

### *Flame retardant coatings to give protection at structures and how fillers affect the stratification*

### Rivestimenti ritardanti di fiamma per dare protezione a strutture. Modalità in cui i riempitivi influiscono sulla stratificazione



M. Jimenez

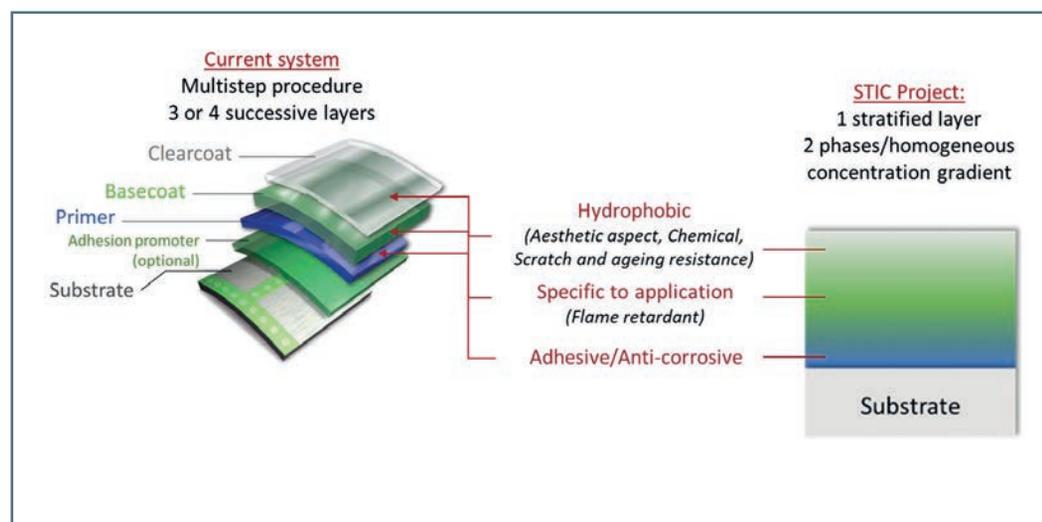
**Maude Jimenez - ASSOCIATE PROFESSOR AT LILLE UNIVERSITY**

 Fire is undoubtedly an emotive subject, especially when it comes to scenarios occurring in a “closed system” (e.g. ship, aircraft or skyscrapers) i.e. where the possibilities to escape are restricted. Everyone remembers the tragic collapse of the twin towers in New York on the 11th of September 2001.

Unfortunately, it is one of the most famous examples of a building with poor fire protection, where the steel structure collapsed because of intense fire. Moreover, with the increasing trend of more stringent fire safety regulations, demands for reduction of the fire hazard posed by highly combustible materials, such as plastics have gained importance in recent years. A suitable flame retardant (FR) treatment might be able to retard the ignition of these materials and/or decrease flame spread, thereby preventing fire hazards, loss of life and degradation of property.

 *L'incendio coinvolge indubbiamente aspetti emotivi della nostra vita, in particolare quando esso ha luogo in ambienti chiusi (ad es. navi, aerei o grattacieli), vale a dire dove le possibilità di fuggire sono limitate. Chiunque si ricorderà del tragico crollo delle torri gemelle a New York l'11 settembre 2001.*

*Sfortunatamente, è uno degli esempi più eclatanti di edifici*



 Flame retardant coatings, better known as intumescent coatings, can be used successfully both for fire retard plastics and fire protect steel structures, even if these coatings can be different in terms of formulation and thickness (thick coatings are usually used in the fire protection of steel, whereas thin coatings are needed to obtain polymer with acceptable fire retardant properties). These flame retardant coatings constitute one growing branch of the coating industry.

However, exposure to long-term environmental conditions can cause these materials to lose some of their functional properties, thus reducing their effectiveness over time. Because fire safety is required throughout the entire life of a building structure, i.e. up to tens of years, it is important to investigate the long-term protection performance of these coatings under exposure to environmental conditions (UV rays, moisture, water, chemicals...).

Degradation occurs as the result of environment-dependent chemical or physical attacks, often caused by a combination of degradation agents, and may involve several chemical and physical mechanisms. In order to avoid the decrease

 *privi di sistemi di protezione antifiamma in cui la struttura d'acciaio crolla a causa dell'intensità delle fiamme. Inoltre, in questi ultimi anni, a seguito dell'emanazione di norme legislative anti-incendio sempre più restrittive, l'esigenza di ridurre i rischi di incendio posti dai materiali combustibili come la plastica hanno guadagnato terreno. Un trattamento ritardante di fiamma efficace (FR) dovrebbe essere in grado di ritardare l'ignizione di questi materiali e/o ridurre la propagazione delle fiamme, prevenendo così il rischio di incendio, la perdita di vite umane e la degradazione dei beni.*

*I rivestimenti ritardanti di fiamma, noti come rivestimenti intumescenti possono essere utilizzati con successo sia per ritardare la combustione che per proteggere dalle fiamme le strutture d'acciaio, anche se questi rivestimenti possono essere differenti in termini di formulazione e spessore (i rivestimenti ad alto spessore sono utilizzati solitamente per la protezione dall'incendio di acciaio, mentre quelli a spessore ridotto sono indispensabili per ottenere un polimero dotato di proprietà ritardanti di fiamma accettabili). Questi rivestimenti ritardanti di fiamma rappresentano*

*un'area in continua crescita dell'industria produttrice di rivestimenti.*

*Tuttavia, l'esposizione a lungo termine alle condizioni ambientali può causare la perdita di alcune delle proprietà funzionali di questi materiali, riducendone la loro efficacia nel corso del tempo. Poiché la sicurezza antifiamma è un requisito valido per tutta la vita utile della struttura edile, vale a dire per decine di anni, è importante*

*compiere ricerche sulla prestazione protettiva a lungo termine di questi rivestimenti esposti alle condizioni atmosferiche (raggi UV, umidità, acqua, prodotti chimici). La degradazione avviene in seguito all'attacco fisico o chimico derivante dalle condizioni ambientali, spesso causata dalla combinazione di agenti degradanti e può coinvolgere diversi meccanismi chimici e fisici. Al fine di evitare il peggioramento delle proprietà antifiamma del rivestimento, si applica solitamente una finitura.*

*Inoltre, le proprietà adesive nell'interfaccia rivestimento/substrato si accentuano o con il pretrattamento superficiale oppure con uno strato di primer per garantire un'adesione soddisfacente del rivestimento intumescente, qualsiasi sia*

Fig. 1 Flame retardant self-stratifying coatings concept

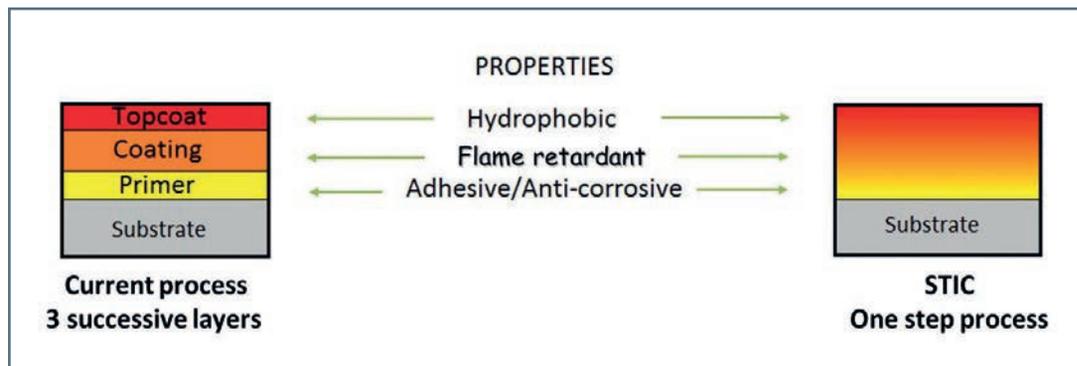


Fig. 1 Tecnologia dei rivestimenti ritardanti di fiamma autostratificanti

of the fire properties of the coating, a topcoat is usually applied. Moreover, the adhesion properties at the coating/substrate interface are usually improved either with a surface pre-treatment or with a primer layer to ensure the good adhesion of the intumescent coating, whatever the substrate (steel or plastic).

Thus, two or three different layers with three specific properties (e.g. adhesive, fire retardant and hydrophobic) are generally needed to provide durable fire retardant capabilities to the polymer or fire resistance to steel. These multilayered systems usually require complex application and curing procedures which are sometimes incompatible with industrial constraints. Indeed, multiple formulation,



application and processing steps not only contribute to environmental waste generation and pollution but they also use excessive amounts of energy until a solid film has been produced.

In addition, in most cases, including aerospace and industrial maintenance applications, the primer or undercoat must be top-coated within a specific period of time otherwise inter-coat adhesion will be compromised.

The processing time could thus be very long with economic consequences. The reduction of the number of layers is highly desirable, so as to form multilayered films from

a single coat system that stratifies, while providing equivalent or better overall performance compared to the current systems. As presented in Figure 1, the self-stratifying approach allows a one-step formation of complex multi-layer or gradient coating structures directly onto plastics or steel, combining optimised surface and adhesion properties in one coating composition.

A homogeneous mixture of incompatible polymers forming a polymer/polymer composite structure is necessary for self-stratifying phenomenon to occur, and the resulting coating should possess unique properties in a wide range of uses. These coatings have been developed mainly for automotive, self-healing and weather-resistant applications, but the self-stratifying approach has never been considered in the fire retardant and fire protection fields.

This concept thus constitutes a great possible versatile process for a broad range of fire retardant applications and could thus favor an industrial eco-efficient development of products, taking into account the reduction of solvents and labor cost. A flame-retardant self-stratifying coating would thus completely fit the needs of both the finishing industry in general and the flame retardant coating industry in particular, and opens the door to a real breakthrough and challenge in this field.

The “Self-stratifying Intumescent Coating” or STIC project, funded by the French National Research Agency (ANR), started in 2015 in Lille University. It gathers researchers specialised in the development of flame retardant materials



il substrato (acciaio o plastica).

Quindi, sono generalmente richiesti due o tre strati differenti dotati di tre proprietà specifiche (ad esempio adesiva, ritardante di fiamma e idrofoba) al fine di fornire la funzionalità ritardante di fiamma al polimero o la resistenza alla fiamma all'acciaio.

Questi sistemi pluristratificati richiedono solitamente procedure applicative complesse e reticolanti che sono spesso incompatibili con le restrizioni industriali. In realtà, la formulazione, l'applicazione e le fasi di processo non soltanto contribuiscono a generare materiali di scarto e inquinamento ambientale, ma fanno uso anche di quantità eccessive di energia fino al momento in cui si produce un film solido.

Oltre a questo, in molti casi, fra cui le applicazioni in campo aerospaziale e di manutenzione industriale, il primer o lo strato intermedio devono essere rivestiti entro un lasso di tempo specificato per non compromettere

l'adesione interstrato. La durata del trattamento può essere notevole con le annesse conseguenze economiche.

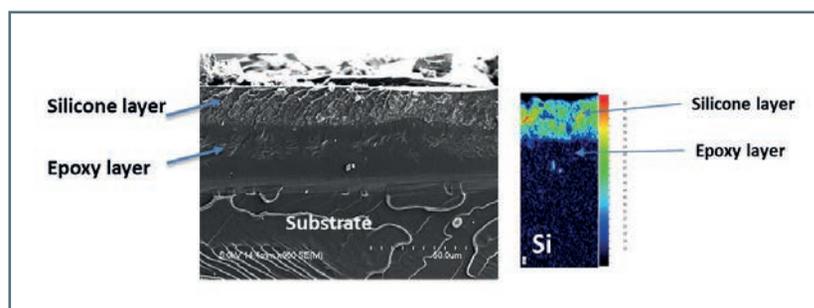
La riduzione del numero di strati è auspicabile per formare film multistratificati da un unico sistema di rivestimento che si stratifica, fornendo nello stesso tempo una prestazione generale equivalente o migliore rispetto ai sistemi attuali.

Come rappresentato in Figura 1, la tecnica di autostratificazione consente la formazione in un'unica fase di strutture complesse pluristratificate o a gradiente, direttamente sulla plastica o l'acciaio, associando proprietà adesive e superficiali ottimizzate in una composizione unica.

Per attivare l'autostratificazione, è necessaria una miscela omogenea di polimeri incompatibili che formano una struttura composita polimero/polimero e il rivestimento che ne deriva deve possedere proprietà uniche per una vasta gamma di utilizzi.

Questi rivestimenti sono stati sviluppati principalmente per applicazioni nel campo automobilistico, autorigenerante e resistente alle intemperie, ma la tecnica dell'autostratificazione non è mai stata presa in considerazione per le proprietà protettive e ritardanti di fiamma. Questa tecnologia

**Fig. 2** Example of epoxy/ silicone self-stratifying coating - Scanning Electron Microscope cross section and EDS analysis in Silicon



**Fig. 2** Esempio di rivestimento autostratificante silicone/epossidico - sezione trasversale microscopia a scansione elettronica e analisi EDS nel silicio

## FLAME RETARDANTS

## RITARDANTI DI FIAMMA



and in the formulation of coatings. First results obtained are extremely promising, as perfect self-stratifying systems have been obtained when applied on plastics, based on fluoropolymer/epoxy resins and silicone / epoxy resins systems.

As depicted in Figure 2, type I self-stratifying coatings are obtained, i.e. giving rise to two well distinct and homogeneous layers.

Aim was to make this coating flame retardant; to achieve this purpose, flame retardant fillers (FR) must be incorporated in the formulation, if possible at low level, to keep both the aesthetic aspect and the self-stratification of the coating. Pigments or fillers can indeed affect stratification, visual appearance and adhesion properties.

Recent researches seem to establish that the use of additives in self-stratifying coatings mainly disfavors the stratification: indeed, the majority of fillers promotes the compatibility between resins: decompatibilizers, dispersants, leveling agents, flow control and surface active agents were shown to drastically deteriorate the level of stratification. However, FR additives had never been studied previously with this concept.

We showed that the addition of a low percentage of a solid



*costituisce quindi un processo versatile per una vasta serie di applicazioni ritardanti di fiamma e può quindi favorire uno sviluppo industriale ecoefficiente dei prodotti, che prenda in considerazione la riduzione di solventi e dei costi operativi.*

*Un rivestimento ritardante di fiamma e autostratificante sarebbe quindi del tutto idoneo a soddisfare le esigenze dell'industria delle finiture in generale e dei produttori di rivestimenti ritardanti di fiamma in particolare, aprendo le porte a una vera e propria rivoluzione e lanciando una nuova sfida in questo campo.*

*Il progetto "Rivestimento autostratificante intumescente" o STIC, finanziato dall'Agenzia nazionale francese per la Ricerca (ANR), è stato avviato nel 2015 presso l'Università di Lille. A questo progetto cooperano ricercatori specializzati nello sviluppo di materiali ritardanti di fiamma e nella formulazione di rivestimenti.*

*I primi risultati ottenuti sono stati veramente incoraggianti perché si sono ottenuti sistemi autostratificanti perfetti quando applicati sulla plastica, a base di sistemi fluoropolimerici/resine epossidiche e siliconici/resine epossidiche. Come mostrato in Figura 2, sono stati prodotti rivestimenti autostratificanti del tipo 1, vale a dire con la formazione di*



(e.g. iron oxide, calcium carbonate) or liquid (e.g. bisphenol-Abis(diphenyl phosphate) (BDP) and resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP)) fire retardant do not alter adhesion, aesthetic aspect or self-stratification of the coatings.

Moreover, some of these fillers, and in particular iron oxide at 2.5 % PVC (Pigment Volumic Concentration), migrate during coating curing in the silicon phase and allow decreasing drastically the flammability of these coatings, leading to a high Limiting Oxygen Index (LOI) of 33 vol.% (versus 27 for raw plastic) and a V0 rating at the standardized UL-94 test (versus non classified for raw plastic).

Incoming studies are now focusing on designing flame retardant self-stratifying coatings using bio-based resins, and on the life cycle analysis (LCA) of this process to estimate its gain in term of environmental impact compared to the multi-layer classical process.

#### KEY COLLABORATORS

The project gathers two teams of Lille University:

- In the Unit of Materials and Transformations (UMET), team Engineering of Polymeric Systems (ISP): Prof. Maude Jimenez (coordinator), Agnès Beaugendre (PhD student), Dr. Mathilde Casetta, Prof. Sophie Duquesne, Dr. Séverine Bellayer and Dr. Stéphanie Degoutin.
- In the Unit of catalysis and solid chemistry (UCCS), from the team Molecular Chemistry and Formulation (LCMF): Dr. Christel Pierlot.

#### PAPERS PUBLISHED ON THAT SUBJECT

- Beaugendre, S. Degoutin, S. Bellayer, C. Pierlot, S. Duquesne, M. Casetta, M. Jimenez, Self-stratifying coatings: A review, Progress in Organic Coatings 110 210-241 (2017) [doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.03.011].
- A. Beaugendre, S. Saidi, S. Degoutin, S. Bellayer, C. Pierlot, S. Duquesne, M. Casetta, M. Jimenez, One pot flame retardant and weathering resistant coatings for plastics: a novel approach, RSC Advances 7 40682-40694 (2017) [doi: 10.1039/C7RA08028J].
- A. Beaugendre, S. Degoutin, S. Bellayer, C. Pierlot, S. Duquesne, M. Casetta, M. Jimenez, Self-stratifying epoxy/silicone coatings, Progress in Organic Coatings 103 101-110 (2017) [doi:10.1016/j.porgcoat.2016.10.025].
- Beaugendre, S. Degoutin, S. Bellayer, C. Pierlot, S. Duquesne, M. Casetta, M. Jimenez, Self-stratification of ternary systems including a flame retardant liquid additive, Coatings, 2018, 8 448 (2018) [doi:10.3390/coatings8120448].



*due strati omogenei e ben distinti. La finalità da perseguire è stata quella di realizzare questo rivestimento ritardante di fiamma e a tal fine nella formulazione devono essere incorporati i riempitivi ritardanti di fiamma (FR), se possibile in quantità moderate così da conservare sia le proprietà estetiche che autostratificanti del rivestimento. I pigmenti o i riempitivi possono veramente influire sulla stratificazione, sulle proprietà estetiche e di adesione.*

*Le recenti attività di ricerca hanno rivelato che l'utilizzo di additivi nei rivestimenti autostratificanti ostacola chiaramente la stratificazione: in effetti, la maggior parte dei riempitivi promuove la compatibilità fra le resine e i de-compatibilizzanti, i disperdenti, i livellanti, i principi attivi superficiali e di controllo della fluidità hanno dimostrato di deteriorare drasticamente la prestazione stratificante. Tuttavia, gli additivi FR non erano mai stati studiati prima utilizzando questa tecnica.*

*Abbiamo dimostrato che l'aggiunta di una quantità percentuale minima di ritardante di fiamma solido (ad esempio ossido di ferro, carbonato di calcio) o liquido (ad esempio bisfenolo-Abis(difenil fosfato) (BDP) e resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) non altera le proprietà adesive, estetiche o di autostratificazione dei rivestimenti. Inoltre, alcuni di questi riempitivi e in particolare l'ossido di ferro con PVC al 2,5% (concentrazione in volume del pigmento), migrano durante la reticolazione del rivestimento nella fase silicica riducendo drasticamente l'infiammabilità di questi rivestimenti e causando un alto indice di ossigeno limite (LOI) di 33 vol % (rispetto al 27 della plastica grezza) e un valore V0 nel test standardizzato UL-94 (rispetto alla plastica grezza non classificata).*

*Gli studi attuali si stanno concentrando sullo sviluppo di rivestimenti autostratificanti ritardanti di fiamma usando le resine di origine naturale e anche sull'analisi del ciclo di vita (LCA) di questo processo per valutarne i vantaggi in termini di impatto ambientale rispetto al processo classico di pluristratificazione.*

#### COLLABORATORI CHIAVE

*Il progetto è condotto da due team dell'Università di Lille:*

- *Nell'Unità Materiali e Trasformazioni (UMET), team Ingegneria dei sistemi polimerici (ISP): Prof. Maude Jimenez (coordinatore), Agnès Beaugendre (studente dottorando), Dr. Mathilde Casetta, Prof. Sophie Duquesne, Dr. Séverine Bellayer e Dr. Stéphanie Degoutin.*
- *Nell'Unità di Catalisi e chimica dei solidi (UCCS), dal team Chimica Molecolare e Formulazione (LCMF): Dr. Christel Pierlot.*