitno ne utječu na proces izgaranja. Koncept sinergije se koristi kako bi se optimirala usporavala gorenja, te poboljšala njihova svojstva kombinirajući dva ili više dodataka. Sinergija se može postići ili kombinacijom raznih mehanizama usporavanja gorenja ili kombinacijom tvari koje usporavaju gorenje. Npr. djelovanje halogeniranih usporavala gorenja u plinovitoj fazi se može poboljšati dodavanjem antimon oksida, koji stvara antimon oksihalide, stvarajući tako veću otpornost prema gorenju.<sup>8</sup>

Smanjenje gorivosti polimernih materijala može se postići s jednom ili više kemijskih i/ili fizikalnih reakcija koje se odvijaju u plinovitoj ili kondenziranoj fazi. Fenomen sinergije može se ostvariti kombinacijom mehanizama usporavanja gorenja, kao što je nastajanje čađe (karboniziranog sloja) pomoću usporavala gorenja koja sadrže fosfor u kombinaciji s reakcijom fosfornog usporavala gorenja u plinovitoj fazi, ili kombinacijom usporavala gorenja koja djeluju jednakim mehanizmima čime se pojačava njihovo djelovanje, npr. kada oba aditiva djeluju u kondenziranoj fazi.<sup>8</sup>

Sinergija se također može ostvariti kombinacijom djelovanja halogenih vrsta u plinovitoj fazi sa aditivima koji sadrže fosfor iz kondenzirane faze. Snažnije djelovanje prilikom gorenja može se postići korištenjem smjesa halogenih i fosfornih usporavala gorenja, ili ugradnjom u polimerni lanac tvari koje u svojoj molekularnoj strukturi sadrže halogen ili fosfor. Halogenidi fosfora odlično uklanjaju slobodne radikale, bolje nego halogenovodici (HX), i mogu otpustiti više osnovnih halogen radikala jer je veza P – X slabija od C – X veze. Tijekom adicije fosfor iz halogenida također može djelovati i u kondenziranoj fazi potpomažući formiranje zaštitnog sloja čađe.<sup>8</sup>

## 2.3. Tehnike karakterizacije gorivosti

### 2.3.1. Granični indeks kisika (LOI)

Veliki se broj metoda primjenjuje za utvrđivanje sklonosti materijala prema gorenju, i to od laboratorijskih provjera do određivanja parametara u uvjetima stvarnog požara. Iz praktičnih su razloga prvi stupanj u toj klasifikaciji laboratorijski testovi od kojih je najrasprostranjenija metoda određivanja gorivosti u uvjetima povećane koncentracije kisika. Metoda daje prikladne ponovljive vrijednosti izražene numerički kao stupanj gorivosti. Definira se kao najmanja količina kisika u smjesi kisik-dušik koja je potrebna da ispitno tijelo gori pod normiranim uvjetima (ASTM D-2863-77 i ISO 4589-1984) i naziva se *granični indeks kisika (LOI)*.

Što je veća sklonost materijala prema gorenju to je potrebna koncentracija kisika manja, tj. niža je vrijednost LOI (izražena u postocima).

U tablici 2. prikazane su vrijednosti minimalne koncentracije kisika za neke materijale:

**Tablica 2.** Granični indeks kisika (LOI) nekih polimera <sup>5</sup>

POLIMER	LOI [%]	POLIMER	LOI [%]
Poli(metil metakrilat)	17	Poliamid	23
Poli(akrilonitril)	18	Polikarbonat	27
Polipropilen	18	Poli(m-fenilen izoftalamid)	28,5
Poliizopren	18,5	Fenol formaldehidna smola	35
Polibutadien	18,5	Kloropren	40
Polistiren	18,5	Poli(vinil-klorid)	42
Celuloza	19	Poli(viniliden fluorid)	44
Poli(etilen tereftalat)	21	Poli(viniliden klorid)	60
Poli(vinil alkohol)	22	Poli(tetrafluoretilen)	95

Pomoću vrijednosti graničnog indeksa kisika (minimalne koncentracije kisika) može se napraviti podjela materijala kako je prikazano u tablici 3.

**Tablica 3.** Podjela materijala prema vrijednosti minimalne koncentracije kisika<sup>5</sup>

Podjela gorivosti	Raspon vrijednosti minimaln koncentracije kisika
vrlo samogasiv	LOI>50
samogasiv	25 < LOI < 50
goriv	20 < LOI < 25
vrlo goriv	LOI < 20

Na gorivost materijala utječe niz parametara. To su sklonost ispitivanog tijela prema gorenju, smjer strujanja plinova, smjer gorenja, temperatura ispitivanja, tlak i gravitacija. Ti se parametri moraju održavati konstantnim, u svrhu utvrđivanja vrijednosti graničnog indeksa kisika (LOI), prema standardnoj metodi.<sup>5</sup>

Aparatura za LOI ispitivanja (slika 5.) sastoji se od staklene cijevi u koju se vertikalno postavlja uzorak za ispitivanje. Smjesa kisika i dušika sa dna cijevi propušta se tako da plinovi protječu prema gore. Uzorak se zapali na vrhu, te gori u kontroliranoj atmosferi dušika i kisika. Operator prilagođava koncentraciju kisika sve dok uzorak podržava gorenje, te iz vrijednosti s mjerača protoka izračuna indeks kisika.<sup>9</sup>



**Slika 5.** Aparatura za LOI ispitivanja

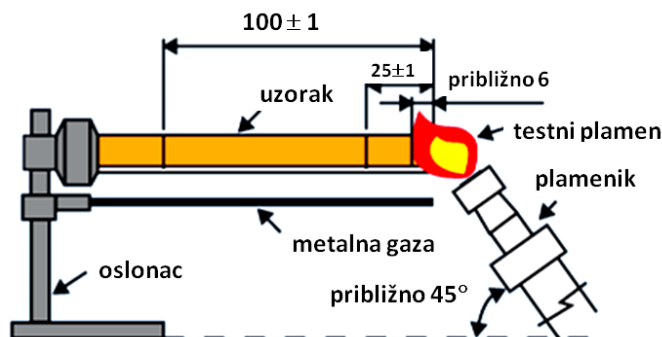
### 2.3.2. UL 94 test

Test zapaljivosti koji se provodi za dijelove uređaja i instrumenata provodi se prema metodi UL 94 V. Standard obuhvaća nekoliko metoda ispitivanja koje ovise o ispitivanom materijalu i njegovoj orijentaciji u uređaju.<sup>7</sup>

S obzirom na to kako je ispitivani uzorak orijentiran u uređaju UL94 testovi dijele se na vertikalni i horizontalni test gorenja. Uzorci su izloženi izvoru plamena u određenom vremenskom intervalu. Propisi pojedinih testova zahtjevaju jedno izlaganje plamenu, dok neki zahtjevaju višestruko izlaganje.

#### **Horizontalni test gorenja, HB**

Kod ovog testiranja ispitivani uzorak se zapali na jednom kraju pri čemu se postavlja u horizontalni položaj (slika 6.). Brzina sagorevanja ne smije prijeći brzinu od 76 mm/min, dok kod materijala debljine do 3 mm brzina sagorijevanja nesmije biti veća od od 38 mm/min.

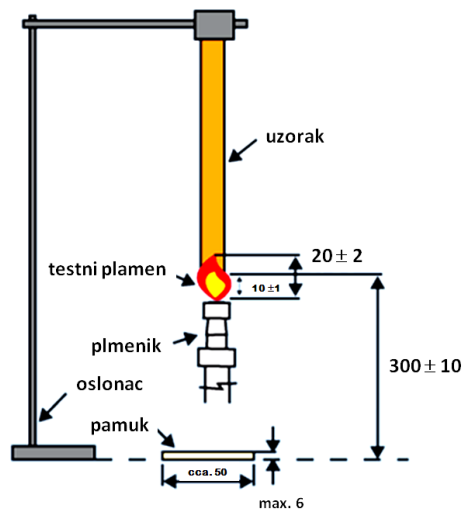


**Slika 6.** Shema horizontalnog testa gorenja

#### **Vertikalni test gorenja, V**

Mjeri se zapaljivost i širenje plamena na vertikalno postavljenom materijalu koji je izložen plamenu točno definirane snage i visine, pod kutem  $45^\circ$  i mjeri se vrijeme do kada gori uzorak, te gorenje do vremena od 20 sekundi. Kao kriterij uzima se i eventualno kapanje uzorka.

Vertikalni test gorenja odnosi se na materijale koji se ispituju u verikalnom položaju kako je prikazano na slici 7.



**Slika 7.** Shema vertikalnog testa gorenja

„V“ testovi pokazuju da li se materijal sam ugasi u određenom vremenskom razdoblju nakon uklanjanja plamena, te da li ispitivani uzorak kapa goruće čestice koje zapale pamučni indikator ispod uzorka.

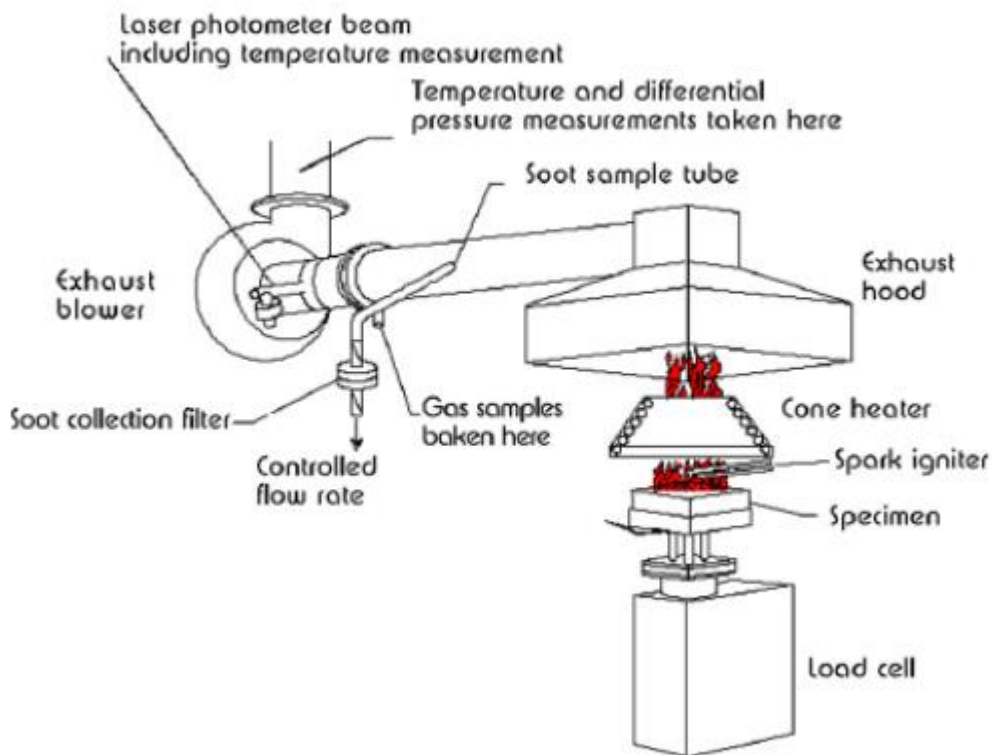
Prema različitim standardima na temelju mjerenja ovom metodom polimeri se svrstavaju u različite kategorije ovisno o svojstvima gorivosti.

### **2.3.3. Metoda konusnog kalorimetra**

Zasniva se na principu mjerenja smanjenja koncentracije kisika u gorivim plinovima uzorka koji je podvrgnut toplinskom toku. Spada u najučinkovitiju metodu za srednje gorive polimere.

Uzorak veličine  $100 \times 100 \times 4$  mm<sup>3</sup> smješta se u mjernu komoru kako bi se procijenio gubitak mase tijekom eksperimenta. Stožasti električni grijač ravnomjerno djeluje na uzorak odozgo. Pali se uz pomoć električne iskre. Sagorjevni plinovi sakupljaju se u ispušne cijevi sa centrifugalnim fenom. Mjere se protok plina, CO, CO<sub>2</sub>, te gustoća dima, te služe za određivanje brzine otpuštanja topline (HRR-Heat released rate). Izračun se temelji na činjenici da je otpuštena toplina približno jednaka količini kisika potrošenoj za vrijeme gorenja. Faktor proporcionalnosti je konstantan i iznosi 13.1 kJ/g potrošenog kisika.

Integracijom HRR po vremenu dobija se ukupna količina otpuštene topline THR (total heat released), te vrijeme zapaljenja (TTI – Time to ignition), TOF (Time of combustion or extinction) vrijeme izgaranja ili gašenja, gubitak mase tijekom izgaranja, količine CO i CO<sub>2</sub> i TRS (Total smoke released) odnosno koliko je dima ispušteno.



**Slika 8.** Eksperimentalna izvedba mjerenja konusnom kalorimetrijom

#### **2.3.4. Metoda užarene žice**

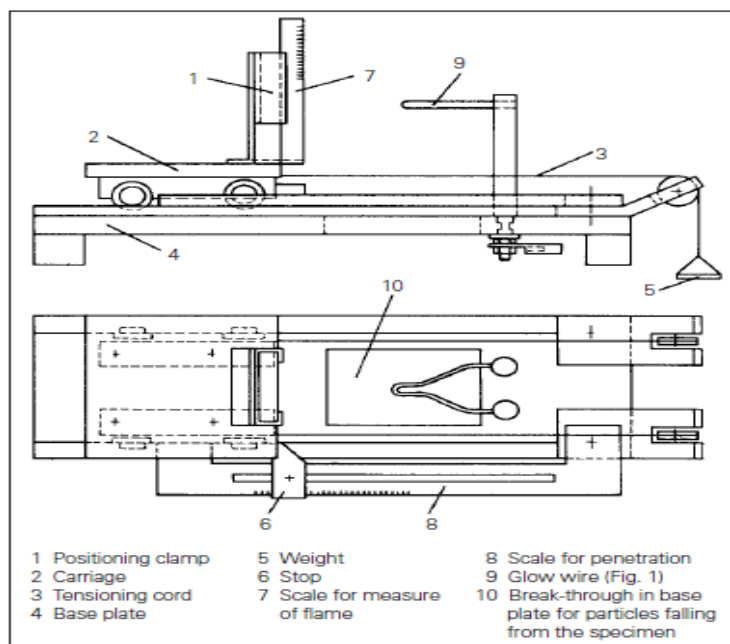
Metoda koja govori o sposobnosti materijala da sami ugase plamen i da ne proizvode čestice koje mogu proširiti požar.

Metoda užarene žice koristi se za testiranje električnih proizvoda, dijelova, te sklopova, na način da simulira gorenje koje se može javiti u električnoj opremi s greškom.<sup>10</sup>

Užarena žica grije se pomoću električnog otpora na određenu temperaturu. Uzorak se prislanja na vrh užarene žice silom od 1N tijekom 30 sekundi, a nakon uklanjanja užarene žice bilježi se vrijeme potrebno da se ugasi plamen, odnosno da prestane kapanje uzorka,



ukoliko se isto dogodi.<sup>11</sup> Ispod uzorka na koji se djeluje užarenom žicom stavlja se komad pamučnog indikatora ukoliko bi došlo do kapanja uzorka, te mogućeg zapaljenja indikatora. Indeks zapaljivosti užarenom žicom je najviša temperatura koja zadovoljava jedan od navedenih uvjeta; 1. ne dolazi do zapaljenja, 2. ukoliko dođe do zapaljenja, plamen se gasi unutar 30 sekundi, nakon uklanjanja užarene žice, te ne dolazi do zapaljenja pamučnog indikatora uslijed kapanja uzorka.<sup>11</sup>



**Slika 9.** Skica aparata za mjerenje metodom užarene žice

### 3. Pregledni dio

#### 3.1. Usporavala gorenja koja sadržavaju halogene elemente

Usporavala gorenja koja sadrže halogene elemente su najraznolikija skupina usporavala gorenja.<sup>12</sup> Razgradnjom organskih spojeva halogenih elemenata nastaju odgovarajuće kiseline, koje usporavaju proces gorenja na način da izravno utječu na procese razgradnje polimera ili zaustavljaju lančane reakcije propagacije plamena. Zato ti spojevi moraju biti stabilni pri temperaturama preradbe, a da su u području razgradnje polimernog materijala dovoljno reaktivni u stvaranju halogenovodika. Obzirom na vrstu halogenog elementa njihova djelotvornost ide sljedećim redom: I > Br > Cl > F.<sup>3</sup>

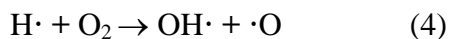
##### 3.1.1. Mehanizam djelovanja halogenih usporavala gorenja

Bromirani spojevi, kao i klorirani, smanjuju gorivost polimernih materijala djelovanjem u plinskoj fazi, mehanizmom kojim se pri povišenim temperaturama stvara bromovodična kiselina koja vrlo brzo reagira s hidroksilnim odnosno vodikovim radikalima te na taj način inhibira reakciju propagacije procesa gorenja. Apstrakcijom vodika iz molekula polimera, (R-H), Br-radikali ponovno stvaraju bromovodičnu kiselinu i tako obnavljaju reakciju inhibicije, kako je prikazano sljedećim reakcijama.<sup>3</sup>

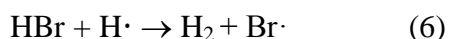
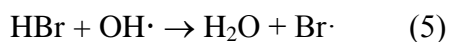
Egzotermna reakcija propagacije:



Reakcija grananja lanca:



Reakcija inhibicije:



Reakcija regeneracije:

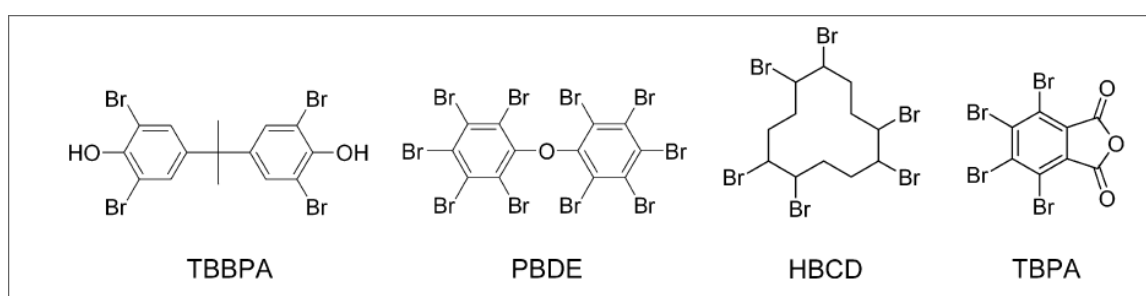


Alifatski, cikloalifatski ili aromatski spojevi razlikuju se u čvrstoći veze C-Br, a HBr nastaje reakcijom dehidrobromiranja preko klasičnog četveroprstenastog prijelaznog

mehanizma. Najčvršća veza C-Br je u aromatskim spojevima koji se razgrađuju tek pri višim temperaturama i zato izbor dodataka za smanjenje gorivosti prije svega ovisi o temperaturi preradbe te o temperaturi pirolitičke razgradnje samog polimera.<sup>3</sup>

Osobito djelotvorni sinergisti u prisutnosti bromiranih i kloriranih spojeva jesu antimonov(III) oksid te spojevi fosfora.<sup>3</sup>

Na slici 10. prikazane su kemijske strukture klasičnih kemijskih usporavala gorenja: tetrabrombisfenol A (TBBPA), polibromirani difenil-eter (PBDE), heksabromociklododekan (HBCD) i tetrabromoftalični anhidrid (TBPA).



**Slika 10.** Kemijske strukture klasičnih halogenih usporavala gorenja<sup>8</sup>

Djelotvornost antimonova oksida temelji se na mehanizmu kojim u prvoj reakciji nastaje hlapljivi  $\text{SbBr}_3$ , odnosno  $\text{SbCl}_3$ , koji vrlo brzo reagiraju s vodikovim i drugim radikalima u plamenu zaustavljajući reakciju gorenja uz obnavljanje halogenovodika. Iz navedenog proizlazi da antimonov(III) oksid, premda vrlo slabo usporavalo gorenja, izrazito sinergistički djeluje u prisutnosti spojeva i to dvostrukim mehanizmom:

- a) osigurava nastajanje halogenovodika u plinskoj fazi,
- b) stvara stabilan  $\text{SbO}$  koji je vrlo djelotvoran katalizator rekombinacije slobodnih radikala  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$  i  $\cdot\text{OH}$ , kao nositelja propagacije plamena.<sup>13</sup>

Dakle, halogena usporavala gorenja reagiraju sa slobodnim radikalima koji se oslobađaju razgradnjom termalno induciranog polimera te održavaju proces sagorijevanja u plinskoj fazi.<sup>8</sup>

Halogene kiseline regeneriraju se reakcijama slobodnih halogenih radikala s molekulama polimera, (R-H). Također, halogene kiseline mogu i fizikalno djelovati u reakcijama gorenja stvarajući zaštitni sloj.<sup>8</sup>

### ***3.1.2. Upotreba i karakteristike halogenih usporavala gorenja***

Spojevi halogenih elemenata su najviše upotrebljavani organski inhibitori procesa gorenja. Spojevi joda se rijetko upotrebljavaju radi visoke cijene, a spojevi fluora su slabe djelotvornosti. Najviše se rabe organski spojevi broma i klora, a vrlo često djeluju u kombinaciji s organskim peroksidima ili spojevima fosfora. Također se upotrebljavaju i anorganski spojevi klora.<sup>3</sup>

Prednost halogeniranih monomera i kopolimera kao reakcijskih usporavala gorenja u odnosu na ostala usporavala gorenja jest što se koriste u malim koncentracijama. Kada se direktno "umetnu" u polimerni lanac mogu povećati kompatibilnost između polimera i usporavala gorenja, smanjiti štetnost uzrokovanu dodavanjem heterogenih aditiva na fizikalna svojstva materijala i smanjiti migraciju usporavala gorenja na površinu materijala. Njihovo djelovanje je slično halogenim usporavalima gorenja, odnosno djeluju tako da se vežu na visoko reaktivne radikale  $H\cdot$  i  $OH\cdot$  te tako spriječavaju raspad polimernog lanca.<sup>8</sup>

Bromirana usporavala gorenja pomažu održati dobra fizikalna svojstva materijala, kao što su udarna žilavost i prekidna čvrstoća, te povisuju temperaturu početka razgradnje. Primjenjivi su za mnoge polimerne materijale, ali se uglavnom koriste u inženjerstvu i za epoksi smole. Alifatska bromirana usporavala gorenja učinkovitija su od aromatskih, ali im je uporaba ograničena na određene polimere. Aromati visokog stupnja bromiranja imaju nisku zapaljivost, te se koriste u inženjerstvu za proizvodnju smola pri relativno visokim temperaturama.

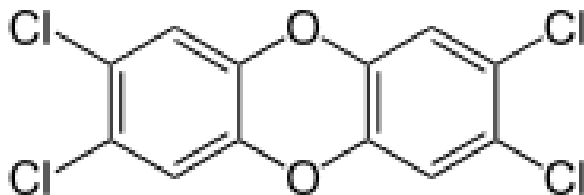
Polimerna i oligomerna bromirana usporavala gorenja nalaze široku primjenu. Najveći nedostatak bromiranih usporavala gorenja jest niska otpornost na UV zračenje.<sup>8</sup>

Višehalogenirani aromatski spojevi pri povišenim temperaturama stvaraju vrlo otrovne dioksine i furane.<sup>14</sup>

Dioksini su vrlo toksični spojevi i izazivaju oštećenja imunološkog i reprodukcijuskog sustava, a potencijalna je kancerogenost dokazana kod životinja. Zato je još 1991. god. zabranjena uporaba usporavala gorivosti polimera na temelju kloriranih i bromiranih difenil-etera i heksabromociklododekana<sup>15</sup> u Europi, dok se u drugim zemljama (SAD, Japan) i dalje

primjenjuju. Danas je poznata struktura 75 dibenzo-*p*-dioksina<sup>16</sup>, a najpoznatiji i najotrovniji je 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin, prikazan na slici 11.

Njegova otrovnost je oko 500 puta veća od natrijeva cijanida, a u neotrovne proizvode razgrađuje se tek pri temperaturama višim od 1300 °C.<sup>13</sup>



**Slika 11.** Struktura 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksina<sup>17</sup>

U Njemačkoj je ograničena ukupna koncentracija dioksina koji mogu nastati tijekom gorenja kako slijedi: tetrakloro- i tetrabromodibenzodioksin (1 ppb), heksakloro- i heksabromodibenzodioksin (5 ppb) i hepta- i oktakloro- i bromodibenzodioksin (100 ppb), gdje ppb označava jedan na milijardu dijelova.<sup>18</sup>

Međutim, za većinu smrti u požarima uzrokom je ugljični monoksid koji nastaje nepotpunim izgaranjem organskih tvari. U uvjetima požara njegova je koncentracija u plinovima izgaranja iznosi oko 7 500 ppm, a koncentracija veća od 10 000 ppm izaziva naglu smrt ljudi.<sup>19</sup>

S druge strane, određena poželjna svojstva tih bromovih spojeva njihova su mala topljivost u vodi i mala isparljivost.<sup>20</sup> Ta svojstva značajno smanjuju mogućnost onečišćivanja okoline, a s obzirom da ne pokazuju mutagene promjene na živim organizmima, smatra se da njihova primjena samo pridonosi boljoj zaštiti od požara.<sup>13</sup>

Djelotvornost klora uočava se relativno niskom gorivošću polimera na osnovi klora, npr. PVC-a i PVDC-a. Halogeni se spojevi ugrađuju u polimerne materijale u obliku dodataka ili u obliku klasičnih monomera koji se prethodno modificiraju reakcijama supstitucije i

sadrže velike količine klora. Dodaju se u obliku kloriranih parafina, perklorciklodekana ili derivata heksakloro-ciklopentadiena, a pretežito služe za smanjenje gorivosti poliolefina i tekstilnih materijala.<sup>13</sup>

Halogeni spojevi u obliku monomera sadrže supstituirani klor u alkoholima, eterima i kiselinama, zatim alkenima, cikloalkenima i derivatima stirena. Služe za dobivanje velikog broja polimera smanjene gorivosti, ponajviše nezasićenih poliestera, epoksidnih smola i poliuretana.

Anorganski spojevi klora također se u manjem opsegu upotrebljavaju za smanjenje gorivosti, posebno celuloznih materijala. Premda ne postoje sustavna istraživanja mehanizama njihova djelovanja, spomenuti spojevi su u većem stupnju higroskopni i lako topljivi pa s vremenom raste sadržaj prisutne vode, što u svakom slučaju utječe na smanjenje gorivosti materijala.<sup>13</sup>

## **3.2. Fosforovi spojevi kao usporavala gorenja**

Spojevi fosfora u obliku anorganskih soli ili organskih fosfita, a zatim i kao elementarni crveni fosfor, djelotvorna su usporavala gorenja za mnoge polimerne materijale. Njihova se djelotvornost temelji na mehanizmima reakcije, i to ili u kondenziranoj ili plinskoj fazi, što osim o vrsti fosforovog spoja ovisi i o vrsti polimera.<sup>3</sup>

### ***3.2.1. Mehanizam djelovanja fosforovih spojeva kao usporavala gorenja***

Općenito prihvaćeno objašnjenje djelovanja tvari koje sadrže fosfor jest to da se tijekom toplinske razgradnje (degradacije) plastičnih materijala stvara stabilna poli(metafosforna kiselina) koja stvara izolirajući i zaštitni površinski sloj između polimera i plamena.

Taj karbonizirani zaštitni sloj izolira i štiti polimer od plamena te:

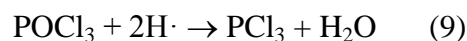
- sprječava stvaranje novih slobodnih radikala
- ograničava difuziju kisika, čime reducira sagorijevanje;

- odvaja unutrašnjost polimera od samog plamena.<sup>8</sup>

Elementarni fosfor i eteri fosforne kiseline reagiraju isključivo u kondeznoj fazi, i to osobito djelotvorno s polimerima koji sadrže reaktivne hidroksilne skupine. U tom slučaju znatno povećavaju karbonizirani ostatak koji obično nastaje na površini materijala te služi kao zaštitni sloj protiv gorenja i razgradnje polimera.<sup>3</sup>

Hlapljivi fosforovi spojevi reagiraju u plinskoj fazi stvarajući fosforiloksi radikal koji vrlo brzo neutralizira osnovne radikale plamena. Usporavala gorenja na osnovu fosfora isparavaju u plinskoj fazi ta nastaju aktivni radikali ( $\text{PO}_2\cdot$ ,  $\text{PO}\cdot$  i  $\text{HPO}\cdot$ ) koji djeluju kao terminatori  $\text{H}\cdot$  i  $\text{OH}\cdot$  radikala.<sup>8</sup>

Halogeni spojevi djeluju sinergistički sa spojevima fosfora, jer lako stvaraju hlapljive fosforove halogenide koji u plinskoj fazi reagiraju s radikalima plamena:



a zatim konverzijom prelaze u fosforu kiselinu ili nehlapljive okside koji stvaraju zaštitni sloj.<sup>3</sup>

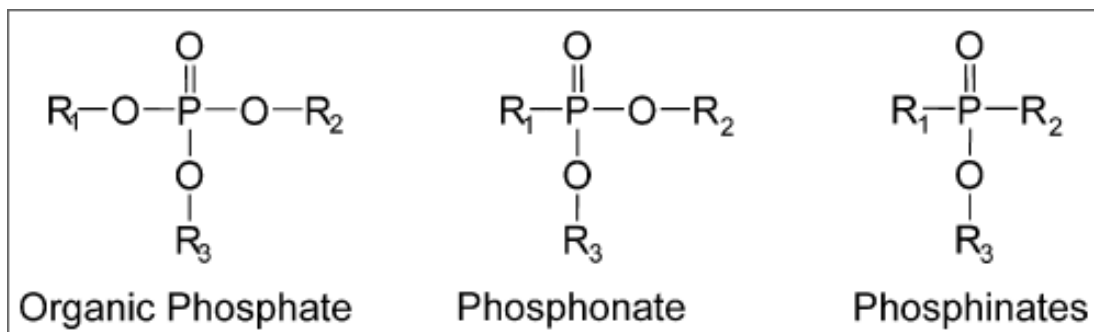
### ***3.2.2. Upotreba i karakteristike fosforovih spojeva kao usporavala gorenja***

Spojevi fosfora kao usporavala gorenja u polimernim materijalima, prije svega se koriste za smanjenje gorivosti omekšanog PVC-a, zatim poliuretana i celuloze. Smjese fosforovih spojeva upotrebljavaju se kao dodatci za smanjenje gorivosti prozirnih polimernih materijala kao što su poli(metil-metarkrilat), nezasićeni poliesteri i polietilen niske gustoće.<sup>3</sup>

Hlapljive fosforne tvari su među najučinkovitijim usporavalima gorenja; i to 5 puta učinkovitija od radikala broma i čak 10 puta od radikala klora. Crveni fosfor je vrlo učinkovito usporavalo gorenja, koristi se u malim koncentracijama (manje od 10%). Nedostatak crvenog fosfora je taj što tijekom gorenja može otpuštati visoko toksičan fosfin, što je posljedica slabe termičke stabilnosti.

Međutim, pojava fosfina u reakcijama gorenja može se izbjeći prethodnom polimernom inkapsulacijom crvenog fosfora, što značajno poboljšava njegova svojstva kao usporavala gorenja.<sup>8</sup>

Slika 12. prikazuje kemijske strukture organskog fosfata, fosfonata i fosfinata koji su neki od primjera fosfornih usporavala gorenja.



**Slika 12.** Kemijska struktura organskog fosfata, fosfonata i fosfinata<sup>8</sup>

### 3.3. Dušikovi spojevi kao usporavala gorenja

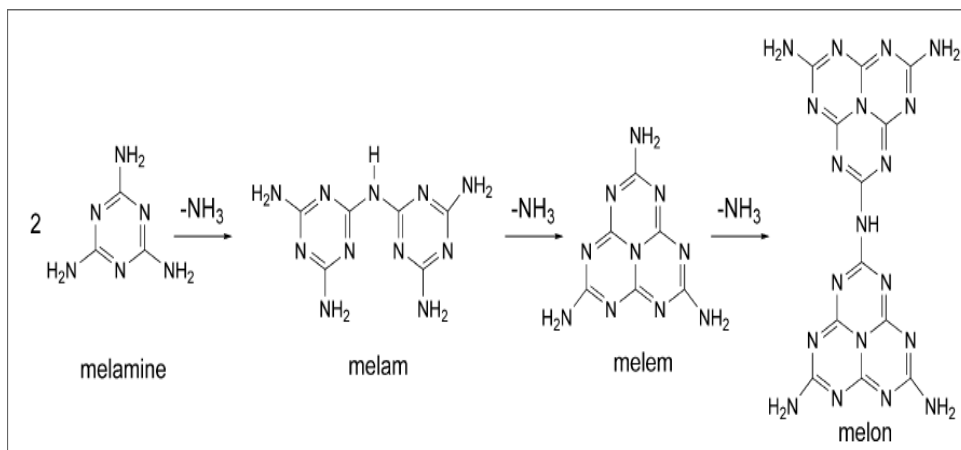
#### 3.3.1. Mehanizam djelovanja dušikovitih spojeva kao usporavala gorenja

Dušikovi spojevi smanjuju gorivost polimernih sustava oslobađanjem velike količine dušika i/ili drugih negorivih plinova i tako razrjeđuju gorive proizvode nastale razgradnjom polimera.<sup>13</sup>

Melamin je termički stabilan kemijski spoj s temperaturom tališta koja iznosi 345 °C te sadrži 75 % atoma dušika. Sublimacija melanima odvija se na temperaturi od oko 350 °C prilikom koje se značajna količina energije apsorbira, te tako smanjuje temperaturu.

Pri visokim temperaturama melamin se raspada uz eliminaciju amonijaka, koji razrjeđuje zapaljive plinove i zrak, a kao produkti razgradnje nastaju termički stabilni kondenzati, melam, melem i melon, slika 13.<sup>8</sup>



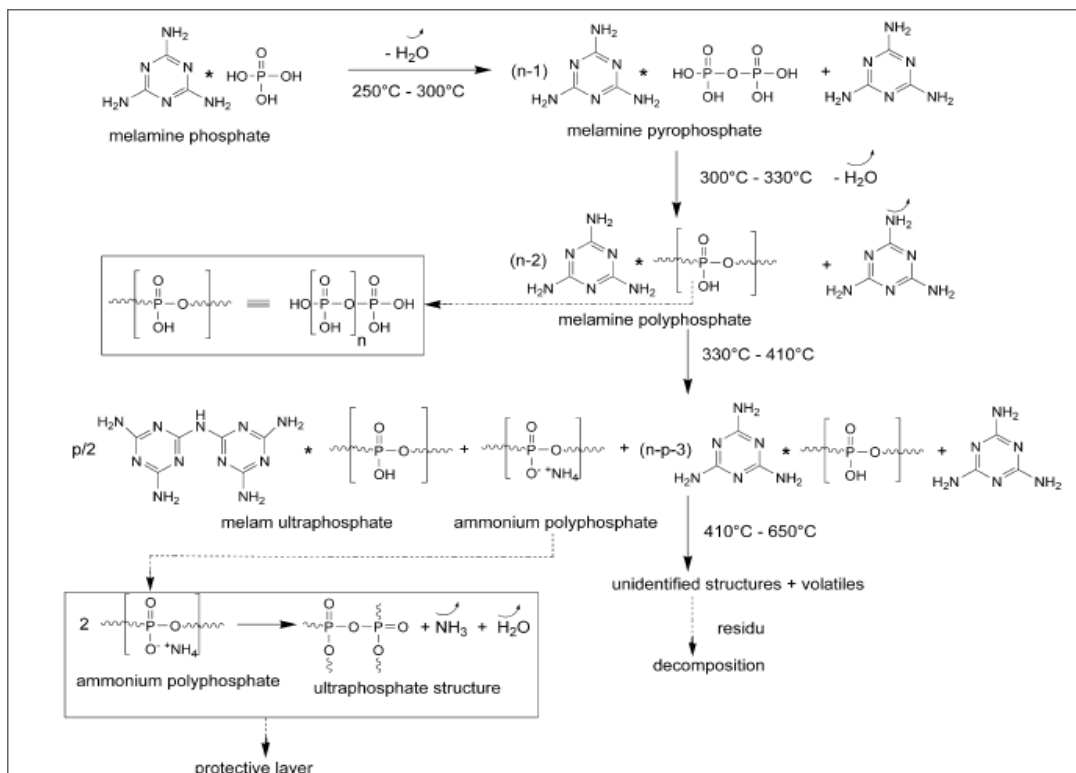


**Slika 13.** Raspad melanina na melam, melem i melon<sup>8</sup>

Formacije melama, melema i melona sudjeluju u endotermnim reakcijama, što je bitno za usporavanje gorivosti polimera.

Također, melamin u reakcijama s jakim kiselinama može stvarati i termički stabilne soli. Prilikom zagrijavanja, soli na bazi melamina disociraju i ponovno formirani melamin isparava, ali velika količina melamina prolazi kroz mnogo progresivniju kondenzaciju nego u slučaju čistog melamina. Zbog toga su reakcije soli melamina od velikog značaja.<sup>8</sup>

Termičkom razgradnjom melamin fosfata, kao što je prikazano na slici 14., dobiva se melamin polifosfat uz oslobađanje melamina i fosforne kiseline. Dobivena fosforna kiselina daje sličan učinak u usporavanju gorenja kao usporavala gorenja na bazi fosfora.<sup>8</sup>



Slika 14. Termički raspad melamin fosfata<sup>8</sup>

### 3.3.2. Upotreba i karakteristike dušikovih spojeva kao usporavala gorenja

Većina dušikovih spojeva sinergistički povećava djelotvornost fosfora i njegovih spojeva. Veliki se broj dušikovih spojeva upotrebljava u obliku monomernih dodataka, prije svega za smanjenje gorivosti poliuretana, u obliku triazina, izocianuretana, derivate cianurne kiseline, uree, gvanidina. Neki izocianurinati, kao melanim-izocianurinat, primjenjuju se kao usporavala gorenja poliamida, a u smjesi s amonijevim polifosfatom kao usporavala gorenja tekstilnih materijala, te kao sastavni dijelovi intumescentnih sustava za polipropilen.<sup>13</sup>

Najvažnija usporavala gorivosti s dušikom jesu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, izocianurat. Za staklenim vlaknima ojačane zasićene poliestere, poli(etilen-tereftalat) i poli(butilen-tereftalat) upotrebljavaju se bromirani izocianurati, kao tris-pentabromobenzilizocianurat.<sup>13</sup>

### 3.4. Anorganski spojevi kao usporavala gorenja

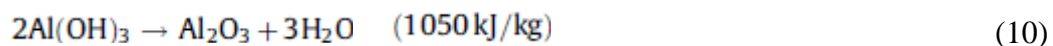
Otrovnost, korozijsko djelovanje i povećana količina gustog dima pri raspadu proizvoda koji sadrže halogene elemente doveli su do razvoja i drugih dodataka. Te skupine dijele se na:

- a) anorganske hidroksidne i karbonatne smjese,
- b) smjese koje stvaraju pjenasti karbonizirani zaštitni sloj.<sup>3</sup>

#### 3.4.1. Mehanizam djelovanja anorganskih spojeva kao usporavala gorenja

Mehanizam djelovanja anorganskih hidroksida i sličnih spojeva temelji se na razrjeđivanju gorivih razgradnih proizvoda s negorivim plinovima koji nastaju zagrijavanjem prisutnog dodatka, što dovodi i do sniženja temperature sustava i zaustavljanja procesa gorenja. Sniženju temperature sustava potpomaže i toplina potrebna za razgradnju dodataka, jer su to jake endotermne reakcije. Najpoznatiji dodatak iz te skupine je aluminijev hidroksid koji razgradnjom stvara velike količine vodene pare koja znatno razrjeđuje gorive plinove. Fosfati i silikati cinka, titana i drugih teških metala imaju slično djelovanje.<sup>3</sup>

Endotermna razgradnja aluminijevog tri-hidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) odvija se između 180 i 200°C, a vodi do oslobađanja vode i nastajanja aluminijevog oksida:



Ova reakcija se odvija u dva stupnja. Tijekom prvog stupnja nastaje intermedijarni produkt poznat kao boemit " $\text{AlOOH}$ ", pri čemu se oslobađa najmanja količina endotermne energije.

Reakcija prikazana jednadžbom (10) ima nekoliko utjecaja na izgaranje polimera:

- apsorbira 1050 kJ/kg, tj. hladi polimerni materijal,
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tvori izolacijski toplinski sloj,
- oslobođena vodena para razrjeđuje plinove izgaranja i tvori zaštitni plinoviti

sloj.<sup>8</sup>

Nedostatak aluminijskog hidroksida je niska temperatura razgradnje. Slično reagira i magnezijev hidroksid, s tim da mu je temperatura razgradnje viša pa se može koristiti za smanjenje gorivosti polimera s višim talištem.<sup>12</sup>

Magnezijev hidroksid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) djeluje na jednaki način kao aluminijski hidroksid, ali se njegova razgradnja odvija pri višim temperaturama ( $> 300^\circ\text{C}$ ), što je važno zbog postupka ekstruzije i injekcijskog prešanja nekih polimera:



Važno je istaknuti da je djelovanje magnezijevog hidroksida kao usporavala gorenja vrlo učinkovito do  $400^\circ\text{C}$ . Iznad te temperature prevladava egzotermna razgradnja.<sup>8</sup>

Borati predstavljaju drugu vrstu anorganskih dodataka kao usporavala gorenja. Uz njih, poznati su cink borati kao što su  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  koji se češće koriste. Njihovom endotermnom razgradnjom ( $503 \text{ kJ/kg}$ ) između  $290$  i  $450^\circ\text{C}$  oslobađa se voda, borna kiselina i borov oksid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).  $\text{B}_2\text{O}_3$  mekša kod  $350^\circ\text{C}$  a teče iznad  $500^\circ\text{C}$  što rezultira nastajanjem staklastog zaštitnog sloja. U slučaju polimera koji sadrže kisik, prisutnost borne kiseline rezultira dehidracijom što vodi do stvaranja karboniziranog sloja na površini polimera koji štiti polimer od zagrijavanja i onemogućava pristup kisiku. Na taj način se smanjuje količina oslobođenih gorivih plinova.<sup>8</sup>

Nedostatak anorganskih spojeva kao usporavala gorenja je što je potrebna relativno velika količina, maseni udjeli i do  $60\%$ , za postizanje odgovarajuće djelotvornosti. Najčešće se rabe za smanjenje gorivosti PVC-a, PE-a, PP-a, kopolimera etilena i propilena, kopolimera etilena i vinil-acetata, polikarbonata, epoksida i dr., kada ujedno služe i kao anorganska punila.<sup>3</sup>

### ***3.4.2. Intumescentna usporavala gorenja***

Djelovanje smjesa koje stvaraju karbonizirani sloj (*eng.* intumescent) sastoji se u nastajanju zaštitnoga karboniziranog, pjenastog površinskog sloja u uvjetima izloženosti materijala ili izrađevine povišenim temperaturama. Pjenasti karbonizirani sloj povećava prvobitni volumen za 10 do 50 puta pa je male gustoće i male toplinske provodljivosti.<sup>13</sup>

Te smjese sadrže sljedeće sastojke:

- anorgansku kiselinu ili soli koje zagrijavanjem pri 100 do 250 °C stvaraju kiselinu,
- polihidroksidne spojeve s velikim udjelom ugljika i
- organske amide ili amine.

Aktivnost smjese temelji se na katalitičkoj dehidraciji hidroksilnih skupina pod utjecajem kiseline uz nastajanje karboniziranog sloja, koji se djelovanjem vodene pare ili plinskih proizvoda lako pjenu. Pritom polihidroksidni spoj mora biti stabilan do temperatura nastajanja anorganske kiseline, a rezultirajući plinovi moraju nastati pri temperaturama kod kojih je viskoznost smjese dovoljna za stvaranje ćelijaste strukture sustava. Fino dispergirana anorganska punila služe kao nukleusi nastajanja pjenastog, ćelijastog materijala.<sup>13</sup>

Karbonizirana struktura ujedno je i zapreka difuziji kisika i nastajanju hlapljivih proizvoda razgradnjom temeljnog polimera.

Tipičan primjer je smanjenje gorivosti celuloznih izrađevina koje su površinski obrađene fosfatnom kiselinom. Najpoznatiji i komercijalno dostupni intumescentni sustavi služe za dobivanje smjesa gorivosti, uobičajeno sadrže amonijev polifosfat i pentaeritritol ili amonijev polifosfat i poli(etilenurea-formaldehid).<sup>13</sup>

### **3.5. Nanočestice kao usporavala gorenja**

Nanometarske čestice koje su pravilno dispergirane u matricu polimera pridonose termičkim, mehaničkim svojstvima, te poboljšavaju otpornost prema gorenju. Svojstva nanočestica koja pridonose usporavanju gorenja ovise isključivo o kemijskoj strukturi i geometriji.

Nanočestice se definiraju kao objekti koji imaju najmanje jednu dimenziju manju od 100 nm. S obzirom na broj dimenzija manjih od 100 nm nanočestice se dijele u 3 veće skupine<sup>8</sup>:

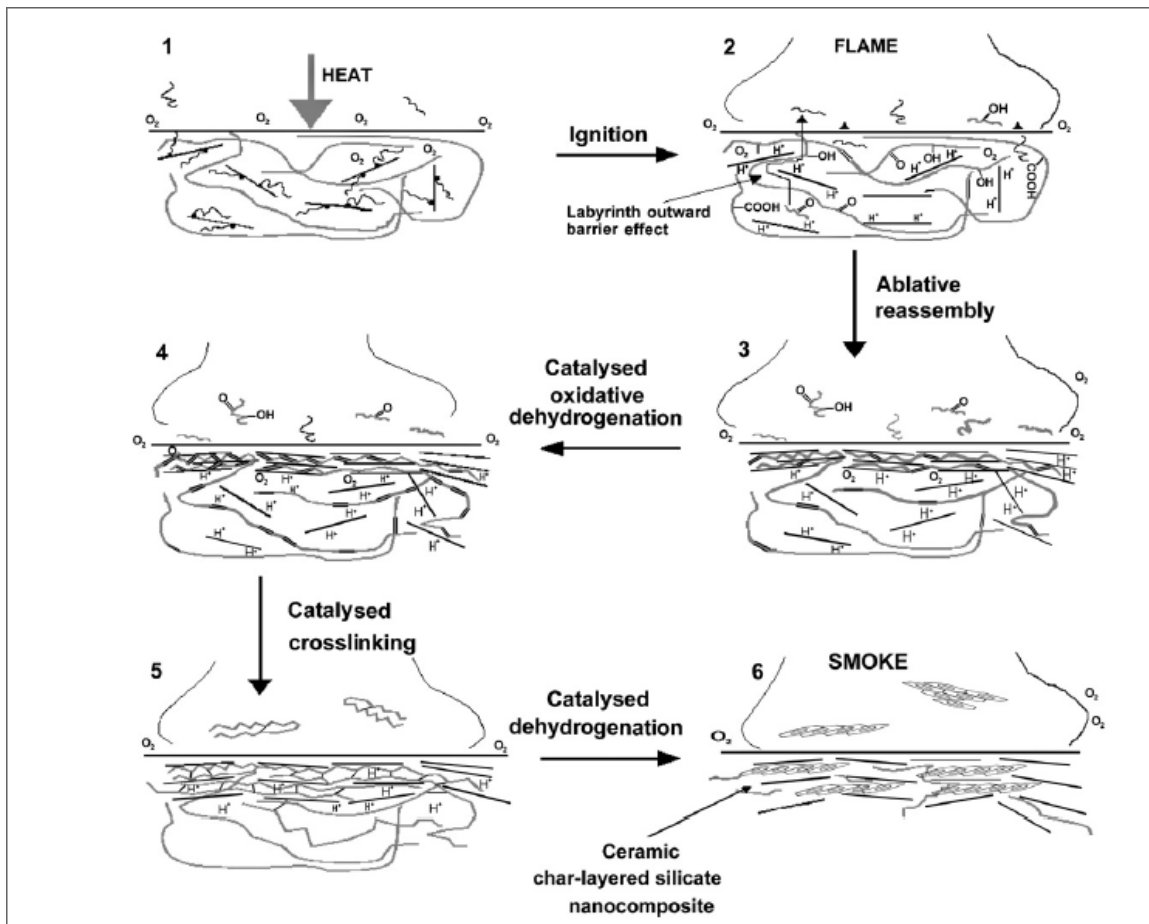
- slojevite nanočestice, kao što su nano-gline (2D nanočestice),
- vlaknaste nanočestice, kao što su ugljikove nanocjevčice (1D nanočestice) i
- istoosne nanočestice (POSS i silika nanočestice / 0D nanočestice).

#### ***3.5.1. 2D nanočestice kao usporavala gorenja***

Slojevita nanopunila izrazito su polarne prirode te su mješljiva samo s polarnim polimerima. Organska modifikacija slojevitih nanopunila omogućava korištenje ove vrste punila i u ostalim vrstama manje polarnih ili nepolarnih polimera. Organska modifikacija slojevitih nanopunila uključuje izmjenu alkalijskih kationa koji se nalaze u galeriji (međusloju) s organskim površinski aktivnim kationima (alkilamonijevim ili alkilsulfonijevim). Neki od učinaka takve modifikacije su poboljšanje kvašenja polimernom matricom, povećanje međuslojnih razmaka i sniženje površinske energije punila.<sup>21</sup>

Dobivanje nano-gline često se provodi modifikacijom prirodne gline s organskim kationima. Dodatkom relativno niske količine (organomodificirane) nano-gline u polimernu matricu stvara se zaštitni sloj tijekom procesa gorenja. Tijekom zagrijavanja viskoznost rastaljenog polimera, odnosno slojevitog silikatnog nanokompozita, se smanjuje kako temperatura raste i olakšava migraciju nanočestica prema površini. Također, porast temperature potiče termički raspad organskih modifikatora i nastajanje protonskih slojeva na površini gline što ubrzava nastajanje karboniziranog ostatka čiji sloj služi kao zaštita protiv gorenja i razgradnje polimera.<sup>8</sup>

Migraciju nanočestica pospješuju plinski mjehurići nastali raspadom organskih modifikatora i polimernih lanaca.

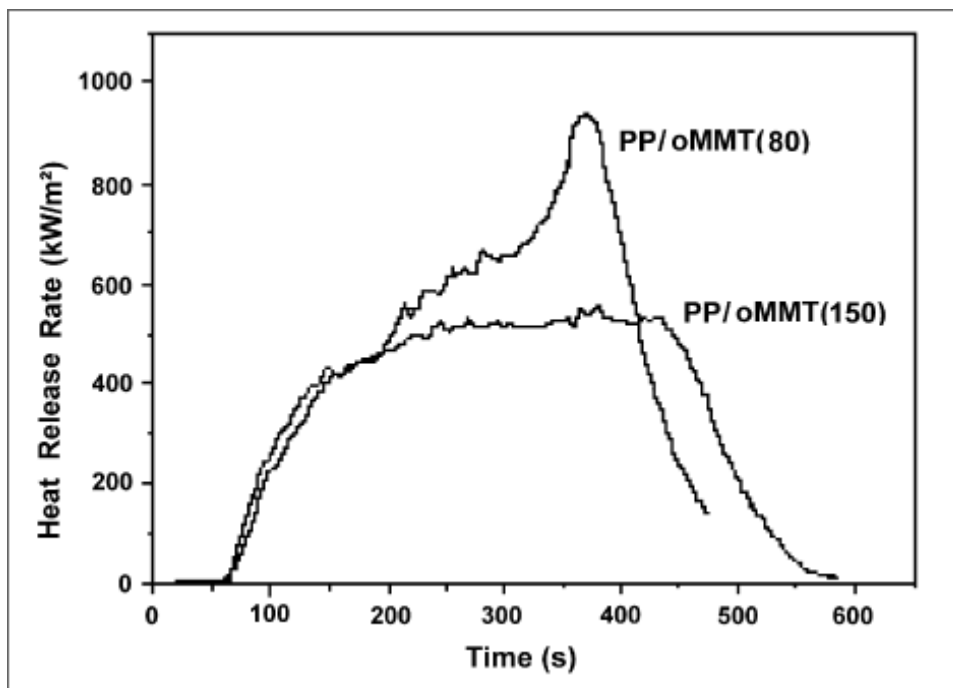


**Slika 15.** Shematski prikaz mehanizma gorenja nanokompozita sa slojevitim punilima<sup>22</sup>

Karbonizirani zaštitni sloj koji se formira tijekom procesa gorenja bitan je faktor u razmatranju učinkovitosti nanokompozita kao usporavala gorenja. Formiranje karboniziranog sloja ovisi i o vrsti organskog modifikatora u polimernom nanokompozitu.<sup>8</sup> Primjer je učinak na gorivost PP/PPgMA nanokompozita s nemodificiranim montmorilonitom (Na-MMT) ili organski modificiranim montmorilonitom (oMMT). Do formiranja zaštitnog sloja prilikom gorenja doći će samo dodatkom oMMT, dok dodatkom Na-MMT, bez obzira na količinu nano-gline, to nije slučaj.<sup>23</sup>

Objašnjenje učinka ova dva slojevita punila je u činjenici da razgradnjom organskog modifikatora nastaju strukture koje kataliziraju toplinku razgradnju PP što uzrokuje nastajanje karboniziranog sloja. Također je uočeno da količina organskog modifikatora utječe na gorivost PP/PPgMA. Slika 16. prikazuje učinak oMMT modifikatora na brzinu oslobađanja topline, HRR (engl. HRR = heat release rate). Povećanjem količine organskog modifikatora u

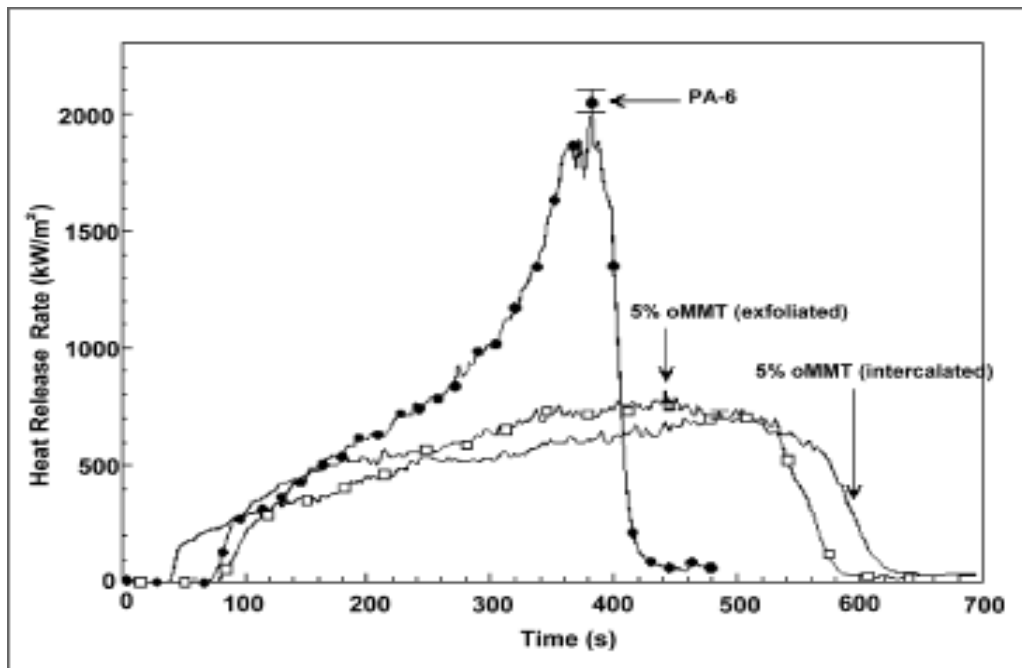
slojevitom punilu (oMMT(150) u odnosu na oMMT(80)) dolazi do smanjenja kalorimetrijski određene vrijednosti HRR.



**Slika 16.** Utjecaj količine oMMT organomodifikatora u slojevitom punilu na vrijednost HRR<sup>8</sup>

Pripravom nanokompozita mogu se dobiti dvije različite strukture obzirom na smještaj i usmjerenost slojeva. Interkalirani nanokompoziti imaju pravilno razmaknute, paralelne slojeve između kojih se nalazi umetnuti polimer, dok su eksfolirani nanokompoziti raslojeni i slojevi su nepravilno raspoređeni. Istraživanje utjecaja morfologije nanokompozita na proces gorenja<sup>24</sup> koje uspoređuje HRR krivulje čistog PA-6 (poliamid 6), te interkaliranog i eksfoliranog PA-6 ne ukazuje na značajnu razliku između maksimalne brzine oslobodene topline eksfoliranog i interkaliranog PA-6, kako je prikazano na slici 17. Međutim, uočena je razlika u vremenu zapaljenja, 40 s kod interkaliranog uzorka te 80 s kod eksfoliranog uzorka.

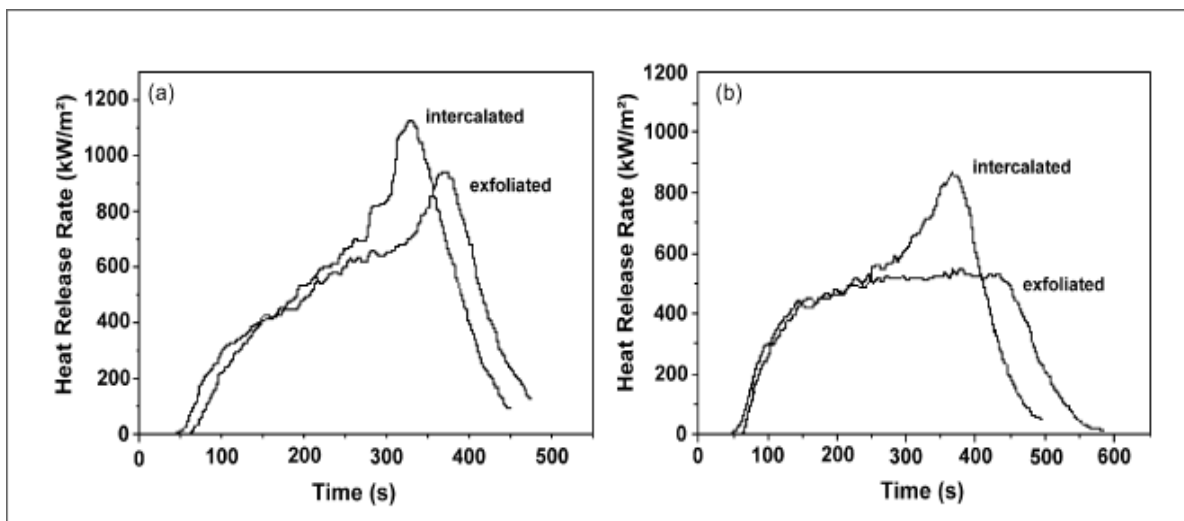




Slika 17. Utjecaj morfologije PA-6 nanokompozita na vrijednosti HRR<sup>25</sup>

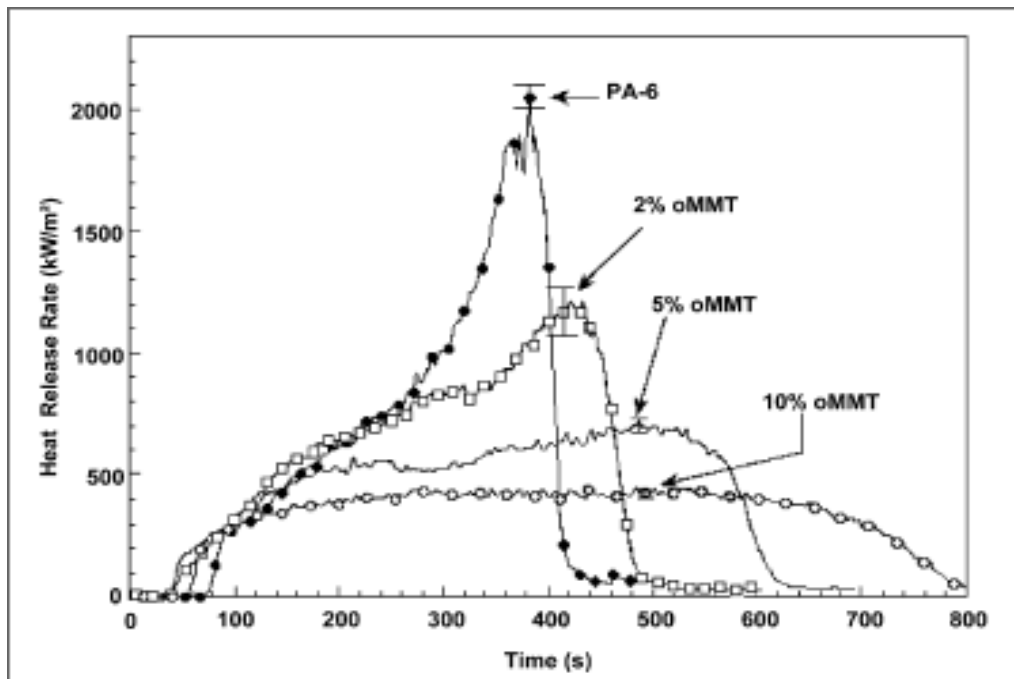
Drugo istraživanje<sup>23</sup> koje se također bavilo utjecajem morfologije nanokompozita na proces gorenja, pokazuje da poboljšanje stupnja disperzije nanoslojeva (porast eksfoliacije) ipak može značajno utjecati na sposobnosti nanopunila kao usporavala gorenja, no takav utjecaj je vidljiviji ukoliko se radi o većim količinama organskog modifikatora. Slike 18.a) i 18.b) prikazuju dobivene rezultate takvog istraživanja, odnosno prikaz HRR krivulja interkaliranog i eksfoliranog nanokompozita (organski modificiran montmorilonit u polipropilenu) s razlikom u količini dodanog organskog modifikatora. Eksfolijacija nanokompozita u oba slučaja (a i b) postignuta je dodatkom PPgMA (polipropilen cijepljen malein anhidridom).

Slika 18.b) prikazuje rezultate istraživanja na uzorku s većom količinom dodanog organskog modifikatora (oMMT(150)) od uzorka na slici 18.a) (oMMT(80)), i na istoj je vidljiva mnogo značajnija razlika u maksimalnoj brzini oslobođene topline između interkalirane i eksfolirane strukture. Također, što je bolja disperzija organski modificiranog montmorilonita u polipropilen matrici, to će i karbonizirani zaštitni sloj na polimernoj površini nakon gorenja biti kontinuiraniji.



**Slika 18.** Utjecaj disperzije nanoslojeva na HRR vrijednosti: (a) oMMT(80)/PP; (b) oMMT(150)/PP<sup>26</sup>

Količina samog nanopunila u polimernoj matrici također utječe na vrijednosti HRR. Istraživanje<sup>27</sup> čiji su rezultati prikazani na slici 19., pokazuje kako povećanje količine nanopunila u polimeru dovodi do smanjenja maksimalne brzine oslobađanja topline. Istraživanje je provedeno na uzorcima PA-6 nanokompozita (poliamid 6) s različitim količinama nanopunila. Porast viskoznosti taline koji proizlazi iz nanokompozitne strukture usporava taljenje polimera. S obzirom da krutina ima nižu toplinsku provodljivost od taline, temperatura na površini PA-6 nanokompozita povećava se mnogo brže nego kod “nepunjenog” PA-6 polimera, što povećava količinu nastralih gorivih produkata te smanjuje vrijeme zapaljenja.



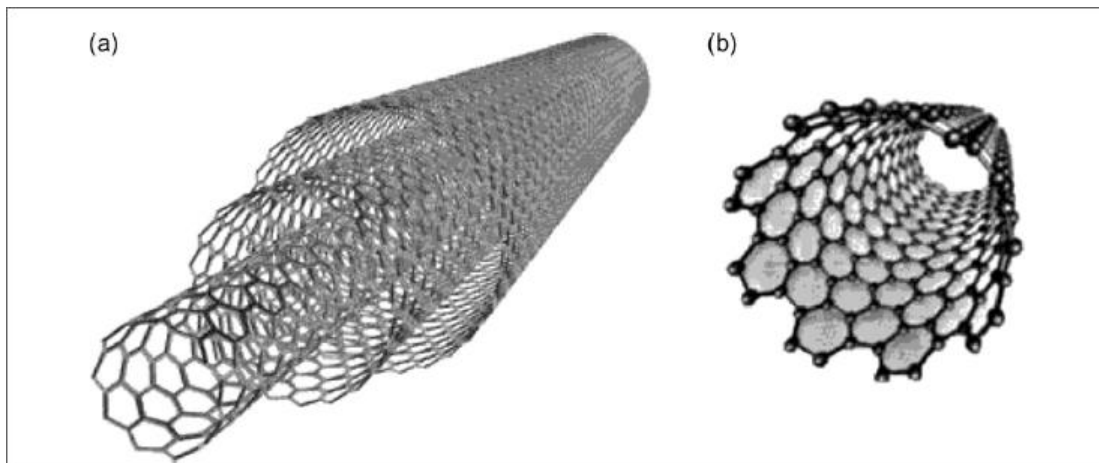
**Slika 19.** Utjecaj količine dodanog oMMT na vrijednosti HRR<sup>25</sup>

Glavni mehanizmi za smanjenje gorivosti slojevitih nanopunila su dakle, formiranje barijere prema toplini i hlapljivim tvarima migracijom nano-slojeva prema površini materijala, iza čega slijedi nastajanje karboniziranog zaštitnog sloja.

Zaključno, učinkovitost slojevitih nanopunila kao usporavala gorenja ovisi o organskoj modifikaciji i količini organskog modifikatora u nanopunilima, morfologiji nanokompozita i količini samog nanopunila u polimernoj matrici.

### ***3.5.2. 1D nanočestice kao usporavala gorenja***

Ugljikove nanocjevčice (CNT = carbon nanotubes) su najšire proučavana usporavala gorenja na području 1D nanočestica. Postoje dva tipa: ugljikove nanocjevčice s jednom stjenkom, SWNT, (promjera 1 – 2 nm) i ugljikove nanocjevčice s više stjenki, MWNT (promjera 10 – 100 nm), slika 20.

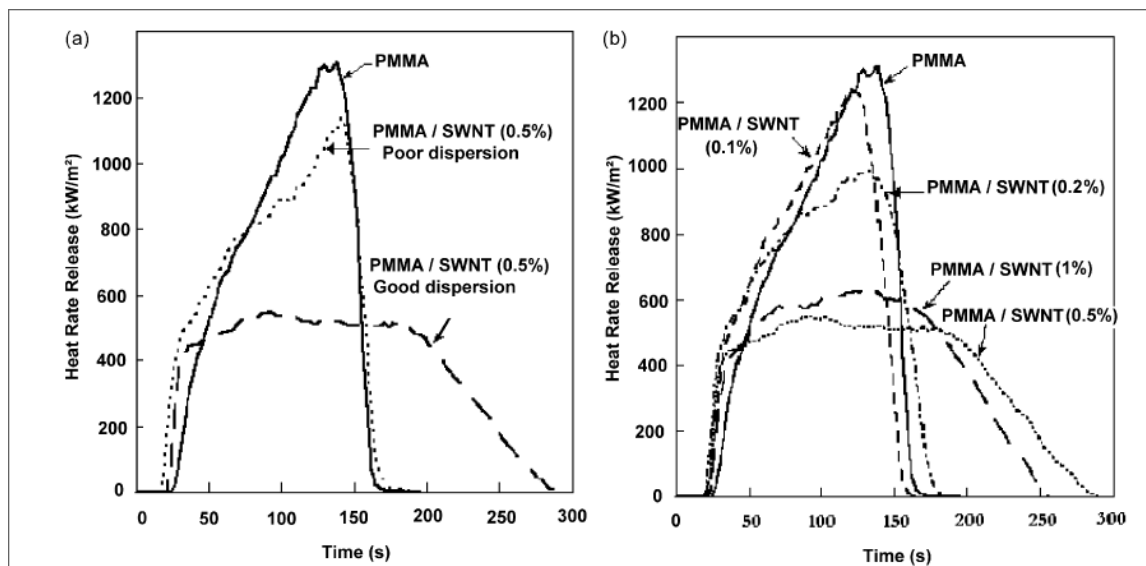


**Slika 20.** Shematski prikaz MWNT (a) i SWNT (b) nanocjevčica<sup>8</sup>

Nanocjevčice su zanimljiva alternativa konvencionalnim usporavalima gorenja i nanoglinama. Dodatkom male količine ovih punila zabilježene su značajne promjene u aspektima izgaranja kod velikog broja polimernih materijala.

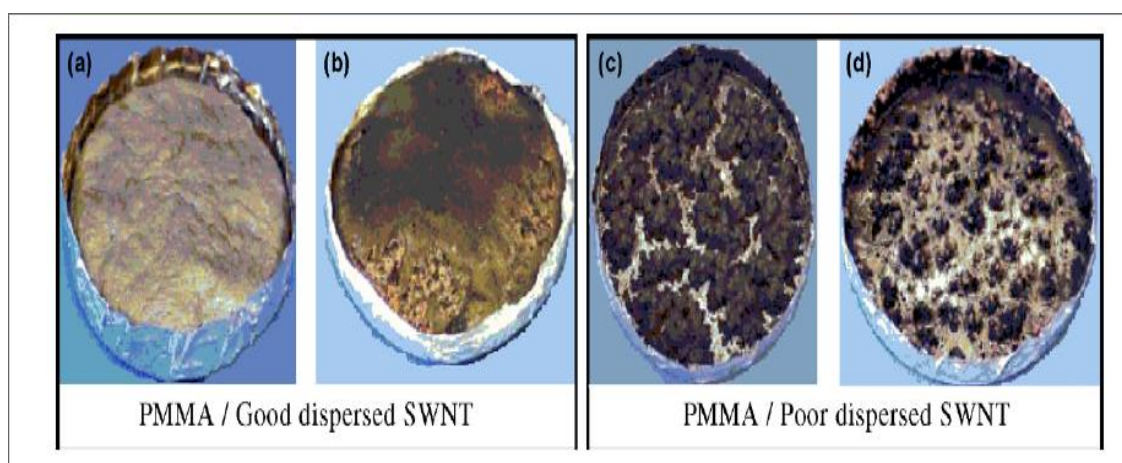
Istraživanja provedena na PMMA nanokompozitima<sup>28</sup> ukazuju na važnost dobre dispergiranosti nanocjevčica unutar polimernog materijala te utjecaj iste na vrijednost brzine oslobađanja topline, HRR. Slika 21.a) pokazuje usporedbu vrijednosti HRR prilikom gorenja polimernih nanokompozita s različitim stupnjevima dispergiranosti nanocjevčica. Tako polimerni PMMA nanokompozit koji ima slabo dispergirane SWNT pokazuje slično ponašanje prilikom gorenja kao i čista PMMA matrica. Dakle, što je disperzija bolja, materijal će sporije gorjeti.

Količina dodanih nanocjevčica također utječe na gorivost polimernog materijala. Istraživanja PMMA nanokompozita<sup>28</sup> s dobro dispergiranim nanocjevčicama pokazuje kako dodatkom 0.1% SWNT vrijednost HRR nije značajno smanjena, dok je dodatkom 0.2% SWNT postignuto smanjenje vrijednosti HRR od 25%, a dodatkom 0.5% SWNT smanjenje je bilo veće od 50% (slika 21.b)). Međutim, daljnjim povećanjem količine SWNT na 1% vrijednost maksimalne brzine oslobađanja topline ponovo se povećalo. Dobiveni rezultati upućuju da je za postizanje optimalnog učinka potrebno optimirati količinu dodanih SWNT.



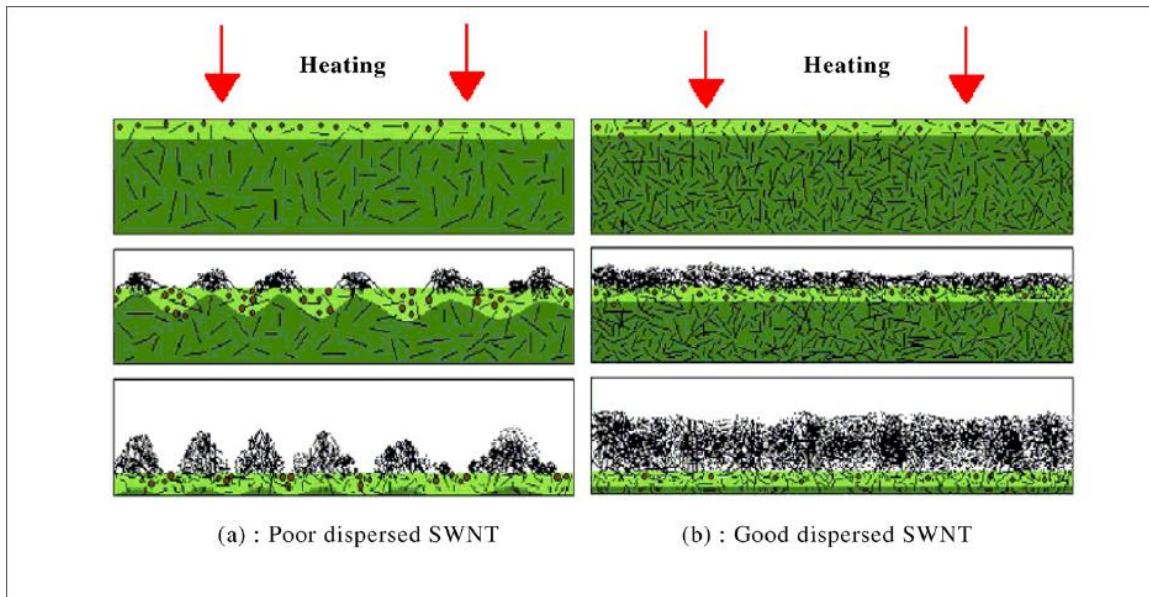
**Slika 21.** Utjecaj dispergiranosti SWNT u PMMA na vrijednost HRR<sup>29</sup>

Razmatranjem uzoraka nakon kalorimetrijskih mjerenja i testova rasplinjavanja, vidljivo je da se njihove površine zavisno o stupnju dispergiranosti razlikuju. Nanokompoziti s dobro dispergiranim SWCT prekriveni su tamnim kontinuiranim slojem, dok u sustavima sa slabom dispergiranostu odnosno s agregiranim CNT dolazi do pojava tzv. “otoka” na površini materijala, slika 22.<sup>29</sup>



**Slika 22.** Rezultati testova rasplinjavanja nanokompozita različitog stupnja dispergiranosti SWNT<sup>29</sup>

Opažanja tijekom rasplinjavanja nanokompozita s manjim količinama SWNT koncentracija (ispod 0.2%) u atmosferi dušika ukazuju na pojavu malih crnih otoka, čiji rast potiču mjehuri na površini koji guraju nanocjevčice prema otocima te na taj način potiču diskontinuitet crnog ostatka na površini. Nanokompoziti s većim količinama SWNT (0.5 i 1%) rezultiraju jednolikim kontinuiranim slojem, koji prekriva cijelu površinu uzorka bez većih pukotina, kako je prikazano na slici 23.<sup>29</sup>



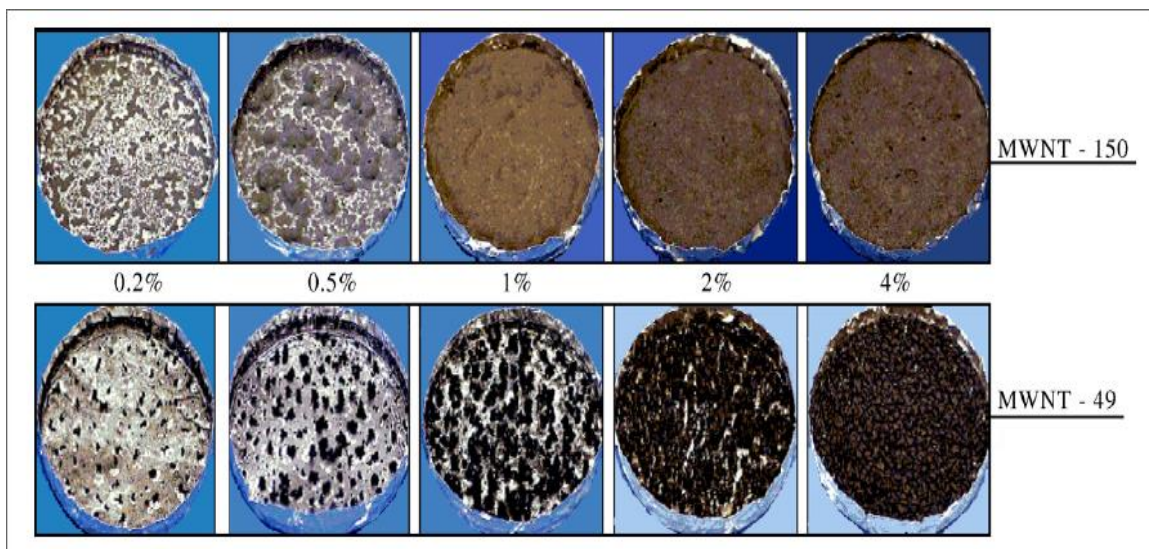
**Slika 23.** Utjecaj koncentracije SWNT nanokompozita na proces gorenja<sup>29</sup>

Gorenjem PP-a (polipropilena) u kojemu su MWNT nanocjevčice fino dispergirane također nastaje kontinuirani zaštitni sloj bez vidljivih pukotina, što rezultira značajnim smanjenjem maksimalne vrijednosti HRR (mjereno je provedeno na koncentracijama od 0.5 do 4% MWNT)<sup>30</sup>. Zapažanja prilikom sagorijevanja PP/MWNT nanokompozita ukazuju da njihova svojstva kao usporevala gorenja ovise o dva važna fizička procesa. Prvi, gdje umreženi površinski sloj djeluje kao zaštita i sprječava ulazak značajne količine topline u unutrašnjost polimera, te tako smanjuje brzinu razgradnje polimera. Drugi, gdje prisutnost nanocjevčica povećava toplinsku vodljivost polimera.

Posljedica povećanja toplinske vodljivosti PP/MWNT dodatkom MWNT je porast maksimalne vrijednosti HRR, kao i porast vremena do zapaljenja polimernog materijala, što su neželjeni efekti. Potrebno je naći najoptimalniju koncentraciju pri kojoj su uravnotežena

oba procesa, na način da se postigne željena struktura zaštitnog sloja uz minimalan utjecaj drugog procesa, odnosno povećanja toplinske vodljivosti.

Rezultati istraživanja PS/MWNT upućuju da znatan učinak na uravnoteženje ova dva procesa ima i omjer duljine i promjera MWNT.<sup>29</sup> Slika 24. prikazuje rezultate sagorijevanja nanokompozita s različitim omjerima duljine i promjera MWNT nanocjevčica.



**Slika 24.** Utjecaj omjera duljine i promjera nanocjevčica na proces sagorijevanja<sup>31</sup>

Najniža vrijednost HRR postignuta je na uzorku koji sadrži 1% MWNT, čemu je najvjerojatniji uzrok ravnoteža između dva ključna procesa. Slika 24. iznad prikazuje kako je jednolika struktura zaštitnog sloja postignuta za različite vrijednosti koncentracije, ovisno o omjeru širine i duljine nanocjevčica iznosa 49 i 150. Zadovoljavajuća struktura zaštitnog sloja postignuta je uz 2% MWNT-150 i 4% MWNT-49, dakle manja je koncentracija bila potrebna za nanokompozite s nanocjevčicama većeg omjera duljine i promjera.

Zaključno, učinkovitost nanocjevčica kao usporavala gorenja ovisi o njihovom stupnju dispergiranoj u polimernoj matrici, optimalnoj koncentraciji nanocjevčica te omjeru duljine i promjera nanocjevčica.

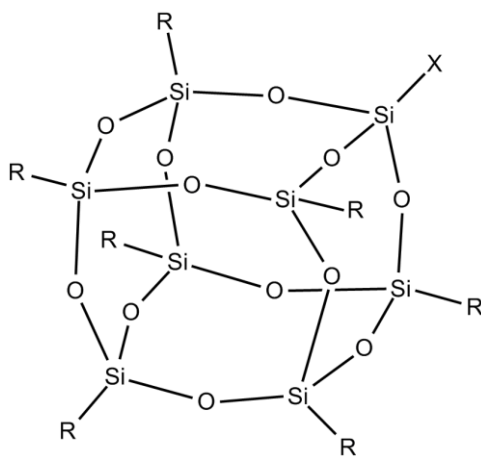
### 3.5.3. 0D nanočestice kao usporavala gorenja

Nanočestice karakterizirane s tri nanodimenzije, poput sferičnih silika nanočestica, POSS nanočestica, te nanočestica metalnih oksida i slično, također pokazuju potencijal kao dodaci za smanjenje gorivosti.

#### *POSS ili polihedralni oligomerni silseskvioksan*

POSS je strukturom anorganska nanorešetka okružena s osam organskih grupa na krajevima rešetke koje poboljšavaju njegovu kompatibilnost s organskim polimerima. Prilikom gorenja polimernog kompozita, pri visokim temperaturama POSS utječe na stvaranje termički stabilnih keramičkih materijale.<sup>8</sup>

Postoji širok opseg nanostrukture koje su opisane u literaturi, ali kod proučavanja mehanizma usporavanja gorenja najčešće se spominju dvije POSS strukture: ona s osam identičnih R grupa (R = metil, fenil, izobutil ili izooktil) ili ona sa sedam grupa iste prirode i jednom funkcionalnom X grupom estera, alkohola, epoksida ili amina (Slika 25.).<sup>8</sup>



**Slika 25.** Struktura POSS čestica

Širok raspon R i RX grupa omogućava selektivno korištenje POSS-a prema kemijskoj prirodi polimerne matrice.



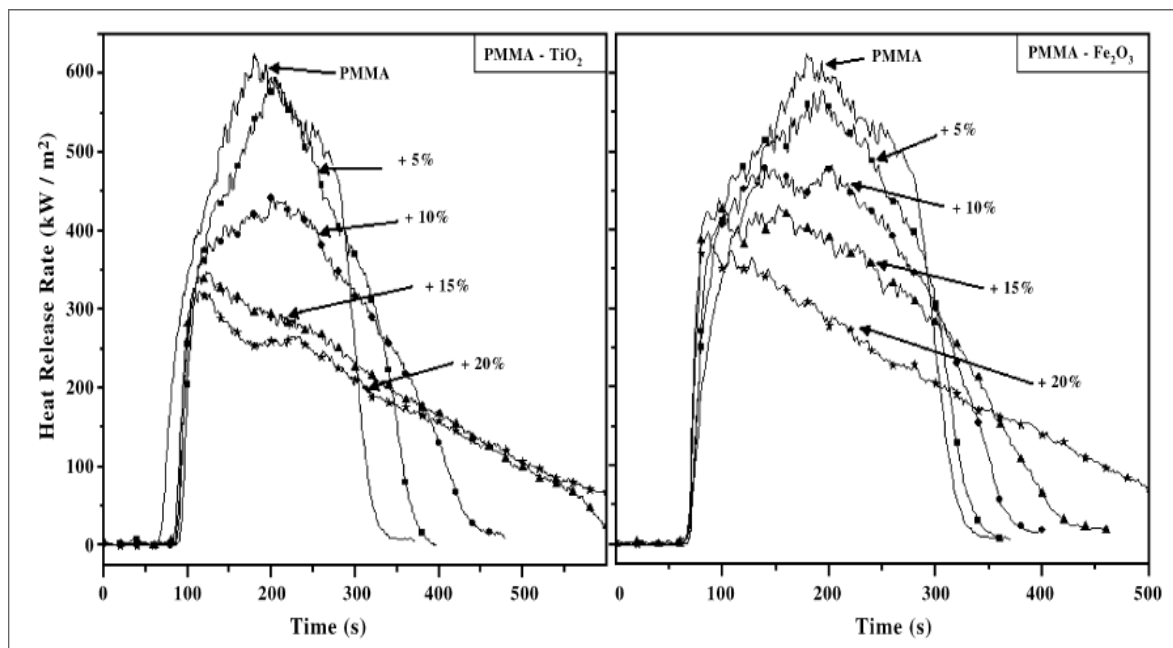
Dodatkom POSS-a u polimere omogućuje se promjena viskoznosti i mehaničkih svojstava rastaljenog polimera. Također, utječe i na termičku stabilnost odnosno na smanjenje vrijednosti HRR prilikom gorenja.

Primjer je ugradnja 10% metil-fenil-polisilsekskvioksana u polimernu mješavinu PTME-b-PA čime je postignuto snižavanje maksimalne vrijednosti HRR za 70%.<sup>32</sup>

Moguće je ugraditi atom metala na jedan od krajeva POSS rešetke, što u nekim slučajevima može znatno poboljšati njegova svojstva kao usporavala gorenja. Istraživanja su pokazala da se već pri vrlo malim koncentracijama metalnih POSS nanočestica, otprilike 1%, mogu vidljivo poboljšati doprinosi karboniziranom ostatku na površini polipropilena.<sup>33</sup> Takav doprinos objašnjen je katalitičkim djelovanjem metalnih POSS nanočestica na reakcije dehidriranja. Učinkovitost djelovanja metalnih POSS nanočestica na gorivost polimera prvenstveno ovisi o izboru metala koji se ugrađuje u POSS rešetku.

### ***Metal-oksidne nanočestice***

Istraživanja provedena u svrhu usporedbe učinkovitosti nanočestica  $\text{TiO}_2$  (titanijev dioksid) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (željezo (III) oksid) kao usporavala gorenja u PMMA polimernom sustavu, pokazala su da mala količina navedenih nanočestica (5%) može poboljšati gorivost PMMA nanokompozita.<sup>34</sup> Vrijednosti HRR, utvrđene kalorimetrijski pri  $35 \text{ kW/m}^2$ , ovise o vrsti nanočestica i smanjuju se povećanjem količine nanočestica, kako je prikazano na slici 26.



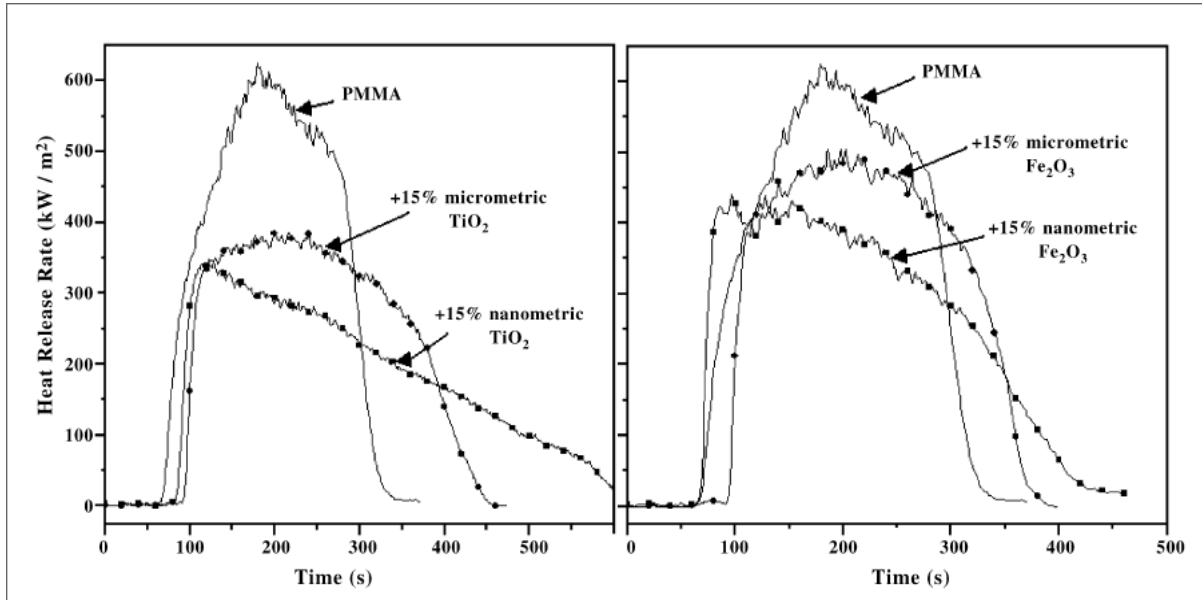
**Slika 26.** Utjecaj količine i vrste nanočestica na vrijednost HRR<sup>8</sup>

Iako obje vrste spomenutih nanočestica,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , odlikuju slične vrijednosti veličine i površine, kalorimetrijskim testom dobivene vrijednosti se razlikuju. Najviša vrijednost HRR sa 20% količine nanopunila kod  $\text{TiO}_2$  smanjena je za oko 50%, dok je kod  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  smanjena tek za oko 37%. Vrijeme do zapaljenja dodatkom  $\text{TiO}_2$  povećava se više od 20 sekundi, no povećanjem količine punila ova vrijednost znatno se ne mijanja. Dodatak nanopunila  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne uzrokuje znatniju razliku u vremenu do zapaljenja u odnosu na čistu polimernu matricu.

Objašnjenje dobivenih rezultata je niža termička difuzivnost željezovih oksida u usporedbi s titanijevim dioksidom, što dovodi do bržeg porasta temperature na površini uzoraka punjenih željezovim oksidom.

Djelovanje čestica  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ovisi i o njihovoj veličini i površini, slika 27.<sup>8</sup> Dodatkom 15%  $\text{TiO}_2$  nanometarske veličine maksimalna vrijednost HRR smanjena je za 45%, dok je za istu količinu s istim česticama mikrometarske veličine smanjena tek za 39%. U oba slučaja, vrijeme zapaljenja povećalo se za otprilike 20 sekundi. Punjenje željezovim (III) oksidom rezultira nanometarskih čestica također rezultira većim smanjenjem vrijednosti HRR. Vrijeme do zapaljenja za sustav s nanometarskim česticama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iznosi oko 69 s, dok je za mikrokompozit 99 sekundi. Vrijeme zapaljenja sustava s nanometarskim česticama je

manje zbog boljeg prolaza topline kroz materijal, što je posljedica povećane međukontaktne površine između metalnog oksida i polimera u sustavima s česticama punila manjih veličinama.



**Slika 27.** Utjecaj veličine i površine na  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na vrijednost HRR

Zaključno, na učinkovitost istoosnih nanopunila kao usporavala gorenja utječu razni faktori ovisno o izboru nanočestica. Ugradnja atoma metala u rešetku kao i izbor vrste metala kod POSS nanočestica, dok su kod metal-oksidnih nanočestica bitni količina i vrsta, te veličina i površina samih nanočestica.

### ***Upotreba nanočestica kao usporavala gorenja***

Dodatkom nanočestica poput slojevitih nanopunila, ugljikovih cjevčica, POSS ili nanočestica metalnih oksida smanjuje se gorivost polimernog materijala na temelju već navedenih mehanizama poput ograničavanja prolaska produkata razgradnje materijala, formiranja zaštitnog karboniziranog sloja na površini i slično. Međutim, takvi polimerni nanokompoziti pokazuju mala smanjenja u ukupno oslobođenoj toplini, a vrijeme do zapaljenja nije zadovoljavajuće povećano, dok se kod nekih primjera i smanjuje. Da bi učinak dodatka nanočestica bio izraženiji potrebno ih je koristiti u kombinaciji s drugim vrstama usporavala kako bi došlo do željenih sinergijskih učinaka u procesu gorenja.<sup>8</sup>

## 4. Zaključci

✓ Spojevi halogenih elemenata su najviše upotrebljavani organski inhibitori procesa gorenja. Najviše se rabe organski spojevi broma i klora. Najveća prednost im je što su djelotvorni u malim koncentracijama pa su dosad bili najtraženiji aditivi, posebice bromirani. Najveći nedostatak je ekološka prihvatljivost, jer višehalogenirani aromatski spojevi pri povišenim temperaturama stvaraju vrlo otrovne dioksine i furane.

✓ Hlapljive fosforne tvari su među najučinkovitijim usporavalima gorenja, i to 5 puta učinkovitija od radikala broma i čak 10 puta od radikala klora. Crveni fosfor je vrlo učinkovito usporavalo gorenja, koristi se u malim koncentracijama (manje od 10%). Nedostatak crvenog fosfora je taj što tijekom gorenja može otpuštati visoko toksičan fosfin.

✓ Većina dušikovih spojeva sinergistički povećava djelotvornost fosfora i njegovih spojeva. Veliki se broj dušikovih spojeva upotrebljava u obliku monomernih dodataka, prije svega za smanjenje gorivosti poliuretana, u obliku triazina, izocianuretana, derivate cianurne kiseline, uree, gvanidina.

✓ Anorganski spojevi kao usporavala gorenja ekološki su prihvatljiviji od halogenih spojeva. Nedostatak te vrste dodataka je što je potrebna relativno velika količina, maseni udjeli i do 60 %, za postizanje odgovarajuće djelotvornosti.

✓ Svojstva nanočestica koja pridonose usporavanju gorenja ovise isključivo o kemijskoj strukturi i geometriji. Postoje tri grupe u koje se dijele: slojeviti materijali (nanogline), vlaknasti materijali (nanocjevčice) i nanočestični materijali (POSS).

✓ Glavni mehanizmi za smanjenje gorivosti kod nano-glina su formiranje barijere prema toplini i hlapljivim tvarima migracijom nano-slojeva prema površini materijala, iza čega slijedi nastajanje karboniziranog zaštitnog sloja.

✓ Ugljikove nanocjevčice su najšire proučavana usporavala gorenja na području nanočestica. Ugradnjom male količine zabilježene su značajne promjene u aspektima izgaranja kod velikog broja polimernih materijala.

✓ Polimerni nanokompoziti pokazuju mala smanjenja u ukupno oslobođenoj toplini, a vrijeme zapaljenja nije zadovoljavajuće povećano, dok se kod nekih primjera i smanjuje. Drugim riječima, nanočestice kao usporavala gorenja moraju se koristiti u kombinaciji s drugim vrstama usporavala kako bi došlo do željenih učinaka u procesu gorenja.

## 5. Literatura

1. Lewin, M., Kirchenbaum, G., Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, BBB Inc, Norwalk (CT,USA), (1992.)
2. Troitzsch, J., Macromol. Chem., Macromol Symp, **74** (1993.) str. 125.
3. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
4. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str. 1.-35.
5. Hell, Z., Babić, L., Gugić, D., Đuračić, Ž., Primjena polimernih materijala u pomorstvu, Opatija, SORTA, **92** (1992.)
6. Štepek, J., Daoust, H., Additives for plastics, Springer-Verlag, New York, 1983.
7. Lyon, R. E., Janssens, M. L., Polymer Flammability, Office of Aviation Research, Federal Aviation Administration, Springfield, Va., 2005.
8. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, Ph., New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, Materials Science and Engineering R **63** (2009.) str. 100.-125.
9. Kaufman, H. S., Falcetta, J. J., Introduction to Polymer Science and Technology; An SPE Textbook, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
10. [http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/europe/markets/Thermoplastic\\_Materials\\_Electrical\\_Electronic\\_Industries\\_TRG\\_1424\\_7\\_2008.pdf](http://plastics.dupont.com/plastics/pdf/europe/markets/Thermoplastic_Materials_Electrical_Electronic_Industries_TRG_1424_7_2008.pdf) (pristup 15. lipnja 2015.)
11. [http://www.ides.com/property\\_descriptions/IEC60695-2-12.asp](http://www.ides.com/property_descriptions/IEC60695-2-12.asp) (pristup 15. lipnja 2015.)
12. Levchik, S. V., Introduction to flame retardancy and polymer flammability, Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Supresta U.S. LLC., New York, 2005., str. 1-11.
13. Janović, Z., Polimerni materijali smanjene gorivosti, Polimeri, **20** (1999.), str. 226-234.
14. Pine, S. H., Organska Kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
15. Official Journal of the European Community, No. C 46/8, 22.02.1991.
16. Hanson, D. J., Chem. Engn. News, (1991.), str. 7.
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxin> (pristup 15. lipnja 2015.)
18. Camino, G., Luda, M. P., Costa, I., Gualta, M., Makromol. Chem. Phys., **197** (1996.), str. 41.
19. Pearce, E. M., Pure Appl. Chem., **58** (1986), str. 925.
20. Hardy, M. L., Proceedings, F. R. M. M., Lille, (1997.), str. 146.
21. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, (1986.), str. 20.-25.

22. Kashiwagi, T., Shields, J. R., Harris Jr., R. H., Davis, R. D., *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003) str. 1541.
23. Song, R., Wang, Z., Meng, X., Zhang, B., Tang, T., *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (2007.) str. 3488.
24. Morgan, A. B., Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Jackson, C. L., Fire Safety Developments Emerging Needs, Product Developments, Non-Halogen FR'S, Standards and Regulations, in: Proceedings, Fire Retardant Chemicals Association, Washington DC, 2000., str. 25.
25. Bourbigot, S., Duquesne, S., Jama, C., *Macromol. Symp.* **233** (2006.) str. 180.
26. Lewin, M., *Polym. Adv. Technol.* **17** (2006.) str. 758.
27. Bourbigot, S., Duquesne, S., *J. Mater. Chem.* **17** (2007.) str. 2283.
28. Kashiwagi, T., Du, F., Winey, K. I., Groth, K. M., Shields, J. R., Bellayer, S. P., Kim, H., Douglas, J. F., *Polym.* **46** (2005.) str. 471.
29. Cipiriano, B. H., Kashiwagi, T., Raghavan, S. R., Yang, Y., Grulke, E. A., Yamamoto, K., Shields, J. R., Douglas, J. F., *Polym.* **48** (2007.) str. 6086.
30. Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Groth, K., Harris, R. H., Butler, K., Shields, J., Kharchenko, S., Douglas, J., *Polym.* **39** (2004.) str. 4227.
31. Cooper, C. A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J., Wagner, H. D., *Compos. Sci. Technol.* **62** (2002.) str. 1105.
32. Kashiwagi, T., Gilman, J. W., Fire retardancy of polymeric materials, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
33. Antonov, A., Yablokova, M., Costa, L., Balavanovich, A., Levchik, G., Levchick, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **353** (2000.) str. 203.
34. Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J. M., Leroy, E., *Mater. Lett.* **59** (2005.) str. 36.

# CURRICULUM VITAE

---

## OSOBNI PODACI

**Ime i prezime:** Maja Beloša  
**Datum i mjesto rođenja:** 27.01.1991., Zagreb  
**Adresa:** Padež 13, Sveta Nedjelja 10 431  
**Br. mobitela:** 095/8667-952  
**e-mail:** majabelosa@hotmail.com

## OBRAZOVANJE

**2010. – 2015.** Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;  
smjer: Kemijsko inženjerstvo  
**2005. – 2009.** II. Gimnazija, Zagreb (opća gimnazija)  
**1997. – 2005.** OŠ „Bogumil Toni“, Samobor

## STRANI JEZICI

**Engleski jezik:** aktivno poznavanje u govoru i pismu  
**Njemački jezik:** pasivno poznavanje u govoru i pismu