

bryg. dr inż. Waldemar Jaskółowski*
 dr Aneta Łukaszek-Chmielewska*
 dr hab. Mariusz Mamiński**
 inż. Dariusz Bilski***

Wykorzystanie osiągnięć nanotechnologii do ograniczenia palności drewna i materiałów drewnopochodnych

Application of nanotechnology to reduce the flammability of wood and wood-based materials

Streszczenie. Zastosowanie nanocząstek, ze względu na ich małe rozmiary, umożliwia poprawę właściwości tradycyjnych oraz tworzenie nowych wielofunkcyjnych impregnatów do drewna i materiałów drewnopochodnych. Dodatkowo trwałość, łatwość aplikacji oraz niewielki koszt skłaniają do pracy nad nowymi możliwościami nanotechnologii w impregnacji ogniochronnej. W artykule przedstawiono osiągnięcia prac naukowo-badawczych dotyczących zmniejszenia palności wyrobów budowlanych z drewna i materiałów drewnopochodnych, które prowadzone są na całym świecie, a w tym także w Polsce, w SGSP. Pokazują one, że nanonauka i nanotechnologia mogą mieć zastosowanie do ograniczenia palności drewna i materiałów drewnopochodnych.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, środki ogniochronne, drewno, materiały drewnopochodne, palność, cechy pożarowe.

Abstract. The use of nanoparticles, due to their small size, can improve the properties of traditional sponges and the creation of new multi-sealers for wood and wood-based materials. In addition, durability, ease of application and low cost efficiently tend to focus on the new possibilities of nanotechnology in the impregnation of fire protection. The article is a literature review, describing the latest achievements of scientific – research works in the area of reducing the flammability of structures made of wood and wood-based materials that are being conducted around the world, as well as in Poland, including The Main School of Fire Service. Results presented in paper show an overview of the possible use of nanoscience and nanotechnology in the reduction of flammability of wood and wood-based materials.

Keywords: nanotechnology, flame retardants, wood, wood materials, flammability, fire properties.

Podatność na zapalenie, właściwości toksyczne, właściwości termokinetyczne i dymotwórcze to podstawa ograniczenia wykorzystania drewna i materiałów drewnopochodnych w budownictwie. Stosowanie wielu współczesnych środków obniżających palność drewna powoduje wiele problemów, do których można zaliczyć m.in. [1, 2]: wymywanie środków solnych; zagrożenie dla zdrowia i środowiska wynikające ze stosowania związków zawierających brom i chlor; konieczność użycia dużej ilości środków do nadania właściwości niepalnych; trudności w nanoszeniu powłok ochronnych; małą trwałość zabezpieczeń; niekorzystną zmianę wyglądu chronionego materiału; zwiększenie higroskopijności oraz obniżenie wytrzymałości i stabilności wymiarowej chronionego materiału.

Wady te skłaniają do poszukiwania nowych, bardziej przyjaznych środowisku i człowiekowi, środków ogniochronnych o wysokiej skuteczności działania.

Zastosowanie nanonauki i nanotechnologii w przemyśle drzewnym

Nanonauka i nanotechnologia daje szanse zbadania procesów ograniczenia palności drewna i materiałów drewnopochodnych. W 2004 r. amerykańska organizacja NNI (*National Nanotechnology Initiative*), jako pierwsza, opublikowała strategiczny plan działań. Dla wielu gałęzi przemysłu drzewnego zostały opracowane tzw. mapy drogowe, w których przedstawiono plany badań i rozwoju oraz potrzeby dotyczące wyposażenia w aparaturę i współpracy interdyscyplinarnej. Efekt pracy został ujęty w dokumencie pt. *Nanotechnology for the Forest Products Industry. Vision and Technology Roadmap* [3]. W 2005 r. także w Unii Europejskiej opracowano raport na temat przyszłości i perspektyw nanotechnologii w przemyśle drzewnym, pt. „*Nanoforest. A nanotechnology roadmap for the forest products industry* [4].

Analiza literatury [1, 5 ÷ 15] wskazuje na duże zainteresowanie nanotechnologią, postrzeganą jako nowy kierunek rozwoju środków ogniochronnych. Najwięcej badań skupia się na wykorzystaniu i działaniu nanocząstkowych zoli krzemionkowych, które bazują na wodzie lub mieszaninach cieczy organicznych i zawierają dyspersyjne cząstki dwutlenku krzemu [1, 6].

Ze względu na dużą powierzchnię właściwą roztwory koloidalne z udziałem nanocząstek nieorganicznych są metastabilne. Wykonane z nich powłoki tworzą nieorganiczną trójwymiarową sieć kserożelową, modyfikującą właściwości chronionego materiału. Efekt labiryntu uzyskiwany przez sieciową strukturę powłoki zwiększa odporność na działanie ognia (promieniowania cieplnego) [8 – 9]. Jak podaje Sanie [16] przewodnictwo ciepła w nanoskali ulega całkowitej zmianie w porównaniu ze skalą makro. Zjawisko to nie zależy tylko od struktury i właściwości materiału, lecz jego wielkości. W tym przypadku prawo Fouriera przestaje obowiązywać. W skali nano nośnikami energii są elektrony. Jeżeli średnia długość swobodna będzie dłuższa niż grubość nanowar-

* Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego

** Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Technologii Drewna

*** Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego, student

stwy, nośniki energii zostaną rozproszone przy powierzchniach międzyfazowych i nastąpi wielokrotne rozproszenie energii, co wiąże się z opóźnieniem przenikania ciepła.

Vignali [1] w badaniach wykazała, że podczas impregnacji nanocząstki zawarte w roztworze koloidalnym wypełniają pory w strukturze drewna. Proces ten zwiększa odporność na działanie płomieni, przez ograniczenie dostępu do materiału palnego. Ponadto nanopowłoka utworzona z rozproszonych cząstek poddana działaniu ognia zwęglą się, tworząc ceramiczną warstwę ochronną opóźniająca rozkład termiczny [8, 9]. Przenikanie nanocząstek do komórek drewna bezpośrednio wpływa na właściwości mechaniczne drewna, co objawia się wzrostem twardości mierzonej metodą Brinella [17]. Jak podaje Wang [8], znaczną poprawę właściwości mechanicznych można uzyskać już przy stężeniu nanocząstek 0,9 ÷ 1,5%. Dodatkowo wykazał, że obecność nanocząstek SiO₂ wpływa na znaczne poprawienie odporności na korozję elementów stalowych.

Wyniki badań przeprowadzonych na dużej grupie roztworów z nanocząstkami SiO₂; SiO₂-P₂O₅; SiO₂-B₂O₃; SiO₂-P₂O₅-B₂O₃; P₂O₅; B₂O₃, nanoszonych na drewno metodą zół-żel potwierdzają, że zastosowanie roztworów koloidalnych bazujących na krzemionce pozwala skutecznie zabezpieczyć drewno przed działaniem ognia. Właściwości palne modyfikowanego drewna były określone metodą analizy termogravimetrycznej TGA w atmosferze powietrza oraz azotu. Wyniki tych badań zawarte w tabeli 1 wykazują, że **obecność nanoroztworów ma wpływ na parametry palności drewna**. Ograniczenie palności drewna badano też w przypadku montmorylonitu (MMT), minerału z rodziny krzemianów, będącego uwodnionym krzemianem glinu, magnezu i sodu (Al₂O₃ · SiO₂ · nH₂O). Hassan i inni

Tabela 1. Porównanie temperatury cieplnej degradacji kompozytów drewna w atmosferze powietrza lub azotu (T_{d10%} określono w wyniku analizy termogravimetrycznej i wskazuje temperaturę przy utracie 10% pierwotnej masy drewna)

Kompozyt drewna	T _{d10%} w powietrzu [°C]	T _{d10%} w azocie [°C]
Drewno naturalne	320	335
SiO ₂	328	345
SiO ₂ -P ₂ O ₅	282	284
SiO ₂ -B ₂ O ₃	336	348
SiO ₂ -P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	301	306
P ₂ O ₅	271	271
B ₂ O ₃	334	340

Źródło: opracowanie własne na podstawie [6]

[16] skupili się nad stworzeniem ogniochronnej powłoki pęczniejącej z poliuretanu (PU) i montmorylonitu (MMT). Podczas badań jednakowe próbki drewna o wymiarach 10 x 10 cm pokryto dwiema warstwami (każda o wadze 20 g), których skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2. Symbol T1 oznacza mieszaninę ogniochronną składającą się z 5 g pentaerytrytu, 30 g polifosforanu amonu (APP), 10 g melaminy, 5 g MMT i 50 ml PU. Ocena palności przeprowadzono z użyciem kalorymetru stożkowego, zgodnie z normą ISO 5660, przy gęstości strumienia cieplnego 35 kW/m². Przygotowane próbki podzielono na trzy grupy w zależności od składu powłok. Szczegółowe wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4. Badania potwierdziły wysoką skuteczność MMT przy jego niskim udziale procentowym w powłoce. MMT także bardzo dobrze mieszał się z innymi komponentami. Zaproponowany system oparty

Tabela 2. Skład chemiczny poszczególnych próbek powłok

Próbka	Skład chemiczny powłok
WC0	Czysty PU
WC1	5% T1 i 95% PU
WC2	10% T1 i 90% PU
WC3	15% T1 i 85% PU
WC4	20% T1 i 80% PU
WC5	20% zmodyfikowanego MMT i 80% PU
WC6	Jedna 20% warstwa (polimeru akrylanu butylu 25%, pentaerytrytol 10%, fosforan melaminy 65%) i 80% PU
WC7	Dwie warstwy 20% (polimeru akrylanu butylu 25%, pentaerytrytol 10%, fosforan melaminy 65%) i 80% PU
WC8	5% modyfikowanego MMT, 15% (polimeru akrylanu butylu 25%, pentaerytrytol 10%, fosforan melaminy 65%) i 80% PU
WC9	17% fosforanu melaminy, 5% mocznika i 78% PU
WC10	15% fosforanu melaminy, 5% pentaerytrytu, 5% zmodyfikowanego MMT i 75% PU

Źródło: opracowanie własne na podstawie [18]

Tabela 3. Wyniki badań właściwości termokinetycznych oraz związanych z ubytkiem masy

Próbka	HRR _{max} [kW/m ²]	HRR _{sr} [kW/m ²]	HRR _{sr} po 60 s [kW/m ²]	HRR _{sr} po 180 s [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	HOC _{sr} [MJ/kg]	MLR _{sr} [g/m ² s]	Całkowity ubytek masy [g]
WC0	370,95	147,23	145,59	170,54	40,07	13,35	11,33	29,97
WC1	363,71	130,49	123,61	153,80	37,06	13,18	10,24	28,13
WC2	207,66	97,84	100,82	116,00	27,83	11,95	8,31	23,20
WC3	219,69	103,13	92,11	109,43	29,76	11,75	8,92	25,23
WC4	174,31	103,08	77,99	107,44	29,68	12,44	8,32	23,87
WC5	349,87	140,68	159,26	158,38	39,95	13,97	10,18	28,59
WC6	255,03	99,19	99,19	112,94	28,60	12,04	8,41	23,70
WC7	160,30	63,40	50,46	77,33	18,90	7,39	8,29	23,41
WC8	185,56	53,55	–	–	2,77	4,38	11,49	3,64
WC9	179,31	57,59	73,05	71,37	16,74	10,61	5,54	15,72
WC10	267,95	129,62	–	–	7,13	7,72	9,54	3,54

Źródło: opracowanie własne na podstawie [18]

na fosforanie melaminy i zmodyfikowanym MMT razem z PU tworzy nowy typ ogniochronnej powłoki pęczniejącej. Montmorylonit jest także stosowany z sukcesem jako uniepalniający napełniacz kompozytów składających się z polimerów i surowców naturalnych.

Jia wraz zespołem [19] badał właściwości kompozytu, uzyskanego z połączenia polichlorku winylu, mączki drewna sosnowego i modyfikowanego organicznie montmorylonitu (OMMT). W celu określenia wpływu OMMT na palność kompozytu przygotowano próbki o różnej (0; 0,5; 1,5; 3 i 4,5%) zawartości OMMT. Oceny palności dokonano za pomocą kalorymetru stożkowego, zgodnie z wytycznymi ASTM E 1354, przy strumieniu cieplnym 50 kW/m². Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5 oraz na rysunku 1. Badania potwierdziły skuteczność ogniochronną nanomontmorylonitu i ograniczenie wydzielenia dymu już przy niewielkim stężeniu wagowym (ok. 1,5%). Zauważono także spadek całkowitego wydzielonego ciepła (THR), wraz ze wzrostem zawartości procentowej OMMT i najmniejsze wydzielenie dymu (TSP) przy zawartości 1,5% OMMT.

Tabela 4. Wyniki badań współczynnika ekstynkcji właściwej oraz średniej emisji CO i CO₂

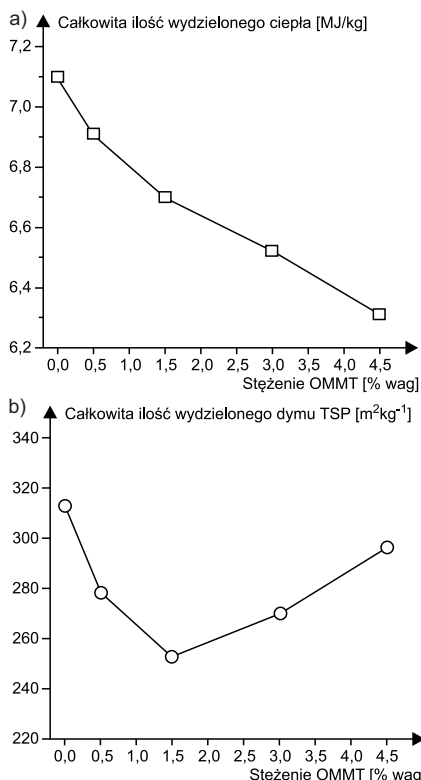
Próbka	SEA _{sr} [m ² /kg]	Średnia emisja właściwa CO [kg/kg]	Średnia emisja właściwa CO ₂ [kg/kg]
WC0	172,45	0,0143	1,365
WC1	144,31	0,010	1,322
WC2	155,32	0,011	1,276
WC3	74,46	0,002	1,335
WC4	134,72	0,004	1,303
WC5	121,13	0,005	1,404
WC6	120,27	0,006	1,254
WC7	169,42	0,013	1,314
WC8	503,87	0,072	1,402
WC9	51,82	0,006	0,037
WC10	220,89	0,018	1,527

Źródło: opracowanie własne na podstawie [18]

Tabela 5. Wyniki badań wpływu OMMT na palność kompozytu

Zawartość OMMT [%]	CR [%]	Czas do zapłonu [s]	Czas do osiągnięcia HRR _{max} [s]	HRR w pikie [kW/m ²]	HRR _{sr} [kW/m ²]	SEA _{sr} [m ² ·kg]
0,0	16,8	25	32	189,1	93,9	386,2
0,5	19,8	38	42	190,7	93,0	348,6
1,5	21,7	60	65	194,6	89,3	318,0
3,0	23,3	71	78	208,6	87,6	344,3
4,5	24,4	78	87	220,1	86,6	376,8

Źródło: opracowanie własne na podstawie [19]



Rys. 1. Całkowita ilość wydzielonego ciepła (a) i dymu (b) w zależności od stężenia OMMT [19]

Nie tylko pochodne krzemianów jako nanośrodki ogniochronne pozostają w kręgu zainteresowania badaczy. Także borany w postaci nanostruktur bada się pod kątem wykorzystania do ograniczenia palności. Badania nad wytwarzaniem nanostruktur bromianów i ich właściwościami ogniochronnymi prowadził zespół Yin-Yana [20], który wytworzył nanostruktury 4ZnO B₂O₃·H₂O w postaci wstęg i skupisk oraz porównał ich właściwości ogniochronne przez analizę termogravimetryczną (TGA), w atmosferze azotu i powietrza przy prędkości ogrzewania 20 °C/min. Badaniu zostały poddane cztery typy próbek, zawierające tylko pył drzewny oraz 20% struktur nanometrycznych, w postaci wstęg (ang: *nanoribbon*) i klastrow (ang: *cluster-likenanostructure*). Wyniki badań zestawiono w tabeli 6.

Podsumowanie

Nanotechnologia może być wykorzystywana w szerokim zakresie do poprawy właściwości fizycznych drewna i materiałów drewnopochodnych (rysunek 2) [6]. Perspektywy, jakie daje nanonauka i nanotechnologia, powinny być impulsem do poznania wszystkich zalet, ale także zagrożeń, jakie ze sobą niesie zastosowanie nanotechnologii w inżynierii

Tabela 6. Ubytek masy w zależności od temperatury podczas analizy TGA (a-d odpowiadają próbkom: (a) pyłu drzewnego, (b) pyłu drzewnego z 20% dodatkiem 4ZnO B₂O₃·H₂O, (c) pyłu drzewnego z 20% dodatkiem 4ZnO B₂O₃·H₂O w postaci nanoskupisk, (d) pyłu drzewnego z 20% dodatkiem 4ZnO B₂O₃·H₂O w postaci nanowstęg)

Próbka	Ubytek masy dla:				
	300°C [%]	400°C [%]	500°C [%]	600°C [%]	700°C [%]
a	12,90	68,14	75,29	84,92	92,56
b	23,17	63,82	69,70	73,71	77,04
c	22,80	60,74	66,93	71,67	75,75
d	20,89	56,09	61,59	66,40	70,59

Źródło: opracowanie własne na podstawie [20]



Rys. 2. Możliwości zmiany właściwości drewna dzięki impregnacji nanoroztworami

Źródło: opracowanie własne na podstawie [6]

rii materiałowej do modyfikacji drewna i materiałów drewnopochodnych. Należy dodać, że w te działania wpisuje się także Szkoła Główna Służby Pożarniczej (SGSP). W Zakładzie Teorii Procesów Spalania i Wybuchu SGSP realizowany jest w bieżącym roku projekt badawczy w ramach działalności statutowej, finansowany przez NCBiR pt. *Analiza i ocena możliwości wykorzystania związków chemicznych wielkości nano jako dodatku do klejów stosowanych do płyt drewnopochodnych w aspekcie bezpieczeństwa pożarowego*.

Literatura

[1] Vignali F., Wood treatments with siloxanematerials and metal complexes for preservation purposes, Università Degli Studi di Parma, Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche, Ciclo XXIII (2008 – 2010).
 [2] Taghiyari H., Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods, Wood Science and Technology, 2012, 46 (5), pp. 939 – 952.
 [3] Nanotechnology for the Forest Products Industry. Vison and Technology Roadmap, 2005.

[4] Iversen T., Nanoforest. A nanotechnology road-map for the forest products industry, 2005.
 [5] Anandjiwala R., Patanaik A., Regasamy R. S., Ghosh A., Pal H., Nanotechnology in fibrous materials – a new perspective, Textile Progress, 39 (2), 2007, pp. 67 – 120.
 [6] Böttcher H., Malthig B., Swoboda C., Roesler A., Functionalising wood by nanosol application, Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, pp. 3180 – 3192.
 [7] Bues C., Rosensthal M., Longotudial penetration of silicon dioxide nanosols in wood of Piniussylvestris, HolzalsRoh- und Werkstoff, 01/2010; 68 (3): 363 – 366.
 [8] Han E., Wang Z., Liu F., Ke W., Fire and corrosion resistance of intumescent nano-coating. Coating nano-SiO₂ in salt spray condition, Journal of materials Science and Technology, Volume 26, Issue 1, January 2010, Pages 75–81.
 [9] Han E., Wang Z., Ke W., Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating, Polymer Degradation and Stability, Volume 91, Issue 9, September 2006, Pages 1937 – 1947.
 [10] Rahman I., Padavettan V., Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-depend properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review, Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 132424, 15 pages.
 [11] Szponder D., Nanomateriały w środowisku – korzyści i zagrożenia, V Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Kraków 2010 r.
 [12] Das G., Karak N., Thermostable and flame retardant Mesuaferrera L. seed oil based non-halogenated epoxy resin/clay nanocomposites, Progress in Organic Coatings 69 (2010) 495 – 503.
 [13] Tuduca-Traistaru A., Campean M., Timar M. C., Compatibility Indicators in Developing-Consolidation Materials with Nanoparticle Insertions for Old Wooden Objects, International Journal of Conservation Science, vol. 1, Issue 4, October-December 2010: 219 – 226.
 [14] Candan Z., Akbulut T., Nano-engineered plywood panels: Performance properties, Composites: Part B 64 (2014) 155 – 161.
 [15] Lowden L. A., Hull T. R., Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction, Fire Science Reviews 2013, 2: 4; http://www.firesciencereviews.com/content/2/1/4.
 [16] Saniei N., Nanotechnology and Heat Transfer, HeatTransfer Engineering Vol. 28, Issue 4, 2007, pp. 255 – 257.
 [17] Karnes M., Macnaghten P., Introduction: (Re) Imaging Nanotechnology, Science as Culture, Vol. 15, Issue 4, 2006, Special Issue: (Re) Imaging Nanotechnology, pp. 279 – 290.
 [18] Hassan M. A., Kozlowski R., Obidzinski B., New Fire-Protective Intumescent Coatings for Wood, Journal of Applied Polymer Science, 2008, No. 110, pp. 83 – 90.
 [19] Jia M., Wang K., Xue P., Zhao Y., Zhu F., Properties of poly (vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate., Polymer Degradation and Stability, 2006, No. 91, pp. 2874 – 2883.
 [20] Yin-Yan Z., Lin X., Zhi-Hong L., Preparation of cluster-like nanostructure and nanoribbon for 4ZnO·B₂O₃·H₂O and the evaluation of their flame retardant properties by a thermal analysis method, Thermochemica Acta, 506 (2010) pp. 52 – 56.