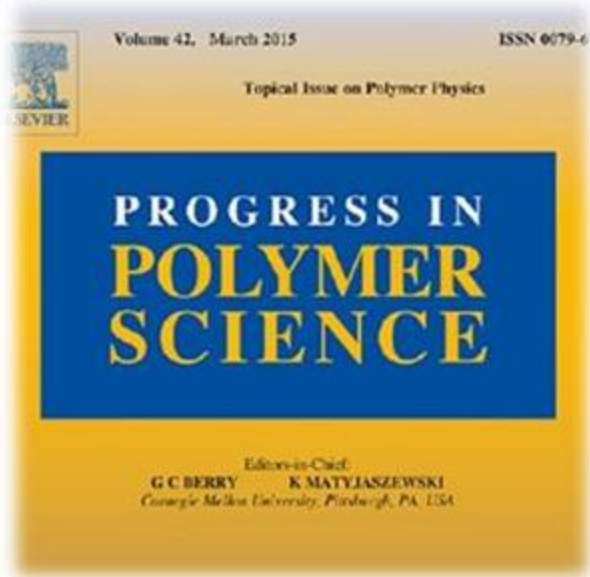


Design, manufacture and description of properties of protective coating containing antipyrine

MARCIN TOMKIEWICZ



Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review

Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review

- Tytuł czasopisma: "Progress in Polymer Science"

- Rok publikacji: 2015

- Artykuł przeglądowy

- Impact factor: 27.57



Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review



Jenny Alongi^{a,*}, Zhidong Han^b, Serge Bourbigot^{c,**}

^a Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino and local INSTM Unit, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy

^b School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Linyuan Road 4, Dongli District, 150040 Harbin, China

^c Unité Matériaux et Transformations (UMET) – CNRS UMR 8207, R₂Fire Group – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille CS 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 6 June 2015

Keywords:
Intumescence
Flame retardancy
Combustion
Calorimetry

ABSTRACT

The objective of current research on intumescent formulations is on consolidated approaches for conferring flame retardancy properties to polymers and polymer blends. Numerous academic and industrial efforts have been carried out in the last fifteen years, by revisiting the traditional concept of intumescence on the basis of the new chemical synthesis or novel nano-technological developments. The main concepts of intumescence are reviewed in this report, highlighting the novelties as well as the most significant results achieved in the flame retardancy of polymeric materials in the last 10–15 years. Although the basic aspects of intumescence such as the chemical components, thermal and rheological aspects are well-known, the modeling and simulation of these systems are completely new and never reviewed. Analogously, the traditional chemical compositions will be compared with the novel systems, most of them based on the nanotechnology and synergistic aspects. Thus, the results collected up-to-now by using these new intumescent formulations will be dealt with the different polymer families. The use of current intumescent coatings for metals, steel, wood and plastics as well as the application of novel intumescent coatings deposited on fabrics, films and foams through layer-by-layer assembly are reviewed. Although the latter technique is not new, its use to confer flame retardancy properties to polymers is a recent development.

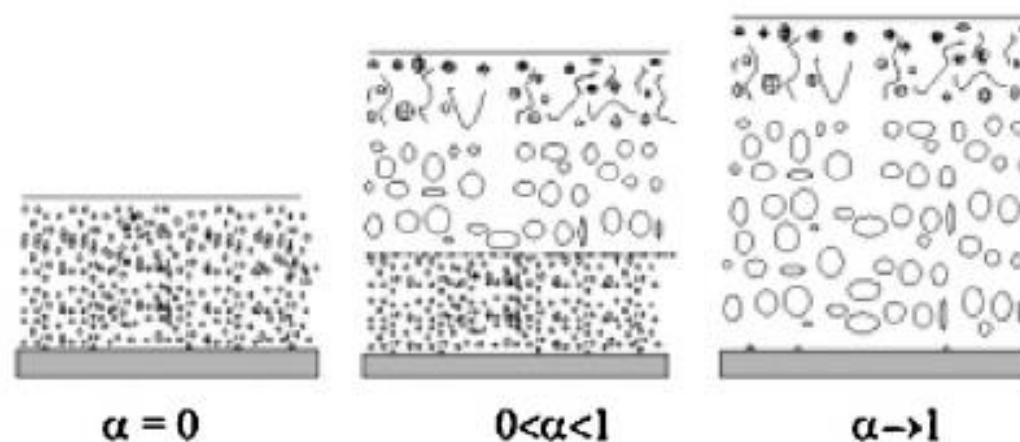
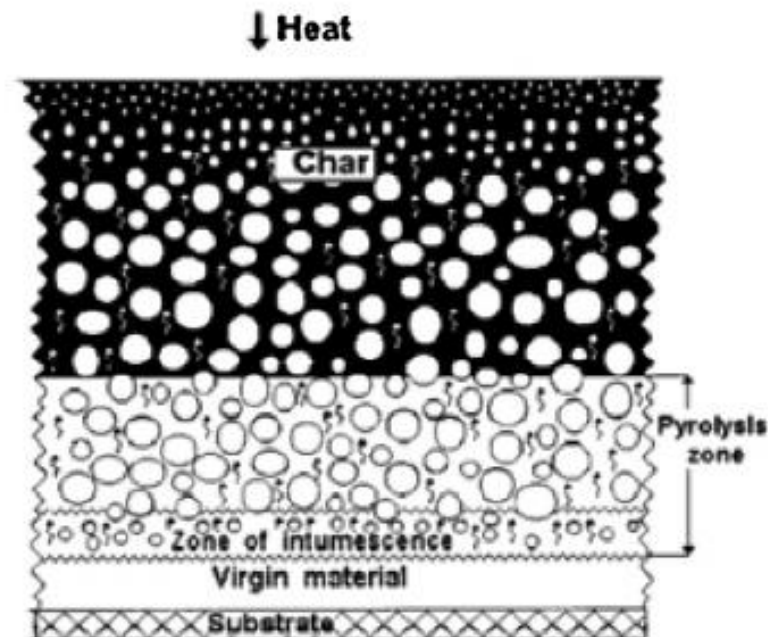
Pęcznienie i jego zastosowanie w walce z ogniem

- **Intumescence (Pęcznienie)** jest definiowane jako obrzmienie lub powiększanie się, często w **przypadku podwyższonej temperatury**
- Warstwy ognioodporne pęczniące zostały opisane w latach 70, a w latach 90 zostały wprowadzone na rynek
- Warstwy takie mają trzy składniki
 - Źródło kwasu
 - Materiał zwęglający się
 - Składnik rozkładający się w odpowiedniej temperaturze



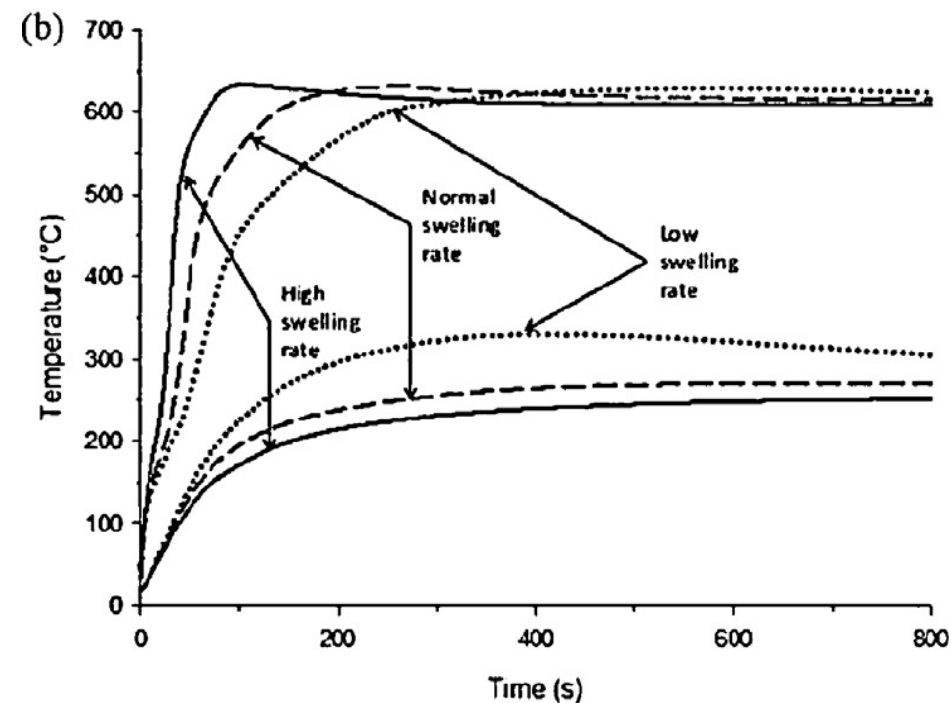
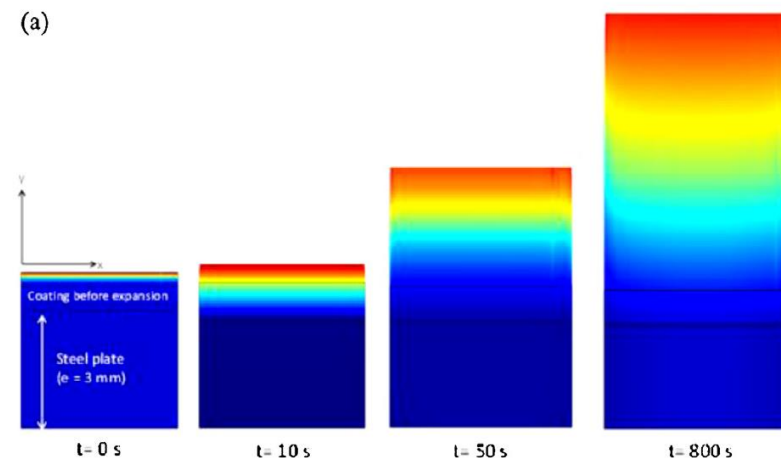
Zasada działania powłok pęczniejących

- Wydzielenie się **nieorganicznego kwasu** w temperaturze zależnej od jego źródła i innych składników warstwy
- W nieco wyższej temperaturze kwas **estryfikuje** bogate w **węgiel** komponenty
- Mieszanka materiałów topi się w tym czasie
- Estry przechodzą **dekompozycję**
- Z tych reakcji, oraz degradacji materiałów **wydzielają się gazy**, które **wytwarzają pianę**
- Na końcu reakcji mieszanka zaczyna **żelować**, a następnie **utwardza się pozostawiając pianę**



Temperaturowe aspekty warstw

- Głównym zadaniem warstw jest **wytworzenie się ochronnej warstwy** obniżającej **transfer ciepła** do materiału
- Najważniejszym parametrem warstwy jest **współczynnik przewodności cieplnej (λ)**
- Współczynnik λ zazwyczaj rośnie aż do temperatury **około 250 °C**, kiedy piana zaczyna się "pompować", a λ **zaczyna gwałtownie spadać** aż do **około 500 °C**, kiedy tworzenie się piany stabilizuje się



Dodatki - źródła kwasu

- Źródła kwasu są niezbędne do działania jako, że promują tworzenie się zwęglonej struktury zamiast substancji lotnych zwiększających degradację polimeru
- Obecnie proktycznie wszystkie takie związki opierają się na chemii fosforu
- Trzy podejścia aktualnie są najpopularniejsze
 - synteza jednej molekuly odpowiadającej za cały proces pęcznienia
 - synteza kopolimeru zawierającego fosfor w łańcuchu
 - synergia pomiędzy solami fosforanowymi

Molecule

All-in-one IFR molecule

Melamine salt of pentaerythritol phosphate

Melamine salt of 3,9-di-hydroxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]-undecane-3,9-dioxide or
Melamine salt of bis(1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan-4-ylmethanol)phosphate

Deoxyribonucleic acid

Deoxyribonucleic acid

Copolymers containing phosphorus grafted into the polymer chain

Copolymers synthesized via a partial-substitution reaction of poly(vinyl acetate) with
stearylphosphonic chloride and diethylchlorophosphate

Phosphorus-based molecules as bulk additives for polymers

4-(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yloxymethyl)-2,6,7-trioxa-1-phospha-
bicyclo[2.2.2]octane-1-oxide

Poly(2-hydroxy propylene spirocyclic pentaerythritol bisphosphonate)

1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]octane-methyl diallyl phosphate

Ammonium polyphosphate microencapsulated with melamine cyanurate

Dodatki - inne

- Samoekspandujące dodatki takie jak grafit ekspandowany mogą zwiększać znacznie niepalność warstwy oraz zapewniać dużą izolacyjność działając same lub synergicznie z innymi składnikami

- Składniki tłumiące dym takie jak SnO_2 , czy sole cynku powodują ograniczenie się wydobywającego dymu oraz polepszenie własności niepalnych polimeru

IFR formulation	Flame retardancy
[EG] = 1 phr + [IFR] = 9 phr	PHRR ^a reduction = -62.1%
[EG] = 11.25 wt.% + [APP] = 3.75 wt.%	LOI = 31.0% V0 UL94 classification
[EG] = 2.5 wt.% + [clay] = 2.5 wt.%	LOI = 29.0% PHRR ^a reduction = -56.0%
[EG] = 30 phr + [IFR] = 20 phr	LOI = 34.1%
[EG] = 10 phr + [APP] = 25 phr	LOI = 25.5% V0 UL94 classification
[EG] = 10 wt.%	LOI = 26.5% V1 UL94 classification
[EG] = 10 phr + [MPP] = 10 phr + [LDH ^a] = 3.0 phr	LOI = 28.0% PHRR ^a reduction = -38.8%
[EG] = 5 wt.% + [IFR] = 20 wt.%	PHRR ^a reduction = -62.0%
[EG + IFR] = 25 wt.%, EG/IFR = 2/3	LOI = 38.8% V0 UL94 classification

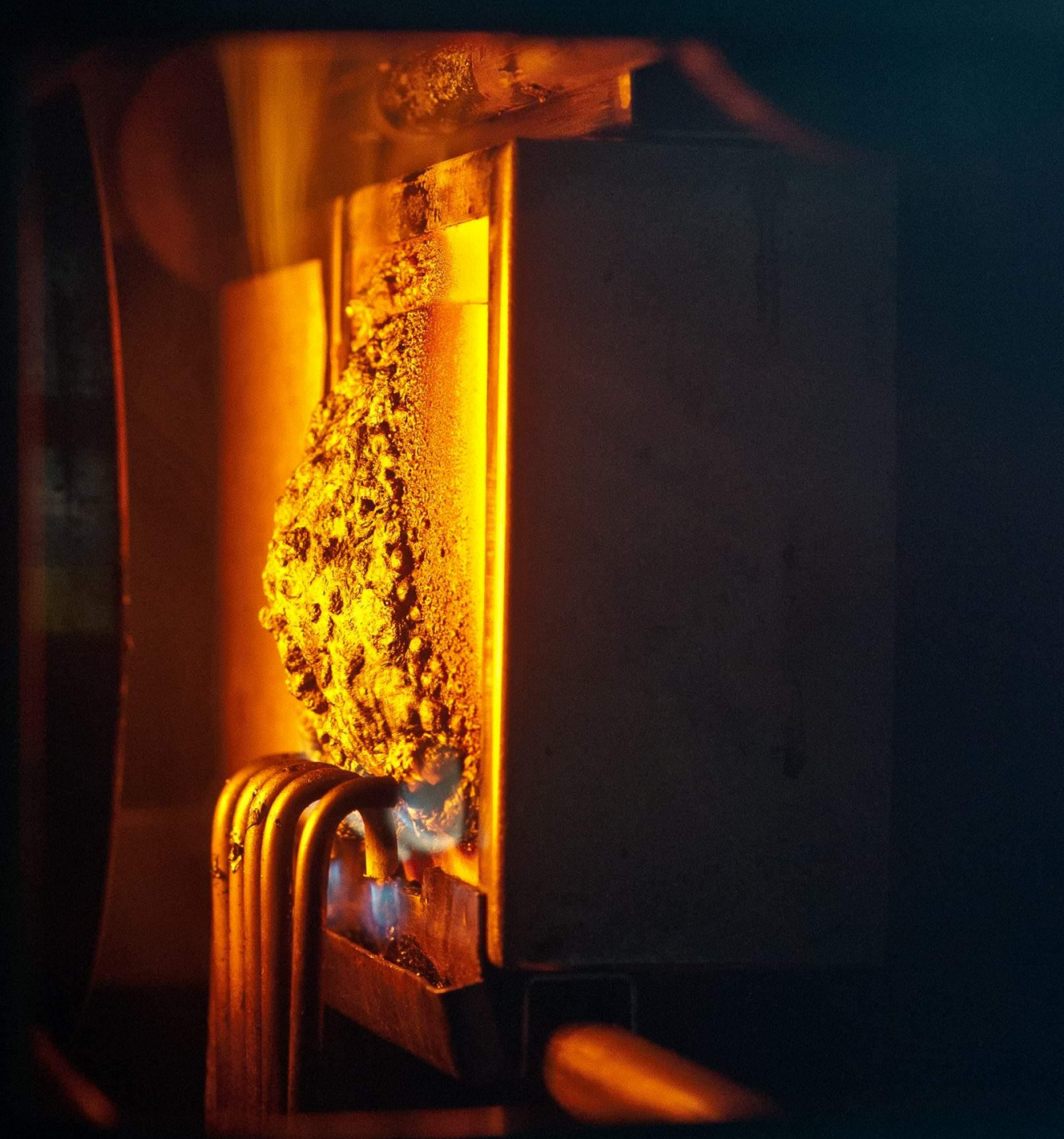
Dodatki - inne

- Dodatek związków krzemu poprawiają stabilność temperaturową oraz zwiększają zwęglenie się warstwy
- Nanododatki dzięki dużej powierzchni aktywnej wpływają w znacznym stopniu na zmniejszenie się przewodności cieplnej, jednak problemy takie jak: wysokie ciepło spalania I niska odporność na płomień ograniczają ich zastosowanie

IFR formulation	Flame retardancy
Hydroxyl silicon oil (5 wt.%) + IFR (25 wt.%)	V0 UL94 classification
Silicotungistic acid (1.5 wt.%) + phosphorus–nitrogen compound (23.5 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 34.0%
PDMS (30 wt.%) + MP (40 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 38.5%
IFR (β-CD containing 6.25 wt.% silicon oligomer, 18.75 wt.% CFA and 75 wt.% APP) (25 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 35.0%
IFR (20 wt.%) + polysiloxane (5.5 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 36.3%
N-alkoxy hindered amine containing silane (1 wt.%) + IFR (APP/PER/MEL = 2/1/1) (25 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 32.0%
APP microencapsulated with hydroxyl silicon oil (20 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 29.3%
APP microencapsulated with silane precursor (28 wt.%) + PER microencapsulated with silane precursor (7 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 33.0%
Trisilanolisobutyl-POSS (5 wt.%) + IFR (PEPA/MP = 4/1) (20 wt.%)	V0 UL94 classification, LOI = 36.0%

Wnioski

- Badania nad warstwami pęczniejącymi umożliwiły ich rozwój do tego stopnia, że różnego rodzaju ststemy pęczniejące są ważną grupą powłok niepalnych
- Duża ilość dodatków umożliwia stworzenie warstw skrojonych na miarę do zastosowania
- Pomimo dużej ilości badań nadal nie wykształciły się jednolite sposoby testowania takich warstw
- Duża szybkość oraz duża ilość czynników wpływających na pęcznienie warstw skutecznie utrudnia przewidywanie teoretyczne ich zachowania





Effect of expandable graphite on polyester resin-based intumescent flame retardant coating

Intumescence: Tradition versus novelty.

A comprehensive review

- Tytuł czasopisma: "Progress in Polymer Science"
- Rok publikacji: 2015
- Artykuł badawczy
- Impact factor: 4.81



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Progress in Organic Coatings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat



Effect of expandable graphite on polyester resin-based intumescent flame retardant coating

YaChao Wang*, JiangPing Zhao, Xiaojing Meng

College of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, PR China

ARTICLE INFO

Keywords:

Graphite
Intumescent flame retardant
Coating
Heat release rate
Cone calorimeter

ABSTRACT

With the thirst for preparing expandable graphite (EG) modified polyester resin-based intumescent flame retardant coating, the effect of expansion rate of EG on flame retardancy is preliminarily studied by techniques including cone calorimeter (CC) and SEM. The results show that the higher of expansion rate facilitates an enhanced flame retardancy due to its barrier effect, the 5 wt% loading of EG with a particle size of 80 mesh and expansion rate of $425 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ imparts dramatically decreased heat release rate, evidenced by the lowest fire growth index (FGI) of $0.012 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ and the highest fire performance index (FPI) of $70.642 \text{ s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kW}^{-1}$ among all samples. Meanwhile, the barrier effect of EG prevails the "popcorn effect", which causes some holes left on the residual char layer. It determines that the incorporation of EG in polyester resin-based coating is an effective approach to enhance its flame retardancy.

Założenia

- Drewno jest jednym z najważniejszych materiałów budowlanych dzięki dobrym właściwościom mechanicznym i niskiemu kosztowi
- Jednak oczywistym problemem jest jego palność, co w obliczu wciąż zwiększających się wymogów ognioodporności każe poszukiwać nowych sposobów zabezpieczania
- Grafit ekspandowany jest znakomitym uniepalniaczem który jednocześnie zmniejsza palność i izoluje termicznie, przez co zwiększa wydajność powłok pęczniejących



Grafit ekspandowany

- Głównym obiektem badań było porównanie różnych rodzajów grafitu dostępnych na rynku i ocenienie ich pod kątem poprawy właściwości niepalnych warstwy
- Badany rodzaj grafitu został podany w taki sposób, że pierwsza liczba określa jego wielkość (80 mesh – 320 μm , 100 mesh 250 μm) oraz wielkość ekspansji grafitu (100-425 [mL/g])



Inne materiały użyte do badań

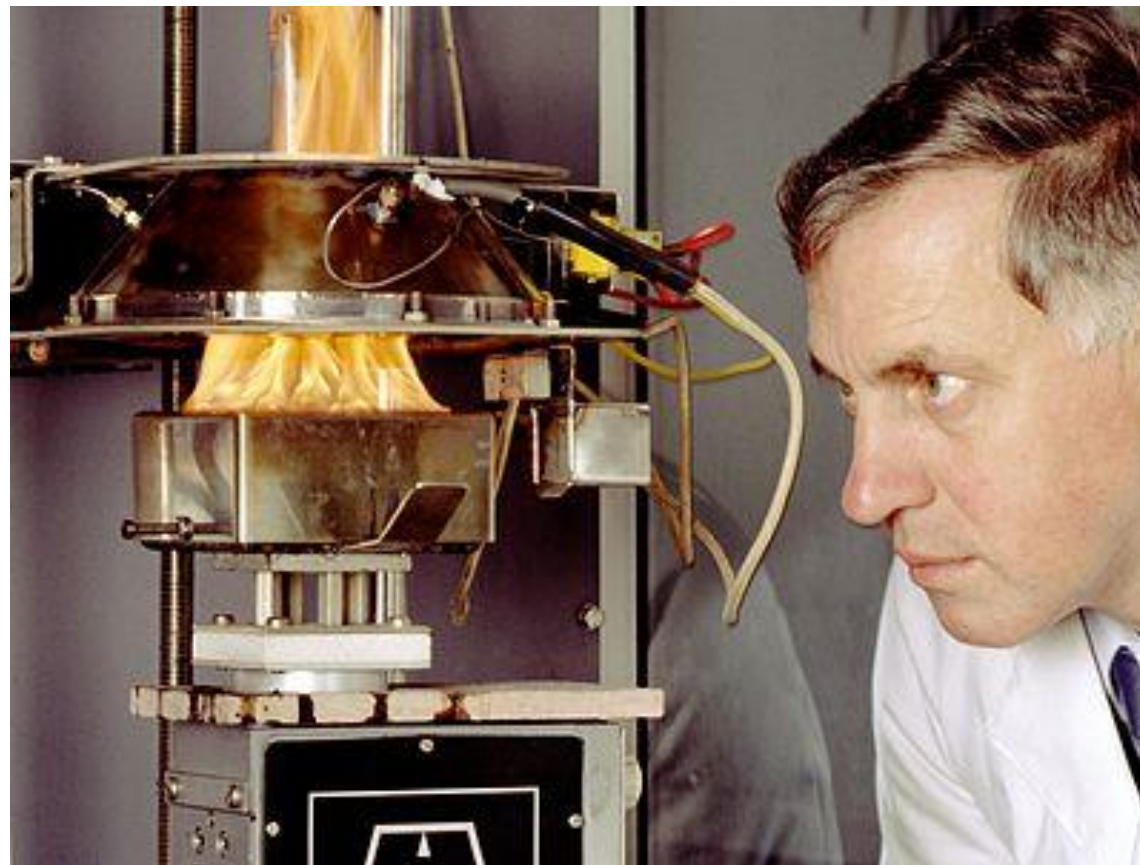
- Żywica poliestrowa (PR) - matryca wykonanych warstw
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ polidimetylosilany (PDMS) - uniepalniacze
- Polifosforan amonu (APP)- źródło kwasu
- Pentaerytrytol (PER)- materiał zwęglający się
- Melamina (MEL), Mocznik – czynniki rozkładające się w podwyższonej temperaturze

Samples	APP/%	PER/%	Urea/%	PR/%
S0	12.90	7.37	7.37	14.74
S ₈₀₋₂₅₀	12.90	7.37	7.37	14.74
S ₈₀₋₃₀₀	12.90	7.37	7.37	14.74
S ₈₀₋₄₂₅	12.90	7.37	7.37	14.74
S ₁₀₀₋₁₀₀	12.90	7.37	7.37	14.74
S ₁₀₀₋₁₅₀	12.90	7.37	7.37	14.74

H ₂ O/%	PDMS/%	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O/%	EG/%
55.28	0.50	1.84	0
55.28	0.50	1.84	5.00 (EG ₈₀₋₂₅₀)
55.28	0.50	1.84	5.00 (EG ₈₀₋₃₀₀)
55.28	0.50	1.84	5.00(EG ₈₀₋₄₂₅)
55.28	0.50	1.84	5.00(EG ₁₀₀₋₁₀₀)
55.28	0.50	1.84	5.00 (EG ₁₀₀₋₁₅₀)

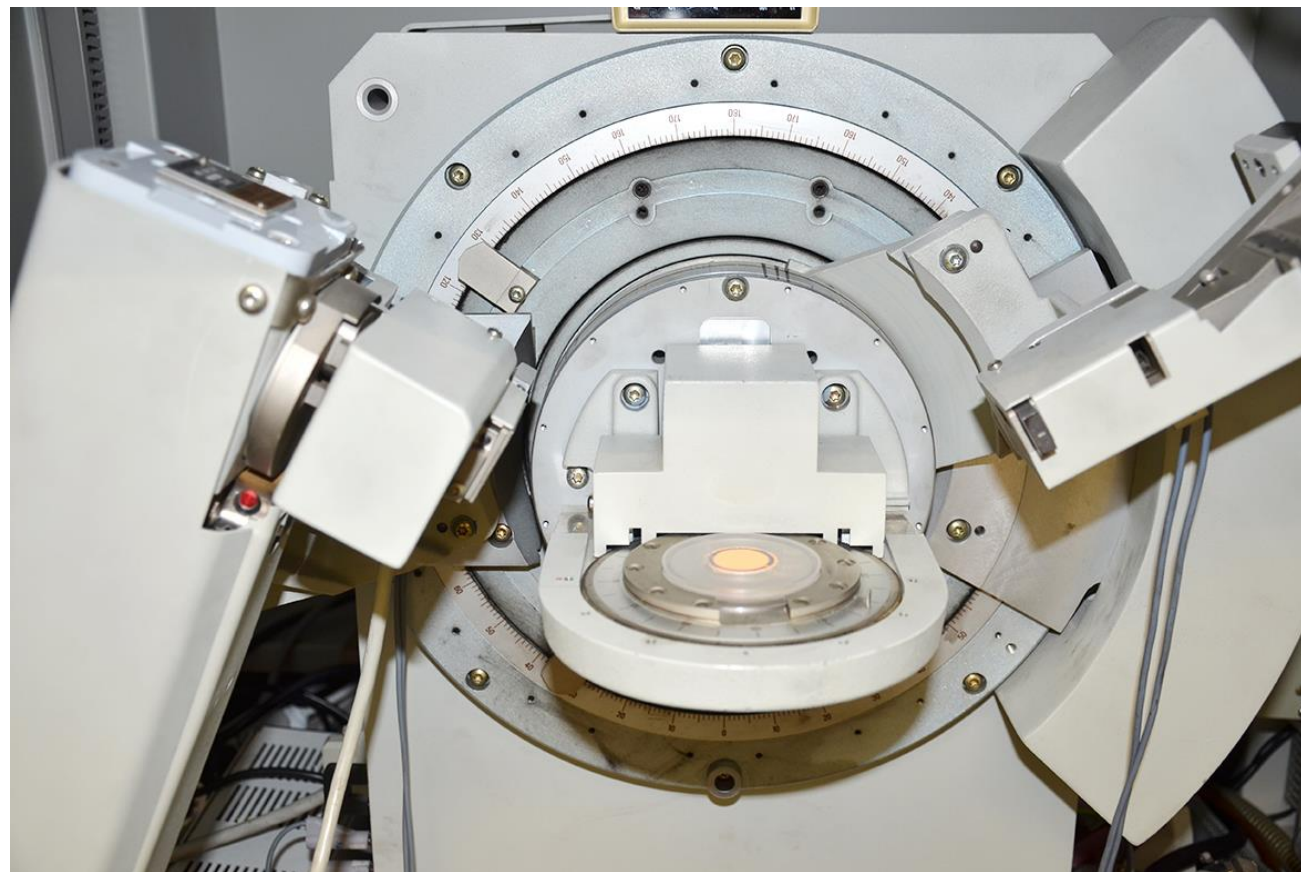
Badania przeprowadzone

- Test kalorymetru stożkowego
- przeprowadzony z przepływem ciepła 35 kW/m^2
- Badane czynniki:
 - czas do zapalenia (TTI)
 - maksimum ciepła spalania (p-HRR)
 - czas osiągnięcia p-HRR (tp)
 - całkowite ciepło spalania (THR)
 - wskaźnik wydajności ogniowej (FPI) (TTI/p-HRR)
 - wskaźnik wzrostu pożaru (FGI) (p-HRR/tp)
 - średnie efektywne ciepło spalania (AEHC) (THR/spadek masy[wl])



Badania przeprowadzone

- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - przeprowadzana w warunkach 20 kV



Wyniki kalorymetrii

- Grafit ekspandowany efektywnie ogranicza ogień
- Wielkość ekspansji ma znaczny wpływ na zachowanie warstwy w ogniu
- Próbka S80-425 przedstawia najlepsze właściwości ognioodporne posiadając najniższe p-HRR, FGI oraz AEHC, I najwyższe FPI
- W badaniu temepratury spalania ta sama próbka zajmuje pierwsze miejsce

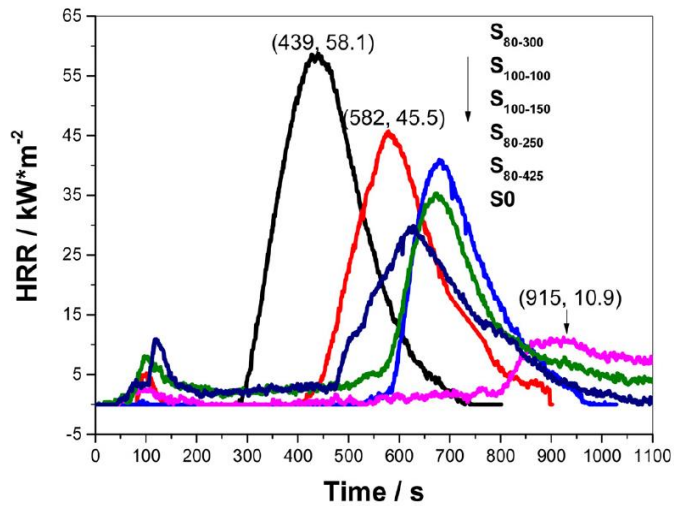


Fig. 1. HRR of samples recorded by CC.

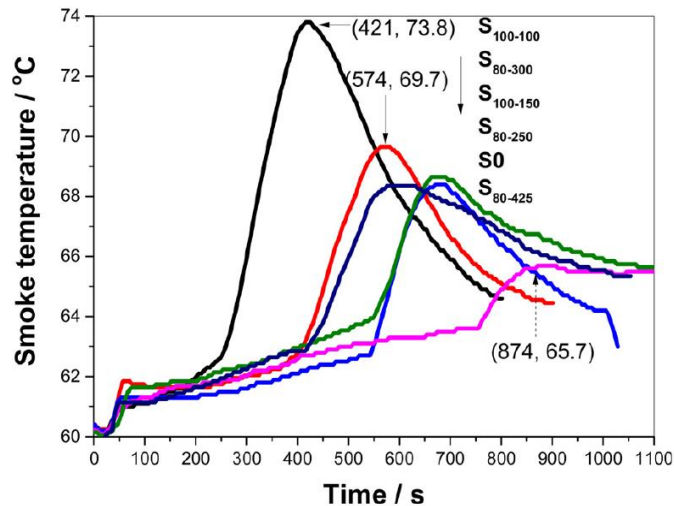


Fig. 2. Smoke temperature of pipe in CC during combustion of specimen.

Samples	TTI/s	t _p /s	p-HRR /kW·m ⁻²	FPI/ s·m ² ·kW ⁻¹	FGI/kW·m ⁻² ·s ⁻¹	WL _b / g	THR /MW·m ⁻²	AEHC/ kW·g ⁻¹
S0	132	439	58.1	2.272	0.132	23.5	11.55	4.70
S ₈₀₋₂₅₀	350	582	45.5	7.692	0.078	19.6	9.18	4.12
S ₈₀₋₃₀₀	453	683	40.4	11.213	0.059	17.8	6.94	3.43
S ₈₀₋₄₂₅	770	915	10.9	70.642	0.012	9.9	1.41	1.25
S ₁₀₀₋₁₀₀	536	676	34.9	15.358	0.052	18.3	7.86	3.78
S ₁₀₀₋₁₅₀	450	627	29.6	15.203	0.047	21.2	8.27	3.43

Omówienie wyglądu próbek po kalorymetrii

- Na rysunku a widoczna jest warstwa jedynie topiąco-utwardzająco pęczniejąca
- Dodatek EG powoduje powstawanie puchatej warstwy praktycznie we wszystkich próbkach, oprócz e, gdzie użyty był grafit o nanijśzej ekspansywności
- Wraz ze wzrostem ekspansywności zwiększa się puchatość próbki, co ma pozytywny wpływ na wytwarzanie zwartej, zwęglonej warstwy

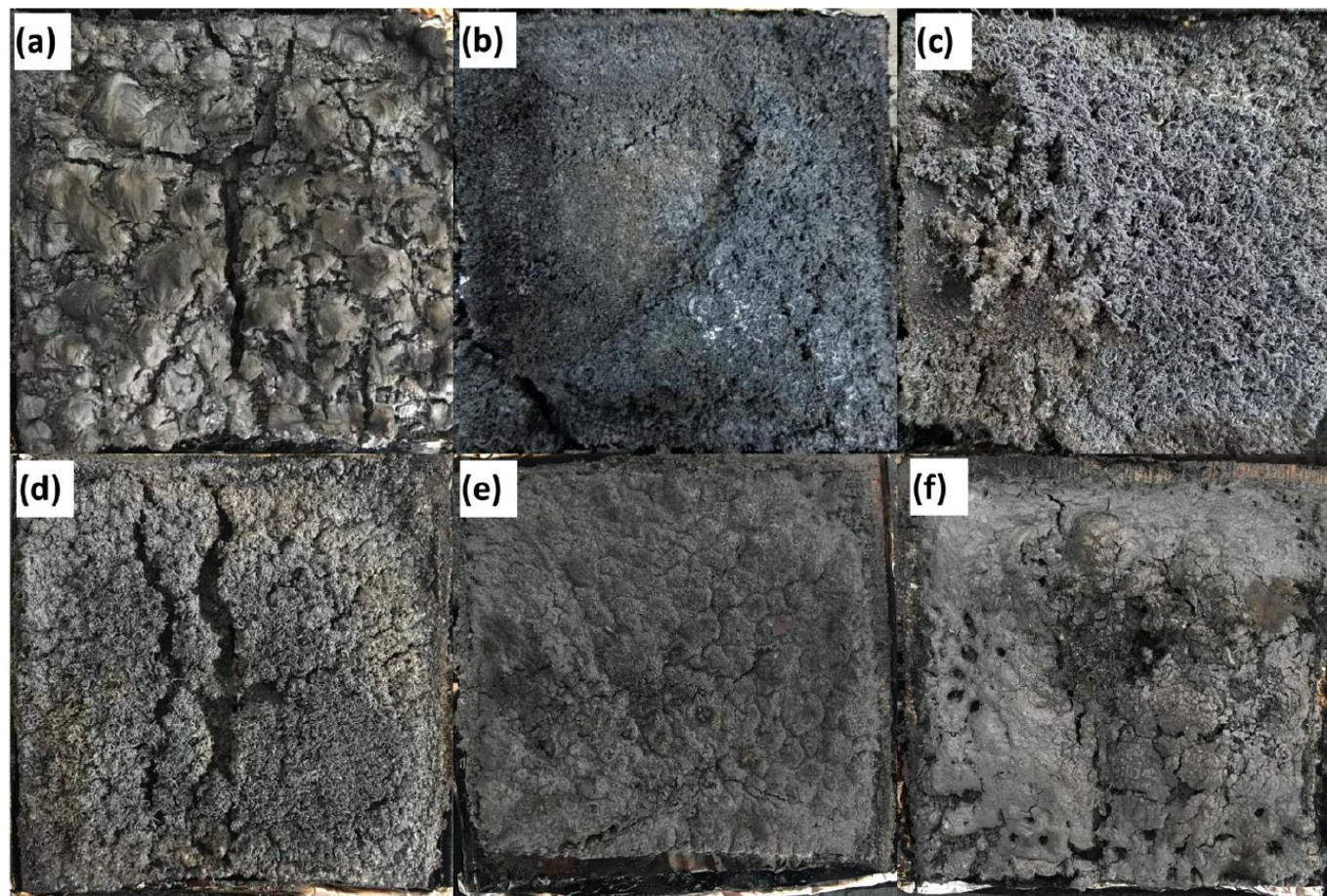


Fig. 5. Appearances of samples after burning in CC including (a) S0, (b) S₈₀₋₂₅₀, (c) S₈₀₋₃₀₀, (d) S₈₀₋₄₂₅, (e) S₁₀₀₋₁₀₀, and (f) S₁₀₀₋₁₅₀.

Wyniki badania XRD

- Na rysunkach a i c widoczne są podobne peaki dla 15-40°
- Użyty na rysunku c amorficzny węgiel wskazuje na wysoką zawartość jego w próbce S0
- Próbkę S80-300 po spaleniu posiada kształt bardzo zbliżony do czystego grafitu, jednak widoczne są też peaki o niskiej intensywności przypisane do amorficznego węgla

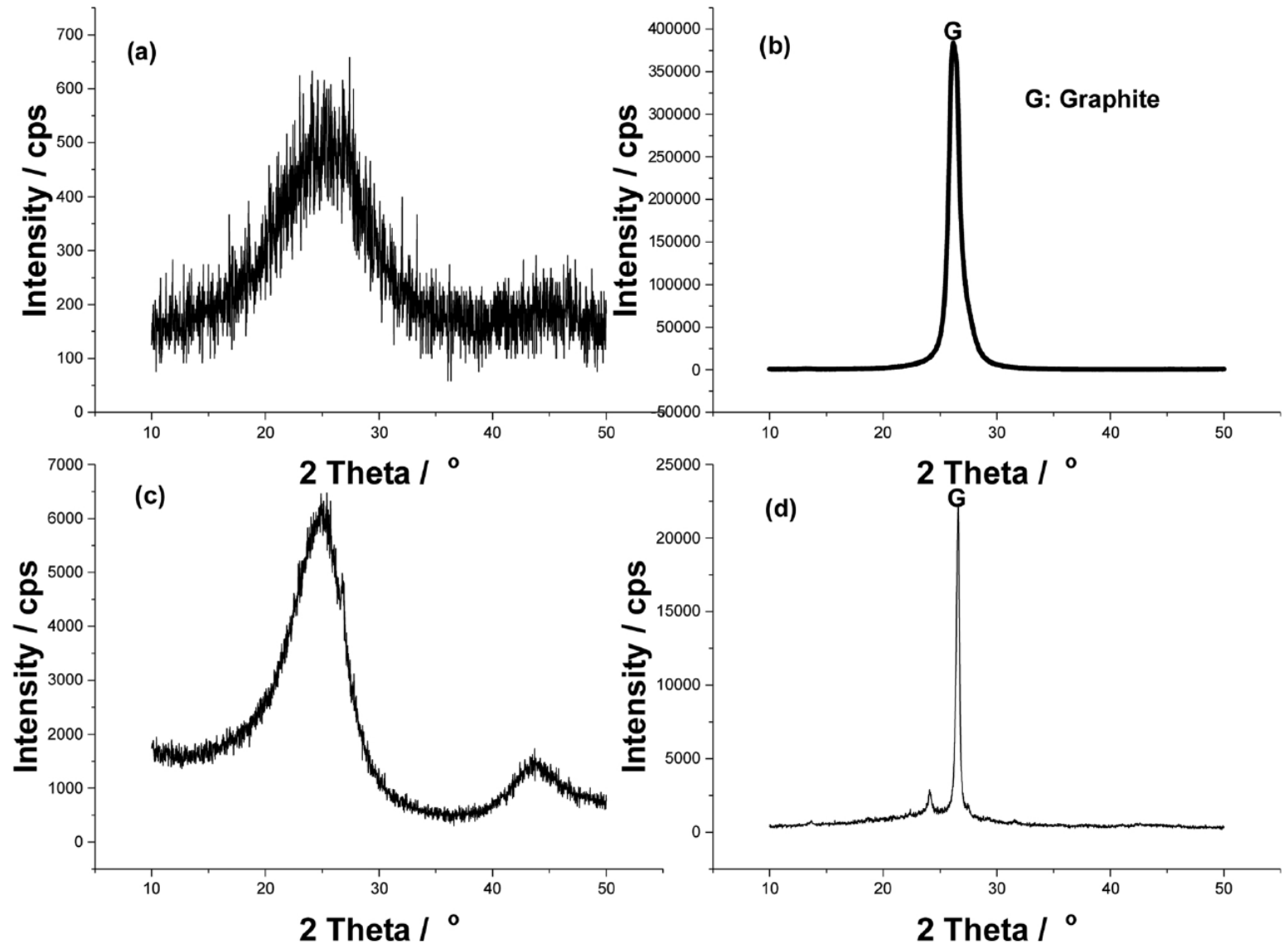


Fig. 7. XRD of samples including (a) residual char of S0, (b) starting material of EG, (c) pristine amorphous carbon, and (d) residual char of S₈₀₋₃₀₀.

Wnioski

- Dzięki dodatkowi ekspandowanego grafitu poprawiły się właściwości warstw
- Zwiększająca się ekspansywność grafitu zwiększa właściwości ognioodporne warstwy
- Efekt EG stopujący rozprzestrzenianie się utrzymuje się pomimo stworzenia się puchatych, porowatych warstw, stwarzających możliwość wniknięcia płomienia

