

ПРИМЕНА УГЉЕНИЧНИХ НАНОЦЕВИ КАО УСПОРИВАЧА ГОРЕЊА У ПОЛИМЕРНИМ НАНОКОМПОЗИТИМА

Невена Вукић¹, Тамара Ерцеџ², Иван Ристич³

Резиме: Масовно коришћење полимера истовремено повећава употребу запаљивих материјала, због њиховог својства високе запаљивости. Ова чињеница намеће потребу смањења запаљивости полимерних материјала. Конвенционални успоривачи горења пластике су ефикасни, али могу имати токсичан ефекат на здравље људи и животну средину. Угљеничне наноцеви у полимерној матрици доприносе не само значајном унапређењу њених својстава, већ јој такође могу омогућити и својство успоравања горења, без штетних ефеката. Овај рад даје преглед примене угљеничних наноцеви као нове класе наноструктурних успоривача горења. Синергија између угљеничних наноцеви и полимерних матрица не само да побољшава успоравање горења, већ резултира мултифункционалностима, попут топлотне и електричне проводљивости новоструктурираних материјала.

Кључне речи: Угљеничне наноцеви, полимери, нанокompозити, успоривачи горења, мултифункционалност

THE USE OF CARBON NANOTUBES AS FLAME RETARDANTS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Abstract: The widespread use of polymers concurrently increases the use of combustible materials, due to polymer high flammability. That imposes a need for reduction of polymer flammability. Conventional flame retardants are effective, but have toxic effect on human health and the environment. Carbon nanotubes in the polymer matrix contribute not only to the tremendous property enhancements, but also can give it the property of flame retardancy, without harmful effect. This paper gives an overview of the application of carbon nanotubes as a new class of nanostructured flame retardants. The synergy between carbon nanotubes and polymer matrix, not only improve the flame retardancy, but result in multifunctionalities, such as thermal and electrical conductivity.

Key words: Carbon nanotubes, polymers, nanocomposites, flame retardancy, multifunctionality

1. УВОД

Полимери су једни од најзаступљенијих материјала данашњице у домовима, транспорту, грађевинским објектима, као и производима за свакодневну употребу. Међутим, њихов угљоводонични скелет их чини подложним сагоревању [1]. Оваква својства показује пластика која је у свакодневној употреби и чини око 95% укупне производње полимера, у односу на полимере за инжењерске и специјалне намене [2]. Приликом сагоревања полимера ослобађају се различити отровни гасови и дим, у зависности од састава и адитива које садрже (азотни, сумпорни оксиди, угљенмоноксид), који могу изазвати акутне и хроничне респираторне и друге здравствене и еколошке проблеме [3], [4]. Имајући у виду њихову битност и незамењивост у савременом свету, неопходно је смањити запаљивост полимера. Неки од инхибитора горења који се додају у полимерну матрицу (метални хидроксиди, халогеновани успоривачи горења и успоривачи на бази фосфора) [5], наилазе на одређена ограничења у примени која се односе на ослобађање штетних гасова приликом деградације [6]. Неки други вид коришћења дизајна

¹ Др, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, Светог Саве 65, Чачак, Србија, nevena.vukic@ftn.kg.ac.rs

² Др, Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, Бул. цара Лазара 1, Нови Сад, Србија, tamara.erceg@uns.ac.rs

³ Проф. др, Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, Бул. цара Лазара 1, Нови Сад, Србија, ivan.ristic@uns.ac.rs

композитних материјала захтева велику количину пунила која нарушавају механичка својства и повећавају густину полимерне матрице.

Поред запаљивости, полимери поседују слабија механичка својства, топлотну и електричну проводљивост [7], али њихова могућност да у комбинацији са адитивима и пунилина дају функционалне материјале мале густине и значајно унапређених физичких и механичких својстава, чини их незамењивима на разним пољима. Инкорпорирањем пунила нанометарских димензија у полимерну матрицу добијају се нанокompозитни материјали знатно унапређених механичких и топлотних својстава у односу на саму полимерну матрицу, али и отпорнији на горење [8]. Додавањем нанопунила добијају се материјали високих перформанси захваљујући њиховој великој специфичној површини, која у условима равномерне дисперзије омогућава велику додирну површину и добру интеракцију на нивоу полимер-нанопунило [9], [10]. Дизајн нанокompозитних материјала дозвољава примену јако малих удела нанопунила, који је у рангу три до пет масених процената. Тиме се задржава кључно својства полимерне матрице, као што је мала густина, а знатно унапређују механичка, топлотна својства, проводљивост итд.

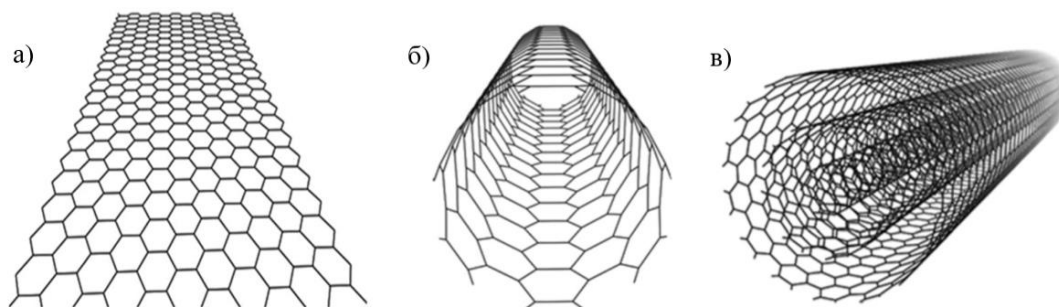
Слојевити силикати се сматрају првим успешним нанопунилина који су показали ефикасност у комбинацији са најлоном у погледу инхибиције горења [11]. Овакав успех навео је научнике да истраже и друга нанопунилина као што су она на основу угљеника. Нанопунилина на основу угљеника, пре свега графен и угљеничне наноцеви, поседују изванредна својства – изузетно високе вредности Јунговог модула и затезне чврстоће, као и добру топлотну проводљивост. Угљеничне наноцеви и графен су опсежно истраживани у сврху добијања мултифункционалних полимерних нанокompозита са унапређеним механичким и електричним својствима, топлотном проводљивошћу, побољшаним баријерним својствима, али и знатно смањеном запаљивости.

Узимајући у обзир успех наведених нанопунилина на основу угљеника у дизајну полимерних нанокompозита унапређених својстава и смањене запаљивости, у овом раду дат је преглед достигнућа у примени угљеничних наноцеви као пунила за различите полимерне матрице.

2. УГЉЕНИЧНЕ НАНОЦЕВИ

Угљеничне наноцеви (енгл. *Carbon Nanotubes, CNT*) су описане као шупљи цилиндри добијени увијањем једног или више листова графена, који представљају планарно распоређене шесточлане прстенове са једноструким и двоструким С-С везама (Слика 1а). Угљеничне наноцеви се јављају у две форме, као једнослојне и вишеслојне. Једнослојне угљеничне наноцеви (енгл. *Single-walled Carbon Nanotubes, SWCNT*) састоје се од једног листа графена савијеног у цилиндар који је на оба краја затворен мрежом угљеничних атома организованих полусферно (Слика 1б). Вишеслојне угљеничне наноцеви (енгл. *Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNT*) се састоје од неколико концентрично савијених листова графена (Слика 1в). Велики однос дужине и пречника угљеничних наноцеви резултује у њиховим јединственим својствима (механичким, електричним, топлотним, електрохемијским и оптичким).

Слика 1. Структура угљеничних наноматеријала: а) графен, б) једнослојне угљеничне наноцеви, в) вишеслојне угљеничне наноцеви



Специфична структура и димензије угљеничних наноцеви, као и графитна природа, значајно утичу на њихова врло добра топлотна својства. Сматра се да су угљеничне наноцеви на бочним странама добри изолатори, а дуж своје осе, одлични топлотни проводници [12].

3. ПОЛИМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ СА УГЉЕНИЧНИМ НАНОЦЕВИМА

Успоривачи горења делују путем једног од следећих механизма или комбинацијом истих [2]:

а) Бубре или стварају чађ приликом горења формирајући баријерни слој који покрива материјал или пригушује пламен.

б) Стварају нуспроизводе (чврста материја или гас) који успоравају ослобађање топлоте при сагоревању, ефикасно успоравајући брзину сагоревања и брзину ширења ватре.

в) Ослобађају слободне радикале који реагују са материјалом и другим нуспроизводима сагоревања како би успорили или зауставили пламен.

Угљеничне наноцеви претежно делују тако што стварају баријерни слој од чађи (механизам а) који је непропусан за топлоту и штити полимер испод њега од даље деградације [13], а такође делују и као физичка баријера генерисањем пролаза за пропустљиве гасове [14].

Угљеничне наноцеви ефекат успоравања горења постижу у знатно нижим концентрацијама у поређењу са другим успоривачима, што је још једна предност ових материјала [15]. Очекује се да ће једнослојне наноцеви имати боље перформансе од вишеслојних, јер имају много већу површину по јединици запремине, па самим тим и мању удаљеност пунила до пунила и већу међуфазну површину са полимерном матрицом, што доводи до стварања компактнoг слоја чађи (Слика 2).

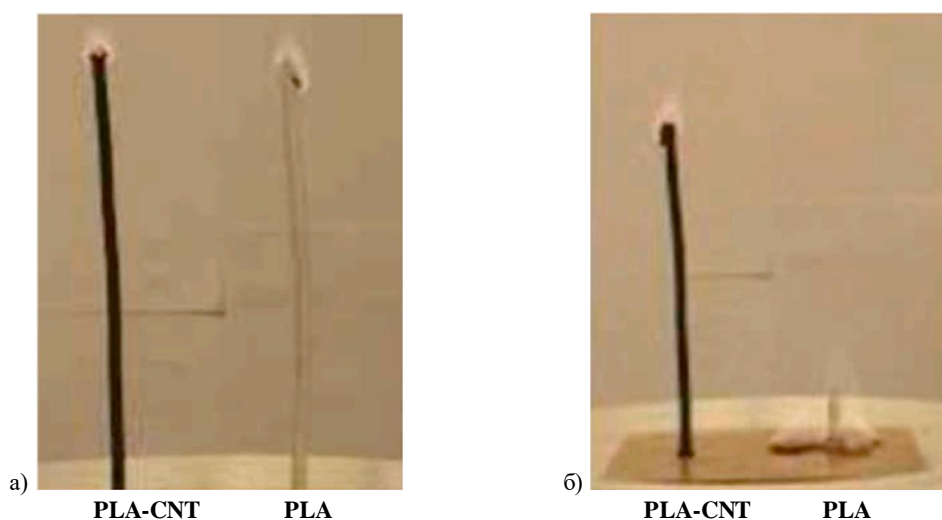
Слика 2. Остатак горења чистог полиметилметакрилата, ПММА (а) и његових композита са 0,5 мас. % једнослојних наноцеви (б) и 0,5 мас. % вишеслојних угљеничних наноцеви (в) [16]



Употреба угљеничних наноцеви је у сталном порасту [17], а као средства за успоравање горења, наноцеви проналазе примену у широком спектру полимерних матрица, као што су епоксидне смоле, полипропилен, полистирен, полилактид, полиметилметакрилат, етилен-винил ацетата [2]. Узимајући у обзир неполярну природу полимера, угљеничне наноцеви се хемијски модификују кроз ковалентну функционализацију или π - π интеракцију како би се успешно дисперговале у полимерној матрици и оствариле своју функцију која се не односи само на успоравање горења, него и на унапређење применских својстава [18].

Капање полимера услед топљења се такође смањује додавањем угљеничних наноцеви у полимерну матрицу [19]. На Слици 3 може се уочити да нанокомпозит на основу полилактида и вишеслојних угљеничних наноцеви (PLA-CNT) показује дуже време горења и смањено капање проузроковано топљењем, док чист полилактид тече и капље за краће време горења. То је због високе вискозности, као резултата потпуне мреже коју су формирале угљеничне наноцеви у полимерној матрици полилактида.

Слика 3. Успоравање горења чистог полилактида и његовог композита са угљеничним наноцевима:
а) при паљењу, б) након 15 секунди од паљења [19]



Угљеничне наноцеви имају обећавајућу перспективу примене као самостални, али и као синергистички адитиви за успоравање горења полимера. Поред врло добрих својстава успоравања горења која се постижу њиховом самосталном употребом, још бољи ефекат се може постићи њиховом комбинацијом са конвенционалним успоривачима горења. Постигнути су значајни резултати успоравања горења, посебно при смањењу брзине ослобађања топлоте, укупног ослобађања топлоте и производње дима, као и других битних параметара при горењу [2]. Ове карактеристике заједно не само да могу смањити штету насталу у пожару, већ жртвама пружају више времена за бег и евакуацију.

4. ЗАКЉУЧАК

Успоравање горења полимера је изузетно важно јер њихово сагоревање представља велики ризик по здравље људи, животну средину, као и економију. Упркос ефикасности конвенционалних успоривача горења, њихова употреба је ограничена услед токсичних нуспроизвода које стварају, као и њиховог негативног утицаја на механичка својства полимера, због неопходности примене значајно великих удела. Из ових разлога, постоји значајна потреба да се конвенционални успоривачи горења замене или комбинују, како би се креирале безбедније и ефикасније алтернативе. Недавно су угљеничне наноцеви пронашле примену и као

адитиви који успоравају горење полимера. У веома малим уделима, њихова примена је резултирала одговарајућим успоравањем горења и побољшањем механичких, топлотних и електричних својства композитних материјала. Актуелни стандарди и прописи који се односе на успориваче горења важе за конвенционалне адитиве. Иако су угљеничне наноцеве показале изузетна својства успоривања горења, оне још увек нису сертификоване за тржишне примене. Разлози се проналазе у релативно високим трошковима производње, као и потенцијалним здравственим и безбедносним питањима. Потребна су опсежна, интердисциплинарна истраживања у академским круговима и индустрији за стандардизацију производње, прераде и примене угљеничних наноцеви као нове класе успоривача горења полимерних материјала.

5. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ristić I., Budinski-Simendić J., Radičević R., Teofilović V., Vukić N. (2014). *Flame retarded polymers*, Monitoring and Expertise in Safety Engineering, 4 32-39.
- [2] Araby S., Philips B., Meng Q., Ma J., Laoui T., Wang C. H. (2021). *Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites*, Composites Part B 212.
- [3] Wald P.H., Balmes J.R. (1987). *Respiratory effects of short-term, high-intensity toxic inhalations: smoke, gases, and fumes*, J Intensive Care Med, 2 (5), 260-278.
- [4] Zaikov G.E., Lomakin S.M. (2002). *Ecological issue of polymer flame retardancy*, J Appl Polym Sci, 86 (10), 2449-2462.
- [5] Fonseca V.M., Fernandes Jr. V.J., Araujo A.S., Carvalho L.H., Souza A.G. (2005). *Effect of halogenated flame-retardant additives in the pyrolysis and thermal degradation of polyester/sisal composites*, J Therm Anal Calorim, 79 (2), 429-433.
- [6] Pacheco-Torgal F., Jalali S., Fucic A. (2012). *Toxicity of building materials*, Cambridge Woodhead Publishing Limited.
- [7] Araby S., Meng Q., Zhang L., Zaman I., Majewski P., Ma J. (2015). *Elastomeric composites based on carbon nanomaterials*, Nanotechnology, 26 (11), 112001.
- [8] Erceg T., Ristić I., Vukić N., Radičević R., Budinski-Simendić J. (2016). *The use of nanotechnology in fabrication of clothes for emergency situations*, 11th International Conference on Risk and Safety Engineering, Kopaonik, Serbia, Proceedings 204-216.
- [9] Le Q.-H., Kuan H.-C., Dai J.-B., Zaman I., Luong L., Ma J. (2010). *Structure–property relations of 55nm particle-toughened epoxy*, Polymer, 51 (21), 4867-4879.
- [10] Arun Kumar R., Sruthi S., Kiruthika A., Karthik V. (2020). *Atomistic modelling of carbon nanotube networks and analysis of inter filler distance*, Mater Today: Proceedings.
- [11] Giannelis P. (1996). *Polymer layered silicate nanocomposites*, Adv Mater, 8 (1), 29-35.
- [12] Che J., Çagin T., Goddard W.A. (2000). *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. Nanotechnology.11(2), 65-69.
- [13] Bourbigot S., Duquesne S., Jama C. (2006). *Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability*, Macromol Symp, 233 (1), 180-190.
- [14] Bhattacharya M. (2016). *Polymer nanocomposites - A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers*, Materials, 9 (4), 262.

- [15] Kim, Y.S., Davis, R. (2014). *Multi-walled carbon nanotube layer-by-layer coatings with a trilayer structure to reduce foam flammability*. Thin Solid Films, 550, 184-189.
- [16] Kashiwagi T., Du F., Douglas J.F., Winey K.I., Harris R.H., Shields J.R. (2005). *Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites*, Nat Mater, 4 (12), 928-933.
- [17] Vukić N., Ristić I., Teofilović V., Tanasić J., Budinski-Simendić J. (2019). *The application of carbon nanotubes in the field of environmental protection*, Proceedings 305-311, 14th International Conference Risk and Safety Engineering, Kopaonik, Serbia.
- [18] Sun Y.P., Fu K., Lin Y., Huang W. (2002). *Functionalized carbon nanotubes: properties and applications*, Acc Chem Res, 35 (12), 1096-1104.
- [19] Bourbigot S., Fontaine G., Gallos A., Bellayer S. (2011). *Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: processing, characterization and flame retardancy*. Polym Adv Technol, 22(1):30–7.