

## Primena samogasivih materijala na bazi polimera

Dr Radivoj Popović<sup>1)</sup>  
Mr Milan Radulović<sup>1)</sup>

Odnedavno su neki evropski proizvođači (*Bayer, Mobay*) zamenili sve halogenovane usporivače gorenja (bromovani difeniloksid, tetrabrombisfenol-A) iz svojih proizvoda sa nehalogenovanim aditivima. Najčešće korišćeni nehalogenovani usporivači gorenja su: trifenilfosfat, fosfatni estri, aluminijumtrihidrat, magnezijumhidroksid i dr. Bromovani usporivači gorenja su izbačeni iz upotrebe zbog mogućnosti formiranja visokotoksičnih bromovanih furana i dioksina tokom gorenja. Samogasivi polimerni materijali nalaze primenu za električnu izolaciju, negorive cevi, samogasive transportne trake, zaštitne maske, RHB-(zaštitnu odeću, obuću i opremu), vrata i prozorska okna i dr. Rad je prikaz najčešće korišćenih aditiva usporivača gorenja, kao i prikaz metoda kojima se vrši testiranje polimernih i drugih materijala na gorenje.

*Cljučne reči:* Samogasiv materijal, polimeri, plastika, polipropilen, kiseonični indeks.

### Uvod

RANIJIH decenija prošlog veka se mislilo da je jednostavno objasniti opasnost od vatre: Da li materijal gori ili ne? Drvo gori, čelik ne gori. Mada je ovo stanovište o drvetu i čeliku tačno, ono je irelevantno u slučaju opasnosti od vatre za ova dva materijala. U slučaju požara dve različite građevine može da se poredi otpornost materijala konstrukcije: kod prve je kostur zgrade od teške drvene građe, kao što su lepljeni laminirani drveni lukovi, a kod druge je od lake čelične konstrukcije.

Laka čelična konstrukcija će se srušiti nakon što je samo nekoliko minuta bila izložena vatri, dok konstrukcija od drvene građe može izdržati delovanje vatre duži vremenski period. Problem opasnosti od vatre je složene prirode [1].

Karakteristike otpornosti materijala na gorenje se definišu kao odgovori na sledeća pitanja:

1. Da li je materijal zapaljiv?
2. Ako je zapaljiv, da li gori lako i da li se požar širi brzo?
3. Koje su karakteristike njegovog gorenja?
4. Da li je materijal samogasiv?
5. Konačno, ukoliko materijal ne gori, od kakvog je to uticaja na susedne gorive materijale?

Neki materijali gore sporo, ali šire plamen vrlo brzo duž svojih površina. Tanki drveni paneli gore lako, a teški drveni stubovi pri gorenju održavaju vatru na svojoj površini sve dok se ne ugljeniše i posle toga obično tinjaju pri smanjenoj brzini gorenja. Bituminozni materijali šire vatru omekšavajući i utiču na obaranje zidova. Čelik ne gori, ali se razmekšava na povišenim temperaturama što izaziva rušenje konstrukcija. Polivinilhlorid ne gori, ali omekšava na relativno niskim temperaturama i emituje iritirajuće toksične dimove u kojima dominira hlrovodonik. Druge plastike ne gore lako, ali mogu emitovati ogromnu količinu dima. Neke zapaljive plastike, kao što je npr. poliuretan, mogu se načiniti negorivim

dotakom usporivača gorenja, inkorporiranjem antimonoksida ili nekog drugog pogodnog aditiva u formulaciji.

Rad daje prikaz postojećih i novouvedenih aditiva koji usporavaju gorenje i čine plastične mase i elastomere samogasivim. Takođe je dat prikaz samogasivih materijala, njihova uloga i primena u građevinarstvu, za izolaciju kablova, u mašinstvu, u vojne svrhe i dr.

### Sadašnji i budući trendovi primene usporivača gorenja u samogasivim materijalima

U SAD i nekim evropskim zemljama se ispitivanje otpornosti polimernih materijala na gorenje vrši korišćenjem različitih testova: test zapaljivosti UL-94 (tip gorenja V-0 do V-2), tunnel test, ispitivanje rasprostiranja plamena, kiseonični indeks i dr.

Proizvodi tipa V-0 (UL-94) pri gorenju kaplju ali ne pale pamučnu podlogu (gazu). U praksi se koriste materijali oba tipa gorenja, pri čemu se samogasivi tipovi označeni sa V-2 više koriste za primene u elektroindustriji i građevinarstvu.

Nekoliko evropskih zemalja je najavilo zabranu ili smanjenje korišćenja bromovanih difeniloksida-usporivača gorenja, zbog potencijalnog formiranja veoma toksičnih bromovanih furana i dioksina tokom gorenja. Suprotno Evropi, nema restrikcija u upotrebi bromovanih difeniloksida u Americi (SAD). Zahtev za bromovanim usporivačima gorenja uključujući dekabrom i pentabrom difeniloksida kontinualno jača i raste od strane proizvođača i prerađivača samogasivih materijala, u SAD.

Pored toga, reformulacija samogasivih smeša koje sadrže dekabromdifeniloksid i tetrabrombisfenol-A u epoksi smolama, čini se kao nadolazeći trend [2]. Proizvođači plastika, *Bayer/Mobay*, najavljuju zamenu svih halogenovanih usporivača gorenja iz svojih proizvoda s nehalogenim usporivačima. Firma *Mobay* sada nudi na tržištu

<sup>1)</sup> Tehnički opitni centar, 11000 Beograd, Vojvode Stepe 445

nehalogenovanu polikarbonat/ABS blendu. Ta blenda sadrži trifenilfosfat kao usporivač gorenja. Druga, inženjerska smola, modifikovani polifeniloksid (*Noryl*), koristi fosfatne estre kao usporivače gorenja u svome sastavu poslednjih 15 godina. Evropska istraživanja o zameni dekabromdifeniloksida u HIPS-u (polistiren velike jačine) uzimaju u razmatranje za upotrebu BT-93 (bromovani bis-imid od *Ethyl Corp.*) i toplotno postojani hlorovani parafin (*Atochem*). Prvi proizvod je suviše skup, a poslednji je dovoljno toplotno stabilan, značajno snižava toplotnu distorziju (rasipanje) na temperaturama opterećenja. Bromovani fosfatni estar (PB-460, *FMC Corp.*) je interesantan kao zamena za tetrabrombisfenol-A u nekim epoksi smolama.

Izrada polimernih blendi (kombinacijom dve ili više plastičnih masa) je način da se savladaju unutrašnje slabosti pojedinačnih polimera. Novi materijali-blende imaju bolja svojstva i poboljšanu preradu, što je doprinos svakog od primenjenih polimera u blendi. Međutim, blende mogu da daju različit odgovor na primenjene usporivače gorenja, koji se inače koriste tradicionalno u individualnim plastikama, i tada je moguće očekivati zamenu usporivača gorenja. Na primer, ABS smola je zaštićena od gorenja jedinjenjima broma i antimonsoksidom (koji je apsolutno neophodan). Blenda polikarbonat/ABS, međutim, može da bude zaštićena od gorenja fosfatnim estrom ili jedinjenjima broma i fosfora, bez potrebe za antimonsoksidom.

Postupkom kopolimerizacije mogu da se oblikuju svojstva termoplasta omogućujući dobijanje polimera visokih performansi s poboljšanjem procesibilnosti. Kopolimerizacija može da smanji ulogu aditiva usporivača gorenja. Reaktivni usporivači gorenja mogu da se kopolimerizuju u polimerni osnovni lanac.

Tradicionalno, reaktivni usporivači gorenja se koriste u kondenzacionim polimerima kao što su nezasićeni poliestri, epoksidi i poliuretani.

Odnedavno se kopolimerizovani bromovani stireni (*Great Lakes Chemical*) koriste u proizvodnji samogasivih (FR) tipova ABS smola.

Za proizvodnju tribromstirena, pentabrombenzilakrilata i tribromfenilmaleimida, korišćen je brom izdvojen iz vode Mrtvog mora. Ovi monomeri mogu, da se koriste za dobijanje bromovanih polimera i kopolimera.

Bromovani fosfatni estri PB-460 i PB-370 (*FMC Corp.*) su našli primenu u inženjerskim termoplastima, epoksi smolama, PET vlaknima i polipropilenskim vlaknima. Fosfor i brom u kombinaciji (PB-460) formiraju visokoefikasni usporivač gorenja koji se koristi za plastike kao što su: PC, PBT, PET, i u blendama kao što su: PC/PBT, PC/PET i PC/ABS. Dodatno, PB-460 se koristi i kao procesni dodatak jer olakšava preradu presovanjem.

Fosfor/brom aditivi su našli primenu za PET poliestarska vlakna zbog njihove visoke efikasnosti u poboljšanju otpornosti na gorenje i lakoće prerade (blendovanja pri omekšavanju). PB-370 je interesantan za polipropilenska vlakna u primeni za pokrivke (tekstil) u automobilima i drugim vozilima. Nedavno je s tržišta povučen aditiv Thermolin 101 (usporivač gorenja), koji je namenjen za upotrebu u fleksibilnim uretanskim penama. Potencijalna zamena za Thermolin 101 su usporivači gorenja Antiblaze 100 (*A&W*), takođe difosfat, i DE-60 F, blenda pentabromdifeniloksida i fosfatnog estra. Evropa je glavno tržište za Thermolin 101 i DE-60 F. Postoje izvesna ograničenja u primeni Thermolin 101 u kombinaciji sa bromovanim difeniloksidima zbog izvesne toksičnosti prvog aditiva.

Stroži zahtevi u primeni usporivača gorenja su uvedeni u SAD za tapacirani nameštaj. Na osnovu zahteva iz BS i ASTM specifikacija, preporučuje se korišćenje melamina za modifikaciju gorenja visokoelastičnih negorivih poliuretanskih pena (CMHR).

Na području primene nehalogenih aditiva, najveću primenu za poliolefinu izolaciju žica i kablova nalaze aluminijumtrihidrat (ATH) i magnezijumhidroksid, gde su oslobođeni korozivni gasovi i dim zanemarljivi. Međutim, potrebna je koncentracija od 50-60% ovih neorganskih hidrata u masi polimera. Nehalogeni usporivač gorenja na bazi fosfora koji ne odlazi iz materijala, nedavno je razvijen u SAD. Ovi usporivači gorenja su korisni za upotrebu u polipropilenu gde su temperatura omekšavanja smole i temperatura dekompozicije aditiva veoma bliske.

Ovi aditivi protiv gorenja se sada koriste i za epoksi smole, laminate i kompozite nezasićenih poliestara (CN 1197, *Great Lakes Chemical*) (tabela 1).

**Tabela 1.** Najčešće korišćeni usporivači gorenja u plastičnim masama

Hemijski naziv, ranije korišćen aditiv	Hemijski naziv, sada se koristi-supstitucija	Komercijalni naziv	Proizvođač	Primena
dekabromdifeniloksid	trifenilfosfat	—	<b>Bayer/Mobay</b>	Epoksi smole, PC/ABS
pentabromdifeniloksid	trifenilfosfat	—	Bayer/Mobay	Epoksi smole, PC/ABS
—	bromovanibisimid	BT-93	Ethyl Corp.	HIPS
dekabromdifeniloksid	fosfatni estar	—	GES Noryl	Polifenilenoksid
dekabromdifeniloksid	hlor parafin	—	Atochem	HIPS
tetrabrombisfenol A	bromfosfatni estri	PB-370	FMC Corp.	PP,epoksi smole, PET, PC
—	bromfosfatni estar/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	ABS smole
—	fosfatni estar/bromfosfatni estar	—	—	ABS/PC blenda
—	fosfor i bromfosfatni estar	PB-460	FMC Corp.	PC, PBT, PET, PC/PBT, PC/PET, PC/ABS
Thermolin 101	difosfatni estar	Antiblaze 100	A&W	Fleksibilne uretanske pene
Thermolin 101	blenda pentabromdifenil oksida i fosfatnog estra	DE-60F	A&W	Uretanske pene
—	aluminijumtrihidrat (ATH)	—	—	PE, PP
—	magnezijumhidroksid	—	—	PE, PP

## Neki predstavnici samogasivih aditiva

Pored navedenih usporivača gorenja: halogenovanih, nehalogenovanih, fosfatnih estara, hlor parafina i ostalih, i dalje se koriste aditivi koji su od ranije standardni i koriste se dugi niz godina u praksi: antimonoksid, aluminijumtrihidrat, magnezijumhidroksid, intumescentni sistemi i dr.

### Antimonoksid

Antimonoksid je lako topiva čvrsta masa velike gustine od  $5,7 \text{ g/cm}^3$ . On sam nema aktivnost usporivača gorenja i koristi se kao sinergistik za halogena jedinjenja u težinskom odnosu 2/1 do 4/1, usporivača gorenja prema antimonoksidu.

Upotreba antimonoksida  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  u polimerima rezultuje serijom degradacije svojstava: opadaju prekidna čvrstoća i cepanje kod termoplasta i elastomera. Proizvod sa srednjom veličinom čestica od  $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ , pokazuje najmanju degradaciju polimera, ali daje visoku postojanost boje. Prah  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  srednje veličine čestica od  $3 \text{ }\mu\text{m}$  daje proizvode s niskom postojanošću boje i presovane proizvode s dubokim bojenjem i niskim opacitetom (neprozirnosti).

Visoke koncentracije antimonoksida u polimeru često rezultuju dugotrajnijim sjajem i tinjanjem artikla nakon što je plamen ugašen. U takvim slučajevima, deo antimonoksida se zamenjuje cinkboratom ili fosforim jedinjenjima.

Dobar primer je polipropilen oznake UL-94 V-O koji sadrži Dehloran Plus, antimonoksid i cinkborat. Fini prah  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se raspršuje pri rukovanju i nužno je izbeći udisanje njegove prašine. U nekim radovima je saopšteno da je u laboratorijskim ispitivanjima udisanja  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na životinjama, on izazivao tumor na plućima. Postoje tipovi antimon oksida s malom količinom prašine i oni se koriste uz agense za vlaženje kao što su: mineralna ulja, ftalati, fosfati, hlorirani parafini ili druge tečnosti koje bitno smanjuju količinu prašine u atmosferi. Kompaundi (sastavljači receptura) takođe nude koncentrate plastike u peptizovanom stanju (valjci, kuglice). U jednoj studiji sponzorisanom od *Asocijacije industrije antimonoksida (AOVA)* i američke *Agencije za zaštitu okoline (1990. g.)*, se dokazuje i zaključuje da antimon-oksidi nije kancerogen za disajne organe, kao što su neki pojedinci i organizacije sugerisali. Natrijumantimonat (*Atochem*) se koristi kao sinergist u PET, zbog toga što u prisustvu toplote i vlage antimonoksid može katalizovati degradaciju poliestra.

### Aluminijumtrihidrat (ATH)

Aluminijumtrihidrat sadrži 34,6% hemijski vezane vode i ima ulogu da oslobađajući tu vezanu vodu usporava ili inhibira paljenje i gorenje polimera.

Endotermna dekompozicija ATH apsorbuje toplotu od plastike i usporava brzinu toplotne degradacije polimera. Oslobođena voda takođe razblažuje koncentraciju zapaljivih sredstava.

ATH počinje s razlaganjem na oko  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ , što ograničava njegovu upotrebu. Njegova glavna primena je u materijalu za podloge tepiha i staza, sačinjenog od gume ili termoreaktivne smole (nezasićeni poliestri) koji se umrežavaju na nižim temperaturama. Međutim, zbog povećanja interesovanja u stručnoj javnosti za dim i toksičnost dima, kao i korozije zbog halogenovanih kiselina, ATH nalazi sve širu upotrebu kod termoplasta koji se koriste u praksi kao usporivači gorenja.

Od ATH se traži da bude i gasilac dima. Upotreba velike

količine ATH rezultira stvaranjem manje količine dima. Na primer, formulacija za poliestre sadrži: 40% smole, 40% ATH i 20% stakla. Rezultat pri ispitivanju po ASTM E-84 pokazuje da se dvostruko smanjuje količina dima kod formulacije za poliestre u odnosu na količinu dima pri gorenju same smole. Veruje se da je toliko smanjenje dima nastalo zbog dela koji se odnosi na efekat razblaženja smole zbog dodatka punila u smolu i zbog razblaženja zapaljivih gasova stvorenih gorenjem plastike s vodenom parom iz ATH. Obično se zahtevaju visoke koncentracije ATH u polimeru koje su efikasne za samogasivost materijala, ali rezultat je degradacija svojstava plastike. Modifikacija površine polimera dodatkom ATH u disperziji omogućava bolje vlaženje punila i nudi viši potencijal u dodavanju punila. Takođe se tad neka svojstva polimera poboljšavaju: prekidna čvrstoća, prekidno izduženje i udarna jačina.

### Magnezijumhidroksid

Magnezijumhidroksid je znatno više toplotno stabilniji nego ATH ( $320^\circ\text{C}$  prema  $205^\circ\text{C}$ ) i može se preradivati na višim temperaturama. Ima 31% vode, nešto malo manje od ATH.

Slično ATH, potrebna koncentracija magnezijumhidroksida u recepturi polimera se kreće ~60%. Viša toplotna stabilnost omogućuje magnezijumhidroksidu da se koristi kao usporivač gorenja kod polipropilena i najlona 6.

### Intumescentni sistemi

Intumescentni materijali ili sistemi funkcionišu tako što se razlažu pod delovanjem toplote stvarajući debeo sloj poroznog gara koji izoluje netaknut supstrat (žičani provodnik kod kabla) od plamena, toplote i kiseonika.

Intumescentni sistem zavisi od: 1) karbonizacije i stvaranja gara (pepeo), što je slučaj kod poliola (npr. Pentaeritritol), 2) penastog katalizatora, kao što je kiseli izvor (npr. amonijumpolifosfat) i 3) nadimača, koji oslobađa azot na povišenim temperaturama (npr. melamin). Dve ili sve tri funkcije se ponekad traže u jednom jedinjenju. Intumescentni sistemi sadrže halogen ili antimon, a toksični gas koji se tom prilikom formira je obično amonijak. Tehnički problem korišćenja ovih proizvoda (sistema) u plastici je neophodnost da se njihova dekompozicija mora da poklapa sa omekšavanjem ili topljenjem plastike. Sve donedavno, iz praktičnih razloga ovaj mehanizam delovanja intumescentata je bio uspešan samo za polipropilen, a sada je njegova upotreba proširena i na polietilen.

Intumescentni premazi se koriste komercijalno već oko 25 godina. CN-329, bis melamin pentat -azotno/fosfori aditiv, preporučuje se za primenu u polipropilenu. Usporivač gorenja kao: CN-1197-pentaeritritol-bicikličnifosfat, preporučuje se za epoksi i nezasićene poliestarske laminate i kompozite. Grupa proizvoda bazirana na amonijumpolifosfatu (*Exolit-Hoechst Celanese*) se preporučuje za termoplaste kod kojih se proces prerade i primene odvija na  $\approx 240^\circ\text{C}$ . Razni tipovi se predlažu za korišćenje u olefinima, EVA kopolimerima, elastomerima, polipropilenu i termoplastičnim uretanima na bazi polietra. Sličan mehanizam koji nije intumescentni, koristi praškastu keramiku (*Cepree-ICI*) koja se topi i formira površinski sloj koji predstavlja barijeru protiv vatre.

### Polipropilen otporan na gorenje

Polipropilen je u komercijalnoj proizvodnji otporan na gorenje a ispituje se po testu zapaljivosti UL-94 (SAD) i ocenjuje po kriterijumima: V-0 ili V-2. Mnogi komercijalni električni proizvodi i kablovi, koriste V-2 označene polipropilene. Polipropilen se, takođe, može da zaštititi od gorenja korišćenjem sistema na bazi silikona i s mehanizmom nadimanja (intumescenti).

Odnedavno su novina vlakna proizvedena od polipropilena otpornog na gorenje za pokrivanje zidova i podova, za razne primene u mašinstvu, za tepihe i dr. U ove svrhe se koristi PP topiva blendas s bromovanimfosfatom PB-370. Polipropilen deklarisan po kriterijumu V-2 standarda UL-94 je prihvatljiv za mnoge elektropriemene uključujući: kućišta motora, električne konektore, polipropilenske cevi i dr. Koriste se usporivači gorenja (UG) BN-451 (aromatični bromini), PE-68 (aromatični i alifatični bromini), i PB-370 (brom fosfati). BN-451 je netopiv i teško se dispreguje u polipropilenu i drugim plastikama. On se koristi tako, što se prvo napravi koncentrat ili masterbeč u drugom polimeru pri sadržaju usporivača gorenja u koncentraciji od 50-60% a potom se takav dodaje u polipropilen. Aditiv PB-370 je lako topiv i mešljiv u polipropilenu: Za oznaku gorenja V-2 potrebno je 3-5% usporivača gorenja plus 1,5-2,5% antimonoksida. Rezultantna svojstva ovakvog materijala su vrlo slična svojstvima čiste smole, što se odnosi na elastičnost i sjajnost. Proizvodi oznake V-0 koriste usporivače gorenja Dehloran Plus ili dekabromdifenioksid plus antimonoksid. Potrebno je ~ 40% aditiva pri čemu se dobija skup proizvod sledećih karakteristika: velike gustine, smanjene

elastičnosti i sjaja u odnosu na čist polipropilen. Korišćenjem aditiva Non-Nen 52 pri koncentraciji 8-10%, plus antimonoksid, dobijaju se proizvodi koji omekšavaju i cure pri gorenju ali kapi ne pale materijal kao što je pamuk – oznake i brzine V-0. Non-Nen 52 ima lošu toplotnu stabilnost i neophodne su visoke koncentracije toplotnog stabilizatora u formulaciji polimera [3].

SRF-100 (*General Electric*) je kombinacija reaktivnih silikonskih polimera (linearnog silikonskog fluida ili gume, silikonske smole) i metalnih sapuna, kao što je magnezijumstearat. Udarna jačina polipropilena koji sadrži SFR-100 je čak 10 puta veća nego kod polipropilena s konvencionalnim usporivačima gorenja.

Moguće je koristiti aditive protiv gorenja s nadimanjem (intumescenti) za dobijanje samogasivih polipropilena. Jedan od takvih je CN-329 (*Great Lakes Chemical*), aditiv na bazi azota/fosfora. Aditiv u koncentraciji od 30% u polimeru daje UL-94 oznake V-0 i gustine 1,03 g/cm<sup>3</sup>. Vrednost gustine dima ovih jedinjenja pri gorenju je bliska gustini dima kod početne smole. Usparivač gorenja CN-1511 je drugi nehalogeni intumescentni proizvod za polipropilen (tabela 2).

MF-80 je takođe intumescentni aditiv za polipropilen rastvoran u vodi, higroskopni organski polikondenzat sa sadržajem azota od 28%. Lako se blenduje sa amonijumpolifosfatom.

Polipropilen može da se zaštiti protiv gorenja i dodatkom hidratnih punila: aluminijumtrihidrata (ATH) i magnezijumhidroksida. Da bi polimer bio nesagoriv, neophodno je da ima u svom sastavu najmanje 50% ovih aditiva.

Kompozicija polimera koji sadrže 60% ATH ima oznaku

Tabela 2. Usparivači gorenja primenjeni kod samogasivog polipropilena

Hemijski naziv	Komercijalni naziv	Namena	Tip gorenja
Bromfosfatni estar	<b>PB-370</b>	PP vlakna za: <ul style="list-style-type: none"> <li>• tepihe,</li> <li>• pokrivanje zidova,</li> <li>• mašinska primena</li> </ul>	<b>V-0</b>
Aromatični bromini	BN-451	Kućišta motora, elastični konektori, polipropilenske cevi.	V-2
Aromatični i alifatični bromini	PE-68	Polipropilenske cevi i druge plastike.	V-2
—	Dehloran Plus + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Za PP, smanjuje se sjaj i elastičnost u odnosu na čist PP.	V-0
Dekabromdifenioksid + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Za PP, smanjuje se sjaj i elastičnost u odnosu na čist PP.	V-0
—	Non-Nen 52 + 8 do 10 % Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Za polimere	V-0
Silikonska smola + Mg stearat	SRF-100 (G.E)	PP	V-0
Intumescentni sistemi na bazi azota/fosfora	CN-329 ( <i>Great Lakes Chemik.</i> ) CN-1511 ( <i>Great Lakes Chemik.</i> )	PP	V-0
Intumescent na bazi N <sub>2</sub>	<b>MF-80</b>	PP	V-0
ATH	—	PP	V-0
Magnezijumhidroksid	—	PP	V-1

Tabela 3. Polipropilen sa usporivačima gorenja

Sastav	I	II	III	IV	V	VI
➤ Polipropilen	95,5-92,5	89,5	52	58	70	47,4
➤ BN-451; PE-68; PB-370	3-5	-	-	-	-	-
➤ Non-Nen 52	-	7	-	-	-	-
➤ Dehloran Plus	-	-	38	-	-	-
➤ Dekabromdifenioksid	-	-	-	20	-	13
➤ Antimonoksid	1,5-2,5	3,5	4	10	-	-
➤ Cinkoksid	-	-	6	-	-	-
➤ Talk	-	-	-	12	-	-
➤ CN-329	-	-	-	-	30	-
➤ Silikonski usporivač gorenja	-	-	-	-	-	10,5
➤ Magnezijumstearat	-	-	-	-	-	4,7
➤ Aluminijumtrihidrat	-	-	-	-	-	23,9
➤ UL-94 oznaka	V-2	V-O*	V-O	V-O	V-O	V-O
➤ Gustina, g/cm <sup>3</sup>	0,94	0,98	1,25	1,31	1,03	1,2

\* kaplje ali ne pali gasu

gorenja UL-94 V-0 i daje mali dim pri gorenju. UL-94 oznake gorenja V-1 i V-0 dobija se dodavanjem magnezijumhidroksida 50-60%.

Sastav polipropilena s usporivačima gorenja dat je u tabeli 3.

### Polistiren opšte namene otporan na gorenje

Polistiren opšte namene (GPS) se koristi za različite primene, ali je upotreba PS otpornog na gorenje uglavnom limitirana na izolacione pene. Rade se dva proizvoda, ekstrudirana pena i ekspanzirana zrnasta ploča (EPS).

Ovi konstrukcioni proizvodi su kvalifikovani po ASTM-E-84, a ispitivanja se vrše u tunelu dužine 7,6 m.

Procesne temperature su niske, a ekspanzirane zrnaste ploče su izložene temperaturama pare pod pritiskom. Kao rezultat, koriste se visoko efektivna aliciklična bromna jedinjenja, kao usporivači gorenja u PS, koja imaju relativno lošu toplotnu stabilnost.

Kao usporivači gorenja koriste se sledeća jedinjenja: heksabromciklododekan (HBCD); dibrometildibromocikloheksan (BCL-462) i pentabromcikloheksan. Uopšteno govoreći manje od 1% dibromcikloheksana usporivača gorenja se koristi u ekspanziranim zrnastim pločama bez upotrebe antimonoksida. Stiren-akrilonitrilnim kopolimerima (SAN) takođe odgovaraju aliciklični bromni usporivači gorenja, a antimonoksid se ne zahteva u svrhu poboljšanja otpornosti protiv gorenja.

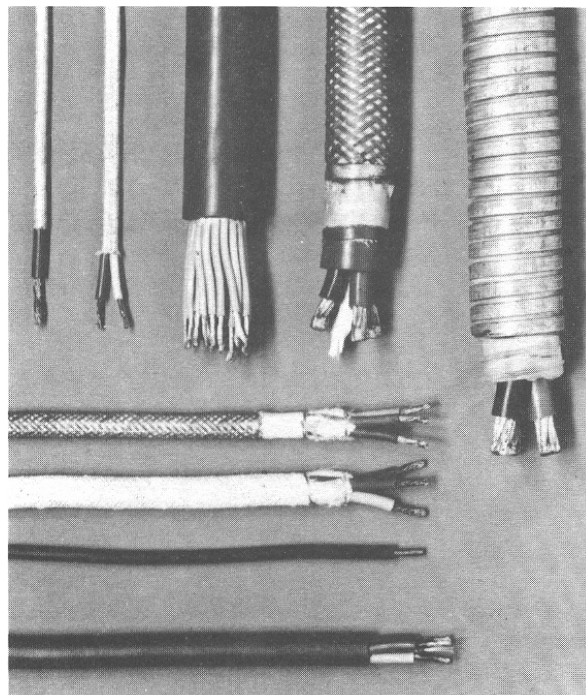
### Primena samogasivih polimera

Neki polimerni materijali, kao što je PVC, koriste se bez ili s malim udelom usporivača gorenja, kao samogasivi materijal za razne primene. Tako se PVC koristi za proizvodnju građevinskih elemenata, kao što su npr: prozori, vrata, cevi, roletne. U elektrotehnici i mašinskoj industriji vozila koriste se takođe samogasivi proizvodi na bazi PVC, PP, PE, Q (silikonski elastomeri).

Najčešće se samogasivi materijali koriste u proizvodnji kablova, izolovanih provodnika: kablova za jaku struju,

kontrolnih i mernih kablova, kablova za svećice, kablova za grejna tela i rashladne uređaje, izolovanih visokonaponskih provodnika za generatore i dr. (tabela 4) (sl.1).

Odlične mehaničke karakteristike, visoka hemijska



Slika 1. Kablovi na bazi polimera

otpornost kao i odličan odnos cena-učinak navode se kao bitna svojstva PP. Rastom potrošnje PP u automobilskoj industriji, u telekomunikacijama i prenosu energije kao i za plastične cevi, odnedavno se ovaj materijal pojavio i na tržištu za proizvodnju prozorskih profila, vrata i dr. Poslednjih godina PP beleži najveći godišnji rast primene od 8,5%/god., a kod PVC-a taj rast iznosi 1,8%/god. Svojstva PP kao i razlog zbog čega beleži takvu stopu rasta može da se vidi iz podataka u tabeli 5 [4,5].

Tabela 4. PVC granule za kablovsku industrijsku upotrebu (Ongrolit)

	LEV 604	LEV 704	LEV 706L	LEV 711	LEV 713	LEV 714
<b>Primena</b>	Izolacija žica	Izolacija žica	Izolacija kabl.	Oplata kablova	Omotič	Omotič
<b>Specijalna svojstva</b>	Omotiči kablova	Omotiči kablova	Smanjena zapaljivost	Toplotno otporan	Toplotno otporan	Smanjena zapaljivost
Procena saglasnosti sa VDE 0207/86	Y1 1,2 YM 1,2	Y1 YM1	—	Y1 4 YM 3,5	YM 3,5	YM 3,5
Gustina g/cm <sup>3</sup>	1,4	1,42	1,48	1,44	1,51	1,46
Tvrdoća, Sh <sup>°</sup> A	82 ± 3	87 ± 3	86 ± 3	87 ± 3	86 ± 3	87 ± 3
Prekidna čvrstoća, MPa	15	17	16	13	14	13
Prekidno izduženje, %	250	250	200	200	250	200
Specifični zapreminski otpor						
na 20 °C Ω·cm	1 × 10 <sup>13</sup>	5 × 10 <sup>13</sup>	1 × 10 <sup>13</sup>	1 × 10 <sup>13</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>
na 70 °C Ω·cm	1 × 10 <sup>11</sup>	5 × 10 <sup>11</sup>	5 × 10 <sup>13</sup>	1 × 10 <sup>11</sup>	1 × 10 <sup>10</sup>	1 × 10 <sup>10</sup>
Jačina dielektričnog polja, KV/mm	20	20	20	20	20	20
Toplotna stabilnost na 200 °C, min	60	60	30	120	120	100
Indeks kiseonika, %	24	24	28	23	23	28



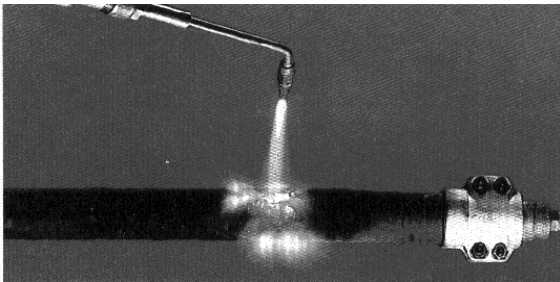
**Tabela 5.** Vrednosti mehaničkih karakteristika PP (proiz. Borealis)

Karakteristike	Jedinica	Vrednost
gustina na 23 °C	kg/m <sup>3</sup>	1020
index topljenja (MFI) (230 °C/2,16 kg)	g/10 min	0,50
naprezanje na granici razvlačenja	MPa	34
izduženje na granici razvlačenja	%	6,5
modul elastičnosti	MPa	2400
udarna žilavost sa zarezom		
+ 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	34
- 23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	2,5
temperatura omekšavanja po Vicat-u	°C	85
VST/B/50	°C	112
toplotna postojanost oblika	°C	112
tvrdoća na pritisak kugle	MPa	72
tvrdoća	Shore D	69

Za izradu samogasivih elastomernih materijala najčešće se koriste kaučuci koji u svom sastavu sadrže halogeni element (hlor, brom). Tako se za izradu proizvoda koji su samogasivi najviše upotrebljavaju hloroprenski kaučuk (CR), halogenovani butil kaučuci (brombutil, hlorbutil), hlorosulfonovani polietilen (CSM) i dr. Koriste se i drugi kaučuci (NR, butil) ali uz obavezno učešće usporivača gorenja u formulacijama namenjenim izradi samogasivih proizvoda [6].

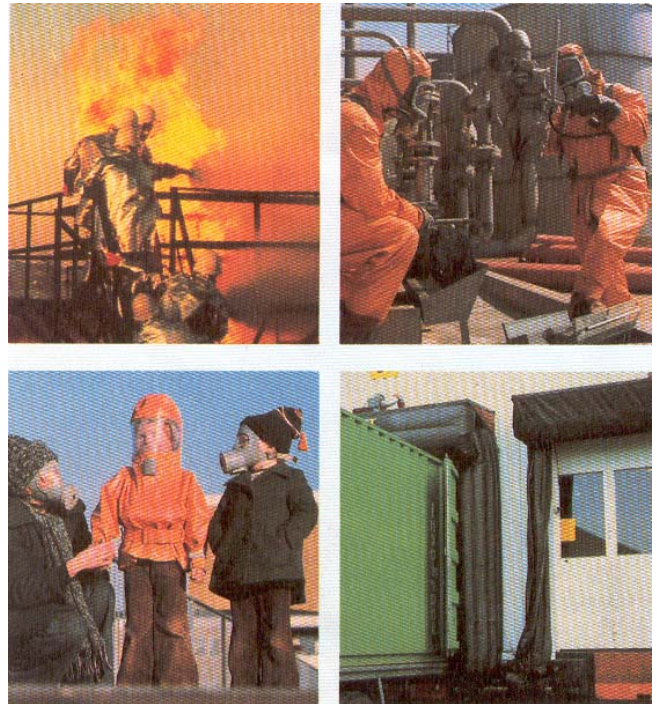
U industriji saobraćajnih sredstava (automobila, aviona i na železnici) polihloropren se koristi za zaptivanje prozora, za sunderaste zaptivače za vrata, za kablove i dr. Omotači za električne izolatore, žice i kablove (niskog i visokog napona) na bazi CR koriste se zbog dobre postojanosti na ulja i atmosferilije, otpornosti na habanje i samogasivosti. U građevinarstvu se CR koristi za zaptivanje cevi, zaptivanje prozora, pokrivanje krovova i dr.

Creva od CR se koriste u industriji za gašenje požara i dr. (sl.2). Od CR i CSM-a se izrađuju zaštitna odeća, rukavice, čizme, zaštitne maske i dr. (tabela 6). Takođe se prave specijalna zaštitna odeća i jakne s ugrađenim respiratorima za decu koja su još mala da nose masku.

**Slika 2.** Testiranje kablova na gorenje**Tabela 6.** Receptura samogasive gume za izradu cevi

Sastav	phr
Neopren WRT	100
ZnO akt	5
Stearin	1
MgO laki	4
ASM PAN	1,5
Grafit	15
Vazelin	2
ISAF – HM (čad)	40
TKP	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
DOTG	1
Tiuram MS	1
Sumpor	1
UKUPNO :	211,5

RHB-odeća štiti od opasnosti izazvanih atomskim, biološkim i hemijskim akcidentnim situacijama [7] (sl.3).

**Slika 3** Samogasiva zaštitna sredstva (odeća, zaštitne maske i rukavice)

Upotrebom CR lateksa izrađuju se rukavice i zaštitna odeća postupkom umakanja, otporni na gorenje. Od CR, CSM gumiranih materijala proizvode se šatori i poljske bolnice (sl.4). Ovi objekti su lagani i brzo se postavljaju, lako se održavaju, imaju vazdušno grejanje i ventilacioni sistem, obično su samogasivi i uklapaju se u najviše standarde higijene i komfora.

**Slika 4.** Poljska bolnica**Slika 5.** Ispitivanje transportne trake na gorenje

Takođe, na bazi navedenih elastomera se proizvode cevi otporne na gorenje i na ekstremno visoku spoljašnju toplotu. Te cevi mogu izdržati uticaj plamena i intenzivnu toplotu 15 min, bez oštećenja. Proizvode se samogasive

transportne trake za rad u livnicima, čeličanama gde se vrši transport materijala u uslovima visokih temperatura, vatre i dima (sl.5). U rudnicima se, takođe, koriste samogasive transportne trake, savitljiva creva za transport vazduha (lutne), pregradna gumena vrata i dr. [8].

### Ispitivanje samogasivosti materijala

Postoji nekoliko pogodnih testova za poređenje brzine gorenja materijala, uključujući ASTM specifikacije D 568 i D 635. Konstrukcijski polimerni materijali se često testiraju na brzinu gorenja, saglasno sa ASTM E 84, tzv. tunel testom. U tom testu se koristi pravougaona cev dužine 7,6 m, sa test materijalom postavljenim na vrhu kao plafon cevi.

Brzina gorenja ispitivanog polimernog materijala se poredi sa izabrane dve arbitrarne vrednosti za sledeće materijale: „100” odgovara za drvo-hrast, a „0” za cemetno-az-bestnu ploču.

Materijali sa komparativnim vrednostima do 25 se rangiraju kao samogasivi (nezapaljivi).

#### Ispitivanje rasprostiranja plamena

Znanje o relativnoj zapaljivosti polimernih materijala je važno zbog njihove specifikacije i upotrebe. Nema brže metode koja se odnosi na karakteristike i identifikaciju polimernih materijala, nego što je test širenja plamena. Takav test prati, manje ili više, proceduru ASTM D 635-63.

Test uzorci polimernih ploča se seku na dužinu od 12,7 cm i širinu od 1,27 cm i olovkom se beleže poprečne crte na 2,54 cm i 9,16 cm od jednog kraja uzorka. Preporučuje se testiranje više test uzoraka od svakog polimera. Uzorci se montiraju na klemu pod uglom od 45°. Slobodan kraj uzorka se zapali Bunzenovim plamenikom ili drugim pogodnim zapaljivim sredstvom. Vreme za koje uzorak gori od jedne do druge označene crte se meri štopericom, i srednje vreme za sve uzorke jednog tipa materijala se određuje i beleži. Ako uzorak ne gori nakon dva pokušaja zapaljivanja, on se označava kao „samogasiv”. Ako se uzorak zapali ali ne nastavlja da gori, već se ugasi nakon što se izvor plamena odstrani, takođe se označava kao „samogasiv”.

Primena takvog testa se proširuje i na uzorke raznih drugih materijala: drvo, papir, daska, panel i dr. koji se koriste u praksi i posle se rezultati ispitivanja poredi sa rezultatima dobijenim kod polimera.

Svi značajni podaci pri ispitivanju gorenja se snimaju uključujući boju i debljinu uzorka, a za penaste plastike beleži se još i gustina materijala. U prikazanim rezultatima ispitivanja beleži se karakter plamena, jer je test gorenja najkorisniji metod za identifikaciju nepoznatih plastika i guma. Korisno je zabeležiti i to da se neke zapaljive plastike (npr. polistiren) pojavljuju na tržištu u standardnoj formi i s usporivačima gorenja uključenim u formulaciju. Za laboratorijska istraživanja je važno znati o kom se tipu materijala radi kada se vrši testiranje [1].

#### Kiseonični indeks

Ovim postupkom se određuje relativna zapaljivost polimera (plastika i guma) merenjem minimalne koncentracije kiseonika u postepeno rastućoj mešavini kiseonika i azota potrebnoj za podržavanje sagorevanja materijala.

Kiseonični indeks predstavlja minimum koncentracije

kiseonika izražene kao zapreminski procenat kiseonika u smeši kiseonika i azota koja će da podržava gorivost materijala (ASTM – D2863-70).

Kolona za ispitivanje kiseoničnog indeksa sastoji se od temperaturno otpornog staklenog cilindra unutrašnjeg prečnika minimum 75 mm i visine 450 mm. Ležište kolone je napravljeno od nezapaljivog materijala i u njemu se meša i raspoređuje ravnomerno gasna mešavina koja ulazi u ispitnu kolonu. Staklene perle prečnika 3-5 mm stavljaju se u ležište do dubine 80-100 mm.

Ispitivani uzorak stavlja se u držač uzorka i postavlja u centar kolone pri čemu se uzorak drži vertikalno. Kao držač uzorka služi laboratorijska klema za termometre. Koriste se gasovi O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>, a u slučaju korišćenja vazduha, on mora biti prečišćen i osušen. Kao izvor plamena služi plamenik koji je povezan s bocom u kojoj se nalazi gas propan ili vodonik. Plamenik je postavljen u otvoreni kraj kolone za ispitivanje. Dužina plamena treba da bude 6 do 12 mm. Za ispitivanje se koriste epruvete: dužine 70-150 mm, širine 6,5 ± 0,5 mm, debljine 30 ± 0,5 mm, koje imaju ravne strane i iverice. Rapavost uzorka se ne dozvoljava [9].

Početna koncentracija kiseonika bira se na osnovu iskustva sa sličnim materijalima koji su ispitivani. Ako uzorak brzo gori, početna koncentracija O<sub>2</sub> koji ulazi u kolonu je ~18%. Ako uzorak sporo gori (gasi se), odabere se koncentracija kiseonika ~25% ili viša. Plamenikom se zapali vrh uzorka i kad isti počne da gori, plamenik se skloni i meri se vreme gorenja epruvete. Ukoliko je koncentracija O<sub>2</sub> suviše velika, ona se redukuje u sledećim slučajevima:

- Uzorak gori 3 minuta ili duže, ili kad uzorak izgori u dužini od 50 mm. Suprotno konc. O<sub>2</sub> treba povećati, ako se uzorak ugasi pre isteka 3 min, ili ako se gasi na dužini kraćoj od 50 mm.

Kiseonični indeks [O<sub>2</sub>] (%) ispitivanog materijala se izračunava:

$$[O_2] (\%) = \frac{100 \cdot O_2}{(O_2 + N_2)}$$

O<sub>2</sub> – zapreminski protok O<sub>2</sub> u (cm<sup>3</sup>/s)

N<sub>2</sub> – zapreminski protok N<sub>2</sub> u (cm<sup>3</sup>/s)

Kod ispitivanja gorenja polimernih materijala, smatra se da je materijal samogasiv ukoliko je vrednost za kiseonični indeks [O<sub>2</sub>] ≥ 27%.

### Zaključak

Dve najpopularnije laboratorijske metode za određivanje zapaljivosti polimernih materijala su: test zapaljivosti UL-94 i test kiseoničnog indeksa. Testovi se koriste kao komparativna studija i kao alat za kontrolu proizvodnje/proizvoda. Brzina oslobađanja toplote pri gorenju polimernih materijala najvažnija je promenljiva u karakterizaciji zapaljivosti proizvoda, pa samim tim i proceni opasnosti od požara. Mada su toksični gasovi koji se oslobađaju prilikom gorenja polimernih materijala glavni uzročnik smrtnosti od požara, brzina oslobađanja toplote je najvažniji predskazivač opasnosti od vatre. Količine oslobođene toplote ili dima mogu da posluže za kvantitativna izračunavanja opasnosti od požara u zatvorenim prostorijama.

Korozija metalnih struktura i elektronske opreme, kao posledica požara, razmatra se odnedavno, ali je do sada malo urađeno na tome da se ovaj efekat kvantitativno odredi. Relativno mali požar može izazvati veliku koroziju

skupe električne i elektronske opreme, a to je finansijski znatno veća šteta nego aktuelna šteta od požara. Kao test metod određivanja korozivnosti u Evropi se koristi tzv. CNET-test, dok se u SAD primenjuje ASTM-norma E5.21.70.

Planirani rast proizvodnje usporivača gorenja u svetu iznosi  $\approx 4\%$  godišnje, u narednih 5 godina; rast proizvodnje usporivača na bazi broma 5-6%, a nehalogenovanih fosfata 2-3% godišnje. U Evropi postoji trend supstitucije usporivača na bazi broma sa nehalogenovanim aditivima.

### Literatura

[1] PATTON, W.J. *Plastic Technology. Theory, Design, and Manufac-*

*ture*. Reston Publishing Comp. Inc, Reston, Virginia 1976, vol.39.

- [2] *Polypropylene*. The Definitive User's Guide, Plastic Design Library Handbook, 1998.
- [3] *Advances in polymers*. Technical and Market Developments, Industry Analysis Report, 1996.
- [4] BRENESEL, M. *Svet plastike i gume*, 2000, no.11-12, p.16.
- [5] BRENNER, E. *Kunststoffe*, Jarg. 90 (2000), 4.
- [6] PLAVŠIĆ, M., POPOVIĆ, S.R., POPOVIĆ, G.R. *Elastomerni materijali-kaučuk, guma i kompoziti*. Naučna knjiga, Beograd, 1995, no.63.
- [7] Trelleborg, Komercijalni katalog
- [8] POPOVIĆ, R., RADULOVIĆ, M. *Nove tendencije u primeni samogasivih materijala na bazi polimera*. 9. Naučno-stručno savetovanje, Elatoplast 2001, Beograd, 25.4.2001., str. 55-63.
- [9] ASTM-D 2863-70

Rad primljen: 3.11.2001.god.



