

dr hab. Maria Zielecka, prof. CNBOP-PIB^{a)}

^{a)}Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwopozarowej – Państwowy Instytut Badawczy / Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute

Autor korespondencyjny / Corresponding author: mzielecka@cnbop.pl

Zastosowanie silikonów w ochronie przeciwpożarowej

The Application of Silicones in Fire Protection

Использование силиконов в противопожарной охране

ABSTRAKT

Cel: Omówienie możliwości zastosowania w ochronie przeciwpożarowej polimerów silikonowych jako materiałów o unikalnych właściwościach.

Wprowadzenie: Szczególne właściwości polimerów silikonowych związane są z synergią odporności termicznej i właściwości powierzchni, co wynika z budowy chemicznej tych polimerów. W zakresie ochrony przeciwpożarowej przewaga silikonów nad polimerami organicznymi wiąże się głównie z ich dobrą odpornością i izolacją termiczną. Powszechnie wiadomo, że produkty z tworzyw sztucznych stosowane w wyposażeniu wnętrz są często pierwszym łatwopalnym materiałem. Ponadto, w przeciwieństwie do konwencjonalnych materiałów polimerowych gromadzących ładunki elektrostatyczne i stwarzających ryzyko eksplozji, silikonów mają bardzo dobre właściwości antystatyczne. Silikony i hybrydowe materiały polimerowe zawierające krzem wyróżniają się wysoką jakością pośród innych materiałów polimerowych, ponieważ oferują najbardziej ekonomiczne rozwiązanie problemów związanych z powlekaniami, uszczelnianiem i ochroną.

Metodologia: Przegląd został przygotowany na podstawie wybranej literatury. Omówiono wpływ budowy chemicznej silikonów na ich właściwości oraz możliwości zastosowań poszczególnych typów silikonów, takich jak silikonowe kauczuki ceramizujące, powłoki termoodporne, uszczelki pęczniące. Szczególne wymagania są stawiane kablom, co jest ściśle związane z wejściem w życie nowej normy PN-EN 50575, w której szczegółowo określono wymagania dla przewodów elektrycznych jako wyrobów budowlanych. Nakłada ona na producentów kabli i przewodów obowiązek dostarczania informacji o klasie produktu, potwierdzonej testami przeprowadzonymi w niezależnym centrum badawczym. Ważnym zagadnieniem jest również prawidłowa ochrona konstrukcji stalowych, które wymagają odpowiednich zabezpieczeń przeciwpożarowych. Obecnie, w tym celu stosuje się farby pęczniące tworzące piankę izolacyjną po ogrzaniu powyżej temperatury krytycznej.

Wnioski: Na podstawie syntetycznego przeglądu dotyczącego zastosowania silikonów w ochronie przeciwpożarowej można stwierdzić, że polimery silikonowe mają bardzo duży potencjał szerszego wprowadzania wszędzie tam, gdzie wymagane są materiały o bardzo dobrej ognio- i termoodporności. Potrzeba sprostania rosnącym wymaganiom prawdopodobnie przyczyni się do dalszego rozszerzenia ich zastosowania również w osobistym sprzęcie ochronnym, takim jak hełmy, maski i rękawice itp. używanym przez strażaków podczas akcji ratowniczo-gaśniczych.

Słowa kluczowe: silikon, ochrona przeciwpożarowa, powłoki pęczniące, ceramizujące kauczuki silikonowe

Typ artykułu: artykuł przeglądowy

Przyjęty: 29.10.2018; Zrecenzowany: 20.11.2018; Zatwierdzony: 20.12.2018;

Identyfikator ORCID autora: 0000-0002-7690-831X;

Proszę cytować: *BiTP* Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 10–18, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.1>;

Artykuł udostępniany na licencji CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

ABSTRACT

Aim: Presentation of the possibilities of using silicone polymers as materials with unique properties in fire protection.

Introduction: In the field of fire protection, the predominance of silicones over organic polymers is mainly related to their good thermal insulation and resistance. It is common knowledge that plastic products used in interior furnishings are often the first to catch fire. Furthermore, in contrast to conventional polymeric materials accumulating electrostatic charges and posing a risk of explosion, silicones have very good antistatic properties. Silicones and silicon-containing hybrid polymeric materials are always located at the top of high performance polymeric materials since they offer the most economic solution to coating, sealing and protection problems.

Methodology: The review was prepared on the basis of selected publications. It discusses the influence of the chemical structure of silicones on their properties and the possibility to apply specific types of silicones, such as silicone ceramics rubbers, heat-resistant coatings, intumescent gaskets. Special requirements are imposed on safe cables. This is closely connected with the entry into force of the new PN-EN 50575 standard, which specifies the requirements for electrical wires as construction products. It imposes on cable and wire manufacturers the obligation to provide information about product class, confirmed by tests carried out in an independent research centre. In recent years, there has been an intense development in the field of coatings and paints used to protect steel structures which do not have fire resistance and require protection by applying appropriate coatings or other

construction solutions to ensure their safety during a fire. Currently, products used for this purpose include intumescent paint which, when heated above a critical temperature, swells to form insulation foam.

Conclusions: Based on the synthetic review focused on the application of silicones in fire protection it can be stated that silicone polymers have a very large potential for wider introduction wherever materials with very good fire resistance and heat resistance are required. The need to meet the growing requirements will probably contribute to the further extension of their use also in personal protective equipment such as helmets, masks and gloves etc. used by firefighters during rescue and firefighting operations.

Keywords: silicones, fire protection, intumescent coatings, ceramisable silicone rubber

Type of article: review article

Received: 29.10.2018; Reviewed: 20.11.2018; Accepted: 20.12.2018;

Author's ORCID ID: 0000-0002-7690-831X;

Please cite as: BITP Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 10–18, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.1>;

This is an open access article under the CC BY-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

АННОТАЦИЯ

Цель: Обсуждение возможности использования силиконовых полимеров в качестве материалов с уникальными свойствами в противопожарной защите.

Введение: Особые свойства силиконовых полимеров связаны с синергизмом термического сопротивления и поверхностных свойств, что обусловлено химической структурой этих полимеров. В области противопожарной защиты преобладание силиконов над органическими полимерами в основном связано с их хорошей стойкостью и теплоизоляцией. Хорошо известно, что пластиковые изделия, используемые для внутренней отделки, часто являются самыми легковоспламеняющимися материалами. Кроме того, в отличие от обычных полимерных материалов, которые накапливают электростатические заряды и создают риск взрыва, силиконы имеют очень хорошие антистатические свойства. Силиконы и гибридные полимерные материалы, содержащие кремний, выделяются среди высококачественных полимерных материалов, поскольку они представляют собой наиболее экономичное решение проблем, связанных с покрытием, герметизацией и защитой изделий.

Методология: Обзор был подготовлен на основе отдельных отчетов, основанных на материалах имеющейся литературы. Обсуждается влияние химической структуры силиконов на их свойства и возможности применения отдельных типов силиконов, таких как силиконовые керамические каучуки, термостойкие покрытия, вспучивающиеся прокладки. Особые требования предъявляются к безопасным кабелям, что тесно связано со вступлением в силу нового стандарта PN-EN 50575, который определяет требования к электрическим проводам в качестве строительных изделий. Стандарт требует, чтобы производители кабелей и проводов предоставляли информацию о классе продукта, подтвержденную испытаниями, проведенными в независимом исследовательском центре. Важным вопросом также является правильная защита стальных конструкций, которые требуют соответствующей противопожарной защиты. В настоящее время для этой цели используются вспучивающиеся краски, которые образуют изолирующую пену после нагревания выше критической температуры.

Выводы: На основании синтетического обзора использования силиконов в противопожарной защите можно сделать вывод, что силиконовые полимеры имеют очень большой потенциал для более широкого применения там, где требуются материалы с очень хорошей огнестойкостью и теплостойкостью. Необходимость удовлетворения растущих требований, вероятно, еще больше расширит их использование также в средствах индивидуальной защиты, таких как шлемы, маски и перчатки и т. д., которые используются пожарными во время спасательных и противопожарных операций.

Ключевые слова: силиконы, огнезащита, вспучивающиеся покрытия, керамика, силиконовые каучуки

Вид статьи: обзорная статья

Принята: 29.10.2018; Рецензирована: 20.11.2018; Одобрена: 20.12.2018;

Идентификатор ORCID автора: 0000-0002-7690-831X;

Просим ссылаться на статью следующим образом: BITP Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 10–18, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.1>;

Настоящая статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

Wprowadzenie

Silikony – czyli syntetyczne polimery krzemooorganiczne – znane są od początku XX wieku. Bardzo dynamiczny rozwój branży chemicznej w aspekcie związków krzemooorganicznych na początku lat 40. ubiegłego wieku był podyktowany przydatnością polimerów silikonowych oraz potrzebą optymalizacji procesów ich opracowywania oraz właściwości [1].

Silikony mają bardzo szerokie zastosowanie, z uwagi na ich właściwości, których nie są w stanie zaoferować polimery organiczne oraz fakt, że zwykle do uzyskania zadawalających rezultatów wystarczy niewielka ilość tego materiału.

Ponadto w ostatnich latach zaobserwowano znaczący postęp związany z silikonami i materiałami polimerowymi zawierającymi

Introduction

Silicones – synthetic organosilicon polymeric materials have been known since the beginning of the 20th century. Very fast and effective development of organosilicon chemistry in the early 1940s arose from the utility of silicone polymers, and the need to optimize their preparation processes and properties [1]. The application of silicones is very wide, due to their properties which cannot be matched by organic polymers, as well as due to the fact that only small amounts of materials are usually required to achieve the desired outcome.

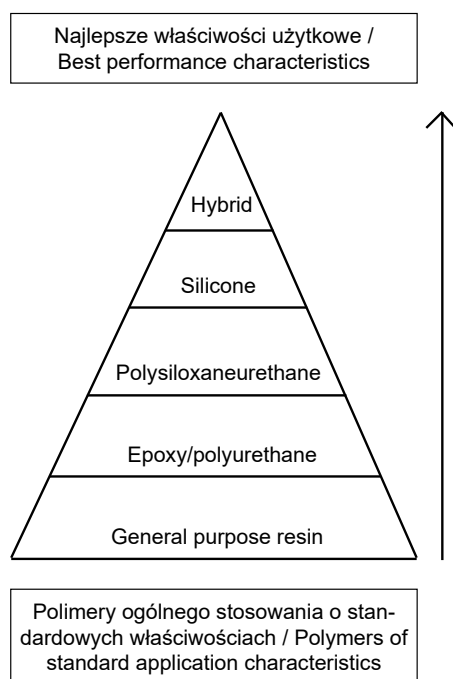
Moreover, in recent years, significant advances in silicones and silicon-containing polymeric materials have been observed, especially in crosslinking methods, the understanding

silikony, szczególnie w zakresie metod sieciowania, zrozumienia zjawiska zwilżania oraz chemii wiązania (lub inaczej sprzęgania). W przemyśle znalazły zastosowanie m.in. nowoczesne filmy samoorganizujące się, samoistnie rozwarstwiający się powłoki, jak również powłoki niezawierające rozpuszczalników, w tym systemy cieczy w stanie nadkrytycznym i powłoki proszkowe. W ostatnich latach opracowano także materiały hybrydowe na bazie silikonów [2]. Takie materiały sprawdzają się w bardzo wymagających warunkach, dzięki czemu możliwe jest ich coraz szersze wykorzystanie. Bardzo dobrym przykładem takich materiałów [3] są silikonowe kauczuki ceramizujące, powszechnie stosowane do produkcji kabli ognioodpornych.

Silikony oraz hybrydowe materiały polimerowe zawierające silikon znajdują się zawsze w górnej części piramidy materiałów polimerowych o wysokich właściwościach użytkowych (patrz ryc. 1.), ponieważ stanowią one najbardziej ekonomiczne rozwiązanie w zakresie powłok, uszczelnienia oraz zabezpieczenia.

of wetting phenomena and chemical bonding/coupling chemistry. New approaches to film formation, such as the development of self-assembling films and self-stratifying coatings, as well as new technological solutions in the coating area, such as solvent-free coating technologies, including supercritical fluid systems and powder coatings, have also been developed and paved their way to industrial applications. In recent years, a number of silicones-based hybrid materials have also been developed [2]. These materials meet the requirements of some particularly demanding applications, which allows a significant extension of their use. Silicone ceramifiable rubbers, widely applied for fire resistant cables production [3], provide a very good example of such materials.

Silicones and silicon-containing hybrid polymeric materials are always located at the top of the diagram of high performance polymeric materials (see, Fig 1.) since they offer the most economical solution to coating, sealing and protection problems.



Rycina 1. Schemat materiałów polimerowych o wysokich właściwościach użytkowych

Figure 1. The diagram of high performance polymeric materials

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Wyjątkowe właściwości tych materiałów są efektem połączenia odporności termicznej oraz właściwości powierzchniowych.

W zakresie zabezpieczenia przed ogniem przewaga silikonów nad polimerami organicznymi jest związana głównie z ich dobrą odpornością i izolacyjnością termiczną [4]. Powszechnie wiadomo, że wyroby z tworzyw sztucznych używane do produkcji elementów wykończenia wnętrz często zapalają się jako pierwsze [5, 6]. Ponadto, w przeciwieństwie do tradycyjnych materiałów polimerowych gromadzących ładunki elektrostatyczne oraz stwarzających ryzyko eksplozji [7], silikon posiada bardzo dobre właściwości antystatyczne [8].

The unique properties of these materials result from the combination of thermal resistance and surface properties.

In the field of fire protection, the predominance of silicones over organic polymers is mainly related to their good resistance and thermal insulation [4]. It is well known that plastic products used in interior furnishings are often the first ignitable materials [5, 6]. Furthermore, in contrast to conventional polymeric materials accumulating electrostatic charges and posing a risk of explosion [7], silicones have very good anti-static properties [8].

Wpływ budowy chemicznej silikonów na ich właściwości

Wysoka stabilność termiczna silikonów, a także odporność na utlenianie i promieniowanie UV to właściwości wynikające z wyższej stabilności wiązań chemicznych Si-O i Si-C w porównaniu do stabilności wiązania C-C w żywicach organicznych. Miarą tej stabilności jest ciepło tworzenia wiązań chemicznych. Ciepło uwalniane podczas powstawania wiązania Si-O w polisiloksanach wynosi 452 kJ/mol, w porównaniu do 318–352 kJ/mol uwalnianych przez wiązania C-C w żywicach organicznych [9].

Silikoniki charakteryzują się także doskonałą ognioodpornością. Temperatura zapłonu kauczuku silikonowego wynosi 750°C, a temperatura zapalenia 450°C. Należy podkreślić, że spalaniu silikonów nie towarzyszy wydzielanie jakichkolwiek toksycznych lub agresywnych gazów. Dodatkowo emitowana jest bardzo mała ilość dymu [10]. Główne produkty spalania produktów silikonowych to SiO₂, CO₂ oraz H₂O. Krzemionka (SiO₂) tworzy pył, który posiada doskonałe właściwości dielektryczne i sprawia, że kauczuk silikonowy jest jednym z najbardziej niezawodnych materiałów izolacyjnych. Z tego powodu kable ognioodporne z ochroną otuliną z silikonu są stosowane w tak ważnych sektorach jak budowa statków, samolotów i budynków użyteczności publicznej [11].

Silikoniki cechują się wyjątkową stabilnością termiczną w przypadku nieobecności katalizatorów kwasowych lub zasadowych. Degradacja oleju dimetylosilikonowego rozpoczyna się w temperaturze 350°C. Silikoniki z grupami fenyłowymi wykazują stabilność w wyższych temperaturach, np. 500–600°C, szczególnie, jeśli zawierają specjalny napełniacz jak proszek aluminium lub cynku. Ponadto silikoniki są stabilne w niskich temperaturach sięgających do –60°C, a niektóre ich rodzaje zachowują stabilność nawet w temperaturze do –120°C.

Bardzo istotną cechą silikonów jest niska zależność ich właściwości od temperatury, spowodowana elastycznością łańcucha polisiloksanów, prowadzącą do większej odległości między łańcuchami polimerów i słabszymi siłami międzycząsteczkowymi, w porównaniu do polimerów organicznych. Ta wyjątkowa właściwość znajduje szerokie zastosowanie.

Polimery silikonowe odznaczają się wyjątkowymi właściwościami dielektrycznymi. Z tego względu kauczuk silikonowy, żywice oraz oleje należą do najlepszych dostępnych materiałów izolujących. Również krzemionka, będąca produktem rozkładu termicznego, jest dobrym materiałem izolującym, przydatnym w ratownictwie. W tabeli 1 przedstawiono właściwości termiczne i elektryczne silikonów.

Temperatura ma bardzo ograniczony wpływ na właściwości elektryczne silikonów. Na poniższym wykresie przedstawiono wytrzymałość dielektryczną kauczuku silikonowego oraz kauczuków syntetycznych w funkcji temperatury (patrz ryc. 2).

Z kolei na bazie kauczuku silikonowego można opracować mieszanki przewodzące ładunki elektryczne, dzięki dodaniu przewodzących napełniaczy (np. sadzy). Przewodność elektryczna takich kauczuków zmienia się zależnie od stosowanego ciśnienia. Taką cechę wykorzystano w czujnikach ciśnienia [12].

Metylosilikoniki są znane z wyjątkowych właściwości hydrofobowych oraz powierzchniowych. Jest to wynikiem obecności

The effect of silicones' chemical structure of silicones on their properties

High thermal stability, as well as oxidative and UV resistance of silicones, are consequences of higher stability of Si-O and Si-C chemical bonds as compared to the stability of the C-C bond in organic resins. The measure of this stability is the heat of the chemical bonds formation. The heat of the Si-O bond formation in polysiloxanes is 452 kJ/mol, as compared to 318–352 kJ/mol for C-C bonds in organic resins [9].

Silicones display an excellent flame resistance. Silicone rubber has a flash point of 750°C and an ignition temperature of 450°C. Only very minor amounts of smoke are evolved during the combustion of silicones. It should be underlined that any toxic or aggressive gases are not released during combustion [10]. The main products of silicone combustion include SiO₂, CO₂ and H₂O. Silica (SiO₂) forms an ash which has excellent dielectric properties and renders silicone rubber one of the most reliable insulating materials. For this reason, fire resistant cables with silicone protective layers are used in such critical sectors as shipbuilding, aircraft construction and public buildings [11].

Silicones, in the absence of acidic or basic catalysts, are exceptionally thermally stable. Degradation of dimethylsilicone fluids begins at 350°C; phenylsilicones are stable to higher temperatures, e.g., 500–600°C, particularly when they contain a special filler such as aluminium or zinc powder. Moreover, silicones are stable at low temperatures up to –60°C, and for special types up to –120°C.

A very important feature of silicones is the low temperature dependence of their properties, due to the polysiloxane chain flexibility, leading to a higher distance between the polymer chains and lower intermolecular forces, as compared to organic polymers. This unique property is widely exploited in several applications.

Silicone polymers have outstanding dielectric properties. Consequently, silicone rubbers, resins and fluids are among the best insulators available. Moreover, silica which is formed as a product of thermal decomposition is also a good insulator and affords emergency operating properties. The thermal and electrical properties of silicones are presented in Table 1.

The effect of temperature on the electric properties of silicones is very limited. The dielectric strength of silicone rubber and synthetic rubbers, as a function of temperature, was compared on a diagram (see Fig.2).

In contrast, electrically conducting blends can be prepared based on silicone rubber by adding conductive fillers (e.g. carbon black). The electrical conductivity of such rubbers varies in terms of the applied pressure. This property is exploited in pressure sensors [12].

Methylsilicones are known to possess exceptional hydrophobicity and surface properties. This results from the presence of methyl groups in their macromolecule, providing hydrophobic characteristics to the polymer and flexibility of the silicone polymer chain, permitting the rearrangement of the polymer

RESEARCH AND DEVELOPMENT

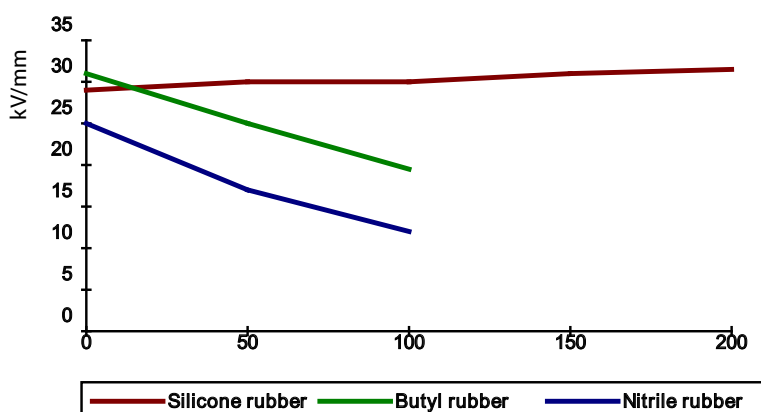
Tabela 1. Właściwości termiczne i elektryczne silikonów

Figure 1. The diagram of high performance polymeric materials

Właściwość /	Kauczuk / Rubber	Żywica (metylofenylowa) / Resin (methylphenyl)	Olej / Fluid
Zakres temperatury stosowania, °C ze stabilizatorami termicznymi / Useful temperature range, °C with thermal stabilizers	-60 do 200 -110 do 250	-60 do 600	-60 do 300
Przewodność cieplna, W/(m x K) / Thermal conductivity, W/(m x K)	1,70–3,40	~1,60	1,40–1,75
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, na °C / Coefficient of thermal expansion, per °C	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	
Wytrzymałość dielektryczna, V/μm / Dielectric strength, V/mm	20	60	14
Stała dielektryczna przy 100 Hz / Dielectric constant at 100 Hz	3,50–4,50	3,0	2,76
Współczynnik strat dielektrycznych przy 100 Hz / Dielectric factor at 100 Hz	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02
Rezystywność skrośna, Ω × cm / Volume resistivity, W x cm	10^{14} – 10^{15}	10^{14} – 10^{15}	10^{14} – 10^{15}

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.



Rycina 2. Wytrzymałość dielektryczna kauczuku silikonowego i kauczuków syntetycznych w funkcji temperatury

Figure 2. Dielectric strength of silicone rubber and synthetic rubbers as a function of temperature

Źródło: Opracowanie własne.

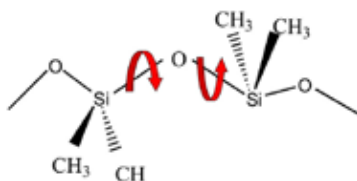
Source: Own elaboration.

w ich makrocząsteczkach grup metylowych, które wykazują właściwości hydrofobowe oraz sprawiają, że łańcuch silikonu polimerowego jest elastyczny. Dzięki temu grupy metylowe przyłączone do łańcucha głównego polimeru mogą się obracać (patrz ryc. 3).

Taka zmiana zapewnia właściwości hydrofobowe, dzięki utworzeniu parasola grup metylowych na chronionej powierzchni.

backbone so that the methyl groups might orient themselves at the interface (see Fig.3).

This rearrangement creates a hydrophobic umbrella, composed of methyl groups, on the protected surface.



Rycina 3. Budowa chemiczna poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) ukazująca możliwą rotację grup metylowych

Figure 3. The polydimethylsiloxane (PDMS) structure showing possible rotations

Źródło: Opracowanie własne.

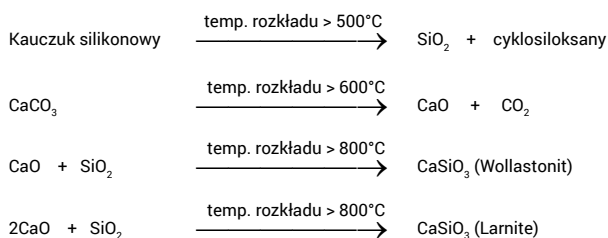
Source: Own elaboration.

Silikonowy kauczuk ceramizujący

Literatura zawiera wiele przykładów dotyczących silikonowych kompozytów ceramizujących zapewniających skuteczną ochronę kabli miedzianych przed wysoką temperaturą lub topnieniem w przypadku pożaru [3, 13, 14]. Zasadniczo powłoka ceramiczna jest porowata, co umożliwia zabezpieczenie miedzianych przewodów przed topnieniem w razie pożaru. Właściwość ta nie zapewnia jednak żadnej ochrony przed wodą z instalacji zraszających. Mikrostruktura warstwy utworzonej w temperaturze od 600 do 1080°C ma znaczący wpływ na izolację kabli narażonych na ogień, co może spowodować jedną z następujących możliwych reakcji:

- rozkład termiczny kauczuku silikonowego,
- spiek i ceramizację napełniaczy nieorganicznych.

Potencjalna reakcja między produktami rozkładu termicznego kauczuku silikonowego oraz napełniaczy nieorganicznych kauczuku silikonowego to bardzo ważny czynnik mający wpływ na niskoporowatą strukturę warstwy zceramizowanej. Podczas rozkładu termicznego kauczuku silikonowego zawierającego kredę [15] występują następujące reakcje:



Krzemian wapniowy powstały podczas rozkładu termicznego, zawierający w przeważającej części włóknisty wollastonit, zapewnia dobre właściwości mechaniczne warstwy zceramizowanej. Z kolei napełniacze zawierające tlenek glinu, szczególnie uwodnione tlenki, wywierają negatywny wpływ na proces rozkładu termicznego kauczuku silikonowego. Grupy hydroksylowe, znajdujące się na powierzchni cząstek tlenku glinu, cechują się negatywnym działaniem katalitycznym na proces rozkładu kauczuku silikonowego. Uwidacznia się to przez znaczący spadek temperatury rozkładu kauczuku [16], który prowadzi do utraty kohezji przez cząsteczki nieorganicznego napełniacza i powoduje utworzenie się kruchej warstwy zceramizowanej o dużej porowatości. Dlatego, aby zapewnić prawidłowy proces ceramizacji, korzystne jest podniesienie temperatury rozkładu kauczuku silikonowego. Stosowanie różnych dodatków krystalicznych może zapewnić prawidłowy rozkład kompozytu oraz jego przemianę podczas ceramizacji. Aby zapewnić optymalne bezpieczeństwo, bardzo ważna jest odpowiednia budowa kabla.

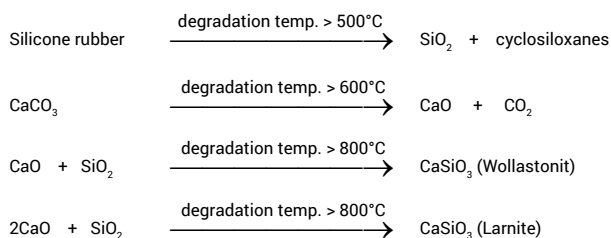
Dodatkowe badania dotyczące silikonowego kauczuku ceramizującego oraz budowy kabli, a także metod ich badań, są bardzo ważne w kontekście nowego Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 roku, zwanego CPR, ustanawiającego zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylającego Dyrektywę Rady 89/106/EEG. Jego znaczenie jest związane z wejściem w życie nowej normy PN-EN 50575, w której szczegółowo określono wymagania dla przewodów elektrycznych

Ceramisable silicone rubber

In literature, a number of references concerning silicone ceramising composites that create an effective thermal barrier protecting copper wires against overheating or melting during a fire can be found [3, 13, 14]. In general, the resulting ceramic layer is porous, which allows protecting copper wires against melting by fire, without providing any protection against water from sprinkling installations. The microstructure of the layer formed in a temperature range from 600 to 1080°C has a significant impact on cable insulation when exposed to fire, in case the following two main types of transformations are found to occur:

- thermal decomposition of the silicone rubber,
- sintering and ceramisation of inorganic fillers.

The potential reaction between the products of thermal degradation of the silicone rubber and silicone rubber inorganic fillers is a very important factor affecting the low-porous microstructure of the ceramised layer. During the thermal degradation of silicone rubber containing chalk [15], the following reactions are found to occur:



The calcium silicate formed during thermal decomposition, containing predominantly fibrous wollastonite structures, gives good mechanical properties to the ceramised layer. In contrast, fillers containing alumina, especially the hydrated ones, exert a negative impact on the process of thermal decomposition of the silicone rubber. The hydroxyl groups present on the surface of the aluminium oxide particles have a negative catalytic effect on the degradation process of silicone rubber, manifested by a significant decrease in the rubber decomposition temperature [16], which leads to a loss of cohesiveness of the inorganic filler particles and the formation of a brittle ceramised layer with high porosity. Therefore, in order to obtain the proper ceramisation process, it seems advantageous to increase the decomposition temperature of the silicone rubber. By using different crystalline additives, the proper course of the composite degradation, and its transformation during ceramisation process, can be ensured. In order to obtain optimal safety parameters, the appropriate cable construction is very important.

Further research on the silicone ceramifiable ceramisable rubbers and cables construction and testing methods is very important in the context of the new Regulation (EU) No. 305/2011 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011, referred to as CPR, repealing the existing Council Directive 89/106/EEC and specifying the harmonised conditions for the marketing of construction products. Its importance is closely related to the entry into force of the new PN-EN 50575 standard, in which the requirements for electrical wires as construction

jako wyrobów budowlanych. Nakłada ona na producentów kabli i przewodów obowiązek dostarczania informacji o klasie produktu, potwierdzonej testami przeprowadzonymi w niezależnym centrum badawczym.

Silikonowe powłoki ogniochronne

Silikonowe powłoki ogniochronne są szeroko stosowane z uwagi na ich wyjątkowe właściwości, szczególnie związane z ich bardzo dobrą wytrzymałością na wysokie temperatury. Najważniejszy czynnik wpływający na długofalową odporność powłok na wysoką temperaturę jest powiązany z typem żywicy:

- żywice metylosilikonowe posiadają odporność na wysokiej temperatury do 10 000 h, w temp. 200°C,
- żywice fenylosilikonowe posiadają odporność na wysokiej temperatury powyżej 100 000 h, w temp. 230–250°C.

Dodanie pigmentów tlenku nieorganicznego umożliwia podniesienie temperatury stosowania takich powłok do 300–350°C. Z kolei dodanie pyłu cynkowego i aluminium pozwala zwiększyć temperaturę stosowania do 500–600°C.

W ostatnich latach nastąpił duży rozwój w zakresie powłok i farb stosowanych do zabezpieczania konstrukcji stalowych niewykazujących się odpornością ogniową i wymagających zabezpieczenia za pomocą odpowiednich powłok lub innych rozwiązań konstrukcyjnych celem zagwarantowania bezpieczeństwa w razie pożaru [17, 18]. Obecnie w tym celu stosuje się najczęściej farby pęczniące tworzące piankę izolacyjną po ogrzaniu powyżej temperatury krytycznej. Do głównych składników takich farb należą: materiał ulegający zwęgleniu, kwas mineralny będący katalizatorem, środek porotwórczy oraz lepszycze żywiczne. Niestety mają one następujące wady, które ograniczają ich stosowanie:

- organiczne składniki są narażone na egzotermiczny rozkład powodujący zmniejszenie izolacji termicznej systemu,
- powstały zwęglony materiał ma słabszą spójność strukturalną, a ogień może spowodować uszkodzenie powłok,
- podczas pożaru możliwe jest uwalnianie się gazów toksycznych.

Jednym z możliwych rozwiązań są powłoki na bazie silikonu [19]. Polimery silikonowe, z uwagi na ich budowę chemiczną, charakteryzują się bardzo niską przewodnością cieplną oraz odpornością na wysokie temperatury. Ponadto ich rozkład termiczny powoduje uwalnianie małych ilości nietoksycznych gazów. Właściwości zwęglonej pozostałości, powstałej w wyniku rozkładu termicznego silikonów, w dużym stopniu zależą od ich budowy chemicznej. Liniowy poli(dimetylosiloksan) (PDMS) ulega rozkładowi, będącym procesem jednostopniowym, w którym powstaje SiO_2 , jako produkt stały. Z kolei degradacja rozgałęzionego PDMS to proces kilkustopniowy. Ilość zwęglonego materiału powstałego podczas rozpadu zwiększa się odpowiednio względem stopnia rozgałęzienia silikonu [20]. Obecność grup fenylowych sprzyja tworzeniu rozgałęzionych struktur zdolnych do tworzenia połączeń podczas rozpadu termicznego silikonów. Budowa warstwy zabezpieczającej również zależy od temperatury rozkładu [21]. W temperaturach powyżej 600°C rozgałęzione

products were detailed. It imposes on cables and wires manufacturers the obligation to provide information about the product class, confirmed by tests carried out by an independent research centre.

Silicone fire-retardant coatings

Silicon resin coatings are widely applied for their unique properties, especially related to their very good heat resistance. The most important effect on the long-term heat resistance of the coating is connected with the type of resin:

- methyl silicone resins can withstand prolonged heating up to 10000 hours, at 200°C
- methylphenyl silicone resins withstand long-term heating above 100,000 hours, at 230–250°C.

The addition of inorganic oxide pigments allows increasing the temperature of the use of these coatings to 300–350°C. In turn, the addition of aluminium and zinc dust increases the temperature to 500–600°C.

In recent years, there has been an intense development in the field of coatings and paints that are used to protect steel structures which do not have fire resistance and require protection by applying appropriate coatings or other construction solutions to ensure safety during a fire [17, 18]. Currently, intumescent paints, displaying the properties to swell with the formation of insulation foam when heated above a critical temperature, are more widely used for this purpose. The main components of such paints include a char-forming material, a mineral acid catalyst, a blowing agent and a resin binder. Unfortunately, these paints have the following disadvantages that limit their use:

- organic based components undergo exothermic decomposition reducing the thermal insulation value of the system,
- the resulting char has a low structural integrity and the coating can be damaged during the fire,
- toxic gases may be released during the fire.

One of the possible solutions is the application of silicone-based coatings [19]. Silicone polymers, due to their chemical structure, are characterized by very low thermal conductivity and are heat-resistant. Moreover, during their thermal degradation small amounts of non-toxic gases are released. The properties of the char formed during the thermal decomposition of silicones strongly depends on their chemical structure. Linear polydimethylsiloxane (PDMS) tends to decompose in one step, with the formation of SiO_2 as a solid product, whereas branched PDMS degrades in several steps. The amount of char formed during degradation increases with the silicone branching rate [20]. The presence of phenyl groups promotes the formation of branched structures capable of building a network during the thermal decomposition of silicones. The structure of the protective layer also depends on the decomposition temperature [21]. At temperatures above 600°C, branched phenylpolysiloxanes form a three-dimensional layer capable of absorbing gases evolved during decomposition. The use of fillers

fenylopolisiloksany tworzą trójwymiarową warstwę pochłaniającą gazy emitowane podczas rozkładu. Zastosowanie wypełniaczy ma znaczący wpływ na właściwości warstwy zabezpieczającej powstałe na skutek termicznego rozpadu silikonowej farby pęczniejącej podczas pożaru. Najczęściej stosowane dodatki to grafit ekspandowany oraz organoglinki [22]. Organoglinka, dzięki warstwie zabezpieczającej, zwiększa znacząco wytrzymałość mechaniczną, co zapewnia lepszą ochronę przed ogniem. Na podstawie wyników dotyczących budowy takich powłok wykazano, że płytki krzemianu są interkalowane w macierzy silikonowej. Ponadto taka struktura stabilizowana jest za pomocą reakcji chemicznej między grupami hydroksylowymi organoglinki i macierzy silikonu.

Silikonowe uszczelki pęczniejące

Ważnym zagadnieniem ochrony przeciwpożarowej jest odpowiednie zabezpieczenie elementów przeszklonych ścian osłonowych, które mają krytyczne znaczenie pod względem izolacji ogniochronnej [23]. Elementami zabezpieczenia ścian o dużym znaczeniu są specjalne uszczelki pęczniejące, które pod wpływem wysokiej temperatury zwiększają swoją objętość i dzięki temu zapewniają uszczelnienie ściany oraz ochronę szczeliny przed rozprzestrzenieniem się ognia [24]. Dobrym rozwiązaniem są także bezszprosowe ściany działowe, a także profile umieszczane wyłącznie na obwodach ściany [25]. Słupy w takich konstrukcjach są zwykle zastępowane przez ognioodporne silikon oraz uszczelki pęczniejące. Należy także pamiętać, że rodzaj stosowanych wkładek izolujących i wypełnienie profilu mają ogromny wpływ na klasę odporności ogniowej danej ścianki działowej. Obecnie na rynku dostępne są różnego rodzaju uszczelki pęczniejące, w tym uszczelki na bazie silikonu. Biorąc pod uwagę powyższe, każda nowa ściana powinna przejść odpowiednie badania przed rozpoczęciem eksploatacji.

Uwagi końcowe

W oparciu o dokonaną powyżej syntezę informacji na temat zastosowania silikonów w ochronie przeciwpożarowej, można stwierdzić, że polimery silikonowe wykazują bardzo duży potencjał zastosowania w sytuacjach, w których wymagane są materiały o bardzo dobrej ogniochronności i odporności na wysokie temperatury. Potrzeba sprostania rosnącym wymaganiom prawdopodobnie przyczyni się do coraz szerszego ich stosowania również w środkach ochrony osobistej, takich jak hełmy, maski i rękawice itp. używanych przez strażaków podczas akcji ratowniczo-gaśniczych.

has a significant effect on the properties of the protective layer formed as a result of the silicone intumescent paint thermal decomposition occurring during a fire. The most frequently used additives are expanded graphite and organoclay [22]. Organoclay, thanks to the incorporation into the structure of the protective layer, increases significantly its mechanical strength, resulting in high protection against fire. Based on the results of the structural characterization of these coatings, it has been demonstrated that silicate platelets are intercalated in the silicone matrix. Moreover, this structure is stabilized by a chemical reaction between the hydroxyl groups from the organoclay and the silicone matrix.

Silicone intumescent gaskets

An important problem in the field of fire protection also refers to the appropriate protection of the glazed curtain wall elements that are critical in terms of fire insulation [23]. Special intumescent gaskets, which under the influence of high temperature increase their volume by sealing the wall and protecting the fissures against the penetration of fire [24], are significant elements protecting these walls. A good solution is also to construct partition walls without mullions, and profiles occurring only around the wall circumference [25]. Columns in such structures are usually replaced with fire-resistant silicone, in combination with intumescent seals. In these structures, bolts are most frequently used. It should also be remembered that the type of the insulating insert and the method of filling the profile have a huge impact on the fire resistance class of a given partition. Currently, many types of intumescent gaskets are available on the market, including those based on silicones. Taking into consideration the above conditions, each new curtain wall structure should be properly tested before being put into use.

Final remarks

Based on the above synthetic review focused on the application of silicones in fire protection, it can be stated that silicone polymers have a huge potential for wider introduction wherever materials with very good fire resistance and heat resistance are required. The need to meet the growing requirements will probably contribute to further extension of their use, also in personal protective equipment such as helmets, masks and gloves etc., which are used by firefighters during rescue and firefighting operations.

Literatura / Literature

- [1] Meals R.N., Lewis F.M., *Silicones*, Reinhold Publ., New York 1959.
- [2] Zielecka M., Bujnowska E., Suwała K., Wenda M., *Sol-Gel-Derived Silicon-Containing Hybrids Chapter from the book Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, (red.) U. Chandra, DOI: 10.5772/65824.
- [3] Bieliński D. M., Anyszka R., *Silikonowe kompozyty ceramizujące chroniące przed działaniem ognia*, w: *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, B. Jurkowski, H. Rydarowski, Poznań 2012.
- [4] Rościszewski P., Zielecka M., *Silikony. Właściwości i zastosowania*, WNT 2002.
- [5] Mazur R., Guzewski P., *Ocena stopnia bezpieczeństwa w aspekcie statystyk zdarzeń za lata 2000-2012. Analiza statystyczna przypuszczalnych przyczyn pożarów obiektów mieszkalnych w skali kraju i miasta*, BiTP Vol. 35 Issue 3, 2014, pp. 47–59.
- [6] Holborn P. G., Nolan P.F., Golt J., *An analysis of fatal unintentional dwelling fires investigated by London Fire Brigade between 1996 and 2000*, "Fire Safety Journal" 2003, 38(1) .
- [7] Passia H., Kędzierski P., *Antystatyzacja tworzyw sztucznych w celu uniknięcia zagrożenia wybuchem*, BiTP Vol. 38 Issue 2, 2015, pp. 45–51
- [8] Jianhua G., Xiwang Y., Xuming Ch., Xingrong Z., *Improved antistatic properties and mechanism of silicone rubber/low-melting-point-alloy composites induced by high-temperature cyclic stretching*, "Journal of Alloys and Compounds" 2018, 739, 9–18, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.231>.
- [9] *Properties of Structured Polysiloxane-Polytetrafluoroethylene Coating Systems*, Z. Dobkowski, M. Zielecka (red.) ICRI, 2001, 1–100.
- [10] *Characteristic properties of Silicone Rubber Compounds*, *Shin-Etsu Silicone catalogue*, https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf [dostęp: 10.2019].
- [11] Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Jose-Marie Lopez-cuesta J-M., Ganachaud F., *Flame retardancy of silicone-based materials*, "Polymer Degradation and Stability" 2009, 94 (465–495, doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2008.11.019.
- [12] Kartmann S., Koch F., Koltaya P., Zengerle R., Ernst A, *Single-use capacitive pressure sensor employing radial expansion of a silicone tube*, "Sensors and Actuators A" 2016, 247, 656–662, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.017>.
- [13] Jianhua G., Xuming Ch., Yong Z., *Improving the Mechanical and Electrical Properties of Ceramizable Silicone Rubber/Halloysite Composites and Their Ceramic Residues by Incorporation of Different Borates*, "Polymers 2018" 388, 10, doi:10.3390/polym10040388.
- [14] Patent PL/EP 2032655.
- [15] Hermansson A., Hjertberg T., Sultan B-A., *The flame retardant mechanism of polyolefins modified with chalk and silicone elastomer*, "Fire Mater." 2003, 27, 51–70.
- [16] Clerc L., Ferry L., Leroy E., Lopez-Cuesta J-M., *Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of poly(ethylene-vinyl acetate) copolymer/magnesium hydroxide/talc composites*, "Polym. Degr. Stabil." 2005, 88(3), 504–511.
- [17] Dębska D, Fiertak M., *Efektywność działania silikonowych powłok ogniochronnych*, BiTP Vol. 37 Issue 1, 2015, pp. 45–55, DOI:10.12845/bitp.37.1.2015.4
- [18] Yakovchuk R.S., Veselivskiy R.B., *Effectiveness Testing of Filled Silicon Organic Coatings for Concrete*, BiTP Vol. 36 Issue 4, 2014, pp. 59–64, DOI:10.12845/bitp.36.4.2014.6.
- [19] Gardellea B., Duquesnea S., Rerate V., Bourbigota S., *Thermal degradation and fire performance of intumescent silicone-based coatings*, "Polym. Adv. Technol." 2013, 24 62–69, DOI: 10.1002/pat.3050.
- [20] Zhou W., Yang H., Guo X., Lu J., *Thermal degradation behaviours of some branched and linear. Polysiloxanes*, "Polym. Degrad. Stab." 2006, 91, 1471.
- [21] Puri R.G., Khanna A. S., *Intumescent coatings: A review on recent progres*, "J. Coat. Technol. Res.", 2017, 14 (1), 1–20, DOI 10.1007/s11998-016-9815-3.
- [22] Gardellea B., Duquesnea S., Vandereckenb P., Bellayera S., Bourbigota S., *Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay*, "Progress in Organic Coatings" 2013, 76, 1633–1641, doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.07.011.
- [23] Sędlak B., Kinowski J., Sulik P., *Miejsca krytyczne elementów próbných przeszklonych ścian osłonowych pod względem izolacyjności ogniowej*, BiTP Vol. 45 Issue 1, 2017, pp. 38–50, 10.12845/bitp.45.1.2017.3.
- [24] Sędlak B., *Systemy przegród aluminiowo-szklanych o określonej klasie odporności ogniowej*, „Świat Szkła” 2013, 18, 10, 30–33, 41.
- [25] Sędlak B. *Bezsprosowe szklane ściany działowe o określonej klasie odporności ogniowej*, „Świat Szkła”, 2014, nr 11, 24, 26, 28, 30.

DR HAB. MARIA ZIELECKA, PROF. CNBOP-PIB – ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna uzyskała w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, a doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jest autorem i współautorem ponad 60 publikacji, w tym ponad 40 z Listy Fladelfijskiej, ponad 35 patentów (w tym 2 patenty USA, 1 patent Chiny, 2 patenty europejskie) oraz 13 wdrożonych technologii. Zdobyła ponad 40 nagród i dyplomów za opracowane technologie na międzynarodowych wystawach wynalazczości. Obecnie zatrudniona w CNBOP-PIB.

MARIA ZIELECKA, D.SC. – Professor of the Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute (CNBOP-PIB), completed her Master studies in the Faculty of Chemistry at the University of Warsaw. She earned the Ph.D. degree in technical sciences, in the field of chemical technology, at Industrial Chemistry Research Institute, and the Doctor of Science degree in the Faculty of Chemistry at the Warsaw University of Technology. She has authored and co-authored over 60 publications, including over 40 from the Philadelphia List, along with over 35 patents (including two U.S., one Chinese and two European patents), 13 implemented technologies, and over 40 rewards and diplomas for developed technologies at international inventiveness fairs. She is currently employed at the CNBOP-PIB.



Stworzenie anglojęzycznych wersji oryginalnych artykułów naukowych wydawanych w kwartalniku „BiTP. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza” – zadanie finansowane w ramach umowy 658/P-DUN/2018 ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność upowszechniającą naukę.