

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ**



Rozprawa doktorska

**Analiza wpływu wybranych środków ogniochronnych
na właściwości palne materiałów epoksydowych**

mgr Aneta Łukaszek-Chmielewska

Praca doktorska

wykonana w Szkole Głównej Służby Pożarniczej

pod kierunkiem

bryg. dr hab. Marzeny Pólka, prof. nadzw. SGSP

Warszawa 2013

Serdecznie dziękuję:

Mojej Pani promotor **bryg. dr hab. Marzenie Pólka, prof. nadzw. SGSP** za zaangażowanie naukowe, wsparcie oraz życzliwość podczas realizacji badań i pisania niniejszej pracy.

Mężowi, Mamie i Teściom za wyrozumiałość, cierpliwość, uśmiech i słowa otuchy, a także chciałabym podziękować za opiekę duchową i czuwanie nade mną mojemu ukochanemu Świętej Pamięci **Tacie**.

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	6
WSTĘP	8
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA	10
1. <i>Spalanie materiałów polimerowych</i>	10
2. <i>Mechanizmy zachodzące podczas spalania materiałów polimerowych</i>	13
3. <i>Modyfikacje ogniochronne materiałów polimerowych i żywic epoksydowych</i>	22
4. <i>Toksyczność i dymotwórczość produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów polimerowych</i>	39
5. <i>Żywice epoksydowe oraz metody ich utwardzania</i>	45
6. <i>Technologia otrzymywania żywic epoksydowych</i>	51
II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	55
7. <i>Cel i zakres pracy</i>	55
8. <i>Charakterystyka stosowanych materiałów</i>	58
8.1. <i>Sposób przygotowania materiału badawczego do badań</i>	59
9. <i>Opis zastosowanych w pracy metod badawczych</i>	61
10. <i>Wyznaczanie wartości wskaźników tlenowych oraz ciepła spalania badanych materiałów epoksydowych</i>	66
Opis wykonania oznaczeń wskaźnika tlenowego i ciepła spalania	66
Wartości wskaźników tlenowych i ciepła spalania	67
11. <i>Wyznaczanie temperatury powierzchni materiałów przy której nastąpił samozapłon fazy gazowej materiałów epoksydowych</i>	70
Sposób przygotowania próbek do badań	70
Opis sposobu wykonania analiz	70
Wyniki pomiarów i ich analiza	70
12. <i>Badanie cech pożarowych niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie materiału epoksydowego w warunkach ciepłno – przepływowym symulujących I fazę pożaru</i>	75
Sposób przygotowania próbek do badań	75
Otrzymane wyniki pomiarów	76

Analiza wyników badań właściwości termofizycznych i termokinetycznych badanych materiałów	81
13. Szacowanie zasięgu widzialności w dymie powstałym w trakcie spalania materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie	88
Obliczanie zasięgu widzialności	91
14. Właściwości mechaniczne materiałów epoksydowych.....	103
Wykonanie analiz.....	103
Wyniki pomiarów mechanicznych	104
Analiza otrzymanych wyników	104
15. Badanie składu analizowanych materiałów epoksydowych przed rozkładem termicznym oraz ich stałej pozostałości po rozkładzie termicznym.....	106
Wykonanie analiz.....	106
Wyniki pomiarów.....	106
Analiza otrzymanych wyników i wnioski	107
16. Badanie powierzchni kompozycji epoksydowych przed i po rozkładzie termicznym dla gęstości strumienia ciepła 30 kW/m^2	110
Wykonanie analiz.....	110
Analiza otrzymanych wyników morfologii badanych materiałów	117
17. Analiza termograwimetryczna materiałów epoksydowych.....	120
Sposób przygotowania próbek	120
Wykonanie analiz.....	120
Analiza otrzymanych wyników	120
18. Analiza lotnych produktów degradacji powstałych w warunkach rozkładu termicznego żywicy epoksydowej i jej kompozycji modyfikowanych przeciwogniowo.....	132
Sposób przygotowania próbek	132
Wykonanie analiz.....	132
Analiza otrzymanych wyników	133
19. Analiza porównawcza wpływu zastosowanych w badaniach dodatków ogniochronnych na zmianę palności badanych materiałów epoksydowych	149

20. <i>Wnioski końcowe wpływu zastosowanych w badaniach dodatków ogniochronnych na zmianę palności żywicy epoksydowej Epidian 5</i> ..	156
Załącznik 1.....	163
LITERATURA	173
SPIS RYSUNKÓW	182
SPIS TABEL.....	187
STRESZCZENIE.....	188
ABSTRACT.....	190

WYKAZ SKRÓTÓW

- TBBPA – tetrabromobisfenol A
- TGDDM – 4,4'-diamino-difenylometan
- TEDAP – tri(2 – aminoetylo)triamid kwasu fosforowego (V)
- DTDCP – ditlenek dicyklopentadienu
- DTWCH – ditlenek winylocykloheksenu
- DOP – tlenek 9, 10 – dihydro – 9 – oksa – 10 – fosfofenantrenu
- HIPS – polistyren wysokoudarowy
- PMMA – poli(metakrylan metylu)
- ATH – wodorotlenek glinu (III)
- MDH – wodorotlenek magnezu (II)
- MMT – montmorylonit
- ZMMT – zmodyfikowany montmorylonit
- LER – ciekłe żywice epoksydowe
- EDGD – eter diglicydylowy
- Ep 5 – Epidian 5
- MM – organicznie zmodyfikowany montmorylonit
- Apyral – hydroksytlenek glinu
- PM – polifosforan melaminy
- Fyrol PNX – zmodyfikowany kwas ortofosforowy (V)
- Z – 1 (TECZA) – trietylenotetraamina
- LOI – wskaźnik tlenowy
- WAXD – szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska
- IR – spektroskopia w podczerwieni
- EDS/EDX – spektroskopia rentgenowska z rozpraszaniem energii (z ang. energy dispersive spectrometry/energy dispersive X-ray)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
- TG – termograwimetria
- DTG – termograwimetria różnicowa
- FTIR – spektroskopia fourierowska
- TG – FTIR – termograwimetria sprzężona ze spektroskopią w podczerwieni
- HRR_{sr} – średnia szybkość wydzielania ciepła z jednostki powierzchni materiału
- HRR_{max} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła z jednostki powierzchni materiału

THR – całkowite ciepło wydzielone z jednostki powierzchni materiału
 SEA_{sr} – średnia efektywna pochłaniająca światło powierzchnia cząstek dymu w m² powstałych w czasie rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału
 MLR_{sr} – średnia szybkość ubytku masy z jednostki powierzchni materiału
 HOC – średnie efektywne ciepło spalania
 m_k – końcowa masa próbki
 m_p – masa początkowa próbki
 m(t) – masa próbki po czasie spalania t
 TSP – całkowita ilość wytworzonego dymu z jednostki powierzchni materiału
 CO_{sr} – średnia wartość wytwarzanego tlenku węgla z 1 kg materiału
 CO_{2sr} – średnia wartość wytwarzanego ditlenku węgla z 1 kg materiału
 T_{zap} – czas do trwałego zapłonu
 σ – naprężenie przy zerwaniu
 ε – wydłużenie względne przy zerwaniu
 E – moduł sprężystości przy rozciąganiu
 K_s – współczynnik ekstynkcji
 \dot{V}_s – strumień objętościowy produktów rozkładu termicznego i spalania
 Δm – ubytek masy próbki materiału
 t – czas
 V – objętość pomieszczenia
 \dot{m} – zmiana masy próbki w czasie
 C – stała charakteryzująca sposób świecenia obserwowanego przedmiotu w dymie albo światłem własnym lub odbitym
 t_{kr} – czas osiągnięcia przez parametr pożaru wartości krytycznej
 t_{syg} – czas zadziałania sygnalizacji pożarowej
 t_{pod} – czas podjęcia ewakuacji przez ludzi
 t_d – czas dotarcia ludzi w bezpieczne miejsce
 Z_{kr} – krytyczny zasięg widzialności
 PCS – ciepło spalania
 T_{onset} – temperatura początku rozkładu termicznego
 T_{50%} – temperatura 50% ubytku masy
 T_{max} – temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy

WSTĘP

Tworzywa polimerowe są używane niemal w każdej dziedzinie życia codziennego dzięki takim zaletom, jak: mały ciężar właściwy, bardzo dobre właściwości dielektryczne i duża wytrzymałość mechaniczna, a także doskonała przyczepność oraz odporność na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych. Ze względu na wyjątkowo korzystne właściwości i stosunkowo proste metody przetwórstwa materiały polimerowe znajdują coraz częstsze zastosowanie w budownictwie, transporcie, elektronice, elektrotechnice, medycynie itp.

Obecnie tworzywa polimerowe stanowią około 30% materiałów stosowanych do budowy i wyposażenia budynków mieszkalnych i są czynnikiem wpływającym na rozwój i pionierskie innowacje w branży przemysłowej. Materiały polimerowe mimo tak wielu zalet mają również wady, do których można zaliczyć między innymi stosunkowo małą stabilność termiczną i wytrzymałość oraz łatwopalność, stąd też mogą stwarzać zagrożenie pożarowe.

W Polsce ginie w pożarach rocznie około 500 osób [1], natomiast w Europie śmierć ponosi około 5000 osób w ciągu roku [2]. Dlatego też problem zmniejszenia palności materiałów jest cały czas aktualny i w wielu placówkach naukowych poszukuje się nowych środków zwiększających odporność termiczną spalanych materiałów. Dodatki, które po wprowadzeniu do materiału zmniejszają jego palność są określane między innymi mianem antypirenów lub inhibitorów spalania.

W literaturze przedmiotu opisanych jest około 175 antypirenów [3], które można zakwalifikować do czterech podstawowych grup, a mianowicie: nieorganiczne, halogenowe, fosforoorganiczne oraz azotowe. Zgodnie z danymi statystycznymi podanymi w raporcie „World Flame Retardants - Industry Study with Forecasts for 2014 & 2019” firma konsultingowa prowadząca badania rynku chemicznego w skali światowej prognozuje roczny wzrost zapotrzebowania na związki zmniejszające palność w ilości 6,1% tonażowo do 2014 roku [4]. Wzrost ten jest związany z zaostżaniem norm bezpieczeństwa pożarowego w światowym prawodawstwie oraz pogłębiającą się świadomością społeczną w dziedzinie bezpieczeństwa przeciwpożarowego.

Wadą niektórych środków ogniochronnych jest to, że powodują one między innymi zwiększenie toksyczności produktów spalania i rozkładu termicznego

modyfikowanych materiałów oraz mogą podwyższać zadymienie w środowisku występowania pożaru [5, 6].

Ponad połowa wypadków śmiertelnych w czasie pożaru jest spowodowana przez wdychanie toksycznych produktów spalania materiału oraz dym, który powoduje ograniczenie widzialności i utrudnia ewakuację ludzi z palącego się pomieszczenia [6]. Jest to zazwyczaj najszybciej pojawiający się czynnik stwarzający zagrożenie dla życia człowieka w warunkach pożaru. Do niedawna palność tworzyw sztucznych zmniejszano poprzez dodawanie do materiałów polimerowych związków chloru lub bromu. Mimo, że ta metoda uniepalniania jest bardzo skuteczna i stosunkowo tania, to jednak wydzielające się w trakcie spalania silnie korozyjne i drażniące związki chlorowodoru i bromowodoru oraz występujące duże zadymienie na skutek spalania aromatycznych związków bromu spowodowały, że kraje członkowskie Unii Europejskiej dążą do ograniczenia a z czasem – całkowitego wycofania środków ogniochronnych opartych na bromo-, chloropochodnych i zastąpienia ich ekologicznymi inhibitorami reakcji spalania.

Należy zwrócić uwagę, że obecnie coraz większym zainteresowaniem na rynku cieszą się nanokompozyty polimerowe. Główną przyczyną powodującą wzrost zainteresowania tego typu materiałami jest to, że wprowadzenie antypirenu w postaci nano już w stosunkowo małym stężeniu powoduje m.in. zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła oraz poprawę właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych polimeru w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem polimerowym. Do dziś pojawiło się stosunkowo mało publikacji o wpływie nanomateriałów na bezpieczeństwo pracy i zagrożenie zdrowia ludzi podczas wytwarzania oraz spalania tego typu materiałów. Z tego powodu konieczne jest określenie wpływu obecności nanomodyfikatorów w środowisku pożaru, m.in. na dymotwórczość i toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

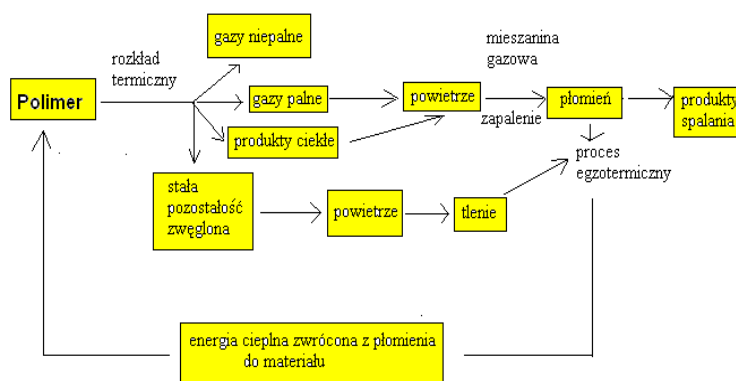
1. Spalanie materiałów polimerowych

Zjawisko spalania towarzyszy nieodłącznie człowiekowi w życiu codziennym. Spalanie jest źródłem energii cieplnej, natomiast po jej przetworzeniu także elektrycznej i mechanicznej.

W literaturze można spotkać wiele definicji procesu spalania, m.in.:

- Spalanie to szybka reakcja utleniania [7].
- Spalanie to proces wieloetapowy, podczas którego zachodzą powiązane ze sobą złożone zjawiska chemiczne i fizyczne [8].
- Spalanie jest to szybka, egzotermiczna reakcja chemiczna w fazie gazowej [9,10].
- Spalanie jest to reakcja chemiczna zachodząca pomiędzy paliwem i utleniaczem, podczas której wydzielane jest ciepło [11].

Do chwili obecnej mechanizmy zachodzące w trakcie spalania nie są do końca wyjaśnione z powodu licznych reakcji chemicznych zachodzących w fazie stałej lub gazowej, przebiegających z różnymi szybkościami i opisanych złożonymi równaniami kinetycznymi. Do najistotniejszych czynników decydujących o spalaniu materiału polimerowego można zaliczyć: budowę chemiczną, gęstość, objętość i kształt próbek, szybkość spalania i wydzielania ciepła, sposób zapłonu, czas i energię potrzebną do zapalenia materiałów polimerowych w danych warunkach, oddziaływanie z otoczeniem itp. [7]. Uproszczony schemat procesu spalania materiałów polimerowych przedstawiono na rys. 1.

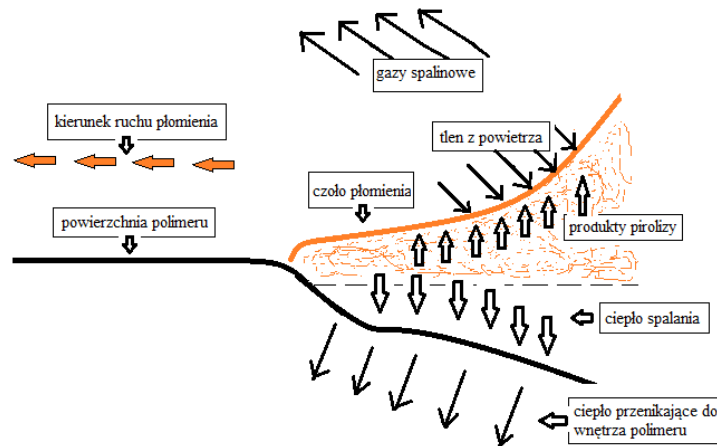


Rys. 1. Uproszczony schemat procesu spalania materiału polimerowego, wg Troitzcha [12]

Zgodnie z przedstawionym schematem procesu spalania polimerów można zauważyć, że do zainicjowania reakcji spalania konieczna jest energia dostarczona w postaci promieniowania cieplnego lub przyłożenie efektywnego bodźca energetycznego. Jeśli temperatura powierzchni materiału polimerowego na skutek energii wyzwanej w wyniku pęknięcia wiązań chemicznych cząsteczek materiału palnego, będzie odpowiednio duża (równa krytycznej temperaturze zapłonu powierzchni materiału) rozpocznie się proces rozkładu termicznego bądź pirolizy, prowadzący do powstania produktów gazowych. Lotne produkty rozkładu termicznego, mieszając się z tlenem zawartym w powietrzu, tworzą mieszaninę palną, która może ulec zapłonowi wymuszonemu lub samorzutnemu, jeśli temperatura, ciśnienie i stężenie gazów osiągną wartość wystarczającą do zapoczątkowania palenia. Na czas niezbędny do zapłonu fazy gazowej wytworzonej z materiału polimerowego składa się czas potrzebny na ogrzanie polimeru do temperatury rozkładu (zależny od masy polimeru) oraz czas potrzebny na ustalenie się odpowiedniego stężenia produktów rozkładu w mieszaninie z powietrzem. Aby doszło do zapłonu palnej fazy gazowej, należy wziąć pod uwagę szybkość dyfuzji i tworzenia produktów gazowych do otaczającej atmosfery. Wartość masowej szybkości powstawania produktów gazowych musi być na tyle wystarczająca, aby szybkość wydzielania ciepła z materiału przewyższyła ilość ciepła przechodzącego do otoczenia. W przeciwnym razie palne produkty gazowe mogą ulec rozproszeniu do otoczenia i wówczas w pobliżu powierzchni polimeru nie będzie osiągnięte ich stężenie, pozwalające na zapłon. Palna faza gazowa utworzona z polimeru ulegnie zapłonowi, jeżeli stężenie przynajmniej jednego ze składników mieszaniny palnej osiągnie stężenie równe dolnej granicy wybuchowości.

W chwili zapłonu pojawia się na powierzchni materiału płomień, czyli obszar spalania, w którym, zachodzą egzotermiczne reakcje pomiędzy gorącymi produktami rozkładu termicznego lub pirolizy polimeru oraz zazwyczaj gazowym utleniaczem, najczęściej powietrzem [7]. Przykładowy sposób rozchodzenia się płomienia po powierzchni polimeru przedstawiono na rys. 2.

Jak można zauważyć na rys. 2., czoło płomienia rozchodzi się nad powierzchnią palącego się materiału polimerowego z największą szybkością ponieważ jest ono bezpośrednio poddane działaniu promieniowania cieplnego przy jednoczesnym dostępie tlenu atmosferycznego.



Rys. 2. Schemat rozprzestrzeniania się płomienia nad powierzchnią materiału polimerowego [13]

Ponadto w płomieniu zachodzą egzotermiczne reakcje utleniania, którym towarzyszy wydzielanie ciepła i promieniowania świetlnego. Część tej energii pochłania nierozłożony jeszcze materiał polimerowy, który w wyniku sprzężonej energii zwrotnej produkuje dalsze lotne produkty rozkładu termicznego i podtrzymuje reakcję spalania w płomieniu. Wytworzony strumień ciepła oraz promieniowanie zaabsorbowane w innych partiach materiału lub na innych wyrobach w warunkach pożarowych stanowi kolejne źródła pożaru.

Istotny wpływ na proces spalania polimeru mają następujące czynniki:

- stężenie tlenu (niedobór tlenu powoduje zmniejszenie szybkości spalania paliwa, co w konsekwencji może doprowadzić do zaniku płomienia),
- fizyczne i chemiczne właściwości materiału (tj. wartość ciepła spalania, ciepła właściwego, współczynnik przewodnictwa cieplnego, współczynnik konwekcji itp.),
- kształt, rozmiar i stan powierzchni materiału polimerowego (morfologia próbki),
- profile stężeniowe substratów i produktów na każdym etapie spalania,
- prędkość przemieszczania się płomienia,
- warunki otoczenia – temperatura, ciśnienie, wilgotność,
- rodzaj atmosfery otaczającej spalany polimer,
- parametry kinetyczne opisujące reakcję termicznego rozkładu materiału itp.

2. Mechanizmy zachodzące podczas spalania materiałów polimerowych

Spalanie materiałów polimerowych jest procesem wieloetapowym, w którym można wyróżnić zarówno zjawiska chemiczne, jak i fizyczne. Do chwili obecnej mechanizm reakcji zachodzący w płomieniu nie został jeszcze dostatecznie zbadany, co bardzo często utrudnia, a nawet uniemożliwia przewidywanie przebiegu pożaru z udziałem materiałów polimerowych. Spalanie materiałów polimerowych zachodzi w układzie wielofazowym, z udziałem fazy gazowej lub skondensowanej (ciekłej lub stałej) oraz na pograniczu fazy stałej i gazowej. W spalaniu może dominować mechanizm rodnikowy, jeżeli o przebiegu procesu decyduje nagromadzenie rodników lub cząstek aktywnych, bądź też termiczny, jeżeli główną rolę odgrywa nagromadzone ciepło [7]. W odpowiednio wysokiej temperaturze następuje pękanie wiązań chemicznych w makrocząsteczkach, o których stabilności decydują oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowe, co w konsekwencji prowadzi do destrukcji polimeru.

Autorzy prac naukowych [14-17] zaproponowali trzystopniowy mechanizm spalania polimerów, nie uwzględniając budowy tworzywa, czyli składników wchodzących w jego skład. W pierwszym etapie spalania dla zakresu temperatur od 100°C do 250°C dostarczona energia pozwala na eliminację wody, jeśli polimer ma w swojej strukturze wbudowane atomy tlenu lub chlorowcowodorów z polimeru. Drugi etap obejmuje wyższy zakres temperatur, a mianowicie 250 - 500°C. Pochłonięta w tym procesie energia jest wystarczająca do rozrywania wiązań w głównym łańcuchu polimeru, co w konsekwencji prowadzi do jego depolimeryzacji lub całkowitej destrukcji. W wyniku tego powstają małe fragmenty (monomery), które mogą ulegać procesowi spalania lub w procesie rekombinacji fragmentów łańcucha są zdolne do tworzenia skondensowanych pierścieni aromatycznych. Powstałe w ten sposób m.in. związki aromatyczne są stabilne w tym zakresie temperatur. W ostatnim etapie, czyli dla temperatur wyższych niż 500°C związki aromatyczne powstałe w poprzednim etapie ulegają dalszej kondensacji. Powstaje wówczas warstwa zwęglona, która posiada właściwości izolujące, utrudniające przepływ masy i ciepła między fazami stałą i gazową w procesie spalania. Początkowo warstwa zwęglona przyjmuje konsystencję gęstej cieczy. Niemniej jednak po połączeniu się z gazowymi produktami spalania tworzy spienioną, spęczniałą ochronną powłokę ognioodporną.

Szybkość rozkładu termicznego materiału polimerowego zależy od:

- temperatury,
- szybkości przepływu powietrza w układzie,
- energii aktywacji reakcji rozkładu,
- termicznej stabilności polimeru i jego właściwości fizycznych,
- szybkości reakcji chemicznych rozkładu.

W zależności od tego, jaki polimer ulega rozkładowi termicznemu i zarazem gdzie następuje rozerwanie łańcucha, mogą powstawać różne produkty końcowe, co zostało przedstawione w tabeli 1, opracowanej na podstawie literatury [7].

Tab. 1. Mechanizmy rozkładu termicznego polimerów [7]

Lp.	Mechanizm rozkładu	Przykłady polimerów	Produkty powstałe w wyniku rozkładu termicznego polimeru
1.	pękanie wiązań w przypadkowych miejscach w łańcuchu	polipropylen, polistyren, polietylen i inne	monomery i oligomery
2.	rozerwanie wiązania na końcu łańcucha	poli(metakrylan metylu), polimetakrylonitryl, poliformaldehyd i inne	monomer z wydajnością 90 — 100%
3.	odrywanie od łańcucha grup bocznych	poli(chlorek winylu), poli(alkohol winylowy), i inne	małe cząsteczki, koks
4.	sieciowanie	poliakrylonitryl, poli(oksy-m-ksylen) i inne	koks oraz małe ilości produktów lotnych

Charakterystyczną cechą w przypadku procesu destrukcji polimerów, zachodzącą zgodnie z mechanizmem 1 — czyli pękaniem wiązań w przypadkowych miejscach łańcucha — jest tworzenie wolnych rodników. Mechanizm tej reakcji można przedstawić w postaci następującego równania:



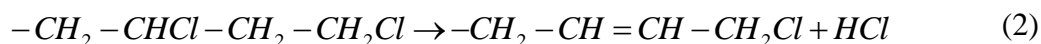
gdzie:

P_n – polimer zbudowany z n – merów,

R_{n-k}^{\bullet} – rodnik zawierający $(n - k)$ merów w łańcuchu,

R_k^{\bullet} – rodnik zawierający k – merów w łańcuchu.

W przypadku mechanizmu polegającego na odrywaniu grup bocznych od szkieletu łańcucha otrzymano szkielet, który tworzy warstwę skarbonizowaną bądź produkt o strukturze grafitopodobnej. Natomiast grupy boczne, reagując ze sobą, powodują powstawanie substancji małowcząstkowych, które są przeważnie łatwopalne. Uproszczony schemat reakcji polegającej na odrywaniu grup bocznych z utworzeniem struktur sprzężonych wiązań podwójnych i potrójnych oraz wydzieleniem HCl przedstawiono poniżej:



Produkty rozkładu nieposiadające grup bocznych oraz podstawników mogą ulegać reakcji sieciowania. W wyniku tego procesu powstaje warstwa zwęglona (koks), charakteryzująca się zwartą strukturą i zwiększoną odpornością na spalanie. Utrudnia ona dopływ ciepła do wnętrza spalanego materiału, a także ogranicza powstawanie lotnych produktów rozkładu, w wyniku czego zmniejsza się palność polimeru. Powstawanie na powierzchni spalanego materiału warstwy skarbonizowanej jest jednym z najskuteczniejszych sposobów zmniejszania palności polimeru, a można to osiągnąć, dodając do materiału odpowiednie antypireny.

Bardzo rzadko się zdarza, aby rozkład materiału polimerowego zachodził według jednego ściśle określonego mechanizmu, zazwyczaj dominuje mechanizm mieszany.

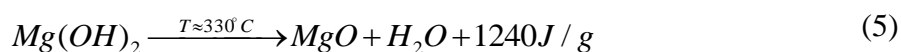
O składzie chemicznym powstałych produktów oraz mechanizmie procesu destrukcji decydują następujące parametry: budowa chemiczna makrocząsteczki (rodzaje wiązań, grupy aromatyczne, usieciowanie), wprowadzane dodatki (napelniacze, plastyfikatory, środki ogniochronne), szybkość ogrzewania materiału, temperatura końcowa oraz efekty cieplne zachodzące podczas reakcji [7].

W procesie destrukcji polimeru jako pierwsze ulega zerwaniu najsłabsze wiązanie, a zwiększenie liczby grup aromatycznych w łańcuchu głównym powoduje poprawę termostabilności polimeru oraz zwiększenie ilości produktów skarbonizowanych powstałych w czasie rozkładu materiału polimerowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wydajność powstawania warstwy zwęglonej (koks) jest wprost proporcjonalna do stopnia aromatyczności polimeru. Polimery aromatyczne są uważane zatem za składnik wyjściowy do tworzenia materiału skarbonizowanego. Nie tylko budowa polimeru ma tak istotny wpływ na rozkład termiczny materiału, jak również zdolność do tworzenia warstwy izolacyjnej w postaci warstwy zwęglonej. Dodatki ogniochronne wpływają również na mechanizmy zachodzące w trakcie spalania materiału polimerowego.

Związki ogniochronne mogą wpływać na przebieg procesu spalania materiału. Dąży się do znalezienia takich dodatków uniepalniających, których zastosowanie spowodowałoby między innymi:

- zmniejszenie ilości emitowanych gazów powstałych w drugim etapie spalania,
- wydzielanie gazów niepalnych,
- zwiększenie pojemności cieplnej układu,
- podwyższenie temperatury zapłonu materiału itp.

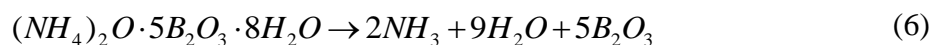
Wodorotlenek glinu – $Al(OH)_3$ czy wodorotlenek magnezu – $Mg(OH)_2$ wprowadzone do materiału polimerowego po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury rozkładają się z wydzieleniem pary wodnej oraz odpowiednich tlenków:



Reakcje (4) i (5) są endotermiczne i pozwalają na utrzymanie temperatury tworzywa poniżej temperatury zapłonu produktów lotnych palnych. Powstałe w trakcie rozkładu termicznego tlenki (Al_2O_3 , MgO) wraz z produktami karbonizacji tworzą na powierzchni spalanego materiału warstwę szklistą częściowo skarbonizowaną. Uwolniona para wodna rozcieńcza lotne produkty rozkładu polimeru, zmniejszając tym samym stężenie palnych gazów poniżej dolnej granicy wybuchowości.

Wodorotlenki nie są jedynymi przykładami nieorganicznych antypirenów. Do tej grupy należą również uwodnione borany, a także talk, mika, włókno szklane,

nanokompozyty i inne [8], które w podwyższonej temperaturze rozkładają się z wydzielaniem dużej ilości wody, np.:



Nanokompozyty polimerowe, w odróżnieniu od tradycyjnych antypirenów, wymagają relatywnie niskiego napelnienia. W roli modyfikatorów występują warstwowe krzemiany organiczne. Poprawa odporności na działanie ognia to efekt powierzchniowej struktury zwęglenia, która powoduje izolację termiczną polimeru oraz opóźnia emisję gazów powstałych podczas spalania nanokompozytów.

Antypireny halogenowe mogą ulegać pirolizie lub rozkładowi termicznemu w stanie stałym albo odparowywać do fazy gazowej. W fazie stałej, wraz ze wzrostem temperatury w związkach organicznych zawierających w swojej budowie halogen (najczęściej chlor lub brom), jako pierwsze pęka wiązanie pomiędzy atomem węgla i halogenu. W wyniku tego procesu powstają rodniki halogenowe, mogące reagować z atomem wodoru dowolnej cząsteczki, na skutek czego dochodzi do powstania halogenowodoru (HCl lub HBr).



gdzie:

RX – związek organiczny zawierający halogen,

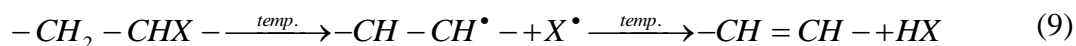
R^\bullet, P^\bullet – makrorodnik,

X – halogen (Cl lub Br),

X^\bullet – rodnik halogenowy (Cl^\bullet, Br^\bullet),

HX – halogenowodór (HCl, HBr).

Jeżeli atom halogenu oraz wodór występują jednocześnie przy tym samym atomie węgla w cząsteczce, wówczas może dojść do powstania podwójnego wiązania:



Powstały w wyniku rozkładu termicznego antypirenu rodnik halogenowy X^\bullet może reagować ze stopionym polimerem, powodując powstanie makrorodników, które w odpowiednio wysokiej temperaturze mogą ulegać dalszej degradacji. Otrzymany skład produktów pirolizy polimeru, w wyniku modyfikacji ogniochronnej, jest zazwyczaj różny od składu przy braku antypirenu.

W fazie gazowej lotne produkty termodestrukcji mieszaniny polimer–antypiren halogenowy przechodzą do strefy płomienia, gdzie biorą udział w reakcji utleniania tlenku węgla do ditlenku węgla. Jest to reakcja odpowiedzialna za źródło ciepła w płomieniu:



Powstałe w wyniku reakcji rozkładu produkty przechodzą do płomienia, gdzie odparowują, stając się źródłem halogenowodoru, który bierze udział w reakcji z rodnikami wodoru oraz rodnikami hydroksylowymi:



W wyniku, tych reakcji reaktywne rodniki (H^\bullet, OH^\bullet) są zastępowane przez mniej aktywne rodniki (X^\bullet). W efekcie tego procesu temperatura ulega obniżeniu, co ostatecznie skutkuje wygaszeniem ognia.

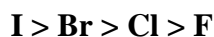
W płomieniu zachodzi również reakcja odtwarzania zużytego halogenowodoru, aby mógł on przez jak najdłuższy czas pełnić funkcję wydajnego inhibitora spalania:



gdzie:

L – cząstka lub cząsteczka obojętna np.: H_2, H_2O itp.

Efektywność halogenów w zmniejszaniu palności polimerów przedstawia się następująco [4]:



Kolejność ta wynika z łatwości rozrywania wiązania halogen – węgiel i uwalniania rodników do strefy płomienia. Znaczenie dla efektywności antypirenow halogenowych ma także rodzaj węgla, z którym halogen jest związany, co przedstawia się następująco [4]:

węgiel: **alifatyczny > alifatyczny cykliczny > aromatyczny**

Jak się dowiadujemy z publikacji [7–8, 18, 19] istotną poprawę skuteczności w opóźnieniu spalania materiału polimerowego uzyskano w wyniku połączenia chlorowcowego antypirenu z tlenkiem metalu (tlenek antymonu, tlenek bizmutu, tlenek cyny). Wykazują one efekt synergistyczny.

Najlepsze efekty w opóźnieniu spalania materiału polimerowego, otrzymano w wyniku takiego połączenia, gdy na jeden atom antymonu przypadają trzy atomy chloru $Sb:Cl = 1:3$ [4, 18]. W wyniku reakcji halogenowodoru HX ($X = Cl, X = Br$) z tritlenkiem antymonu Sb_2O_3 powstaje lotny i toksyczny halogenek antymonu SbX_3 lub $SbOCl$. Halogenki antymonu ulegają rozkładowi w płomieniu, gdzie działają jako zmiatacze rodników (H^\bullet, OH^\bullet). Ponadto, wśród produktów rozpadu obecne są również takie związki jak tlenek antymonu SbO oraz sam antymon Sb , które pełnią funkcję katalizatorów reakcji rekombinacji rodników [8, 18, 19]. Reakcje zachodzące w płomieniu w obecności trójtlenku antymonu są następujące [8, 19]:

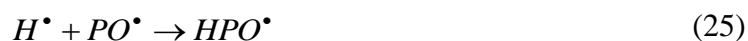


Tritlenek antymonu oraz inne tlenki metali działają również w fazie skondensowanej. Ich zadaniem jest tworzenie na powierzchni spalanego polimeru warstwy skarbonizowanej – koksu. W reakcji ze związkami organicznymi zawierającymi brom lub chlor powstają halogenki metali, których zadaniem jest przyspieszanie powstawania struktury usieciowanej i karbonizacja.

Dużym zainteresowaniem cieszą się materiały ogniochronne zawierające w swojej budowie atom/atomy fosforu, ponieważ gazowe produkty ich rozkładu są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej. Antypireny fosforowe, podczas spalania materiałów polimerowych, wykazują działanie w fazie gazowej lub skondensowanej, albo jednocześnie w obu fazach. Mechanizm ich działania zależy od budowy chemicznej polimeru, warunków spalania itp.

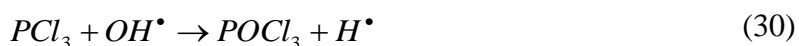
W fazie skondensowanej grupy funkcyjne zawierające fosfor ulegają rozkładowi termicznemu z wydzieleniem kwasu fosforowego i polifosforowego, który tworzy na powierzchni spalanego materiału warstwę ochronną o dużej lepkości, niewielkim współczynniku przewodnictwa i małej dyfuzji. Zadaniem tej warstwy jest ograniczenie dostępu ciepła do wnętrza materiału, a dzięki temu następuje zmniejszenie stężenia lotnych składników palnych w strefie płomienia, co w rezultacie powoduje obniżenie temperatury płomienia.

W fazie gazowej antypireny fosforowe wykazują podobny mechanizm działania jak halogenowe środki ogniochronne. Ich głównym zadaniem jest wchodzenie w reakcje z rodnikami bardziej aktywnych i zastępowanie ich przez mniej reaktywne. Mechanizm ich działania można przedstawić na przykładzie tlenku trifenylfosfiny. W wyniku rozkładu termicznego tego tlenku otrzymano kwas ortofosforowy (V), który rozpada się na kolejne fragmenty [7, 8, 19]:



Na szczególną uwagę zasługuje rodnik PO^\bullet , ponieważ katalizuje on rekombinację rodników wodorowych oraz usuwa z płomienia rodnik hydroksylowy, zmniejszając tym samym temperaturę płomienia i ilość wydzielanego ciepła.

Związki fosforowe i chlorowcowe (zwłaszcza brom) są skuteczniejszymi inhibitorami spalania niż każdy z nich wprowadzony do materiału polimerowego z osobna, a zatem wykazują również efekt synergistyczny. Mechanizm ich działania jest złożony i zależy od rodzaju związku zawierającego fosfor i chlorowiec, a także od budowy chemicznej polimeru. Wykazują one działanie ogniochronne zarówno w fazie gazowej, jak i skondensowanej. W fazie gazowej powodują usuwanie reaktywnych rodników z płomienia:



W fazie stałej związki fosforowe i chlorowcowe przyczyniają się do powstawania warstwy zwęglonej (koks) na powierzchni materiału. Jak przedstawiono w literaturze [7] najlepszy efekt w tłumieniu spalania uzyskuje się, gdy zawartość bromu do fosforu jest równa trzy do jednego (Br : P = 3 : 1).

3. Modyfikacje ogniochronne materiałów polimerowych i żywic epoksydowych

Środki ogniochronne są to substancje chemiczne, które mogą być wprowadzane do cząsteczki polimeru w trakcie syntezy lub sieciowania (tzw. związki reaktywne) lub w końcowym etapie przetwarzania (tzw. związki addytywne). Zadaniem ich jest opóźnianie procesu spalania poprzez zmniejszenie szybkości reakcji pirolizy i/lub utleniania tworzyw w trakcie kontaktu z płomieniem. Antypireny¹ mogą ingerować w proces spalania polimeru zarówno w fazie stałej, ciekłej i gazowej poprzez:

- zmianę szybkości procesu pirolizy bądź rozkładu termicznego na skutek zmniejszenia stężenia lotnych, palnych składników małowcząsteczkowych, co w konsekwencji powoduje, że uboga mieszanka palna nie jest w stanie samorzutnie się zapalić, jak również nie jest zdolna do podtrzymania procesu spalania w płomieniu [20],
- tworzenie porowatej warstwy zwęglonej chroniącej przed działaniem zewnętrznego strumienia ciepła w postaci promieniowania lub konwekcji [7, 21–24],
- powstrzymywanie ognia dzięki wprowadzeniu np.: chlorowcopochodnych do polimeru (szczególnie związków bromu i chloru), których zadaniem w fazie gazowej jest zastępowanie rodników bardziej reaktywnych odpowiedzialnych za spalanie rodnikami mniej aktywnymi [3, 22, 25–28],
- endotermiczny rozkład środków ogniochronnych, na skutek czego następuje obniżenie temperatury palnej fazy gazowej [8, 27–31].

Antypiren wprowadzony do polimeru powinien spełniać następujące funkcje [7, 30–32]:

- mieć wysoką skuteczność w zapobieganiu pożarom,
- tworzyć jednorodną mieszaninę z matrycą polimerową,
- wykazywać stabilność chemiczną i fizyczną w warunkach użytkowania,
- nie wytwarzać substancji toksycznych i korozyjnych w czasie spalania i stosowania,

¹ Antypiren – opóźniacz palenia

- obniżać temperaturę rozkładu termicznego materiału i tworzyć na powierzchni materiału warstwę zwęgloną, stanowiącą barierę izolacyjną spalanego materiału, która znacznie utrudnia przepływ masy i ciepła między fazą stałą i gazową w procesie spalania,
- wydzielać niepalne gazy rozcieńczające produkty rozkładu termicznego i znacznie utrudniać zapłon mieszaniny palnej,
- zwiększać pojemność cieplną oraz przewodność materiału polimerowego, co pozwoli na rozpraszanie ciepła w materiale i zarazem utrudni jego lokalne nagrzanie,
- podnosić odporność na działanie wody oraz powinien być stosunkowo tani itp.

Taki środek, który spełniałby jednocześnie wszystkie wyżej wymienione cechy nie został jeszcze poznany. Niemniej jednak należy zwrócić uwagę na fakt, że dzięki wprowadzeniu inhibitorów do polimeru uzyskuje się poprawę jego właściwości uniepalniających, ale jednocześnie bardzo często dochodzi do pogorszenia jego cech mechanicznych. Zwiększenie przy tym ilości wydzielanego dymu i toksycznych produktów rozkładu termicznego nie jest korzystne dla środowiska naturalnego.

Dlatego wciąż trwają intensywne badania w ośrodkach naukowych na całym świecie, których celem jest otrzymanie inhibitorów spalania o właściwościach zbliżonych do modelowych.

Na rynku jest dostępny duży zasób związków opóźniających palenie, które można podzielić na następujące grupy [5, 31–33]:

- organiczne lub nieorganiczne środki ogniochronne zawierające atomy fosforu, krzemu, azotu lub boru oraz inne atomy metali,
- napełniacze nieorganiczne w postaci wodorotlenków, tlenków, węglanów, nanonapełniaczy,
- synergistyczne (wzmocnienie właściwości uniepalniających przy niższym stężeniu dla wprowadzanych razem komponentów) układy uniepalniające, zawierające jednocześnie atomy fosforu i krzemu, fosforu i azotu i inne.

Antypireny halogenowe są wprowadzane jako dodatki do materiału polimerowego lub jako elementy budowy łańcucha makrocząsteczki w procesie polimeryzacji [7]. Wzrost efektywności działania inhibitorów w płomieniu dla

związków o identycznej budowie chemicznej, różniących się wyłącznie atomem halogenu w cząsteczce, przedstawia się następująco: $I > Br > Cl > F$ [3, 8, 29]. Związki zawierające w swojej budowie jod charakteryzują się zbyt małą stabilnością termiczną, natomiast w przypadku fluoru siła wiązania z atomem węgla jest zbyt duża, a ponadto uwolnione rodniki fluoru są bardzo reaktywne i zbyt szybko wchodzą w reakcje chemiczne w fazie stałej, co znacznie obniża ich skuteczność działania jako środków opóźniających palenie materiału polimerowego. Dlatego też szeroko stosowane są wyłącznie związki chloru i bromu. Działają one zarówno w fazie gazowej, jak i skondensowanej [29]. W fazie skondensowanej powodują one ograniczenie emisji lotnych produktów palnych kosztem zwiększenia ilości nielotnych produktów rozkładu termicznego, tworząc warstwę zwęgloną. W fazie gazowej natomiast powodują usuwanie rodników z płomienia, w wyniku czego następuje przerwanie łańcucha reakcji utlenienia tlenku węgla do ditlenku węgla. Właśnie ta reakcja jest odpowiedzialna za źródło ciepła w płomieniu. Związki bromu są częściej stosowane jako środki ogniochronne, gdyż wykazują niemal dwukrotnie większą skuteczność jako inhibitory spalania w stosunku do związków chloru, ponieważ produkty ich rozkładu są mniej lotne w wysokiej temperaturze. Niestety w trakcie spalania emitują znaczne ilości toksycznego dymu, co zostało szeroko opisane w literaturze [3, 7–8, 20, 29, 34–36]. Efekt działania tych inhibitorów jest widoczny dopiero przy dość dużej zawartości chloru i bromu w cząsteczce antypirenu. W przypadku chloru efekt uniepalniania jest osiągalny dopiero przy zawartości powyżej 20% wag., a bromu powyżej 7% wag. Stosowanie tak dużych ilości środków ogniochronnych, powoduje zazwyczaj pogorszenie właściwości mechanicznych i aplikacyjnych materiału. Dzięki efektom synergicznym możliwe jest użycie mniejszej ilości tych pierwiastków. W obecności tritlenku antymonu i tritlenku molibdenu, jak również związków fosforowych [8, 20, 29, 30] wykazują one znacznie lepszy efekt uniepalniania w porównaniu z użyciem każdego z tych związków z osobna.

Tritlenek antymonu stosowany w połączeniu z chlorowcowanymi związkami organicznymi tworzy układ ogniochronny skuteczniejszy niż halogenowe antypireny stosowane osobno. Wprowadzenie Sb_2O_3 do epoksydu powoduje pogorszenie jego właściwości przewodzących i nieznaczną zmianę składowej konwekcyjnej energii cieplnej przekazywanej do powierzchni wyrobu. W związku z tym w początkowym etapie spalania tworzy się warstwa zwęglona, która powoduje ograniczenie pirolizy czy

też rozkładu termicznego spalanego materiału. Niemniej jednak próbki modyfikowane tritlenkiem antymonu wydzielają więcej dymów niż próbki z dodatkiem MoO_3 [7, 8].

Tritlenek molibdenu działa głównie w fazie skondensowanej i powoduje zwiększenie liczby etapów rozkładu termicznego modyfikowanego materiału, na skutek czego powstaje większa ilość warstwy zwęglonej. Należy jednak zauważyć, że najlepsze rezultaty uniepalniania materiałów otrzymano w wyniku jednoczesnego użycia Sb_2O_3 lub MoO_3 razem ze środkami halogenowymi.

Badania wykazały, że halogenki antymonu rozkładają się w gazowej strefie przedpłomieniowej oraz w płomieniu, gdzie działają jako „zmiatacze” rodników H^\bullet oraz OH^\bullet . W fazie stałej chlorek antymonu powoduje obniżenie lepkości stopionego kompozytu, co wpływa na zwiększenie szybkości powstawania warstwy zwęglonej. W literaturze [17] opisano również synergistyczny efekt pomiędzy bromoorganicznymi związkami i wodorotlenkiem glinu, który polega na opóźnieniu wydzielania gazów palnych w początkowej fazie spalania.

Do najczęściej na skalę przemysłową stosowanych antypirenów zawierających chlor należą następujące związki:

- dodekachloropentacyklooktadeka-7,15-dien,
- perchloropentacyklodekan,
- heksachlorocyklopentadien.

Do najbardziej aktywnych inhibitorów bromowych należą:

- kwas tetrabromoftalowy,
- tetrabromobisfenol A (TBBPA) [7-8, 26-27].

W krajach członkowskich Unii Europejskiej dąży się obecnie do ograniczenia stosowania antypirenów halogenoorganicznych, ponieważ emitowany w trakcie spalania chlorowodór lub bromowodór działają silnie korozyjnie, co zmniejsza niezawodność pracy urządzeń, a ponadto związki te są silnie drażniące i już nawet w małych stężeniach powodują podrażnienia układu oddechowego, uniemożliwiając oddychanie. Do niekorzystnych efektów działania chlorowcopochodnych zaliczyć można również zwiększenie zadymienia w środowisku pożaru, co znacznie utrudnia ewakuację ludzi z miejsca pożaru i prowadzenie działań gaśniczych. W związku z tym coraz większym powodzeniem cieszą się środki bezhalogenowe, do których zalicza się związki powstałe na bazie fosforu. Uważa się bowiem, że gazowe produkty rozkładu wybranych związków zawierających fosfor są najskuteczniejszymi inhibitorami

spalania w fazie gazowej [36]. Mechanizm ich działania zależy od: rodzaju związku fosforowego zastosowanego, jako uniepalniacza, od budowy matrycy polimerowej i od warunków spalania. Jak podaje literatura, antypireny fosforowe mogą działać w fazie skondensowanej [8, 20, 26–27, 37–42] lub gazowej [20, 26, 38, 41, 43–44], bądź też jednocześnie w obu fazach [26, 37, 45–46].

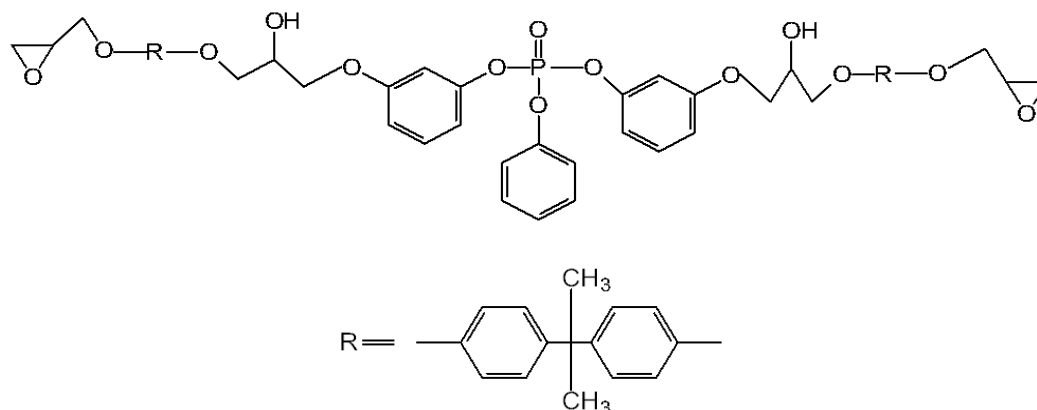
W fazie skondensowanej grupy funkcyjne zawierające fosfor są przekształcane, w wyniku rozkładu termicznego do nielotnych kwaśnych związków oksyfosforowych, które katalizują odwodornienie polimeru do węgla i tym samym przyczyniają się do powstania warstwy zwęglonej. Kwasy polifosforowe tworzą ponadto na powierzchni spalanego materiału szklistą powłokę, która działa ochronnie w pierwszej fazie powstawania warstwy zwęglonej. Powłoka ta utrudnia dopływ ciepła do wnętrza polimeru, a ponadto poprzez niewielką dyfuzję lotnych produktów rozkładu termicznego ogranicza dopływ paliwa, co w konsekwencji skutkuje obniżeniem temperatury płomienia.

W fazie gazowej związki zawierające fosfor powodują wychwytywanie rodników bardziej aktywnych i zastępowanie ich mniej reaktywnymi, w wyniku czego obniża się temperatura płomienia i zarazem zmniejsza się ilość wydzielanego ciepła. Wykazano [7, 47–50], że inhibitory zawierające fosfor mają wysoką skuteczność w uniepalnianiu polimerów zawierających atomy tlenu w makrocząsteczce, gdyż w środowisku pożaru reagują z grupami wodorotlenowymi. Już stosunkowo niewielka ilość tego antypirenu, np.: dodatek zaledwie 1% wag. fosforu do celulozy zwiększa kilkakrotnie wydajność tworzenia pozostałości zwęglonej, co znacznie utrudnia jego spalanie [8, 20]. W trakcie spalania materiałów modyfikowanych związkami fosforu emitowane są stosunkowo mniej toksyczne gazy oraz znacznie mniejsza ilość dymu w porównaniu z materiałami z dodatkiem pochodnych chloru lub bromu, dlatego też można je zaliczyć do ekologicznych modyfikatorów spalania. Niemniej jednak, jak wskazuje literatura [51–54] materiały epoksydowe posiadające w swojej budowie atomy fosforu charakteryzują się mniejszą odpornością termiczną. Początek ich rozkładu termicznego zachodzi wcześniej (dla niższych początkowych temperatur rozkładu termicznego) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym ogniochronnie. Jest to spowodowane obniżeniem gęstości usieciowania. Kolejnym czynnikiem, który może również powodować obniżenie wartości temperatury początku rozkładu termicznego jest wprowadzenie grup zawierających fosfor w skład utwardzaczy do żywic epoksydowych [48–49, 53]. Do najczęściej stosowanych grup związków

fosforowych do modyfikacji ogniochronnych należą: estry oraz pochodne kwasu fosforowego (V) i fosforowego (III), kwas ortofosforowy (V), fosforany alkilowe i aryłowe, czerwony fosfor, halogenowe związki fosforu, sole nieorganiczne zawierające fosfor oraz związki zawierające jednocześnie atomy fosforu i azotu [20, 29, 55]. Do najczęściej stosowanych antypirenów należą czerwony fosfor [19, 56–58], fosforany [19, 59] i różne organiczne związki fosforu [19, 60–62].

W ostatnich latach w literaturze przedmiotu ukazało się wiele informacji na temat stosowania fosforanów fenylu jako monomerów uniepalniających wchodzących w skład żywicy epoksydowej.

W pracy naukowej Wang C. i Shieh J. wprowadzili do żywicy dianowej fosforan bis(3-hydroksyfenilo)fenylu [63]. Zmodyfikowaną w ten sposób dianową żywicę epoksydową przedstawiono na rys. 3.



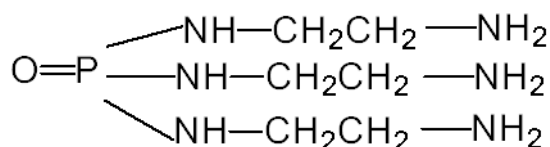
Rys. 3. Żywica epoksydowa usieciowana fosforanem bis(3- hydroksyfenilo)fenylu [63]

W celu sprawdzenia jej właściwości ogniochronnych wyznaczyli wartość wskaźnika tlenowego LOI, który jest miarą zapalności materiałów. Ponadto przeprowadzili analizę termogravimetryczną (TG), której celem było określenie stabilności termicznej zmodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej. Badania termostabilności materiału w warunkach podwyższonej temperatury stanowią jeden z najistotniejszych czynników, określających przydatność aplikacyjną nowo otrzymanych substancji ogniochronnych. Otrzymana przez Wang C. i Shieh J. żywica wykazała wyższą odporność termiczną i lepsze parametry pożarowe w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem epoksydowym oraz w stosunku do żywicy epoksydowej modyfikowanej związkami bromu. Przeprowadzone badania wykazały znacznie wyższy poziom uniepalniania oraz korzystniejsze właściwości termiczne epoksydów modyfikowanych związkami fosforowymi. Wnioski te zostały potwierdzone również w pracach

naukowych [64, 65], w których ukazano wyższość uniepalniania żywic epoksydowych poprzez zastosowanie związków fosforu w porównaniu z użyciem związków halogenowych.

W innych pracach naukowych [66, 67] przedstawiono badania ogniochronne dotyczące żywicy epoksydowej, którą utwardzano za pomocą związku zawierającego w swojej budowie atomy fosforu.

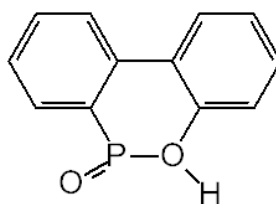
W publikacji [66] żywicę epoksydową utwardzono za pomocą reaktywnej fosforoaminy tri(2-aminoetylo)-triamid do kwasu fosforowego (z ang. N,N',N''- tris(2-aminoethyl)-phosphoric acid triamide) (TEDAP – rys. 4), której wzór strukturalny przedstawiono na rys. 4.:



Rys. 4. Budowa chemiczna TEDAP [66]

W wyniku przeprowadzonych badań spektroskopowych zauważono, że reaktywna amina (TEDAP) zawierająca atom fosforu wykazała działanie ogniochronne tylko w pierwszej fazie rozkładu termicznego, a w kolejnych fazach spowodowała powstanie na powierzchni materiału pęczniejącej warstwy zwęglonej, która pełniła funkcję izolacyjną. Stwierdzono, że materiał modyfikowany ogniochronnie różnił się od niemodyfikowanego tym, że rozkład chemiczny żywicy z dodatkiem fosforu rozpoczął się przy niższych temperaturach i towarzyszyła temu procesowi emisja lotnych produktów rozkładu chemicznego, które pełniły funkcję inhibitorów spalania. Ponadto dla żywicy epoksydowej utwardzonej aminą modyfikowaną atomami fosforu otrzymano wartość wskaźnika tlenowego na poziomie 33%, natomiast w przypadku utwardzenia żywicy typową aminą wartość LOI była równa 21%. Oznacza to, że otrzymana żywica w wyniku utwardzania aminą zawierającą w swojej budowie atomy fosforu stała się materiałem trudnopalnym. Zaobserwowano również obniżenie wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła z 960 kW/m² na 110 kW/m².

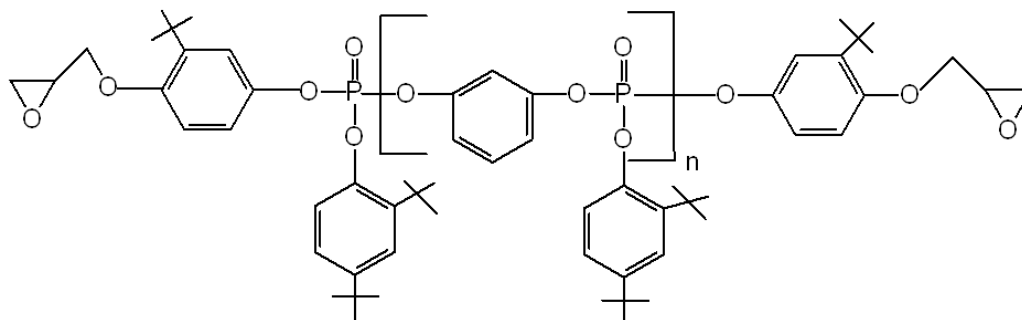
Autorzy pracy [67] użyli do utwardzenia żywicy epoksydowej nowolak, który otrzymali w wyniku reakcji addycji tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu (DOP – rys. 5., C₁₂H₉O₂P) z 4-hydroksybenzylaldehydem (p-hydroksybenzaldehyd, C₇H₆O₂).



Rys. 5. Budowa chemiczna DOP [67]

Wyniki badań uzyskane za pomocą metody termogravimetrycznej (TG) i LOI potwierdziły dobre właściwości uniepalniające utwardzonej żywicy. Wspomniani wyżej autorzy potwierdzili korzystny wpływ zastosowanych antypirenów, gdyż wartość wskaźnika tlenowego była równa 26% w przypadku kompozycji z dodatkiem 2% wag. fosforu, ponadto dla uzyskanej żywicy otrzymali stosunkowo wysoką termostabilność.

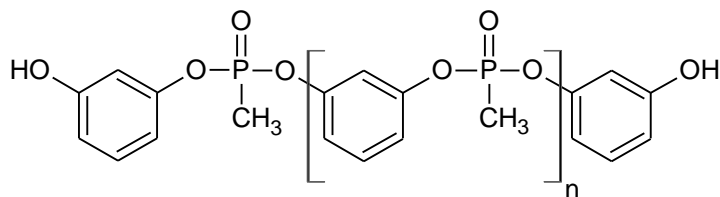
W pracy naukowej [19] opisano sposób otrzymywania żywicy epoksydowej w reakcji epichlorohydryny z difosforanem bis(3-t-butylo-4-hydroksyfenylo-2,4-di-t-butylofenylo)rezorcyny, której wzór strukturalny przedstawiono na rys. 6.



gdzie: $n = 2$ lub $n = 3$

Rys. 6. Budowa chemiczna epichlorohydryny z difosforanem bis(3-t-butylo-4-hydroksyfenylo-2,4-di-t-butylofenylo)rezorcyny [19]

Obecnie na rynku nowością jest środek ogniochronny poli-(1,3-fenylo-metylofosforan) z ang. (poly-(1,3-phenylene methylphosphonate)) o nazwie handlowej Fyrol PMP – rys. 7, będący polimerem na bazie związków fosforoorganicznych, który w sposób homogeniczny miesza się z żywicami epoksydowymi, utwardzaczami i innymi składnikami. Fyrol PMP jest stabilny termicznie, a początek jego rozkładu jest zauważalny dopiero w temperaturze powyżej 330°C.



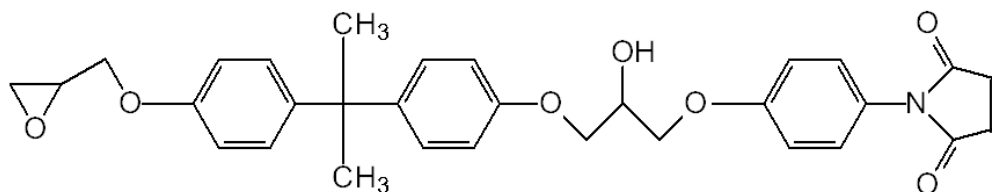
Rys. 7. Budowa chemiczna Fyrol PMP [53]

W literaturze bardzo często opisywane są związki zawierające w swojej budowie atomy fosforu, azotu oraz chlorowcopochodne (zwłaszcza brom). Wynika to z faktu, iż między tymi antypirenami zachodzi zjawisko synergizmu, które oznacza, że jednoczesne użycie związków azotu i fosforu bądź też azotu i bromu w materiałach epoksydowych pozwala uzyskiwać znacznie lepsze efekty opóźniające spalanie niż zastosowanie każdego z tych związków z osobna.

Inhibitowanie spalania polimerów przez układ antypirenów zawierający jednocześnie azot i fosfor jest zjawiskiem złożonym i zależy nie tylko od rodzaju związku azotowego i fosforowego, ale również od budowy chemicznej i właściwości fizycznych polimeru oraz stężenia inhibitorów wprowadzonych do modyfikacji materiału [7–8, 20, 54]. Kwas ortofosforowy wspólnie z zasadami azotowymi m.in. guanidyną, mocznikiem, melaminą itp. jest uważany za bardzo skuteczny inhibitor spalania celulozy i innych materiałów epoksydowych. Jak podaje literatura [62] atomy azotu wzmacniają wiązanie fosforu z polimerem i nie pozwalają na jego usuwanie. Uwalnianie azotu może powodować również rozcieńczanie palnych produktów gazowych [19]. Ponadto związki azotowe pod wpływem temperatury ulegają rozkładowi na produkty gazowe i mogą działać w fazie gazowej, pełniąc funkcję „zmiataczy” rodników oraz w fazie skondensowanej, uczestnicząc w tworzeniu pęczniejących warstw zwęglonych. Związki, które posiadają w swojej budowie wiązanie P - N przyspieszają fosforylację grup hydroksylowych w polimerze. Obecnie największą rolę wśród tej grupy uniepalniaczy pełnią polifosforan amonu i polifosforan melaminy oraz sole melaminy. W wyniku ogrzewania, melamina ulega reakcji kondensacji i powoduje wydzielenie amoniaku z jednoczesnym tworzeniem produktów polimerycznych bardziej stabilnych termicznie niż ona sama. Jak wskazuje literatura [36, 42, 55, 68–71] wykorzystanie połączeń melaminowo–fosforowych oraz amonowo–fosforowych pozwala uzyskiwać bardzo dobre efekty uniepalniające w przypadku

różnych materiałów m.in. żywic poliestrowych i/lub epoksydowych, w poliamidach, poliuretanach i włóknach celulozowych itp.

W pracy Wu, Liu i Hsu zastosowali do badań żywicę maleinoimidowo-epoksydową – rys. 8., którą otrzymali w wyniku reakcji N-(4-hydroksyfenylo)maleinoimidu z eterem diglicydylowym Bisfenolu A.



Rys. 8. Żywica maleinoimidowo – epoksydowa [19]

Otrzymana żywica posiadała w swojej budowie zarówno ugrupowania epoksydowe, jak również maleinoimidowe, które brały udział w reakcji z utwardzaczami aminowymi. W wyniku pomiaru indeksu tlenowego stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości grup maleinoimidowych w żywicy nastąpił wzrost wartości wskaźnika tlenowego z 25,5% do 29,5% i otrzymany materiał charakteryzował się lepszą stabilnością termiczną w porównaniu z żywicą zawierającą w swojej strukturze wyłącznie ugrupowania epoksydowe.

Warte podkreślenia jest to, że również mieszaniny związków fosforowych i bromowych wykazują efekt synergistyczny. Już niewielka ilość tych dodatków wprowadzona do materiału polimerowego pozwala bardzo skutecznie hamować rozwój pożaru, gdyż związki te są aktywne w fazie skondensowanej i wywierają katalizujący wpływ na proces tworzenia warstwy zwęglonej. W pozostałości popielnicznej główną rolę odgrywają związki bromu powstałe na skutek rozkładu termicznego inhibitora. Jak wykazały badania, maksymalną skuteczność w tłumieniu palenia uzyskuje się poprzez zastosowanie związków bromo- oraz fosforoorganicznych, gdzie stosunek bromu do fosforu wynosi trzy do jednego.

Występowanie zjawiska synergizmu pomiędzy związkami bromu i fosforu Br/P zaobserwowano w trakcie procesu spalania polipropylenu (PP), polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA) [8,31]. Stwierdzono, że związki fosforu wraz z produktami rozkładu związku bromowego, przedostając się do strefy płomienia, powodują wyłapywanie rodników, dzięki czemu dochodzi do obniżenia temperatury płomienia.

Niezwykle popularną metodą uniepalniania tworzyw, opisywaną szeroko w literaturze [7–8, 19–20, 28–29, 33, 54] jest stosowanie nieorganicznych związków ogniochronnych, do których zaliczyć można wodorotlenek glinu (III) – ATH, oraz wodorotlenek magnezu (II) – MDH. Powodem, dla którego nieorganiczne inhibitory cieszą się tak dużym zainteresowaniem, jest ich mała toksyczność i/lub dymotwórczość produktów spalania, jak również niewielka korozyjność fazy gazowej w porównaniu z inhibitorami halogenowymi. Endotermiczny rozkład wypełniaczy nieorganicznych pochłania znaczne ilości energii i zapobiega nagrzewaniu się polimeru do temperatury zapłonu, a wydzielająca się w trakcie tego procesu para wodna powoduje w fazie gazowej zmniejszenie stężenia gazów palnych i tlenu poniżej dolnej granicy zapłonu, co w rezultacie prowadzi do obniżenia temperatury płomienia. Tworzące się również w trakcie rozkładu termicznego tlenki Al_2O_3 i MgO wraz z produktami karbonizacji powodują powstanie na powierzchni materiału szklistej warstwy ochronnej, która utrudnia transport lotnych produktów rozkładu do płomienia oraz tlenu do wnętrza materiału. Ponadto warstwa szklista tłumi powstawanie dymu. Niemniej jednak należy podkreślić, iż omawiane antypireny mają również pewne wady. Charakteryzują się niską temperaturą rozkładu, która w przypadku ATH wynosi około 205°C , natomiast dla MDH około 300°C , przy czym temperatura ich rozkładu zależy od wielkości cząstek. Ponadto niezbędne jest wprowadzanie tych dodatków ogniochronnych w dużych ilościach: od 5% do nawet 65% wag. masy materiału, by mogły one zabezpieczać materiał przed spalaniem. Stosuje się ATH i MDH także do uniepalniania żywic termoplastycznych i termoutwardzalnych, nienasyconych żywic poliestrowych, żywic epoksydowych i fenyloowych itp.

Związki cynku, boru jako środki ogniochronne są stosowane do modyfikacji materiałów polimerowych zawierających atomy tlenu. Mieszanina boraksu i kwasu borowego jest używana jako antypiren i jest dodawana do celulozy. Związki cynku biorą udział w reakcjach endotermicznych i wykazują przy tym działanie odwadniające, które polega na eliminacji wody i tworzeniu warstwy zwęglonej, której celem jest izolacja materiału przed działaniem ognia [53, 72–74].

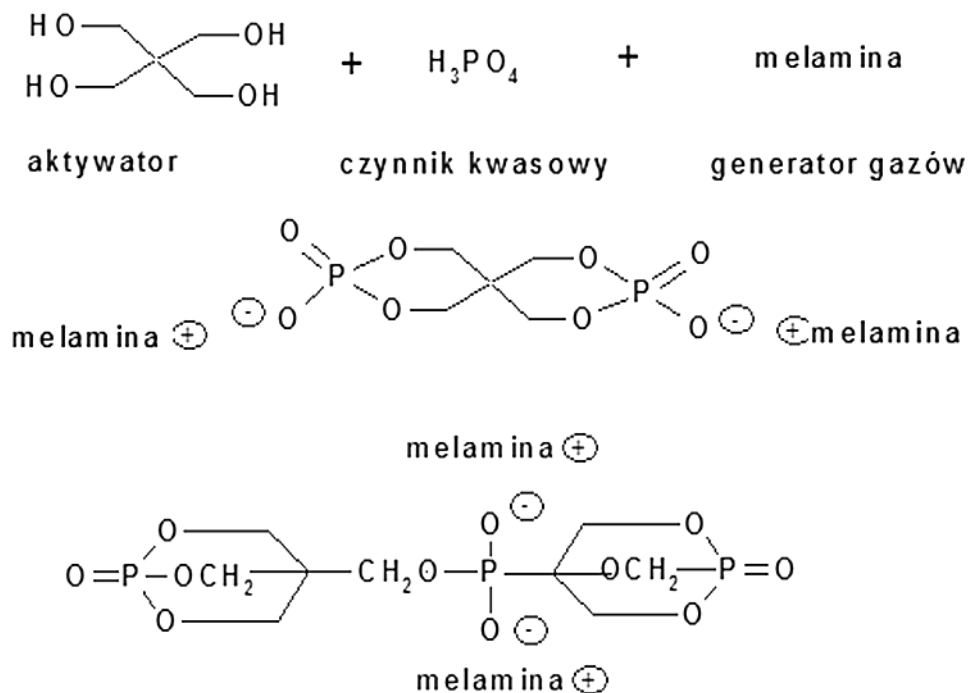
Proste hydraty takie jak gips są także stosowane, jako związki opóźniające spalanie w żywicach poliestrowych i epoksydowych. Ich działanie polega na rozcieńczeniu palnej fazy gazowej [53].

Należy jednak pamiętać, że modyfikując materiał epoksydowy w celu zmniejszenia jego palności można pogorszyć jego właściwości mechaniczne czy estetyczne, dlatego też ciągle poszukiwane są nowe rozwiązania.

Bardzo dużą popularnością cieszą się antypireny, które w trakcie rozkładu termicznego powodują powstanie na powierzchni palącego się materiału pęczniającej warstwy skarbonizowanej. Aby taka powłoka mogła powstać, potrzebne są trzy elementy:

- czynnik inicjujący powstanie warstwy zwęglonej, którym najczęściej są poliole, tj. pentaerytryt, dipentaerytryt,
- katalizator albo czynnik kwasowy, do których zalicza się fosforany,
- generatory gazu, do których zalicza się związki azotu, takie jak mocznik, melamina itp.

Jako przykład można tutaj podać mieszaninę polifosforanu amonowego, dipentaerytryliu i melaminy, która powoduje powstanie na powierzchni spalanego materiału pęczniającej warstwy ochronnej. Schemat reakcji powstawania warstwy zwęglonej przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Mechanizm powstawania pęczniającej warstwy ochronnej dla układu, w skład którego wchodzi polifosforan amonowy + dipentaerytryol + melamina [4]

Aby taka warstwa mogła powstać reakcje chemiczne i zjawiska fizyczne muszą zachodzić w odpowiedniej kolejności. W początkowej fazie zachodzą reakcje powstawania wiązań estrowych, prowadzące do tworzenia cyklicznych struktur fosforanu dipentaerytrytiolu. W dalszym procesie ogrzewania zachodzi emisja wody i amoniaku oraz ma miejsce powstawanie struktur cyklicznych i ich stopniowe przekształcanie w porowatą, pęczniejącą warstwę zwęgloną.

Warstwa ta posiada wiele pozytywnych cech, do których zaliczyć można:

- izolację materiału przed działaniem ciepła i tlenu,
- zabezpieczenie przed utratą wytrzymałości mechanicznej.

Obecnie na rynku antypirenów powodzeniem cieszą się nanokompozyty polimerowe, czyli materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są nanododatki. Uważane są one za materiał XXI wieku i przewiduje się, że w najbliższych latach zakres ich zastosowań będzie wzrastał [75]. Związane jest to z ich właściwościami mechanicznymi oraz termicznymi, które są znacznie lepsze w porównaniu z tradycyjnymi kompozytami. Mniejsza ilość nanododatku wprowadzona do matrycy polimerowej (3 – 5%) zazwyczaj wystarcza, aby poprawić jego właściwości palne i termiczne, nie zmieniając w sposób istotny właściwości mechanicznych. Poprawa właściwości nanokompozytu jest uzależniona od kształtu i rozmiaru nanododatku, stopnia rozwinięcia powierzchni, energii powierzchniowej oraz od sposobu rozmieszczenia nanocząstek w matrycy polimerowej [76].

Ogólnie nanododatki można podzielić na trzy podstawowe grupy:

- metale i związki metali,
- fulereny i nanorurki węglowe,
- krzemiany warstwowe, krzemionka i hydroksyapatyty.

Najczęściej stosowanymi metalami w nanokompozytach polimerowych są srebro, złoto i miedź oraz tlenki żelaza (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), ditlenek tytanu (TiO_2). Głównym celem ich wprowadzenia jest uzyskanie odpowiednich właściwości elektrycznych, m.in. przewodzących, półprzewodzących i antystatycznych.

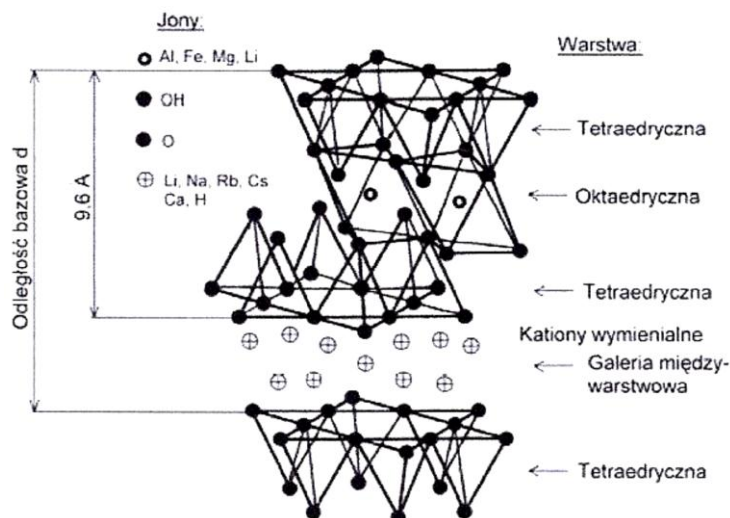
Kolejną grupę stanowią fulereny i nanorurki węglowe, które są stosowane jako nanododatki. Nanokompozyty polipropylenu z udziałem fulerenów cechują się zmniejszoną palnością – zastosowany dodatek ogniochronny powoduje absorpcję wolnych rodników, dzięki czemu powstaje struktura usieciowana. Z tego też względu, w miarę zwiększania stężenia fulerenów poprawia się odporność termiczna kompozytu.

Fulereny znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, m.in. w optyce, akustyce (czujniki akustyczne) czy też w fizyce i mechanice (nadprzewodniki, baterie wysokoenergetyczne). Materiały powstałe na bazie fulerenów znajdują zastosowanie, jako materiały smarujące, włókna wysokowytrzymałe, membrany molekularne czy też nanowarstwy.

Natomiast nanorurki węglowe dodawane są do takich polimerów, jak: poliestry, poliamidy i poliwęglany. Materiały modyfikowane nanorurkami wykazują dużo lepsze właściwości fizyczne i cieplne, w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem, bądź kompozytem z tradycyjnymi napełniaczami mineralnymi. Poprawa tych właściwości polega przede wszystkim na zwiększeniu modułu sprężystości, naprężenia zrywającego, twardości, przewodności cieplnej, niepalności itp. Dodatek 0,5 części wagowych na 100 części wagowych jednowarstwowych nanorurek węglowych do poli(metakrylanu metylu) powoduje, że w trakcie spalania na powierzchni zmodyfikowanego materiału tworzy się niepekająca warstwa zwęglona, która powoduje obniżenie temperatury powierzchni wyrobu, na skutek czego zmniejsza się szybkość pirolizy polimeru i związana z tym szybkość wydzielania gazowych produktów jego rozkładu. Skutkiem tego procesu jest obniżenie temperatury w strefie płomienia i zarazem zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się pożaru [17]. Nanorurki węglowe znalazły zastosowanie w wytwarzaniu sensorów chemicznych [77], urządzeń elektrycznych [78], podłoży katalitycznych [79] i innych.

Największą popularnością wśród nanododatków cieszą się jednak krzemiany warstwowe, a w szczególności montmorylonit (MMT), hektorit i saponit. Zbudowane są one z trzech połączonych ze sobą warstw. Dwie zewnętrzne warstwy to tetraedryczne kryształy ditlenku krzemu, pomiędzy którymi znajduje się oktaedryczna warstwa wewnętrzna, którą tworzą kryształy tlenku magnezowego lub tlenku glinowego. Na rys. 10 przedstawiono warstwy MMT-u połączone ze sobą za pomocą uwspólnionych atomów tlenu [75–76, 80–84]. Ze względu na to, że montmorylonit, zastosowany jako składnik kompozytów polimerowych, wykazuje właściwości hydrofilowe i jest trudno mieszalny z większością polimerów nieodzowne stało się zmodyfikowanie jego właściwości powierzchniowych. Udało się to osiągnąć poprzez wymianę kationów: jonów sodu, wapnia i potasu, znajdujących się między płytkami montmorylonitu na większe kationy alkiloamoniowe, alkilofosfoniowe oraz alkiloimidazoliowe, przy czym rodzaj podstawionych jonów zależy od rodzaju napełnionego polimeru. Najczęściej

wymianie ulega kation metalu na kation organiczny i przeważnie jest nim czwartorzędowy kation amoniowy [77].



Rys. 10. Model struktury krystalograficznej montmorylonitu (MMT) [77]

W wyniku wymiany tych jonów zachodzi zmiana powierzchni glinokrzemianu na hydrofobową ponieważ następuje zwiększenie i ujednorodnienie odległości międzywarstwowych w glinokrzemianie, a przez to osłabienie elektrostatycznych sił kohezji pakietów montmorylonitu, co pozwala na wnikanie łańcuchów polimeru w przestrzeń między warstwami. Po takiej modyfikacji otrzymuje się zmodyfikowany montmorylonit (ZMMT), w którym zwiększona jest odległość między pakietami. Im lepiej mieszalne są składniki kompozytu, tym jest on bardziej stabilny. Glinokrzemiany, które cechują się silniejszym oddziaływaniem z polimerem, pochłaniają więcej ciepła podczas spalania, gdyż jest ono niezbędne do rozkładu fizycznego sieci przestrzennej nanokompozytu.

W literaturze [7, 17, 42, 75–90] można znaleźć wiele informacji na temat polimerów, do których wprowadzano montmorylonit w celu polepszenia niektórych właściwości, bądź nadania kompozytom nowych cech. Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych wykorzystuje się polimery termoplastyczne i termoutwardzalne, m.in. poliolefiny, polistyren i kopolimery styrenu, poliamidy, żywice epoksydowe, nienasycone żywice poliestrowe, poliuretany i inne. W publikacjach [77, 85, 86] przedstawiono, że dodatek niewielkiej ilości napełniacza mineralnego jakim jest ZMMT (przeważnie do 20 części wagowych na 100 części wagowych żywicy) umożliwia poprawę wytrzymałościową żywicy na rozciąganie. Wzrasta ona z około 0,5 MPa dla niemodyfikowanej żywicy do około 8 MPa dla

nanokompozytu zawierającego 25 – 30% wag. ZMMT. Ponadto poprawie ulega również współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz odporność chemiczna, a także wytrzymałość na ściskanie. Należy również zauważyć, że zwiększeniu ulega stabilność termiczna, a ponadto następuje zmniejszenie palności materiału z dodatkiem ZMMT.

Mechanizm zmniejszenia palności jest tłumaczony strukturą nanokompozytu oraz tworzeniem na powierzchni polimeru warstwy zwęglonej, która utrudnia ulatnianie się gazów stanowiących produkty spalania poprzez wydłużenie drogi dyfuzji oraz zwiększenie stopnia krystaliczności na skutek nukleującego² działania płytek MMT. Mechanizm poprawy właściwości fizycznych nanokompozytu nie jest jeszcze do końca zrozumiały i przypuszcza się, że przyczyną tych zmian są odmienne warunki odkształcenia łańcuchów polimeru w przestrzeni ograniczonej między płytkami montmorylonitu oraz oddziaływania międzyfazowe, zachodzące pomiędzy powierzchnią montmorylonitu a łańcuchami polimeru [80–83].

Na podstawie przeglądu literaturowego z zakresu mechanizmów zachodzących podczas spalania materiału polimerowego można sformułować następujące wnioski:

- Skuteczność antypirenów zależy od sposobu wprowadzenia środka ogniochronnego, jak również od jego właściwości fizycznych i chemicznych.
- Inhibitory wprowadzone do polimeru powinny zapobiegać zapłonowi i/lub rozprzestrzenianiu się pożaru po zapłonie fazy gazowej.
- Antypireny powinny wspomagać wytwarzanie warstwy ochronnej szklistej, zwęglonej, która utrudnia przenikanie palnych gazowych produktów pirolizy lub rozkładu termicznego do płomienia, oraz powinny izolować palącą się warstwę od materiału jeszcze nie tak silnie rozgrzanego.
- Struktura warstwy zwęglonej, aby jak najlepiej spełniała swoje właściwości ochronne, powinna być na zewnątrz stosunkowo szczelna, a pod nią powinna znajdować się porowata warstwa stanowiąca izolację cieplną, pozwalającą ograniczyć dopływ energii cieplnej do polimeru.

² Nukleacja, inaczej zarodkowanie, to proces powstawania najmniejszych kryształów substancji rozpuszczonej, jakie są stabilne termodynamicznie w kontakcie z przesyconym roztworem macierzystym. Kryształy te noszą nazwę zarodków. (Chmielewski P., Jezierski A.: Chemia. Słownik encyklopedyczny, Wydawnictwo Europa, Wrocław 1999)

- Antypireny chlorowcopochodne powodują usuwanie z płomienia rodników bardziej reaktywnych i zastępowanie ich mniej aktywnymi, niemniej jednak przyczyniają się również do powstawania substancji toksycznych i korozyjnych (HCl, HBr)
- Gazowe produkty rozkładu antypirenów zawierających atomy fosforu są uznawane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej, jednak mają one również wady, do których można zaliczyć pogorszenie właściwości użytkowych materiału oraz zmniejszenie termostabilności.
- Nieorganiczne wodorotlenki należą do najbardziej rozpowszechnionej grupy środków ogniochronnych, dzięki takim właściwościom, jak: niska cena, łatwość przechowywania, oraz nietoksyczność ich produktów rozkładu. Niemniej jednak, ze względu na niską stabilność termiczną oraz konieczność wprowadzania ich w dużych ilościach do materiału, możliwość ich zastosowania jest ograniczona na skutek pogorszenia właściwości aplikacyjnych modyfikowanych ogniochronnie materiałów.
- Obecnie poszukuje się efektów synergistycznych wśród używanych antypirenów w celu zmniejszenia palności szeroko stosowanych materiałów epoksydowych.
- Nanokompozyty polimerowe uważane są za materiał XXI wieku, ponieważ w porównaniu z tradycyjnymi środkami ogniochronnymi wymagają stosunkowo niskiego napełnienia antypirenami przy zachowaniu dobrych właściwości aplikacyjnych i przetwórczych. Ponadto wykazują lepsze właściwości ogniochronne w porównaniu z kompozytami niemodyfikowanymi, a zaletami ich są: duża termostabilność, ognioodporność, niskie przewodnictwo cieplne, wysoka wytrzymałość oraz to, że produkty ich rozkładu termicznego nie wykazują właściwości korozyjnych.

4. Toksyczność i dymotwórczość produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów polimerowych

W chwili obecnej, materiały polimerowe w tym również wyroby epoksydowe są elementem wchodzącym w skład wyposażenia wnętrz budynków. Ze względu na swój skład chemiczny stwarzają istotne zagrożenie pożarowe ponieważ charakteryzują się stosunkowo niską temperaturą rozkładu, dużą emisji toksycznych produktów rozkładu termicznego, intensywną dymotwórczością i szybkim rozprzestrzenianiem ognia w warunkach pożaru. Jak wskazuje literatura [91] tylko 3–4% ludzi ginie na skutek bezpośredniego oddziaływania płomieni na organizm ludzki, a ponad 50–80% osób umiera na skutek wdychania toksycznych gazów obecnych w środowisku pożaru [7].

Dym stanowi poważne zagrożenie dla życia ludzkiego szczególnie w początkowej fazie pożaru, ponieważ ogranicza widzialność, wywołuje dezorientację, panikę i utrudnia, a nawet, czasami uniemożliwia ewakuację ludzi z budynku.

Dym powstaje na skutek niecałkowitego spalania zdyspergowanych związków powstałych w procesie rozkładu termicznego polimeru. Właściwości dymu, takie jak: szybkość powstawania i właściwa gęstość optyczna zależą od kilku czynników, a mianowicie od:

- budowy chemicznej spalanych związków,
- gęstości strumienia promieniowania cieplnego,
- stężenia tlenu w strefie spalania,
- rodzaju spalania (płomieniowe lub bezpłomieniowe),
- temperatury otoczenia itp. [7]

Dym stanowi ponadto zagrożenie dla ludzi z powodu zawartych w nim toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania [6].

W badaniach przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii stwierdzono, że ponad 24% zgonów, które miały miejsce w wyniku pożaru budynków mieszkalnych było spowodowane tlenkiem węgla [92]. Najlepszym sposobem pozwalającym na zmniejszenie toksyczności środowiska pożarowego jest kontrolowanie czynników odpowiedzialnych za powstanie i rozwój pożaru, a zatem niedopuszczenie do zapłonu palnej fazy gazowej i rozprzestrzeniania się płomieni oraz obniżenie szybkości wydzielania dymu. Dlatego też obecnie wielkim powodzeniem cieszą się środki ogniochronne, których zadaniem jest utrudnienie spalania materiału. Powodują one

zmniejszenie szybkości spalania jak również opóźniają zapłon. Mają jednak też poważną wadę: w czasie ich rozkładu termicznego powstają bardzo często produkty toksyczne. Przykładem mogą tu być halogenowe środki ogniochronne, które w trakcie spalania wydzielają niebezpieczne dla organizmów żywych substancje toksyczne, takie jak:

- gazy toksyczne, tj.: CO, HCl, HF, HCN, NO_x, SO_x itp.,
- nieorganiczne związki drażniące, tj.: fosforany, pozostałości kwasów itp.,
- organiczne związki toksyczne: akroleina, aldehyd akrylowy i krotonowy, a także fenol, diizocyjaniany, i inne,
- związki kancerogenne, do których zalicza się benzen, pochodne izocyjankowe, dioksyiny i dibenzofurany.

Gazy drażniące wraz dymem powodują zakłócenie widzenia, a ponadto utrudniają, bądź uniemożliwiają ucieczkę z miejsca pożaru [7]. Niemniej jednak, jeśli już dojdzie do pożaru, w którym są emitowane toksyczne produkty rozkładu termicznego i spalania, to zarówno za ich rodzaj, jak i ilość odpowiada kilka istotnych czynników, a mianowicie:

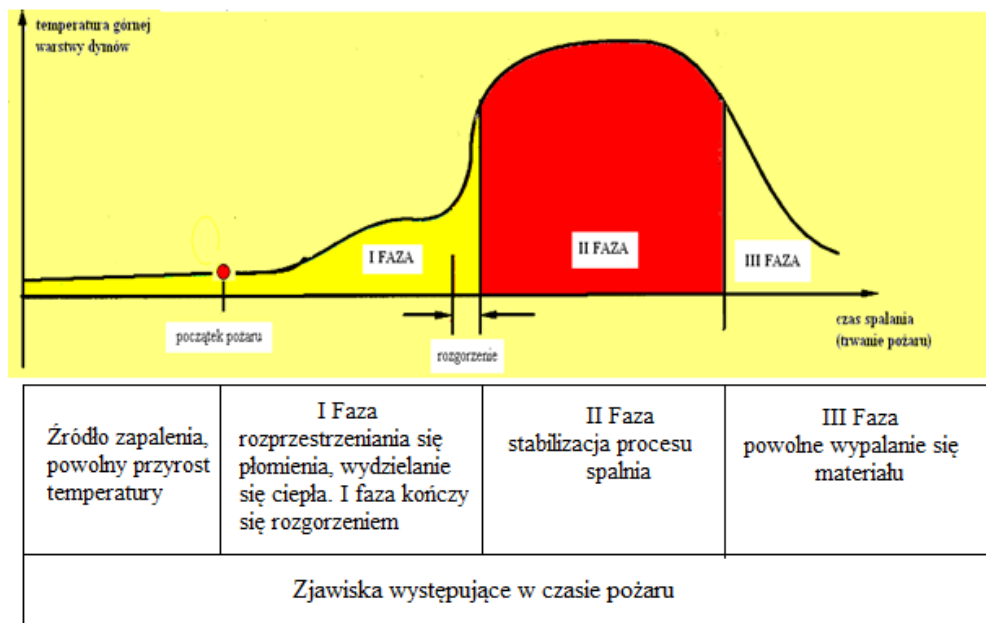
- skład chemiczny i struktura cząsteczkowa materiału [91–94],
- masa i powierzchnia formy użytkowej badanego materiału [91–94],
- warunki rozkładu termicznego i spalania materiałów, które zależą w głównej mierze od fazy rozwoju pożaru [91–94].

Źródłem gazów toksycznych mogą być nie tylko żywice syntetyczne, ale także wszelkie dodatki: napełniacze, plastyfikatory, stabilizatory, barwniki, pigmenty, antypireny, katalizatory i inne [95–96].

Rozważając skład produktów spalania oraz zagrożenia toksyczne, wyróżnia się trzy główne etapy, podczas których mogą powstawać substancje toksyczne [91–93, 96–97]:

- spalanie bezpłomieniowe np. tlenie,
- spalanie płomieniowe w początkowej fazie rozwoju pożaru,
- spalanie płomieniowe w fazie rozwiniętego pożaru lub spalanie w fazie porozgorzeniowej.

Na rys. 11. przedstawiono krzywą obrazującą przebieg pożaru w pomieszczeniu.



Rys. 11. Przebieg pożaru (oprac. własne na podstawie [94])

W fazie początkowej pożaru materiały palne ulegają zazwyczaj spalaniu bezpłomieniowemu. Na tym etapie spalania powstaje największa ilość toksycznych produktów spalania, zwłaszcza tlenku węgla i dlatego też tę fazę pożaru uważa się za najgroźniejszą dla człowieka. Jeśli warunki są sprzyjające, może dojść do zapłonu, w wyniku którego spalanie bezpłomieniowe przechodzi w spalanie płomieniowe. W początkowym okresie spalania płomieniowego powstaje coraz więcej gorących produktów spalania, a zwłaszcza na tym etapie powstaje duża ilość ditlenku węgla i następuje szybki rozwój pożaru w pomieszczeniu, aż do momentu, gdy zaczyna brakować paliwa (pożar z kontrolowanym paliwem) lub też następuje ograniczenie dostępu powietrza (pożar z kontrolowaną wentylacją). Wówczas pożar osiąga stan prawie ustabilizowany i nie obserwuje się gwałtownego wzrostu temperatury (II faza pożaru). Pożar pozostaje w tej formie do czasu, gdy paliwo bądź powietrze zostaną zużyte. W tym czasie ogień w pomieszczeniu gaśnie i następuje spadek temperatury (III faza pożaru). Pożary w zależności od panujących warunków, czyli m.in.: wentylacji, dostępności paliwa i utleniacza, mogą pozostawać na danym etapie bez konieczności przechodzenia każdej z tych faz. W tabeli 2. przedstawiono wszystkie etapy rozwoju pożaru, z uwzględnieniem procesów fizykochemicznych, zachodzących w trakcie spalania substancji. W każdej fazie pożaru powstają niebezpieczne dla człowieka substancje toksyczne, takie jak: CO, HCN i inne [93].

Tab. 2. Klasyfikacja etapów pożaru na podstawie ISO 19706 [96]

Etap pożaru	Gęstość strumienia ciepła [kW/m ²]	Maksymalna temperatura [°C]		Tlen [%]		V _{CO} /V _{CO2}	Wydajność spalania [%]
		paliwo	dym	wewnątrz pomieszczenia	na zewnątrz pomieszczenia		
Spalanie bezpłomieniowe							
Samopodtrzymujące tlenie	-	450-800	25-85	20	0-20	0,1-1	50-90
rozkład termiczny w warunkach utleniających od zewnętrznego strumienia ciepła	-	300-600		20	20		
beztlenowy rozkład termiczny od zewnętrznego strumienia ciepła	-	100-500		0	0		
Dobrze wentylowane spalanie płomieniowe							
dobrze wentylowane spalanie płomieniowe	0 do 60	350-650	50-500	~20	0-20	<0,05	>95
Słabo wentylowane spalanie płomieniowe							
słaba wentylacja, pożar w pomieszczeniu	0 do 30	300-600	50-500	15-20	5-10	0,2-0,4	70-80
Spalanie po rozgorzeniu w pomieszczeniu	50 do 150	350-650	>600	<15	<5	0,1-0,4	70-90

Ilość powstających gazów toksycznych i produktów rozkładu zależy od wydajności spalania oraz proporcji składników wchodzących w skład spalanego materiału. Jak wskazuje literatura [92–96] wydajność stopnia przereagowania materiału palnego w produkty spalania jest wysoka dla gazów zawierających w swoim składzie atom halogenu. Natomiast produkty rozkładu termicznego zawierające atomy azotu występują przeważnie w postaci N₂, przy czym w warunkach dobrze wentylowanych znaczna część emitowana jest w postaci tlenków azotu, a w warunkach, w których panuje deficyt tlenu, jako HCN. W przypadku wydzielanego tlenku węgla w pomieszczeniach dobrze wentylowanych jego ilość jest znacznie mniejsza niż w miejscach ze słabą wentylacją. Niemniej jednak, nawet niewielkie stężenia tlenku węgla w pomieszczeniu pociągają za sobą olbrzymie niebezpieczeństwo śmierci. Dlatego też wiele różnych instytucji, zarówno w Polsce, jak i za granicą, prowadzi badania

pozwalające oszacować zagrożenia decydujące o natychmiastowym paraliżu osób. W tabeli 3 zostały podane wartości stężeń składników gazów pożarowych drażniących i duszących, które powodują natychmiastowe obezwładnienie i śmierć 50% badanych osób w 30 – minutowej ekspozycji (badania przeprowadzono na szczurach zgodnie z ISO 13571 i ISO 13344) [91, 98].

Tab. 3. Stężenia głównych składników gazów pożarowych drażniących i duszących decydujące o paraliżu i skutkach śmiertelnych w 30 – minutowej ekspozycji [98]

Wartości stężeń toksyn wydzielanych w warunkach pożaru	Wydajność produktów malejąca przy zmniejszaniu stopnia wentylacji	Wydajność produktów wzrastająca przy zmniejszaniu stopnia wentylacji
HCl 1000 - 3800 ppm	CO ₂ 7 - 10 %	CO 1170 - 5700 ppm
HBr 1000 - 3800 ppm	NO ₂ 170 - 250 ppm	HCN 82 - 160 ppm
HF 500 – 2900 ppm	SO ₂ 150 - 1400 ppm	Formaldehyd 250 - 750 ppm

Skutki oddziaływania na człowieka gazów toksycznych zawartych w produktach spalania zależą przede wszystkim od czasu narażenia, cech fizjologicznych ludzi takich jak: wieku, ogólnego stanu zdrowia oraz szybkości oddychania [99]. Obecność w środowisku pożaru CO₂ oraz zmniejszające się stężenie tlenu powoduje przyspieszenie oddychania, co w konsekwencji zwiększa ilość wdychanego CO. Dlatego też główną przyczyną zgonów w trakcie pożarów jest zatrucie tlenkiem węgla.

Tlenek węgla przedostaje się do organizmu poprzez układ oddechowy, a następnie dyfunduje do krwi i łączy się z hemoglobina zawartą w erytrocytach, tworząc połączenia zwane karboksyhemoglobina [100]. Zdolność wiązania tlenu węgla z hemoglobina jest 250 – 300 razy większa niż tlenu z hemoglobina, dlatego też dochodzi do niedotlenienia tkanek i śmierci. Niskie stężenie tlenu powoduje utratę koordynacji ruchowej, ból głowy, a przy stężeniu 0,16 % objętości CO po około dwóch godzinach następuje śmierć [100].

Oprócz tlenu węgla w środowisku pożarowym występują inne toksyczne związki takie, jak cyjanowodor. Powstają one w pierwszej fazie pożaru wskutek spalania materiałów zawierających w swoim składzie azot i węgiel, zwłaszcza żywic poliamidowych, poliuretanów, wełny i innych. Po wnikięciu do organizmu HCN łączy się z jonami żelaza zawartymi w enzymach oddechowych, formując związki Fe–CN,

które uniemożliwiają przenoszenie tlenu z hemoglobiny do komórek. Powoduje tym samym zaburzenie oddychania połączone z zawrotami głowy i wymiotami. Już zaledwie 0,011% objętościowych HCN w organizmie człowieka prowadzi do zgonu po 30 – 60 minutach.

Badania przeprowadzone w Śląskiej Akademii Medycznej wskazują, że wśród 260 osób przebadanych, które zmarły w wyniku pożaru, większość to osoby, u których zgon nastąpił na skutek niedotlenienia tkanek oraz zatrucia tlenkiem węgla i cyjanowodorem, co przedstawiono w tabeli 4 [99, 100].

Tab. 4. Ocena przyczyn zgonu osób znalezionych po ugaszeniu pożaru [99]

Przyczyny zgonu	Liczba zgonów
Działanie CO i HCN	106 (40,8%)
Działanie tylko CO	67 (25,7%)
Działanie tylko HCN	26 (10%)
Temperatura i działanie płomienia	61 (23,5%)
Razem	260

Do innych równie niebezpiecznych gazów powstałych w trakcie spalania tworzyw sztucznych można zaliczyć: ditlenek węgla, tlenki siarki, fosforowódór, chlorowódór i inne. Większość z tych związków jest silnie toksyczna i zagraża człowiekowi w trakcie pożaru. Ditlenek węgla o stężeniu powyżej 2% w powietrzu, powoduje zaburzenia w mechanizmie oddychania. Natomiast tlenki siarki wywołują skurcz i obrzęk krtani prowadząc do uduszenia. Fosforowódór oraz chlorowódór są odpowiedzialne za podrażnienie układu oddechowego, a ponadto fosforowódór powoduje uszkodzenie układu nerwowego, a chlorowódór jest odpowiedzialny za pogorszenie widzenia, gdyż działa drażniąco na spojówkę oczu.

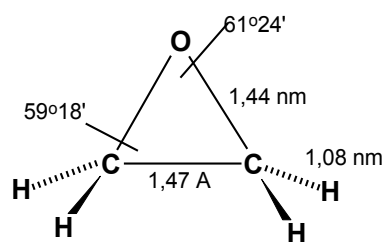
5. Żywice epoksydowe oraz metody ich utwardzania

W pracy, jako materiał do badań zastosowano żywicę epoksydową. Wybór materiału epoksydowego wynikał z jego szerokiego zastosowania zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwie domowym. W chwili obecnej w krajowym przemyśle tworzyw sztucznych działa ponad 16 tys. zakładów zajmujących się produkcją i przetwarzaniem tworzyw sztucznych [4]. Głównym odbiorcą żywic epoksydowych są producenci farb i lakierów. Drugim znaczącym odbiorcą jest rynek kompozytów, który cieszy się olbrzymim zainteresowaniem na całym świecie. Obecnie laminaty i kleje konstrukcyjne są szeroko stosowane w produkcji samochodów i pojazdów, gdzie typowe połączenia mechaniczne są zastępowane nowatorskimi technikami klejenia [102]. Wszechstronne zastosowanie żywic epoksydowych jest możliwe dzięki ich doskonałym właściwościom aplikacyjnym, takim jak: mały ciężar właściwy, duża odporność na działanie czynników chemicznych i mechanicznych, a także dobre właściwości mechaniczne i fizyczne (mały skurcz utwardzania), łatwość przetwórstwa i barwienia, jak również mała kancerogenność i estetyczny wygląd [101–102].

Kolejną przesłanką do wyboru tego typu materiału polimerowego był fakt, że niemodyfikowane ogniochronnie żywice epoksydowe charakteryzują się stosunkowo dużą szybkością wydzielania ciepła podczas pożaru, w stosunku do typowych materiałów, wchodzących w skład wyposażenia wnętrza. Żywice epoksydowe zawierają w swojej budowie atom tlenu, stąd też z punktu widzenia struktury chemicznej należą do tworzyw łatwo zapalnych.

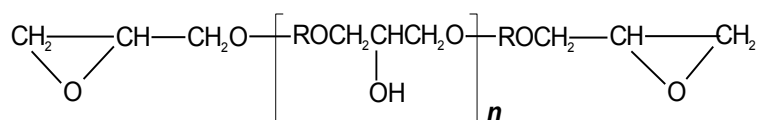
W literaturze terminem „żywice epoksydowe” określa się małowcząsteczkowe związki zawierające kilka grup epoksydowych (oksiranowych), które są zdolne do reakcji utwardzania (polireakcji), na skutek czego otrzymuje się usieciowane, nierozpuszczalne tworzywa. Głównym elementem budującym związki epoksydowe jest trójczłonowy pierścień, w skład którego wchodzi dwa atomy węgla i jeden atom tlenu (1,2-epoksyd). Budowę grupy epoksydowej przedstawiono na rys. 12 [101].

Związki mające w swojej budowie jedną grupę epoksydową (monoepoksydy) stosuje się jako półprodukty do syntezy żywic epoksydowych, czego przykładem może być epichlorohydryna, lub jako aktywne rozcieńczalniki do żywic epoksydowych. Związki te nie są określane nazwą żywic.



Rys. 12. Konfiguracja grupy epoksydowej [101]

W literaturze opisanych jest kilkaset związków epoksydowych, a najważniejsze z handlowego punktu widzenia są żywice diepoksydowe, czyli diglicydyłowe etery difenoli o wzorze ogólnym przedstawionym na rys. 13. [101]:

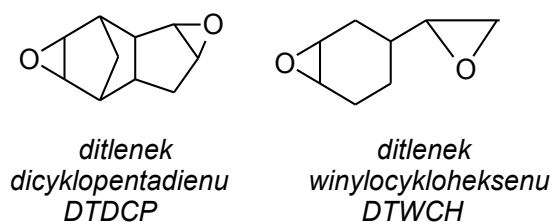


gdzie:

R – reszta difenolu.

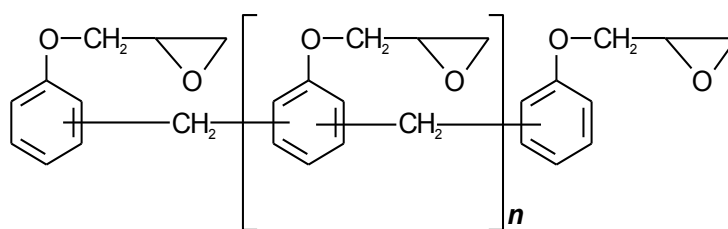
Rys. 13. Wzór ogólny żywicy diepoksydowych [101]

Do diepoksydów należy większość cykloalifatycznych żywic epoksydowych, do których zaliczyć można m.in. ditlenek dicyklopentadienu i ditlenek winylocykloheksenu (rys.14) [101].



Rys. 14. Przykłady diepoksydów cykloalifatycznych [101]

Przykładem żywic epoksydowych z wieloma grupami epoksydowymi są epoksynowolaki, w których liczba grup epoksydowych zależy od stopnia polikondensacji nowolaku. Wzór ogólny epoksynowolaku przedstawiono na rys. 15. [101].



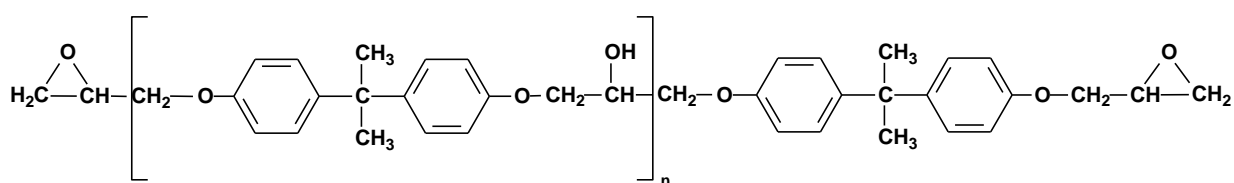
Rys. 15. Wzór ogólny epoksynovolaku [101]

Żywice epoksydowe ulegają procesowi sieciowania po dodaniu utwardzacza i dopiero w wyniku usieciowania materiał polimerowy (tworzywo) nabiera cennych właściwości mechanicznych oraz odporności chemicznej, które zależą od następujących parametrów:

- rodzaju żywicy,
- rodzaju utwardzacza,
- stosunku ilościowego żywicy do utwardzacza,
- warunków utwardzania.

Powyższe parametry decydują o strukturze utwardzonej żywicy, charakterze wiązań oraz gęstości usieciowania.

Największą grupą są jednak diglicydyłowe etery Bisfenolu A, uzyskiwane z epichlorohydryny i Bisfenolu A – rys. 16. [101].



Rys. 16. Dianowa żywica epoksydowa [101]

O bardzo dobrych właściwościach aplikacyjnych i przetwórczych dianowej żywicy epoksydowej decydują następujące parametry fizykochemiczne:

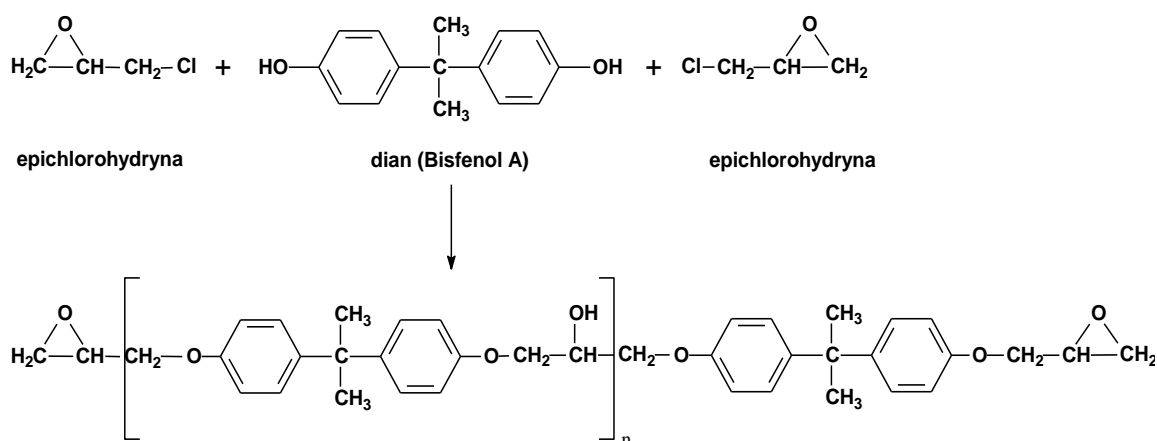
- obecność pierścieni aromatycznych, które nadają odporność termiczną oraz są odpowiedzialne za udarność,
- wiązania eterowe, które decydują o elastyczności,
- grupy hydroksylowe odpowiedzialne za adhezję do podłoża.

Żywice epoksydowe można podzielić na trzy grupy ze względu na właściwości fizykochemiczne oraz metody produkcji, a mianowicie:

- żywice małowcząsteczkowe,
- żywice średniowcząsteczkowe,
- żywice stopowe średniowcząsteczkowe i wysokowcząsteczkowe.

Przedmiotem badań były żywice małowcząsteczkowe, czyli tzw. ciekłe żywice epoksydowe znane także pod nazwą LER (z ang. Liquid Epoxy Resins) produkowane z Bisfenolu A i epichlorohydryny. Należą do nich żywice o nazwach handlowych Epidian 4, Epidian 5 oraz Epidian 6 z jego podtypami, produkowane w Zakładach „Organika Sarzyna” w Nowej Sarzynie.

Reakcję otrzymywania żywicy epoksydowej Epidian 5 przedstawiono za pomocą równania ogólnego – rys. 17 [101].



Rys. 17. Reakcja otrzymywania żywicy epoksydowej Epidian 5 [101]

Współczynnik n określa stopień polikondensacji i zależy głównie od stosunku molowego epichlorohydryny do Bisfenolu A. Podstawowym składnikiem żywic małowcząsteczkowych jest eter diglicydylowy dianu (EDGD). Dla EDGD stopień polikondensacji jest równy 1. Dla żywic małowcząsteczkowych n jest mniejsze od jednego.

Aby otrzymać żywicę epoksydową o określonych właściwościach aplikacyjnych niezbędne jest jej utwardzenie, które przeprowadza się, stosując zazwyczaj bezwodniki kwasowe, tj.: cykliczne bezwodniki dikarboksylowych kwasów organicznych, dibezwodniki kwasów tetrakarboksylowych, a także liniowe polibezwodniki

dikarboksylowych kwasów alifatycznych. Proces utwardzania polega na reakcji grup funkcyjnych utwardzacza z grupami epoksydowymi, na skutek czego powstaje sieć trójwymiarowa. Dokładny mechanizm utwardzania żywic epoksydowych bezwodnikami kwasowymi został omówiony szczegółowo w pracach, których autorami byli Fisch i Hofmann [103–105], oraz Dearborn, Fuoss i White [106], a także przez Tanaka i Kakiuchi [107].

Utwardzacze żywic epoksydowych podzielono na dwie grupy, a mianowicie:

- **katalizatory** – lub zasady Lewisa, które są odpowiedzialne za inicjację anionową lub kationową homopolimeryzację żywicy epoksydowej [102],
- **utwardzacze właściwe** – wielofunkcyjne związki zawierające reaktywny wodór, które są dodawane do kompozycji w ilościach stechiometrycznych w odniesieniu do grup epoksydowych [102].

Do podstawowych utwardzaczy żywic epoksydowych należą [102]:

- wielofunkcyjne aminy i ich pochodne (pierwszorzędowe i drugorzędowe diaminy, poliaminy alifatyczne i aromatyczne),
- bezwodniki kwasowe,
- amidy i poliamidy,
- wielofunkcyjne kwasy karboksylowe,
- melamina, pochodne mocznika oraz żywice fenolowo – formaldehydowe.

Rodzaj utwardzacza zależy od pożądaných warunków utwardzania oraz od właściwości aplikacyjnych żywicy utwardzonej. W przypadku poliamin alifatycznych proces utwardzania zachodzi w temperaturze pokojowej (na zimno), na skutek czego otrzymane w ten sposób kompozycje wykazują dość małą wytrzymałość cieplną. Natomiast na ciepło, w zakresie temperatur 80°C – 100°C przeprowadza się proces utwardzania z użyciem amin trzeciorzędowych oraz amin aromatycznych pierwszorzędowych. Zastosowanie bezwodników kwasowych wymaga utwardzania na gorąco dla temperatur od 120°C do 180°C, w wyniku czego utwardzona żywica cechuje się dużą wytrzymałością cieplną i bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi.

Mechanizm utwardzania zależy od rodzaju utwardzacza dodanego do żywicy. Utwardzacze typu pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, poliaminy aromatyczne

i alifatyczne, kwasy dikarboksyłowe i wielokarboksyłowe, difenole i polifenole reagują tylko z grupami epoksydowymi poprzez przyłączenie aktywnych atomów wodoru do grup epoksydowych.

Bezwodniki kwasowe reagują dodatkowo z grupami hydroksylowymi, dzięki czemu gęstość usieciowania jest w tym wypadku większa, w porównaniu z utwardzaczami reagującymi wyłącznie z grupami epoksydowymi.

Oprócz tego, jako utwardzacze stosuje się także kwasy i zasady Lewisa, które, choć nie zawierają czynnych atomów wodoru, pozwalają na zachodzenie reakcji sieciowania poprzez polimeryzację jonową grup epoksydowych.

6. Technologia otrzymywania żywic epoksydowych

Największym producentem żywic epoksydowych w Polsce są Zakłady Chemiczne „Organika–Sarzyna” S.A., natomiast na świecie głównymi producentami są firmy Hexion i DOW Chemical Company.

Produkcja żywic epoksydowych oparta jest na dwóch podstawowych metodach, a mianowicie:

- epoksydowanie epichlorohydryną związków zawierających aktywne atomy wodoru,
- epoksydowanie wiązań podwójnych w związkach nienasyconych poprzez bezpośrednie przyłączenie tlenu do obydwu atomów węgla z wiązaniem podwójnym lub przyłączenie chloru i grupy hydroksylowej do wiązania podwójnego, a następnie dehydrohalogenacji (tzw. metoda chlorohydrynowa).

Istnieje jeszcze inna metoda epoksydowania związków nienasyconych tzw. metoda pośrednia. Jest ona znacznie rzadziej stosowana i składa się z dwóch etapów:

- pierwszy etap obejmuje przyłączenie elementów kwasu chlorowego,
- drugi etap polega na eliminacji chlorowodoru z cząsteczki związku.

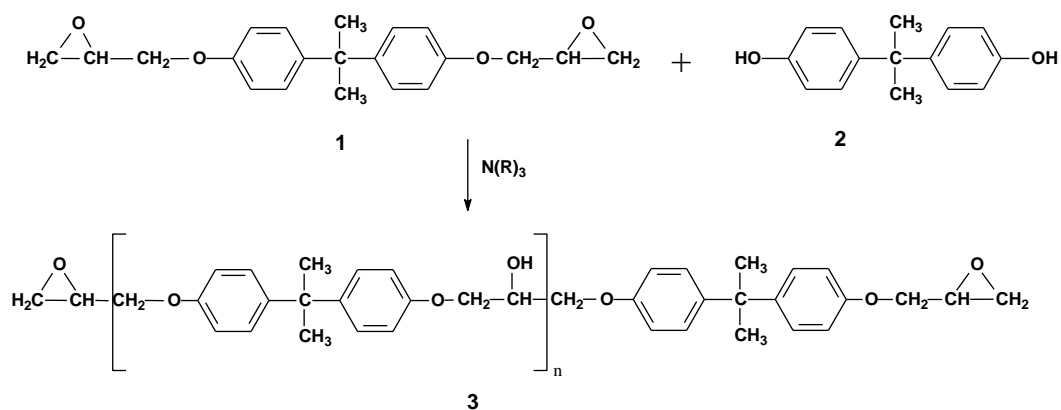
Najważniejsze etapy procesu otrzymywania żywic małowcząsteczkowych obejmują:

- kondensację – proces obejmujący reakcję epichlorohydryny z Bisfenolem A, prowadzony w stechiometrycznym stosunku epichlorohydryny do dianu w obecności roztworu NaOH, w środowisku rozpuszczalnika,
- dehydrochlorowanie – usunięcie chloru hydrolizującego, związanego chemicznie z żywicą poprzez odszczepienie HCl pod wpływem NaOH, prowadzone w środowisku rozpuszczalnika. Jest to proces będący przedłużeniem etapu kondensacji, polegający na wygrzewaniu masy reakcyjnej,
- rafinację poprzez przemywanie i filtrację roztworu żywicy,
- oddestylowanie rozpuszczalnika, filtrację i łuskowanie (w przypadku żywicy Epidian 2 nie zachodzi tu proces łuskowania, a opakowania napełnia się w stanie stopionym) lub przesłanie jej do przetworzenia epoksydowego. Proces łuskowania polega na schłodzeniu stopionej żywicy i przeprowadzeniu jej w stan stały, a następnie rozdrobnieniu jej i zapakowaniu do worków wentylowych.

Najważniejsze etapy procesu otrzymywania żywic stopowych średniocząsteczkowych i wysokocząsteczkowych obejmują:

- addycję, czyli proces polegający na reakcji poliaddycji Bisfenolu A z żywicą mało- lub średniocząsteczkową, prowadzony w stanie stopionym wobec katalizatora reakcji (najczęściej używane katalizatory to trzeciorzędowe aminy, fosfiny, czwartorzędowe związki amoniowe oraz fosfonowe),
- modyfikację – w przypadku żywic modyfikowanych,
- łuskowanie i pakowanie żywicy.

Reakcję otrzymywania żywic epoksydowych stopowych średniocząsteczkowych i wysokocząsteczkowych metodą poliaddycji przedstawiono na rys. 18. [101].

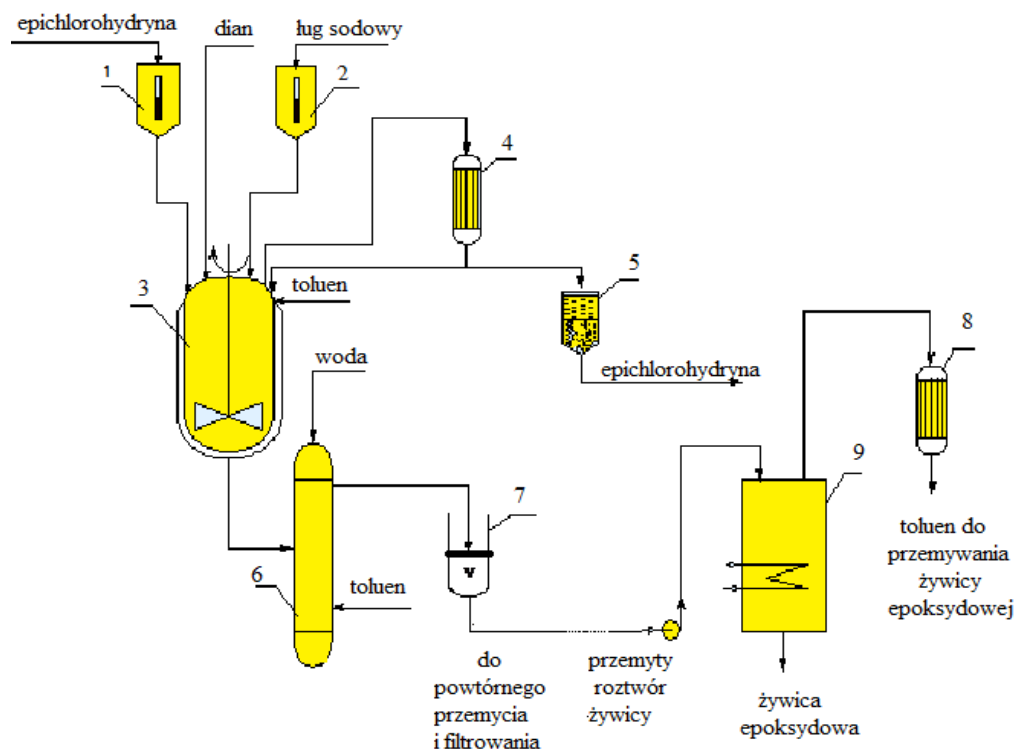


Rys. 18. Otrzymywanie żywic epoksydowych stopowych średniocząsteczkowych i wysokocząsteczkowych, gdzie: 1 - eter diglicydyłowy dianu, 2 - dian (Bisfenol A), $4 \leq n \leq 14$ [101]

Schemat technologiczny produkcji żywic epoksydowych przedstawiono na rysunku 19.

Proces produkcji żywic epoksydowych składa się z następujących etapów [108]:

- dozowanie surowców,
- synteza żywicy,
- przemywanie żywicy,
- oddestylowanie wody,
- filtracja żywicy,
- suszenie żywicy.



Rys. 19. Schemat produkcji żywic epoksydowych (elementy wchodzące w skład układu są następujące: 1,2 – dozowniki, 3 - reaktor, 4 - chłodnica zwrotna, 5 - odbieralnik, 6 - kolumna do dekantacji i przemywania, 7 - nuczka, 8 - aparat do oddestylowania toluenu, 9 - skraplacz) [108]

Opis technologii produkcji żywic epoksydowych obejmuje kilka etapów, a mianowicie [108]:

- za pomocą obniżonego ciśnienia do reaktora 3 wprowadza się epichlorohydrynę z dozownika 1 i Bisfenol A,
- zawartość reaktora ogrzewa się do około 50 – 55°C i miesza przez około 30 minut,
- po 30 minutach wprowadza się wodorotlenek sodu w postaci stężonego roztworu lub w postaci stałej w ilości dwóch moli na jeden mol dianu,
- reakcję przeprowadza się w temperaturze od 60°C do 65°C i chłodzi reaktor wodą,
- po zakończeniu reakcji oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny i wodę, które następnie rozdziela się w rozdzielaczu 5,
- żywicę rozpuszcza się w toluenie, który zarazem ułatwia jej przemywanie oraz filtrowanie,
- roztwór przemywa się wodą,

- w wyniku przepuszczenia przez roztwór żywicy gazowego ditlenku węgla zobojętnieniu ulega wodorotlenek sodu,
- pozostała woda jest oddestylowana z roztworu wraz z toluenem,
- toluenowy roztwór żywicy ulega filtrowaniu i wprowadza się go za pomocą pompy do reaktora 8, gdzie toluen jest oddestylowany.

Poza podstawowymi żywicami epoksydowymi, które mogą być zarówno wyrobem rynkowym, jak również półproduktem do dalszego przetwarzania, zakłady chemiczne w Polsce zajmują się wytwarzaniem „przetworów epoksydowych”. Są to mieszaniny żywic epoksydowych z rozpuszczalnikami, rozcieńczalnikami, napelniaczami oraz pigmentami, uzyskane w celu zmodyfikowania ich właściwości fizykochemicznych, przetwórczych lub aplikacyjnych [108].

W związku z rozwojem technologicznym i wzrostem wymagań jakościowych obserwuje się intensywny rozwój rynku żywic epoksydowych, które znajdują coraz większe zastosowanie w elektronice i elektrotechnice. Nadal poszukuje się nowych, wydajniejszych metod syntezy żywic epoksydowych bez użycia epichlorohydryny, poprzez utlenianie pochodnych alkilowych Bisfenolu A nadtlakiem wodoru w celu wyeliminowania toksycznej epichlorohydryny oraz otrzymywania epoksydów nie zawierających chloru hydrolizującego.

II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

7. Cel i zakres pracy

Celem pracy była analiza wpływu wybranych środków ogniochronnych na właściwości palne materiałów epoksydowych zbudowanych z dwuglicydowego eteru dwufenylopropanu. Do badań palności w niniejszej pracy zastosowano dianową żywicę epoksydową – dwuglicydowy eter dwufenylopropanu o nazwie handlowej Epidian 5 (Ep 5). Powodem, który skłonił autorkę pracy do badań tego typu żywicy było jej szerokie zastosowanie. Stosowana jest ona do wytwarzania laminatów, przy użyciu mat lub tkanin z włókna szklanego do budowy kadłubów łodzi, naprawy jachtów, do wytwarzania sprzętu sportowego (desek windsurfingowych) oraz wzmocnień. To z Epidianu 5 uzyskuje się kleje utwardzane na zimno i ciepło, przeznaczone do łączenia szkła, metali, ceramiki i tworzyw termoutwardzalnych, jak również uzupełniania ubytków, np. w posadzkach. Uwzględniając fakt, iż materiał ten stanowi element wykończeniowy mieszkań, hoteli oraz innych obiektów użyteczności publicznej, istotnym zagadnieniem jest poznanie jego cech pożarowych.

Jako środki ogniochronne zastosowano:

- organicznie zmodyfikowany montmorylonit o nazwie handlowej Nanobent[®] ZW1,
- hydroksytlenek glinu (bemit) o wzorze ogólnym $AlO(OH)$ i nazwie handlowej Apyral,
- modyfikowany kwas ortofosforowy (V) o nazwie handlowej Fyrol PNX,
- polifosforan melaminy o nazwie Melapur 200.

Dobór modyfikatorów wynikał z rozpoznania literaturowego tematu, podczas którego stwierdzono, że brak jest kompleksowych eksperymentalnych danych właściwości palnych i pożarowych, odnoszących się do ekologicznych modyfikacji przeciwogniowych materiału epoksydowego. Ponadto brak jest systematycznych wyników badań palności i dymotwórczości modyfikowanych wyrobów epoksydowych w szerokim zakresie ekspozycji cieplnej, symulującej warunki pożarowe.

W celu dokonania analizy zmian właściwości palnych i pożarowych otrzymanych materiałów przeprowadzono następujące badania:

- oznaczono wartości wskaźnika tlenowego oraz ciepła spalania w funkcji stężeń zastosowanych antypirenow w celu określenia względnej zapalności materiałów polimerowych i odpowiedniej wydajności cieplnej;
- za pomocą kamery termowizyjnej wyznaczono temperaturę powierzchni próbek przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej;
- określono za pomocą kalorymetru stożkowego właściwości pożarowe, takie jak: maksymalną i średnią szybkość wydzielania ciepła, całkowitą ilość wydzielonego ciepła, średnią szybkość ubytku masy, efektywne ciepło spalania, średnią powierzchnię ekstynkcji właściwej, średnie stężenie tlenku węgla i ditlenku węgla;
- w celu wyjaśnienia mechanizmu działania zastosowanych środków ogniochronnych w Ep 5, oznaczono stężenia wagowe pierwiastków, tj. N, P, Si, Al w popiołach materiałów epoksydowych modyfikowanych ogniochronnie oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zbadano strukturę pozostałości popirolitycznej po rozkładzie termicznym;
- zmierzono właściwości mechaniczne (moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu rozciągającym) badanych kompozycji epoksydowych modyfikowanych i niemodyfikowanych w celu sprawdzenia, czy dodane środki ogniochronne nie powodują pogorszenia parametrów wytrzymałościowych;
- zbadano termostabilność materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie w powietrzu, w zakresie temperaturowym 20 – 900°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min, określono przy tym temperatury: początku rozkładu termicznego oraz temperaturę maksymalnego ubytku masy, jak również temperaturę 50% ubytku masy;
- podczas pomiarów termograwimetrycznych zarejestrowano jednocześnie widma w podczerwieni, przedstawiające zależność absorbancji w funkcji liczby falowej, na podstawie których, dokonano analizy porównawczo – jakościowej produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów epoksydowych.

Analizując wyniki eksperymentalne, dotyczące emisji dymu z badanych wyrobów epoksydowych, oszacowano zasięgi widzialności w wybranym modelowym układzie pomieszczeń w ekspozycjach cieplnych, symulujących pierwszą fazę wzrostu pożaru, gdyż tylko wtedy można mówić o warunkach bezpiecznej ewakuacji.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na zastosowanie danych eksperymentalnych w małej skali do oszacowania zagrożenia pożarem z uwagi na ewakuację (redukcja zasięgu widzialności) podczas spalania modyfikowanych i niemodyfikowanych materiałów epoksydowych w pomieszczeniach.

Analiza zasięgu widzialności dla badanych materiałów modyfikowanych nie była wcześniej prowadzona, stąd otrzymane wyniki są oryginalne i nowatorskie. Zastosowane w pracy metody badań są uniwersalne i mogą być użyte dla innych rodzajów materiałów polimerowych.

8. Charakterystyka stosowanych materiałów

Jak już wcześniej wspomniano, materiałem wyjściowym do badań był utwardzony Epidian 5 (Ep 5), który poddano modyfikacji ogniochronnej poprzez zastosowanie antypirenów zawierających atomy fosforu, azotu, związki fosforowo – azotowe oraz modyfikatory krzemowe i glinowe.

Epidian 5 otrzymano z Bisfenolu A i epichlorohydryny. Czysta żywica Ep 5 jest wysokolepką cieczą o barwie jasnożółtej, gęstości 1,18 – 1,19 kg/dm³ (w temperaturze 20°C), oraz lepkości 20000 – 30000 mPas (w temperaturze 25°C). Nie rozpuszcza się w wodzie, a tylko w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: ketony, estry, alkohole i węglowodory aromatyczne [109].

Do utwardzania żywicy zastosowano trietylenotetraaminę o wzorze C₆H₁₈N₄ (nazwa handlowa utwardzacz Z-1 lub TECZA) wyprodukowaną przez Zakłady Chemiczne „Organika – Sarzyna” w Nowej Sarzynie. Jest to żółta ciecz o gęstości w 20°C wynoszącej 0,98 g/cm³ i charakterystycznym dla amin zapachu. Rozpuszcza się w wodzie i w innych rozpuszczalnikach tj.: ketony, estry, alkohole i węglowodory aromatyczne. Zaczyna wrzeć w temperaturze 277°C, a ulega krzepnięciu już w temperaturze -35°C [110].

Modyfikacje ogniochronne żywicy epoksydowej zostały przeprowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Jako środki opóźniające palenie zastosowano następujące związki:

- **Nanokompozyt – Nanobent[®] ZW1** produkowany w ZGM „Zębiec” w Zębcu koło Starachowic. W nanokompozycie zastosowano organofilizujące czwartorzędowe sole amoniowe, pochodne 3-dimetyloaminopropylamidów kwasów tłuszczowych (metylosiarczan), o pojemności wymiany jonowej surowca bentonitowego 0,85 mmol/100 g oraz o odległości płytek glinokrzemianu 1,8 nm [111].
- **Apyral** – bemit o wzorze ogólnym AlO(OH), produkcji firmy Nabaltec A. Jest to biały bezwonny proszek, nierozpuszczalny w wodzie, o gęstości nasypowej 3,0 g/cm³. Wykorzystywany jest nie tylko jako antypiren polimerów, ale także pełni rolę białego pigmentu do ich barwienia. [112].
- **Fyrol PNX** (modyfikowany kwas ortofosforowy (V), produkcji firmy ICL – IP Europe), w skład, którego wchodzi kilka komponentów: kwas fosforowy,

trietyloester, polimer z tlenkiem etylenu (oksiran) i tlenek fosforanowy (V). Jest to ciecz o barwie bursztynowej, rozpuszczalna w wodzie o zapachu delikatnie słodkim. Pod wpływem działania wody ulega powolnej hydrolizie. Jest skutecznym antypirenem dla materiałów posiadających w swoim składzie atomy tlenu [113].

- **Polifosforan melaminy - Melapur 200** - proszek o gęstości $1,7 \text{ g/cm}^3$ wyprodukowany przez firmę chemiczną BASF Aerospace Materiale [114].

8.1. Sposób przygotowania materiału badawczego do badań

Proces uzyskania materiałów do badań obejmował dwa etapy:

- przygotowanie mieszanki,
- utwardzenie.

Żywicę epoksydową Epidian 5 modyfikowano ogniochronnie, wprowadzając do niej, osobno lub wspólnie poszczególne środki ogniochronne (Apyral, Fyrol PNX, nanokompozyt Nanobent[®] ZW1, polifosforan melaminy), dokładnie mieszając mechanicznie i odpowietrzając badany układ. Po odpowietrzeniu do układu wprowadzano utwardzacz TECZA w takiej samej ilości jak dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy (10,5 części wagowych na 100 części wagowych żywicy). Następnie całość znowu wymieszano i odpowietrzono przez czas od 5 do 10 minut, po czym przelano do przygotowanych wcześniej form i pozostawiono tak przygotowane próbki do utwardzenia w temperaturze pokojowej. W celu całkowitego utwardzenia próbki były sezonowane przez 14 dni.

Badania zostały przeprowadzone na następujących materiałach epoksydowych modyfikowanych i niemodyfikowanych ogniochronnie:

- utwardzony niemodyfikowany Epidian 5 (Ep 5);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 2% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (Ep 5 + 2% MM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 3,5% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (Ep 5 + 3,5% MM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (Ep 5 + 5% MM);

- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. polifosforanu melaminy (Ep 5 + 5% PM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 10% wag. polifosforanu melaminy (Ep 5 + 10% PM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 2% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 i 5% wag. polifosforanu melaminy (Ep 5 + 2% MM + 5% PM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 i 5% wag. polifosforanu melaminy (Ep 5 + 2% MM + 5% PM);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. Apyralu (Ep 5 + 5% Apyral);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. Fyrolu PNx (Ep 5 + 5% Fyrol);
- utwardzony Epidian 5 z dodatkiem 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu PNx (Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol).

9. Opis zastosowanych w pracy metod badawczych

Stopień uniepalniania wybranych materiałów określono na podstawie oznaczenia wartości wskaźnika tlenowego, odzwierciedlającego przede wszystkim stopień palności lotnych produktów rozkładu materiału. Badania przeprowadzono na aparacie wyprodukowanym przez angielską firmę FIRE Instrumentation Research Equipment, zgodnie z normami: PN-EN ISO 4589-1:2011 „Tworzywa sztuczne – Oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego - Część 1: Zasady ogólne” oraz PN-EN ISO 4589-2:2006 „Tworzywa sztuczne – Oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Część 2: Badanie w temperaturze pokojowej” [115].

Pomiar polegał na oznaczeniu najmniejszego stężenia tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym utrzymuje się spalanie kształtek w sposób kontrolowany.

Wartość wskaźnika tlenowego jest funkcją wielu parametrów, m.in.: budowy chemicznej polimeru, sposobu ustawienia próbki w trakcie pomiaru, sposobu zapłonu, temperatury, szybkości przepływu gazu i innych. Metodę tę stosuje się do porównania oceny zapalności materiałów, niemniej jednak nie może być ona jedynym kryterium oceny palności, ponieważ palność materiałów zależy od większej liczby czynników niż tylko od zawartości tlenu w atmosferze. Dlatego też przeprowadzono dodatkowo badania ciepła spalania w celu uzyskania pełniejszej analizy wpływu zastosowanych dodatków ogniochronnych na stopień uniepalniania wybranych materiałów.

Następny parametr dotyczył wydajności cieplnej analizowanych materiałów epoksydowych i został wyznaczony zgodnie z normą PN-EN ISO 1716:2010 [116]. Pomiar polegał na całkowitym spalaniu próbki w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 20 atmosfer w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i na pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Znajomość ciepła spalania pozwala na obliczenie gęstości obciążenia ogniowego budynków oraz wyznaczenie względnego czasu trwania pożarów.

Ponadto za pomocą kamery termowizyjnej firmy Flir SC 640 z mikrobolemetryczną matrycą 640 na 480 pikseli i oprogramowaniem ThermaCAM Researcher Professional określono temperaturę powierzchni próbki w momencie samozapłonu palnej fazy gazowej.

Następnie za pomocą kalorymetru stożkowego dokonano oznaczenia szybkości wydzielania ciepła i dymu w czasie spalania materiałów, które poddano działaniu kontrolowanego promieniowania cieplnego, zgodnie z normą ISO 5660 [117]. Badania

przeprowadzono na kalorymetrze stożkowym produkcji firmy FTT (z ang. Fire Testing Technology) z Wielkiej Brytanii. Zasada działania i analiza otrzymanych danych z kalorymetru stożkowego oparta jest na regule Thortona [29,118], która zakłada, że ciepło powstałe w wyniku spalania materiału jest proporcjonalne do ilości zużytego tlenu. Zużycie jednego kilograma tlenu w czasie spalania materiałów palnych, do których zalicza się m.in. drewno, ciecze organiczne, tworzywa sztuczne, dostarcza 13,1 MJ energii. Bezpośrednio mierzoną wielkością w kalorymetrze stożkowym jest zużycie tlenu przez próbkę, a nie ilość ciepła wydzielonego w trakcie spalania jednego kilograma danego materiału. Próbki spalano w atmosferze powietrza, poprzez poddawanie ich zewnętrznemu strumieniowi ciepła. Podczas procesu spalania próbek dokonywano pomiarów stężenia tlenu i prędkości przepływu gazów spalinowych w kalorymetrze. Na podstawie chwilowego stężenia tlenu w gazach spalinowych wyznaczono ilość wydzielającego się ciepła, w przeliczeniu na jednostkę powierzchni próbki lub jednostkę masy, i zarejestrowano pomiary w formie wykresu szybkości wydzielania ciepła w czasie - HRR (t). Na rys. 20. przedstawiono kalorymetr stożkowy [7].



Rys. 20. Kalorymetr stożkowy, znajdujący się w pracowni Zakładu Spalania i Teorii Pożarów w Szkole Głównej Służby Pożarnej

W skład budowy kalorymetru stożkowego wchodzi między innymi następujące elementy:

- stożkowe źródło promieniowania cieplnego z czułym układem kontroli temperatury,
- analizator rejestrujący ilość zużytego tlenu w czasie spalania próbek,
- waga monitorująca ubytek masy w funkcji czasu spalania próbek,
- fotometr z laserem helowo – neonowym przeznaczonym do pomiaru gęstości dymu na podstawie przepuszczalności strumienia lasera przez dym,
- elektryczny zapalnik iskrowy będący źródłem zapłonu materiału.

Podczas pomiaru oznaczono następujące parametry pożarowe:

- HRR_{sr} i HRR_{max} [kW/m^2] – średnią i maksymalną szybkość wydzielania ciepła,
- SEA_{sr} [m^2/kg] – średnią efektywną wartość ekstynkcji właściwej,
- THR [MJ/m^2] – całkowite ciepło wydzielone z jednostki powierzchni materiału,
- MLR_{sr} [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] – średnią szybkość ubytku masy z jednostki powierzchni materiału,
- HOC [MJ/kg] – średnie efektywne ciepło spalania,
- m_k [g] – końcową masę próbki,
- CO_{sr} [kg/kg] – średnią wartość wytwarzanego tlenku węgla,
- $CO_{2\text{sr}}$ [kg/kg] – średnią wartość wytwarzanego ditlenku węgla,
- T_{zap} [s] – czas do trwałego zapłonu.

Badania poszerzono o zakres analiz termogravimetrycznej i spektrofotometrycznej w podczerwieni – IR, które przeprowadzono według zasad i wytycznych zamieszczonych w normie PN-EN ISO 11358:2004 „Tworzywa sztuczne. Termogravimetria – TG polimerów. Zasady ogólne” [119].

Do badań materiałów epoksydowych zastosowano dynamiczne pomiary termogravimetryczne w połączeniu z techniką spektrofotometrii, które pozwoliły podczas pomiaru na określenie składu produktów rozkładu termicznego i spalania badanych próbek. Technika ta polegała na rejestracji zmian masy próbki w trakcie jej ogrzewania ze stałą szybkością dla określonego z góry czasu, a ponadto pozwoliła na jednoczesne rejestrowanie widm w podczerwieni powstałej fazy gazowej.

Badania wykonano dla jedenastu próbek materiałów epoksydowych, każdą z nich spalono ze stałą szybkości ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury maksymalnej 850°C . Wszystkie badania przeprowadzono w takiej samej atmosferze utleniającej, w powietrzu.

Za pomocą programu TA Universal Analysis zostały zarejestrowane krzywe termogravimetryczne – TG, przedstawiające wieloetapowy ubytek masy, gdzie pomiędzy reakcjami rozkładu nie została osiągnięta stała masa. Na tej podstawie wyznaczono wartości następujących parametrów, a mianowicie:

- temperaturę początku rozkładu – T_{onset} ;
- temperaturę 50% ubytku masy – $T_{50\%}$;
- temperaturę maksymalnej szybkości ubytku masy – T_{max} ;

Równocześnie podczas pomiarów termogravimetrycznych zarejestrowano za pomocą programu OMNIC widma podczerwieni, przedstawiające zależność absorbancji w funkcji liczby falowej danego zakresu spektralnego. Na podstawie widm w podczerwieni (IR) przedstawiono analizę porównawczo–jakościową produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów epoksydowych.

Do analizy jakościowej wydzielających się produktów rozkładu termicznego zostały zastosowane widma wzorcowe biblioteki:

- HR Nicolet TGA Vapor Phase,
- Aldrich Vapor Phase Sample Library.

Otrzymane widma pozwoliły porównać intensywność wydzielania lotnych produktów rozkładu w funkcji czasu, stabilność termiczną materiałów polimerowych oraz ich dodatków ogniochronnych.

W celu pełnej interpretacji krzywych termogravimetrycznych przeprowadzono dodatkowo badania na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Mikroskop skaningowy z emisją polową Merlin firmy Carl Zeiss, wyposażony w nowoczesną kolumnę Gemini II, z podwójnym systemem kondensatorów, pozwolił na otrzymanie znakomitej jakości obrazów struktury zewnętrznej warstwy zwęglonej materiałów polimerowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych ogniochronnie po częściowym rozkładzie. Na podstawie przeprowadzonych analiz otrzymano informacje o składzie ilościowym oznaczanych pierwiastków w pozostałości popirolitycznej. Szeroki zakres prądów i napięć przyspieszający wiązki elektronowe umożliwił otrzymywanie stosunkowo dobrej jakości obrazów o rozdzielczości poniżej 1 nm oraz uzyskanie analitycznych informacji jakościowych za pomocą sprzężonego urządzenia EDS (z ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Aparat wyposażony był w katodę, która umożliwiła otrzymanie stabilnej wiązki elektronów, niezbędnej do obrazowania badanych preparatów. Do obrazowania otrzymanych próbek zastosowano

dwa typy detektorów z których pierwszy dostarczył informacji o morfologii powierzchni w oparciu o elektrony wtórne (z ang. secondary electrons), natomiast drugi podał informacje o kontraście materiałowym w badanym preparacie w oparciu o elektrony wstecznie rozproszone (z ang. backscattered electrons). Dzięki temu uzyskano jednocześnie informację o morfologii powierzchni i składzie z tego samego obszaru. W przypadku drugiego detektora każdy kontrast oznaczał zmianę składu/gęstości badanego materiału. Pozwoliło to, przy zastosowaniu odpowiedniego okna potencjałowego, na określenie różnicy w gęstości/składzie badanego materiału.

Dodatki ogniochronne powodują bardzo często pogorszenie właściwości mechanicznych modyfikowanych materiałów. Dlatego też oznaczono parametry wytrzymałościowe przy rozciąganiu zgodnie z normą: PN-EN ISO 527-2:2012: Tworzywa sztuczne – Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania [120]. Badanie żywic epoksydowych oraz jej kompozytów przeprowadzono na maszynie INSTRON 5566 (Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej) z automatyczną akwizycją i obróbką danych w programie BlueHill2. Badanie polegało na jednoosiowym odkształceniu próbek o określonych wymiarach ze stałą prędkością i rejestracji naprężeń w funkcji odkształcenia. Z otrzymanych w ten sposób graficznych zależności zostały automatycznie wyznaczone podstawowe własności tworzyw, takie jak:

- naprężenie przy zerwaniu σ [MPa],
- wydłużenie względne przy zerwaniu ε [%],
- moduł sprężystości przy rozciąganiu E [MPa].

Parametry wytrzymałościowe – rozciąganie, ściskanie itp. decydują w dużej mierze o zastosowaniach technicznych danego materiału.

10. Wyznaczanie wartości wskaźników tlenowych oraz ciepła spalania badanych materiałów epoksydowych

Oznaczenia wartości wskaźników tlenowych materiałów epoksydowych wykonano zgodnie z normami: PN-EN ISO 4589-1:2011, PN-EN ISO 4589-2:2006 [115].

Celem pomiaru było oznaczenie najmniejszego stężenia tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym zachodziło spalanie kształtek w sposób kontrolowany.

Natomiast ciepło spalania analizowanych materiałów epoksydowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1716: 2010 [116].

Opis wykonania oznaczeń wskaźnika tlenowego i ciepła spalania

Próbki, na których wykonano oznaczenia wskaźników tlenowych miały kształt beleczek prostopadłościennych o wymiarach 80 x 10 x 4 mm. Podczas badań materiał umieszczano pionowo w środkowej części komina, w taki sposób, aby górna część kształtki znajdowała się co najmniej 100 mm poniżej wierzchołka komina, a najniższa część kształtki, poddawana była działaniu płomienia, znajdowała się co najmniej 100 milimetrów powyżej górnej części układu rozprowadzającego gaz, umieszczonego w podstawie komina. Następnie przykładano płomień na czas do 30 sekund, usuwając go co 5 sekund, aby sprawdzić, czy pali się cała powierzchnia szczytu kształtki. Jeśli materiał palił się przez trzy minuty lub na długości 5 cm, uznawano go za palny. Dla każdego rodzaju badanego materiału przeprowadzono po 10 serii pomiarowych, a przedstawione w tabeli 5 wyniki stanowią ich średnią arytmetyczną. Błąd pomiarowy obliczono na podstawie odchylenia standardowego dla średniej arytmetycznej.

Natomiast pomiar ciepła spalania wykonano na kalorymetrze stosowanym do oznaczenia ciepła spalania substancji stałych i płynnych. Próbki wyrobów epoksydowych rozdrobniono do frakcji 1 mm o masie 1 g i spalano w atmosferze tlenu o ciśnieniu 20 atmosfer. W tym przypadku również przeprowadzono serię dziesięciu pomiarów dla każdego rodzaju materiału, a niepewność pomiarową obliczono w identyczny sposób jak dla wskaźnika tlenowego.

Wartości wskaźników tlenowych i ciepła spalania

Wartości wskaźników tlenowych badanych materiałów przedstawiono w tabeli 5. Natomiast obliczone wartości ciepła spalania brutto materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 5. Wartość wskaźnika tlenowego dla badanych materiałów

Nazwa materiału	Wartość wskaźnika tlenowego [% obj.]
Ep 5	22,20 ± 0,05
Ep 5 + 2% MM	23,19 ± 0,03
Ep 5 + 3,5% MM	23,23 ± 0,03
Ep 5 + 5% MM	23,48 ± 0,03
Ep 5 + 5% PM	24,88 ± 0,03
Ep 5 + 10% PM	26,79 ± 0,02
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	23,08 ± 0,02
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	24,03 ± 0,02
Ep 5 + 5% Apyral	22,77 ± 0,05
Ep 5 + 5% Fyrol	24,20 ± 0,05
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	23,50 ± 0,02

Analiza otrzymanych wyników

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najmniejszą wartość wskaźnika tlenowego (LOI) otrzymano dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego – Epidian 5. Wszystkie dodatki ogniochronne spowodowały zwiększenie wartości LOI, a zatem zmniejszyły zapalność modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych. Największą wartość wskaźnika tlenowego zmierzono dla próbki z dodatkiem 10% wag. polifosforanu melaminy, co świadczy o jego najlepszej skuteczności. Dodatek 10% wag. PM spowodował, że materiał uważany za palny został zakwalifikowany jako materiał trudnozapalny według klasyfikacji Van Krevelen. Obniżenie zawartości wypełniacza w % wag. przyczyniło się do zmniejszenia wartości LOI badanych materiałów niezależnie od ich rodzaju. W przypadku polifosforanu melaminy wzrost stężenia z 5% do 10% wag. spowodował wzrost wskaźnika tlenowego o prawie 8%. Niewielki wzrost wartości wskaźnika tlenowego zmierzono w przypadku próbek modyfikowanych nanokompozytem.

Tab. 6. Wyniki badań ciepła spalania materiałów utworzonych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie

Nazwa materiału	Ciepło spalania [MJ/kg]
Ep 5	34,9 ± 1,0
Ep 5 + 2% MM	33,6 ± 1,0
Ep 5 + 3,5% MM	31,3 ± 2,1
Ep 5 + 5% MM	30,9 ± 1,1
Ep 5 + 5% PM	32,1 ± 2,7
Ep 5 + 10% PM	28,7 ± 2,9
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	29,7 ± 1,6
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	28,9 ± 1,3
Ep 5 + 5% Apyral	31,5 ± 1,4
Ep 5 + 5% Fyrol	33,9 ± 1,3
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	32,1 ± 1,2

Zwiększenie stężenia z 2% do 5% wag. doprowadziło do podwyższenia wskaźnika tlenowego zaledwie o 1%. Jednoczesne zastosowanie nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 o stężeniu wag. 5% i polifosforanu melaminy o stężeniu wagowym 5% spowodowało wzrost wartości wskaźnika tlenowego w stosunku do niemodyfikowanego ogniochronnie Epidianu 5 oraz próbki Ep 5 z dodatkiem 5% wag. MM, natomiast spowodowało jednocześnie obniżenie wartości LOI w porównaniu z wartością LOI próbki Ep 5 modyfikowanej 5% wagowymi polifosforanu melaminy. Podobną tendencję stwierdzono w przypadku kompozycji mieszanych Apyralu i Fyrolu. W tym przypadku nastąpił wzrost LOI dla próbki z dodatkiem 5% wag. Apyralu, a jednocześnie zaszło obniżenie wartości LOI dla materiału z dodatkiem 5% wag. Fyrolu. Można zatem stwierdzić, że wprowadzenie do próbki z Apyralem środka ogniochronnego w postaci Fyrolu przyczyniło się do pogorszenia jego palności w stosunku do próbki modyfikowanej tylko Fyrolem.

Wartości ciepła spalania materiałów modyfikowanych ogniochronnie były niższe w porównaniu z wartościami ciepła spalania niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Ep 5. Najmniejszą wartość ciepła otrzymano dla żywicy epoksydowej z dodatkiem 10% wag. polifosforanu melaminy. Zastosowanie jako uniepalniacza 10% wag. polifosforanu melaminy spowodowało obniżenie ciepła spalania o około 18% w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej Epidian 5. Stwierdzono również, że

wzrost stężenia wagowego wprowadzanych antypirenów przyczynił się do obniżenia wartości ciepła spalania badanych próbek. Analizując kompozycje mieszane zauważono, że znacznie mniejszą wartość ciepła spalania uzyskano dla próbki Ep 5 zawierającej jednocześnie 5% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 i 5% wag. polifosforanu melaminy niż dla materiału Ep 5 z dodatkami 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu. Wprowadzony dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy do żywicy epoksydowej spowodował, że materiał epoksydowy stał się najbezpieczniejszy pod względem zagrożenia pożarowego. Najmniej efektywnym środkiem ogniochronnym w przypadku pomiaru wartości wskaźnika tlenowego okazał się dodatek 5% wag. Apyralu. Natomiast pod kątem wartości ciepła spalania badanych próbek można zauważyć, że najsłabszym uniepalniaczem był dodatek 5% wag. Fyrolu. Ponadto znacznie lepsze efekty w zmniejszeniu palności otrzymano w przypadku modyfikacji żywicy epoksydowej kompozycją mieszaną w postaci 5% MM i 5% PM niż stosując jednocześnie 5% Apyralu i 5% Fyrolu, o czym świadczą otrzymane wyniki LOI i PCS.

11. Wyznaczanie temperatury powierzchni materiałów przy której nastąpił samozapłon fazy gazowej materiałów epoksydowych

Temperatury powierzchni materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi, przy których doszło do samozapłonu fazy gazowej wyznaczono za pomocą kamery termowizyjnej. Pomiar polegał na wyznaczeniu najniższej temperatury, przy której nastąpił samozapłon produktów rozkładu termicznego badanych materiałów.

Sposób przygotowania próbek do badań

W celu wyznaczenia temperatury powierzchni próbek przygotowano po pięć próbek każdego rodzaju badanego materiału o wymiarach 100x100x8 [mm], które umieszczano w komorze spalania kalorymetru stożkowego produkcji firmy FTT (z ang. Fire Testing Technology). Otrzymane wyniki stanowią średnią arytmetyczną z pięciu kolejnych pomiarów.

Opis sposobu wykonania analiz

Każdą z próbek umieszczano w komorze spalania kalorymetru, dla których odległość między powierzchnią próbki, a promiennikiem była równa 7,5 cm. Próbkę poddawano ekspozycji cieplnej równej 30 kW/m² i 50 kW/m².

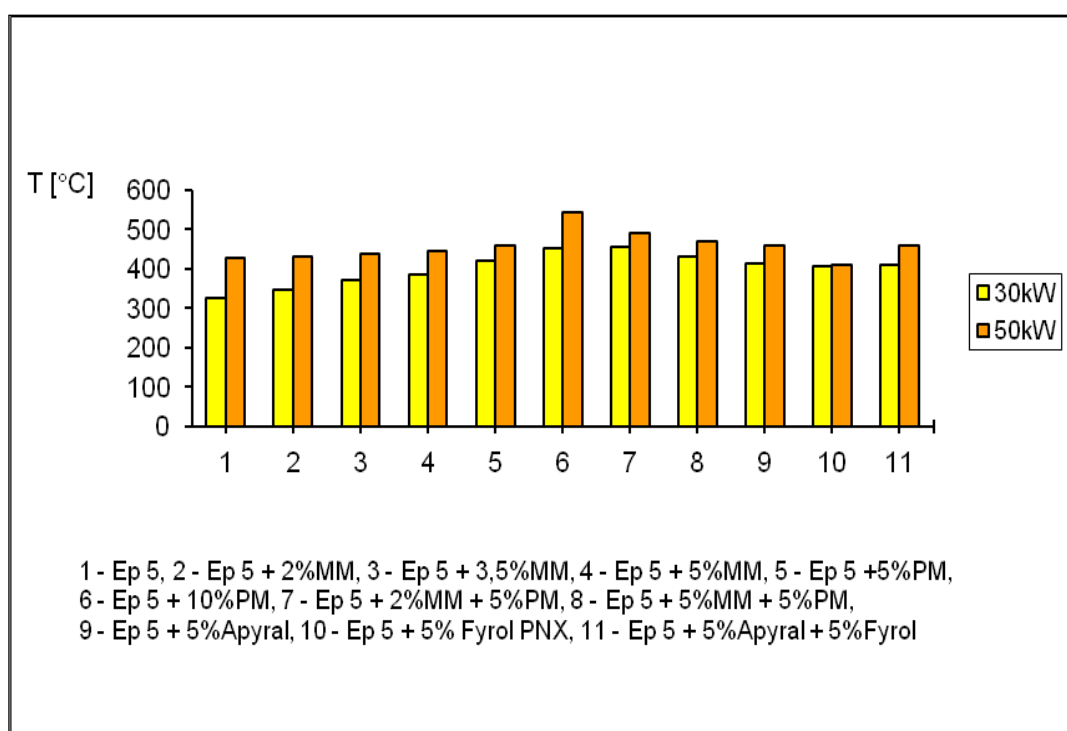
Wyniki pomiarów i ich analiza

Wartości temperatur samozapłonu produktów lotnych palnych analizowanych wyrobów epoksydowych przedstawiono w tabeli 7. Natomiast na rysunku 21 przedstawiono porównanie temperatur powierzchni materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi, przy których doszło do samozapłonu fazy gazowej dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m² i 50 kW/m². Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wartości temperatur przy których następował samozapłon powierzchni dla próbek modyfikowanych

ogniochronnie były większe w momencie samozapłonu fazy gazowej w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową przy obu ekspozycjach cieplnych.

Tab. 7. Wartości temperatur powierzchni materiałów, przy których doszło do samozapłonu palnej fazy gazowej dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m² i 50 kW/m²

Nazwa materiału	Temperatura powierzchni materiałów przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej lotnych produktów rozkładu termicznego – 30 kW/m ² [°C]	Temperatura powierzchni materiałów przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej lotnych produktów rozkładu termicznego – 50 kW/m ² [°C]
Ep 5	325 ± 5	426 ± 5
Ep 5 + 2% MM	348 ± 5	430 ± 5
Ep 5 + 3,5% MM	373 ± 5	438 ± 5
Ep 5 + 5% MM	387 ± 5	444 ± 5
Ep 5 + 5% PM	419 ± 5	458 ± 5
Ep 5 + 10% PM	451 ± 5	544 ± 5
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	454 ± 5	489 ± 5
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	430 ± 5	468 ± 5
Ep 5 + 5% Apyral	413 ± 5	458 ± 5
Ep 5 + 5% Fyrol	408 ± 5	410 ± 5
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	410 ± 5	458 ± 5



Rys. 21. Porównanie wartości temperatur samozapłonu powierzchni materiałów dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m² i 50 kW/m²

Podwyższenie temperatury samozapłonu dla modyfikowanych ogniochronnie materiałów jest efektem korzystnym ponieważ zmniejsza ryzyko powstania pożaru i rozprzestrzeniania się ognia. Bardzo często przyczyną samozapłonu jest przeciążenie instalacji elektrycznych. Stosowanie materiałów epoksydowych modyfikowanych ogniochronnie do budowy instalacji elektrycznych zwiększa bezpieczeństwo przed powstaniem pożaru w pomieszczeniu, ponieważ samozapłon gazów emitowanych w czasie degradacji termicznej tych urządzeń, następuje przy wyższych temperaturach. Ponadto można zauważyć, że wzrost stężenia wagowego zastosowanych inhibitorów spalania, takich jak MM i PM spowodował wzrost temperatury powierzchni materiału w chwili pojawienia się płomienia. W przypadku kompozycji mieszanych MM + PM wzrost stężenia wagowego MM z 2% wag. na 5% wag. skutkowało obniżeniem temperatury powierzchni próbki w chwili, gdy doszło do samozapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego badanych materiałów.

Dla strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m^2 największą wartość temperatury powierzchni materiałów, przy której nastąpił samozapłon fazy gazowej, zmierzono dla kompozycji mieszanej Ep 5 + 2% MM + 5% PM, natomiast w przypadku 50 kW/m^2 maksymalną temperaturę powierzchni materiału, przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej zarejestrowano dla próbki żywicy epoksydowej z dodatkiem 10% wag. polifosforanu melaminy. Różnica temperatur między niemodyfikowanym materiałem epoksydowym, a próbką Ep 5 + 2% MM + 5% PM wynosiła 129°C dla 30 kW/m^2 , natomiast w przypadku 50 kW/m^2 różnica temperatur Ep 5 + 10% PM i Ep 5 była równa 118°C . Dla obu ekspozycji cieplnych można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia wagowego nanokompozytu i polifosforanu melaminy, nastąpił wzrost wartości temperatury powierzchni materiałów, przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej lotnych produktów rozkładu termicznego badanych materiałów. Ponadto dla kompozycji mieszanych, polifosforanu melaminy i nanokompozytu można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia wagowego nanokompozytu obniżeniu uległa wartość temperatury powierzchni próbek w chwili samozapłonu. Samozapłon próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM następował szybciej niż próbki Ep5 + 2% MM + 5% PM. Wzrost gęstości strumienia promieniowania cieplnego z 30 kW/m^2 na 50 kW/m^2 spowodował podwyższenie temperatury powierzchni próbki w chwili samozapłonu. Najmniejszą różnicę temperatur powierzchni próbek w chwili samozapłonu przy zwiększeniu gęstości strumienia z 30 kW/m^2 na 50 kW/m^2 zmierzono dla materiału z dodatkiem 5% wagowych Fyrolu. Wówczas temperatura wzrosła zaledwie o 2°C z 408°C do 410°C .

Wnioski sformułowane po przeanalizowaniu wyników pomiarów indeksów tlenowych, ciepła spalania i temperatury powierzchni materiałów, przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Wszystkie wartości wskaźnika tlenowego dla materiałów modyfikowanych ogniochronnie były wyższe od wartości wskaźnika tlenowego dla materiału niemodyfikowanego ogniochronnie, stąd też można stwierdzić, iż badane ogniouodpornione żywice epoksydowe charakteryzują się zmniejszoną palnością w stosunku do żywicy niemodyfikowanej.
- Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów ciepła spalania można zauważyć, że zastosowane antypireny przyczyniły się do obniżenia ciepła spalania żywicy Ep 5, a zatem spowodowały że materiał epoksydowy stał się bardziej bezpieczny pod względem zagrożenia pożarowego. W pomieszczeniach, w których jest on składowany należy się również spodziewać mniejszej gęstości obciążenia ogniowego budynku.
- Zwiększenie stężenia wagowego antypirenów zastosowanych w żywicy polimerowej przyczyniło się do wzrostu wartości wskaźnika tlenowego, i zarazem do zmniejszenia wartości ciepła spalania, a zatem spowodowało zmniejszenie zapalności modyfikowanych materiałów od małego płomienia.
- Na podstawie przeprowadzonych badań ciepła spalania i wskaźnika tlenowego można stwierdzić, że najskuteczniejszym antypirenem okazał się dodatek 10% wagowych polifosforanu melaminy. Spowodował on, że materiał stał się trudnozapalny według klasyfikacji podanej przez Van Krevelen. Wartość wskaźnika tlenowego dla Epidianu 5 zawierającego 10% polifosforanu melaminy była o ok. 18% większa w porównaniu do wartości LOI dla próbki niemodyfikowanej ogniochronnie. Dodatkowo modyfikowany materiał spowodował obniżenie ciepła spalania o około 18% w odniesieniu do Ep 5.
- Najmniej skutecznym środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 5% wag. Apyralu, ponieważ spowodował on podwyższenie wartości wskaźnika tlenowego zaledwie o 2,6%. Natomiast w przypadku wyników pomiaru

uzyskanych dla ciepła spalania najslabszym pod względem skuteczności środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 2% wag. MM, ponieważ spowodował on obniżenie wartości ciepła spalania zaledwie o 1,3 MJ/kg w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5.

- Wraz ze wzrostem gęstości strumienia promieniowania cieplnego nastąpił wzrost temperatura powierzchni próbek w chwili samozapłonu ich fazy gazowej.
- Dodatki ogniochronne przyczyniły się do utrudnienia samozapłonu materiału epoksydowego.
- Dodatki antypirenów spowodowały wzrost temperatury powierzchni próbek w chwili samozapłonu lotnych produktów gazowych powstałych w trakcie ich rozkładu termicznego.
- Najwyższy wzrost temperatury powierzchni próbki w chwili samozapłonu w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy polimerowej, stwierdzono dla kompozycji mieszanej Ep 5 + 2% MM + 5% PM w 30 kW/m^2 .
- Dla strumienia o gęstości 50 kW/m^2 maksymalną temperaturę powierzchni próbki w chwili samozapłonu zmierzono dla żywicy epoksydowej z dodatkiem 10% polifosforanu melaminy.
- Wraz ze wzrostem stężenia wagowego nanokompozytu w układach mieszanych składających się z polifosforanu melaminy i nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 zaobserwowano obniżenie się temperatury powierzchni próbek w chwili samozapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego.
- Najmniej efektywnym środkiem ogniochronnym w przypadku pomiaru wartości wskaźnika tlenowego okazał się dodatek 5% wag. Apyralu.
- W przypadku pomiaru ciepła spalania najmniej korzystnym antypirenem był dodatek 5% wag. Fyrolu.
- Znacznie lepszy efekt ogniochronny jeśli chodzi o kompozycje mieszane uzyskano dla próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM niż dla żywicy Ep 5 modyfikowanej 5% Apyralu i 5% Fyrolu.
- Materiał Ep 5 + 5% MM + 5% PM ulegał samozapaleniu przy wyższych temperaturach niż próbka Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol dla obu ekspozycji cieplnych.

12. Badanie cech pożarowych niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie materiału epoksydowego w warunkach ciepłno – przepływowych symulujących I fazę pożaru

Badania cech pożarowych kształtek otrzymanych z niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie materiału epoksydowego przeprowadzono w kalorymetrze stożkowym, zgodnie z normą ISO 5660 [117].

Próbki badanych materiałów poddano działaniu strumienia ciepła o gęstości mocy promieniowania 30 i 50 kW/m². Przy wyborze mocy promieniowania cieplnego zastosowano ekspozycję cieplną symulującą I fazę pożaru, gdyż tylko dla tej fazy pożaru można mówić o bezpiecznej ewakuacji. W trakcie badań próbki ustawione były w pozycji poziomej w stosunku do radiatora. Inicjację reakcji spalania przeprowadzono metodą zapłonu pilotowego. Zapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego dokonano za pomocą zapalnika iskrowego.

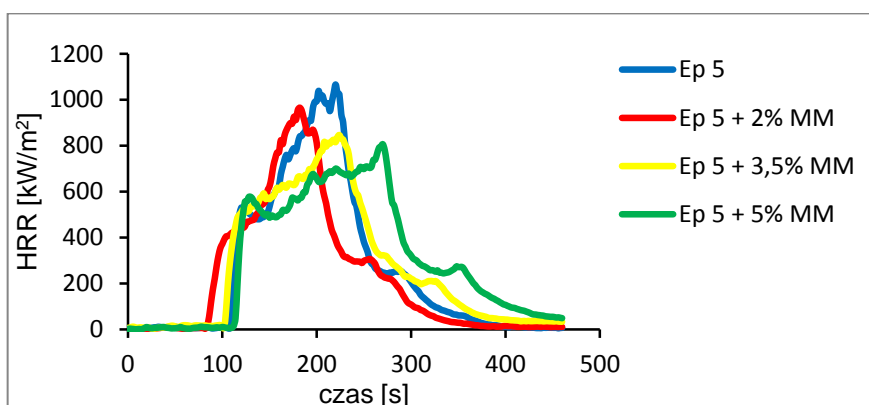
Sposób przygotowania próbek do badań

Do oznaczenia cech pożarowych przygotowano po pięć próbek o wymiarach 100 x 100 x 8 [mm] każdego rodzaju badanego materiału. Przed przystąpieniem do badań próbki zważono, a następnie owijano je folią aluminiową i osłaniano tylną część kocem ceramicznym w celu zminimalizowania transportu masy i ciepła na krawędziach próbki. Próbki zważono z dokładnością $\pm 0,1$ g. Przygotowane do pomiaru próbki umieszczano w komorze spalania kalorymetru. Niepewność gęstości strumienia ciepła była równa $\pm 2\%$, a prędkość przepływu gazów w wyciągu ustawiono na $(0,024 \pm 0,002$ m³/s). System zbierania danych dotyczących oznaczenia stężenia tlenu posiadał dokładność na poziomie 50 ppm. Ponadto niepewność pomiaru temperatury określono jako 0,5°C dla kanałów pomiaru temperatury oraz $\pm 0,01\%$ na wyjściu przyrządów dla innych kanałów pomiarowych. Odchylenie wartości szybkości wydzielania ciepła pod wpływem przede wszystkim turbulencji płomienia było na poziomie $\pm 1,5\%$. W przypadku zastosowania standardowej wartości zużycia tlenu równej 13,1 MJ/kg dla wszystkich badanych materiałów błąd systematyczny pomiaru był równy $\pm 5\%$. Natomiast analiza błędów pomiarowych szybkości wydzielania ciepła dla pomiarów przeprowadzonych zgodnie z ISO 5660 wynosiła w przybliżeniu 10% [53, 92].

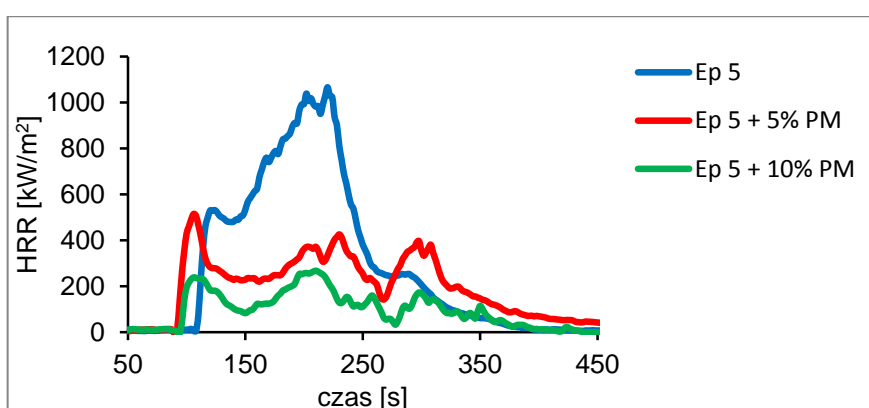
Otrzymane wyniki pomiarów

Wyniki badań właściwości termofizycznych i termokinetycznych badanych materiałów przedstawiono w tabelach 8 i 9. Otrzymane wyniki stanowią średnią arytmetyczną z pięciu kolejnych pomiarów. Ponadto na rysunkach od 22 do 31 przedstawiono krzywe szybkości wydzielania ciepła przez niemodyfikowane i modyfikowane ogniochronnie materiały epoksydowe przy ekspozycjach cieplnych 30 i 50 kW/m².

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych sporządzono wykresy szybkości wydzielania ciepła dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego oraz z dodatkiem antypirenów, co zostało przedstawione na rys. 22 – 31.



Rys. 22. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (MM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m²



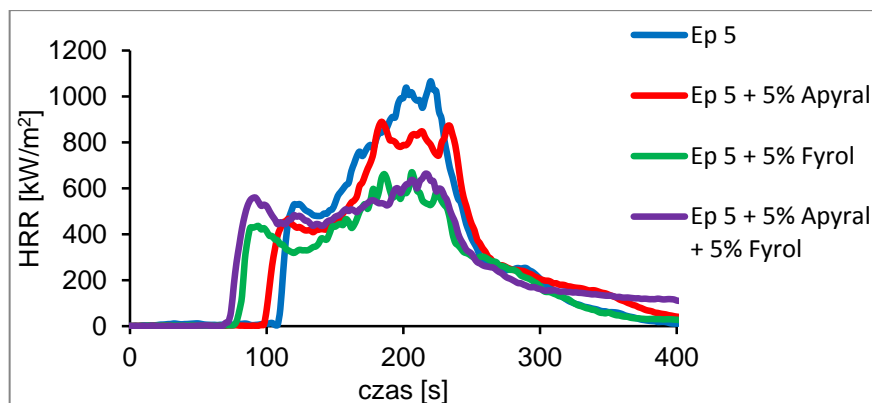
Rys. 23. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z niemodyfikowanego próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem polifosforanu melaminy (PM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m²

Tab. 8. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w ekspozycjach cieplnych 30 i 50 kW/m² (w warunkach zapłonu pilotowego)

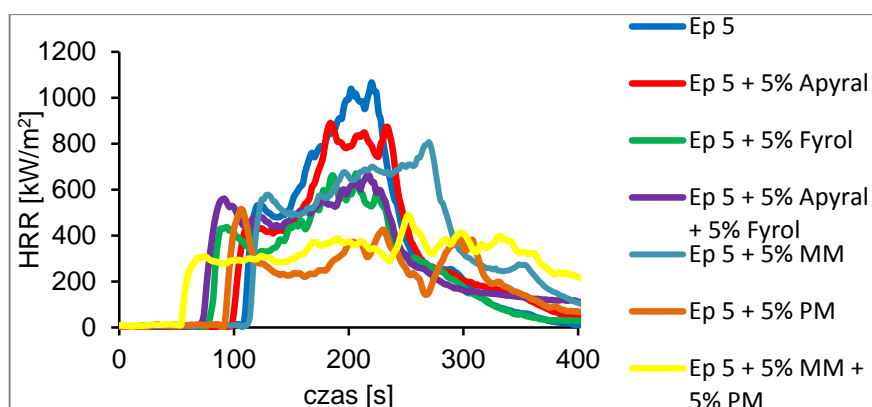
Nazwa próbki	HRR _{max} [kW/m ²]	HRR _{śr} [kW/m ²]	MLR _{śr} [g/m ² ·s]	CO _{śr} [kg/kg]	CO _{2śr} [kg/kg]
Zewnętrzny strumień ciepła 30 kW/m²					
Ep 5	1066	337	26,08	0,103	1,80
Ep 5 + 2% MM	966	247	24,91	0,106	1,71
Ep 5 + 3,5% MM	846	239	21,72	0,113	1,76
Ep 5 + 5% MM	806	294	21,17	0,104	1,78
Ep 5 + 5% PM	515	105	9,16	0,112	1,42
Ep 5 + 10% PM	267	104	7,33	0,102	0,99
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	591	245	17,09	0,120	1,77
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	490	143	10,86	0,131	1,62
Ep 5 + 5% Apyral	890	275	24,43	0,085	1,61
Ep 5 + 5% Fyrol	663	165	20,28	0,139	1,43
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	669	207	15,46	0,091	1,65
Zewnętrzny strumień ciepła 50 kW/m²					
Ep 5	1341,6	252	30,98	0,135	1,86
Ep 5 + 2% MM	1231,4	197	28,25	0,118	1,90
Ep 5 + 3,5% MM	970,4	225	24,54	0,122	1,81
Ep 5 + 5% MM	903,8	284	22,72	0,095	1,85
Ep 5 + 5% PM	696,1	139	12,54	0,160	1,63
Ep 5 + 10% PM	553,0	147	11,23	0,157	1,52
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	536,1	191	17,09	0,120	1,77
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	510,9	169	16,95	0,141	1,50
Ep 5 + 5% Apyral	1029,0	226	31,67	0,097	1,53
Ep 5 + 5% Fyrol	533,5	145	18,30	0,120	1,36
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	651,1	208	21,30	0,098	1,51

Tab. 9. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w ekspozycjach cieplnych 30 i 50 kW/m² (w warunkach zapłonu pilotowego)

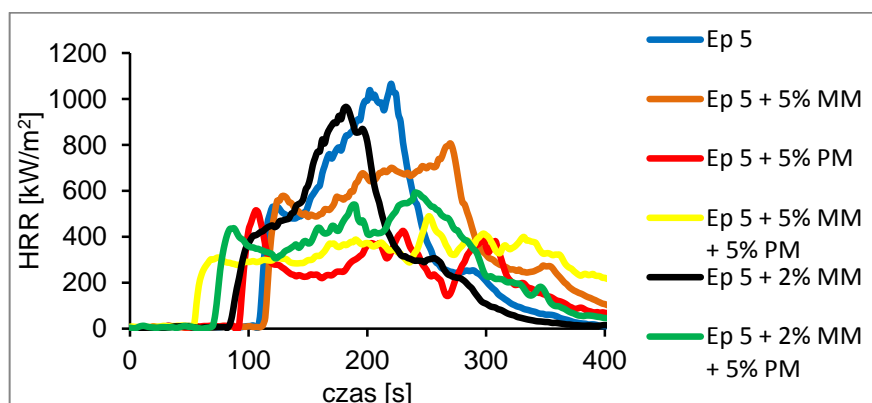
Nazwa próbki	Czas do zapłonu t_{zap} [s]	THR [MJ/m ²]	HOC _{sr} [MJ/kg]	Początkowa (końcowa) masa próbki [g]	Pozostałość próbki [% wag.]
Zewnętrzny strumień ciepła 30 kW/m²					
Ep 5	103	120	24,47	46,8 (3,49)	7
Ep 5 + 2% MM	77	139	25,34	46,3 (5,08)	11
Ep 5 + 3,5% MM	97	127	25,21	48,8 (5,20)	11
Ep 5 + 5% MM	108	106	22,81	54,5 (5,76)	11
Ep 5 + 5% PM	86	93	23,89	55,7 (24,48)	44
Ep 5 + 10% PM	89	39	14,41	58,7 (14,12)	24
Ep 5 + 2% MM + 5 %PM	64	158	28,97	53,2 (14,50)	27
Ep5 + 5% MM + 5 % PM	48	113	25,81	60,7 (18,02)	30
Ep 5 + 5% Apyral	102	122	22,74	53,6 (6,46)	12
Ep 5 + 5% Fyrol	82	102	20,97	53,8 (11,97)	22
Ep 5 + 5% Apyral +5% Fyrol	74	124	23,77	55,4 (10,66)	19
Zewnętrzny strumień ciepła 50 kW/m²					
Ep 5	44	149	26,38	51,8 (1,81)	3
Ep 5 + 2% MM	16	169	26,24	52,7 (3,34)	6
Ep 5 + 3,5% MM	29	146	25,69	59,4 (2,36)	4
Ep 5 + 5% MM	40	130	24,44	50,0 (3,10)	6
Ep 5 + 5% PM	36	135	26,14	53,3 (9,69)	18
Ep 5 + 10% PM	37	101	24,15	50,7 (13,70)	27
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	25	127	25,81	52,4 (5,61)	11
Ep5 + 5% MM + 5% PM	17	113	23,66	53,5 (10,21)	19
Ep 5 + 5% Apyral	34	139	21,88	59,9 (4,03)	7
Ep 5 + 5% Fyrol	40	110	20,66	51,3 (5,33)	10
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	42	121	22,34	55,5 (7,21)	13



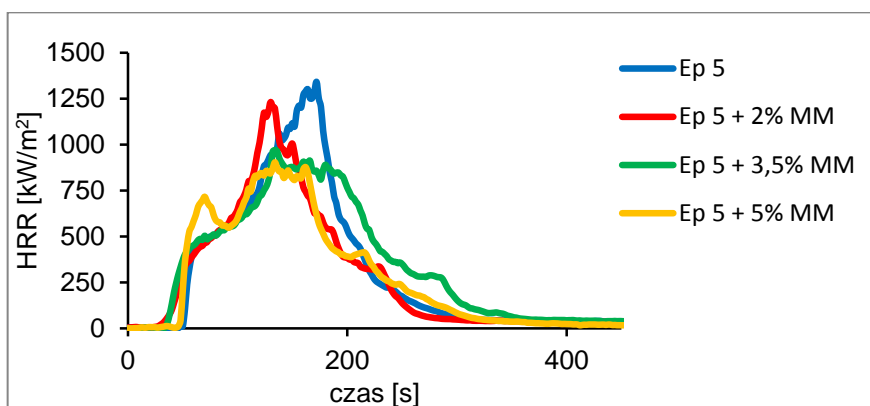
Rys. 24. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkiem środków ogniochronnych takich jak Apyral i Fyrol oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2



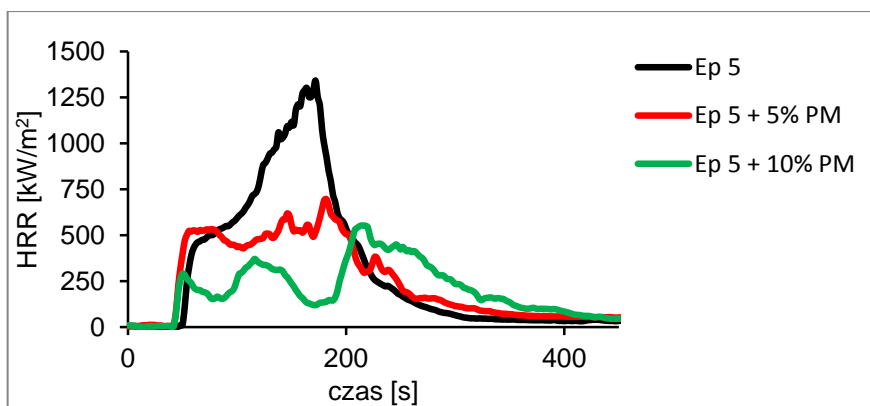
Rys. 25. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (MM), Apyralu, Fyrolu, polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2



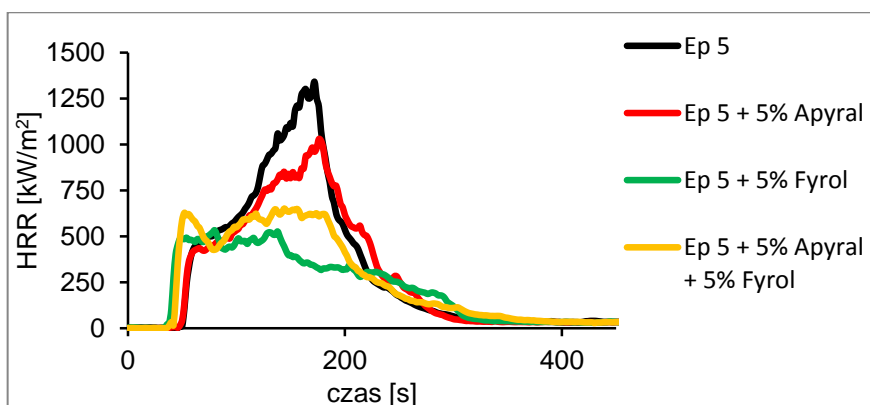
Rys. 26. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z niemodyfikowanego próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (MM) i polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2



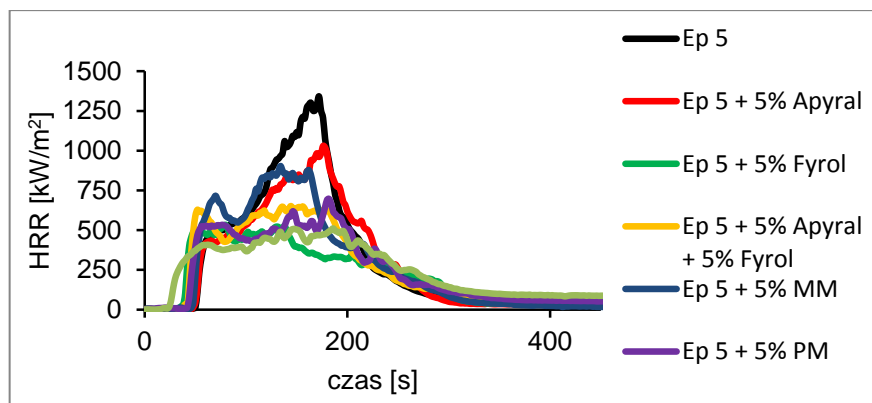
Rys. 27. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 (MM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m²



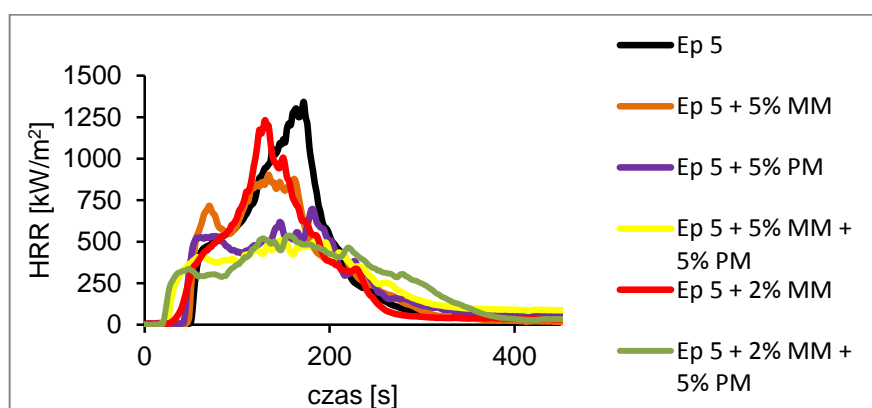
Rys. 28. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem polifosforanu melaminy (PM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m²



Rys. 29. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkiem takich środków ogniochronnych jak Apyral i Fyrol oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m²



Rys. 30. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent® ZW1 (MM), Apyralu, Fyrolu, polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m²



Rys. 31. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent® ZW1 (MM) i polifosforanu melaminy oraz ich odpowiednich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m²

Analiza wyników badań właściwości termofizycznych i termokinetycznych badanych materiałów

Wprowadzone do żywicy Epidian 5 dodatki ogniochronne spowodowały zmianę jej właściwości termofizycznych i termokinetycznych, czyniąc uzyskany materiał epoksydowy bardziej bezpiecznym pod względem pożarowym. Świadczą o tym niższe maksymalne i średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane materiały, za wyjątkiem próbki Ep 5 + 5% MM dla której HRR_{sr} było nieco wyższe niż dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m². Jest to parametr istotny z punktu widzenia pożarowego ponieważ określa moc pożaru oraz decyduje o strumieniu masy gazów wypływających z próbki. Jak przedstawiono

w tabeli 8 i na rysunkach od 22 do 26 maksymalna szybkość wydzielania ciepła w ekspozycji ciepła 30 kW/m^2 została osiągnięta w początkowej fazie palenia dla próbek z dodatkiem 2% wag. i 3,5% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 oraz próbek z dodatkiem 5% wag. polifosforanu melaminy. Natomiast dla pozostałych materiałów dostrzec można było drugi pik, a dla próbek z dodatkiem 5% wag., 10% wag. polifosforanu melaminy oraz mieszaniny antypirenów w postaci nanokompozytu oraz polifosforanu melaminy dla analizowanych stężeń wagowych widoczny był trzeci pik.

Przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 można było dostrzec, że materiał niemodyfikowany Ep 5 miał jeden charakterystyczny pik, natomiast dla 30 kW/m^2 próbka Ep 5 posiadała dwa piki, z których pierwszy był mały i słabiej widoczny, a drugi znacznie większy. Ponadto przy wyższym strumieniu ciepła maksymalna szybkość wydzielania ciepła została uzyskana w początkowej fazie palenia dla próbek: Ep 5 + 2% MM, Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% Apyral oraz Ep 5 + 5% Fyrol. Natomiast próbki Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol miały dwa charakterystyczne piki, a dla próbek modyfikowanych polifosforanem melaminy można było zauważyć trzy piki.

Na rysunkach 22 – 31 przedstawiono szybkość wydzielania ciepła w funkcji czasu dla niemodyfikowanych i modyfikowanych próbek w różnych ekspozycjach cieplnych. Analizując powyższe rysunki, można stwierdzić, że w początkowym krótkim okresie, wartości HRR były niewielkie, co świadczy o wstępnej fazie ogrzewania próbki, po czym następował skokowy wzrost wartości HRR. Był on wynikiem zapłonu emitowanych z materiału palnych lotnych produktów rozkładu termicznego i spalania. Po osiągnięciu maksymalnej wartości HRR szybkość wydzielania ciepła uległa zmniejszeniu na skutek ograniczenia intensywności spalania, wynikającej z tworzenia się na powierzchni próbki warstwy zwęglonej. Dla próbek Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 5% PM, Ep 5 + 10% PM oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol w ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 widoczne było „siodelko”. Jest ono charakterystycznym sygnałem świadczącym o powstawaniu na powierzchni spalanego materiału warstwy zwęglonej, stanowiącej barierę dla dopływającego tlenu i ciepła, jak również hamującej proces dalszego spalania. Zdecydowanie grubsza warstwa zwęglona powstała na powierzchni próbek modyfikowanych polifosforanem melaminy oraz mieszaniną nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 i polifosforanu melaminy w porównaniu z pozostałymi próbkami dla obu ekspozycji cieplnych. Przyczyny zaistniałej sytuacji należy upatrywać w mechanizmie działania polifosforanu melaminy i nanokompozytu w trakcie rozkładu termicznego. Jak wskazuje literatura [80–82], działanie nanonapełniaczy z grupy

glinokrzemianów warstwowych pozwala na obniżenie maksimum szybkości wydzielania ciepła dzięki powstaniu w procesie degradacji termicznej warstwy o dużej ilości mikropakietów ze zwęglonym krzemianem. Zadaniem tej warstwy jest ograniczanie przepływu ciepła i masy palnych produktów lotnych. Natomiast główny mechanizm w trakcie spalania związków zawierających w swojej budowie fosfor polega na tworzeniu warstwy zwęglonej, której zadaniem jest ograniczenie rozkładu polimeru poprzez obniżenie dyfuzji gazów, zmniejszenie przenikalności ciepła, co skutkuje spowolnieniem szybkości spalania materiału.

Antypireny wprowadzane do niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej (Ep 5) przyczyniły się do zmniejszenia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła dla obu ekspozycji cieplnych, tj.: dla 30 i 50 kW/m². W przypadku strumienia ciepła 30 kW/m² najmniejszą wartość HRR_{max} otrzymano dla próbki z dodatkiem 10% wag. polifosforanu melaminy (Ep 5 + 10% PM). Wartość HRR_{max} w stosunku do niemodyfikowanego materiału epoksydowego zmalała wówczas aż o około 75%. Natomiast dla ekspozycji 50 kW/m² najmniejszą wartość HRR_{max} uzyskano dla materiału modyfikowanego mieszaniną 5% wag. nanokompozytu i 5% wag. polifosforanu melaminy. Dla tego przypadku wartość HRR_{max} zmalała w odniesieniu do próbki Ep 5 o około 62%. Równie dobrymi modyfikatorami spalania dla strumienia ciepła 50 kW/m² okazały się być dodatki w postaci Fyrolu o stężeniu wag. 5% oraz polifosforanu melaminy o stężeniu wag. 10%. Oba antypireny spowodowały obniżenie HRR_{max} o około 50% w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy Ep 5. Zwiększenia stężenia wagowego nanokompozytu z 2% wag. do 5% wag. dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m² spowodowało zmniejszenie HRR_{max} o około 15%. W porównaniu z Ep 5 dla 50 kW/m² dla tej samej mieszaniny środków ogniochronnych nastąpiło obniżenie HRR_{max} o 24%. Dużo lepszym antypirenem okazał się polifosforan melaminy, gdyż modyfikacja próbki 5% wag. PM w 30 kW/m² spowodowała zmniejszenie HRR_{max} o ok. 52%, a dla strumienia ciepła 50 kW/m² HRR_{max} zmniejszyło się o około 48% w odniesieniu do Ep 5. Natomiast zwiększenie zawartości polifosforanu melaminy z 5% wag. na 10% wag. PM pozwoliło uzyskać znacznie lepsze rezultaty w przypadku strumienia 30 kW/m², gdyż wywołało zmniejszenie HRR_{max} o 23% w porównaniu z Ep 5, a dla 50 kW/m² HRR_{max} uległo zmniejszeniu zaledwie o około 11%.

Analizując średnią wartość szybkości wydzielania ciepła dla obu ekspozycji cieplnych można zauważyć, że niemal wszystkie dodatki spowodowały obniżenie

średniej szybkości wydzielania ciepła za wyjątkiem próbki Ep 5 + 5% MM dla gęstości strumienia ciepła 50 kW/m^2 . W 30 kW/m^2 największą skuteczność ogniochronną wykazały próbki Ep 5 + 5% PM oraz Ep 5 + 10% PM. Wprowadzone antypireny spowodowały zmniejszenie HRR_{sr} o około 69%. W tym przypadku zwiększenie stężenia wagowego nanokompozytu z 2% wag. na 5% wag. wywołało podwyższenie wartości HRR_{sr} . Natomiast dla ekspozycji 50 kW/m^2 najmniejszą wartość średniej szybkości wydzielania ciepła uzyskano dla próbki materiału epoksydowego z dodatkiem 5% wag. polifosforanu melaminy. Modyfikator ten przyczynił się do obniżenia średniej szybkości wydzielania ciepła o około 45% w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową. Równie dobrymi antypirenami okazały się dodatki 10% wag. polifosforanu melaminy oraz 5% wag. Fyrolu. Obniżyły one HRR_{sr} o około 42% w odniesieniu do Ep 5.

Na podstawie procentowej pozostałości próbek po spalaniu (tabela 9) można stwierdzić, że działanie ogniochronne polifosforanu melaminy dla obu stężeń wagowych oraz mieszaniny 5% wag. nanokompozytu i 5% wag. polifosforanu melaminy w procesie spalania żywicy epoksydowej Ep 5 dotyczyło głównie fazy stałej i nie spowodowało wydłużania czasów do zapłonu fazy gazowej. Zazwyczaj wartości HRR_{max} próbek z dodatkiem polifosforanu melaminy oraz mieszaniną 5% wag. nanokompozytu i 5% wag. polifosforanu melaminy były osiągnięte w I fazie spalania, a dla pozostałych próbek większy pik na krzywej HRR powstał w II fazie spalania.

Rozpatrując wartości średniej szybkości ubytku masy (MLR_{sr}) badanych materiałów epoksydowych można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia wagowego zastosowanych antypirenów miało miejsce obniżenie wartości MLR_{sr} . Największą wartość MLR_{sr} otrzymano dla produktów powstałych z niemodyfikowanej żywicy Ep 5. Rozkład termiczny żywicy epoksydowej z dodatkami takich uniepalniaczy, jak: nanokompozyt w analizowanych stężeniach wagowych, Apyral, Fyrol oraz mieszaniny Apyralu i Fyrolu, następował szybciej niż dla próbek z dodatkiem polifosforanu melaminy oraz mieszaniny nanokompozytu i polifosforanu melaminy dla obu gęstości strumienia ciepła. Świadczą o tym większe szybkości ubytku masy.

Analizując masy początkowe i końcowe badanych materiałów, należy zwrócić uwagę na fakt, że większa była masa pozostałości popirolitycznej próbek z dodatkiem 5% wag. i 10% wag. polifosforanu melaminy oraz mieszaniny nanokompozytu i polifosforanu melaminy w porównaniu z pozostałością popirolityczną materiału Ep 5. Badane próbki żywic z takimi dodatkami antypirenów, jak: nanokompozyt Nanobent[®]

ZW1, Apyral, Fyrol oraz mieszanina Apyralu i Fyrolu charakteryzowały się zazwyczaj mniejszą ilością popiołów po spaleniu niż próbki z dodatkiem polifosforanu melaminy oraz mieszaniny nanokompozytu i polifosforanu melaminy dla analizowanych stężeń wagowych.

Kolejnym parametrem istotnym z punktu widzenia pożaru jest czas niezbędny do zapłonu. Na podstawie uzyskanych danych pomiarowych można stwierdzić, że zwiększenie gęstości ekspozycji cieplnej z 30 do 50 kW/m² spowodowało skrócenie czasu niezbędnego do zapłonu o 50 – 70% dla badanych materiałów epoksydowych. Zwiększenie zawartości wagowej nanokompozytu (MM) jak również polifosforanu melaminy (PM) w obu ekspozycjach cieplnych spowodowało wydłużenie czasu do zapłonu, co oznacza, że inicjacja reakcji spalania stała się trudniejsza, a czasy niezbędne do zapłonu były dłuższe. Natomiast w przypadku zastosowania kilku uniepalniaczy jednocześnie, np. MM i PM lub Apyralu i Fyrolu można było zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości wagowej antypirenów następowało skrócenie czasu do zapłonu. Przy obu ekspozycjach cieplnych niemal każdy z zastosowanych środków ogniochronnych przyczynił się do skrócenia czasu do zapłonu w odniesieniu do niemodyfikowanego materiału epoksydowego Ep 5, za wyjątkiem próbki z dodatkiem 5% wag. nanokompozytu dla strumienia ciepła 30 kW/m². W tym przypadku nastąpiło wydłużenie czasu do zapłonu o około 5% w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą Ep 5. Oznacza to, że powyższy dodatek przyczynił się do utrudnienia inicjacji reakcji spalania, ale tylko w warunkach ekspozycji cieplnej o mniejszej gęstości, ograniczając w ten sposób rozwój pożaru wolno rozwijającego się.

Analizując wartości całkowitej ilości wydzielonego ciepła (THR) i średniego efektywnego ciepła spalania (HOC_{sr}), można wywnioskować, że wraz ze wzrostem stężenia wagowego wprowadzonych środków ogniochronnych miało miejsce obniżenie wartości THR i HOC_{sr}. Najmniejszą wartość THR w obu ekspozycjach cieplnych zarejestrowano dla próbki Ep 5 + 10% wag. polifosforanu melaminy. W przypadku średniego efektywnego ciepła spalania w 30 kW/m² najlepszym antypiremem okazał się dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy, natomiast w 50 kW/m² najlepsze wyniki uzyskano dla Ep 5 z 5% wag. Fyrolu.

Modyfikowane antypirenami materiały epoksydowe emitowały na ogół więcej CO w przeliczeniu na 1 kg materiału niż niemodyfikowana ogniochronnie żywica. Istnieją jednak pewne odstępstwa, a mianowicie w ekspozycji cieplnej 30 kW/m² takie próbki, jak: Ep 5 + 10% PM, Ep 5 + 5% Apyral oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol,

emitowały mniej CO w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem epoksydowym. Natomiast w przypadku strumienia ciepła o gęstości mocy promieniowania 50 kW/m^2 większość modyfikowanych ogniochronnie próbek wydzieliła mniej CO aniżeli niemodyfikowany materiał epoksydowy. Są to Epidian 5 z dodatkiem nanokompozytu w różnych stężeniach wagowych, jak również próbki z dodatkiem 2% wag. MM i 5% wag. PM oraz próbki modyfikowane Apyralem, Fyrolem i mieszaniną Apyralu i Fyrołu. W obu ekspozycjach cieplnych najmniejszą ilość tlenku węgla wydzieliły próbki modyfikowane 5% wag. Apyralu. Najwięcej tlenku węgla zostało wyemitowane podczas spalania próbki z dodatkiem 5% wag. Fyrołu dla strumienia ciepła o gęstości mocy promieniowania 30 kW/m^2 , a dla strumienia ciepła o mocy 50 kW/m^2 największą ilość CO zarejestrowano w przypadku próbki z dodatkiem 5% wag. polifosforanu melaminy.

Ilość ditlenku węgla CO_2 wydzielona w trakcie rozkładu termicznego próbek modyfikowanych ogniochronnie w obu ekspozycjach cieplnych była mniejsza lub porównywalna z ilością CO_2 wydzieloną z niemodyfikowanych próbek materiału epoksydowego. Jedyny wyjątek stanowiła próbka Ep 5 z dodatkiem 2% wag. nanokompozytu w ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 , dla której stwierdzono około 0,5% więcej CO_2 w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem epoksydowym.

Przeprowadzone badania umożliwiają sformułowanie następujących wniosków:

- Wprowadzone do żywicy Epidian 5 antypireny spowodowały zmianę jej właściwości termokinetycznych i termofizycznych, czyniąc otrzymane materiały epoksydowe bardziej bezpiecznymi pod względem zagrożenia pożarem, o czym świadczą mniejsze maksymalne wartości szybkości wydzielania ciepła.
- Szybkość wydzielania ciepła przez badane materiały epoksydowe zależała od rodzaju użytych środków ogniochronnych oraz strumienia ciepła padającego na powierzchnię próbki.
- W przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane ogniochronnie materiały epoksydowe były mniejsze o 13 – 69% w porównaniu z wartością HRR_{sr} materiału niemodyfikowanego.

- W przypadku ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane ogniochronnie materiały epoksydowe były mniejsze o 10 – 45% w porównaniu z wartością HRR_{sr} materiału niemodyfikowanego.
- Przy gęstości strumienia promieniowania 30 kW/m^2 najbardziej skutecznym środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy. Nie dosyć, że zmniejszył on znacząco HRR_{max} i HRR_{sr} , to nie spowodował również zwiększenia emisji tlenu i ditlenku węgla.
- Dla zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości promieniowania 50 kW/m^2 najmniejszą wartość HRR_{max} zmierzono dla próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM.
- W przypadku prawie wszystkich modyfikowanych ogniochronnie materiałów uzyskano krótsze czasy do zapłonu fazy gazowej w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową w obu ekspozycjach cieplnych. Wyjątkiem był dodatek 5% wag. MM dla strumienia ciepła o gęstości promieniowania 30 kW/m^2 , który opóźnił moment zapłonu fazy gazowej.
- Zwiększenie stężenia zastosowanych antypirenów przyczyniło się do obniżenia wartości średniej szybkości ubytku masy (MLR_{sr}).
- Ze wzrostem stężenia wagowego zastosowanych środków ogniochronnych nastąpiło obniżenie wartości THR i HOC_{sr} .
- Najmniejszą wartość THR dla obu ekspozycji cieplnych zarejestrowano dla próbki Ep 5 + 10% wag. polifosforanu melaminy.
- Modyfikowane antypirenami materiały epoksydowe emitowały na ogół więcej CO w przeliczeniu na 1 kg materiału niż niemodyfikowany ogniochronnie Ep 5.
- Ilość ditlenku węgla wydzielona w trakcie rozkładu termicznego modyfikowanych ogniochronnie materiałów w obu ekspozycjach cieplnych była mniejsza lub porównywalna z ilością CO_2 wydzieloną z niemodyfikowanych próbek materiału epoksydowego.
- Analizując masy początkowe i końcowe badanych materiałów, należy zwrócić uwagę, że badane próbki żywic z takimi dodatkami antypirenów, jak: nanokompozyt Nanobent[®] ZW1, Apyral, Fyrol oraz mieszanina Apyralu i Fyrolu charakteryzowały się zazwyczaj mniejszą ilością popiołów po spaleniu niż próbki z dodatkiem polifosforanu melaminy oraz mieszaniny nanokompozytu i polifosforanu melaminy dla analizowanych stężeń wagowych.

13. Szacowanie zasięgu widzialności w dymie powstałym w trakcie spalania materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie

Dym jest przeważnie pierwszym czynnikiem zagrażającym człowiekowi w czasie pożaru, ponieważ zawiera toksyczne produkty rozkładu termicznego i spalania, powodujące zatrucie organizmu oraz jest odpowiedzialny za redukcję zasięgu widzialności. Mimo że większość wypadków śmiertelnych w czasie pożarów spowodowana jest przez dym, to do dziś jest niewiele prac naukowych, analizujących w sposób komplementarny parametry dymotwórcze odnoszące się do zmiennej ekspozycji cieplnej w warunkach pożaru.

Na ilość dymu powstającego w pożarze ma wpływ przede wszystkim budowa chemiczna spalanego materiału. W przypadku spalania węglowodorów ich właściwości dymotwórcze wzrastają w następujący sposób: n-alkany < izoalkany < alkeny < węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe < węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe [6]. Sytuacja jest podobna w przypadku polimerów węglowodorowych, ponieważ ich właściwości dymotwórcze również zależą od ilości i położenia wiązań podwójnych, rodzaju oraz położenia grup funkcyjnych, jak również od trwałości wiązań łączących monomery. Najsilniejsze właściwości dymotwórcze wykazują związki, którym w trakcie spalania towarzyszy emisja skondensowanych struktur aromatycznych. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że dodatki ogniochronne, które zawierają związki halogenopochodne, wprowadzane do materiału polimerowego nie tylko wpływają na szybkość spalania materiału, ale również bardzo często zmieniają jego właściwości dymotwórcze. Heteroatomy, takie jak chlor czy brom, powodują dezaktywację wysokoenergetycznych rodników, w wyniku czego dochodzi do obniżenia energii i tworzenia skondensowanych struktur aromatycznych, które są odpowiedzialne za powstawanie dużych ilości sadzy.

W niniejszym rozdziale pracy omówiono jak zmienia się zasięg widzialności w dymie powstałym podczas rozkładu termicznego i spalania materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie w modelowym układzie pomieszczenie - korytarz. Do wyznaczenia zasięgu widzialności zastosowano parametry określające właściwości dymotwórcze oraz szybkość spalania, którą określono poprzez szybkość ubytku masy danego materiału w warunkach cieplnych

występujących w I fazie pożaru, tj. gęstości strumienia promieniowania cieplnego 30 kW/m² i 50 kW/m².

Zasięg widzialności definiowany jest jako największą odległość w dymie, z jakiej widziany jest dany obiekt [121], a zależy on od następujących parametrów:

- właściwości optycznych dymu,
- rodzaju oświetlenia ośrodka przez zewnętrzne źródła światła,
- rodzaju światła (własne lub odbite) wysyłanego przez obserwowany obiekt,
- kontrastu początkowego obiektu [121].

Głównym parametrem opisującym emisję dymu w metodzie dynamicznej stosowanej w kalorymetrze stożkowym jest powierzchnia ekstynkcji właściwej – SEA (z ang. Specific Extinction Area) (m²/kg), którą przedstawia poniższe równanie:

$$SEA = K_s \dot{V}_s \Delta m^{-1} t \quad (i)$$

gdzie:

SEA [m²/kg] – oznacza efektywną, pochłaniającą światło powierzchnię cząstek dymu w m² powstałych w czasie rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału,

K_s [m⁻¹] – współczynnik ekstynkcji określany z zależności Bougera Lamberta – Beera,

\dot{V}_s [m³/s] – strumień objętościowy produktów rozkładu termicznego i spalania,

Δm [kg] – ubytek masy próbki materiału (różnica pomiędzy początkową masą próbki a masą próbki materiału po czasie spalania t),

t [s] – czas.

Jin, Rasbash i inni w swoich pracach doświadczalnych wyznaczyli związek pomiędzy współczynnikiem ekstynkcji – K_s a zasięgiem widzialności – Z w dymie [122-125]:

$$Z = \frac{C}{K_s} \quad (ii)$$

gdzie:

C – określa stałą charakteryzującą sposób świecenia obserwowanego przedmiotu w dymie (świecącą światłem własnym lub odbitym).

Z równań (i) i (ii) otrzymano wzór pozwalający obliczyć zasięg widzialności w dymie w funkcji czasu rozkładu termicznego i spalania materiału:

$$Z = \frac{C \cdot V}{SEA_{sr} \cdot \int_0^t \dot{m} dt} = \frac{C \cdot V}{SEA_{sr} \cdot (m_p - m(t))} \quad (iii)$$

gdzie:

$V [m^3]$ – oznacza objętość pomieszczenia,

$\dot{m} = \frac{dm}{dt} [kg/s]$ – zmiana masy próbki czasie

C – oznacza stałą o różnych wartościach, odpowiednio dla przedmiotów świecących światłem własnym lub odbitym przyjmuje się $C = 8,0$ lub $C = 3,0$ zgodnie z normą PN-EN 60695-6-1,

$m_p [g]$ – masa początkowa próbki,

$m(t) [g]$ – masa próbki po czasie spalania,

$SEA_{sr} [m^2/kg]$ – średnia efektywna, pochłaniająca światło powierzchnia cząstek dymu w m^2 powstałych w czasie rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału.

Metodą doświadczalną Malhotr i Rasbash [124, 125] otrzymali współczynnik $C = 5,8$ dla przedmiotów świecących światłem własnym, natomiast Jin $C = 8,0$ [123], a Parnell i Butcher $C = 5,75$ [122], co jest zgodne z wartością obliczoną przez Sychtę [121]. Dla przedmiotów świecących światłem odbitym wartości stałej C są mniejsze i wynoszą 2,3 [122] lub 3,0 [123]. Całka w mianowniku równania (iii) określa całkowitą masę powstałych produktów w wyniku rozkładu termicznego i spalania po czasie t .

Widzialność w dymie jest niezmiernie ważna w czasie pożaru, gdyż pozwala na poruszanie się w miejscu objętym pożarem, a zarazem łagodzi poczucie zagrożenia. W celu zdefiniowania optymalnych warunków bezpieczeństwa w czasie ewakuacji ludzi wprowadzono parametr ilościowy, tak zwany krytyczny czas ewakuacji.

Krytyczny czas ewakuacji jest to czas po którym zasięg widzialności osiąga wartość minimalną, poniżej której efektywna ewakuacja jest niemożliwa. Warunkiem bezpieczeństwa ludzi w czasie ewakuacji z pomieszczenia objętego pożarem jest spełnienie nierówności:

$$t_{kr} > t_{syg} + t_{pod} + t_d \quad (iii)$$

gdzie:

t_{kr} – czas osiągnięcia przez parametr pożaru wartości krytycznej,

t_{syg} – czas zadziałania sygnalizacji pożarowej,

t_{pod} – czas podjęcia ewakuacji przez ludzi,

t_d – czas dotarcia ludzi w bezpieczne miejsce.

W tabeli 10 przedstawiono minimalne zasięgi widzialności pozwalające w sposób bezpieczny przeprowadzić ewakuację z budynków przy założeniu, że w pierwszym przypadku budynek jest znany osobom ewakuującym się, a w drugim nieznanym [125].

Tab. 10. Minimalne zasięgi widzialności pozwalające na bezpieczną ewakuację

Stopień znajomości budynku	Zasięg widzialności Z [m]	Współczynnik ekstynkcyjny - K_s [1/m]
Budynek znany	3 – 5	0,4 – 0,7
Budynek nieznanym	15 – 20	0,1

Według obliczeń dokonanych przez Rasbasha [125] zasięg widzialności wynoszący 10 m pozwala na przeprowadzenie bezpiecznej ewakuacji korytarzami budynku.

Obliczanie zasięgu widzialności

Badania eksperymentalne przeprowadzono na kalorymetrze stożkowym, stosując strumień ciepła o gęstości: 30 kW/m² i 50 kW/m². Typem inicjacji reakcji spalania był zapłon (obecność tzw. zewnętrznego bodźca pilotowego), przy poziomej orientacji próbek w stosunku do radiatora. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów szybkości wydzielania dymu oszacowano zasięgi widzialności w modelowym układzie pomieszczeń, stosując średnie wartości powierzchniowej ekstynkcyjności właściwej (SEA_{sr}) oraz ubytki masy w czasie spalania badanych materiałów.

Średnia powierzchnia ekstynkcyjności właściwej jest najbardziej użytecznym parametrem charakteryzującym emisję dymu z materiałów w warunkach dynamicznych

(przepływowych) z uwagi na fakt, że nie zależy ona od skali pożaru. SEA_{sr} określone w małej i pełnej skali w tych samych warunkach cieplno – przepływowych spalania, posiadają zbliżone wartości.

Dla przedmiotów świecących światłem własnym przyjęto wartość stałej $C = 8,0$, a dla przedmiotów świecących światłem odbitym $C = 3,0$, zgodnie z normą PN-EN 60695-6-1.

W celu wyznaczenia czasów krytycznych przyjęto wartości zasięgów $Z = 3$ m dla budynku znanego i $Z = 10$ m dla budynku nieznanego.

Ponadto w trakcie obliczeń dokonano kilku założeń, dotyczących modelu zadymienia przestrzeni ograniczonej:

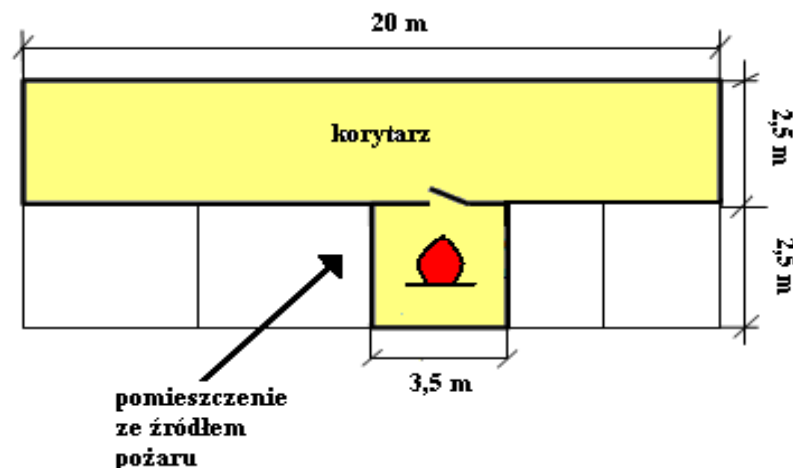
- Materiał ulega spalaniu przy oddziaływaniu stałego strumienia promieniowania cieplnego 30 kW/m^2 i 50 kW/m^2 . Warunki rozkładu termicznego i spalania są takie same jak w kalorymetrze stożkowym.
- Generacja strumienia dymu w pełnej skali opisana jest parametrem SEA_{sr} oznaczanym w kalorymetrze stożkowym. Warunki rozkładu termicznego i spalania określają maksymalną generację cząstek dymu w pierwszej fazie pożaru.
- Powstające produkty rozkładu termicznego i spalania, na skutek mieszania turbulentnego wypełniają homogenicznie całą przestrzeń ograniczoną, tworząc mieszaninę jednorodną.
- Zanedbywany jest czas przepływu dymu wypełniającego model przestrzeni ograniczonej.
- Powstałe w procesie niecałkowitego spalania cząstki dymu pochłaniają i rozpraszają światło, powodując redukcję zasięgu widzialności (Z). Warunek jednorodności umożliwia szacowanie zasięgu widzialności w całej rozważanej objętości.
- Jako model przestrzeni ograniczonej przyjęto układ pomieszczenie – korytarz o łącznej objętości $176,25 \text{ m}^3$.
- Próbkę badanych materiałów ulegają spalaniu w pomieszczeniu o objętości $26,25 \text{ m}^3$ (rys. 32),

- Pomieszczenie połączone jest z zamkniętym korytarzem o objętości 150 m^3 otwartymi drzwiami o wymiarach 2 m (wysokość) \times $0,9 \text{ m}$ (szerokość), a wysokość pomieszczenia i korytarza wynoszą odpowiednio 3 m .

Na rysunku 32 przedstawiono schemat układu pomieszczenie – korytarz, który zastosowano do obliczeń zasięgu widzialności w dymie powstałym w wyniku spalania badanych materiałów epoksydowych.

Wyniki badań zasięgu widzialności

Do wyznaczenia zasięgu widzialności w czasie spalania niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie Epidianu 5 zastosowano zmiany masy badanych próbek materiałów dla dwóch gęstości zewnętrznego strumienia ciepła: 30 kW/m^2 i 50 kW/m^2 oraz wartości średniej efektywnej ekstynkcji właściwej (SEA_{sr}) dla poszczególnych materiałów umieszczono w tabeli 11.



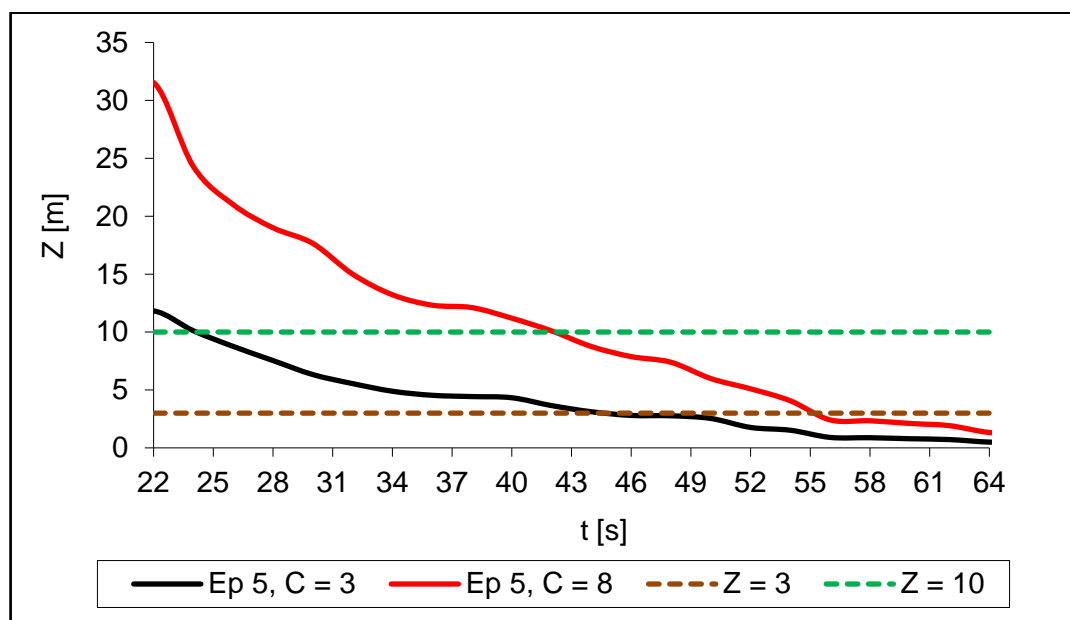
Rys. 32. Schemat układu pomieszczenie – korytarz, zastosowanego do obliczeń zasięgu widzialności w dymie powstałym w wyniku spalania materiałów epoksydowych

Korzystając z równania (iii) oraz znając ubytek masy dla niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie próbek żywicy epoksydowej Epidian 5, obliczono zasięgi widzialności w funkcji czasu spalania badanych materiałów.

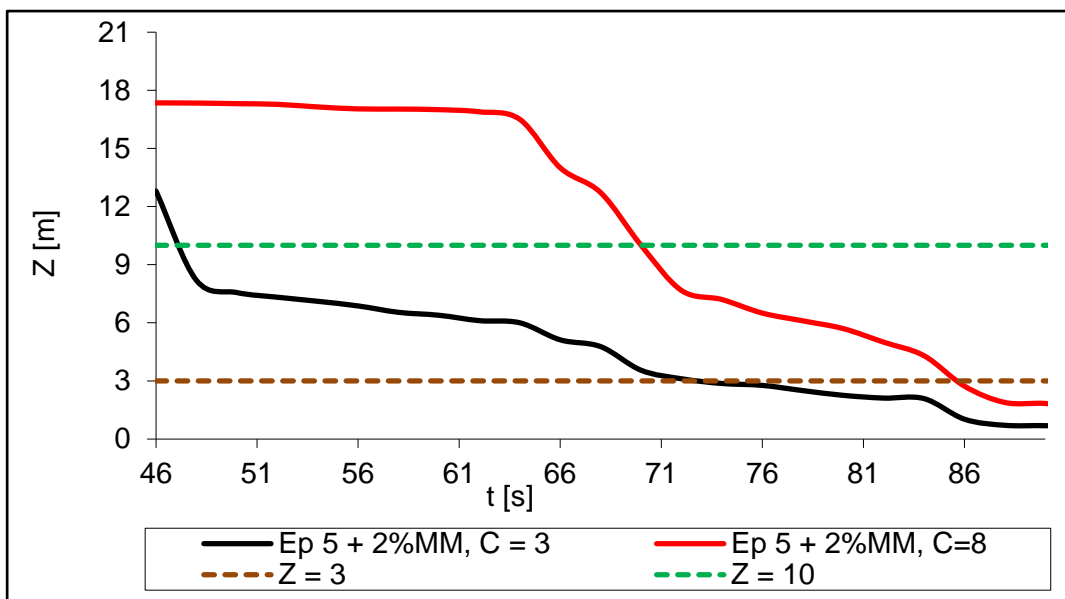
Tab. 11. Średnia wartość ekstynkcji właściwej (SEA_{sr}) badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej

Gęstość strumienia ciepła		30 kW/m ²	50 kW/m ²
L.p	Nazwa	SEA_{sr} [m ² /kg]	SEA_{sr} [m ² /kg]
1.	Ep 5	1169	1011
2.	Ep 5 + 2% MM	859	1012
3.	Ep 5 + 3,5% MM	884	956
4.	Ep 5 + 5% MM	928	892
5.	Ep 5 + 5% PM	660	789
6.	Ep 5 + 10% PM	662	507
7.	Ep 5 + 2% MM + 5% PM	894	903
8.	Ep 5 + 5% MM + 5% PM	684	1235
9.	Ep 5 + 5% Apyral	834	871
10.	Ep 5 + 5% Fyrol	723	774
11.	Ep 5 + 5% Fyrol + 5% Apyral	762	827

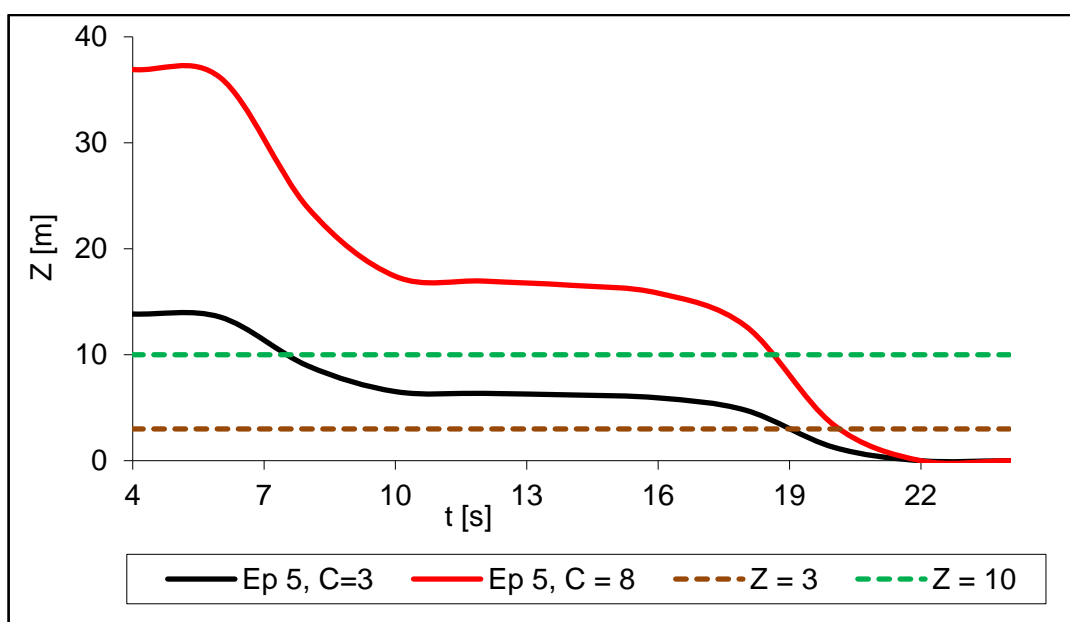
Na rys. 33–35 przedstawiono przykładowe wykresy zmian zasięgu widzialności w funkcji czasu spalania niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów opartych na bazie Epidianu 5. Pozostałe wykresy zasięgu widzialności w funkcji czasu, na podstawie których wyznaczono krytyczne czasy redukcji zasięgu widzialności zostały umieszczone na rys. 36–54 w załączniku nr 1.



Rys. 33. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m² dla różnych stałych C



Rys. 34. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



Rys. 35. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C

Na podstawie sporządzonych wykresów zasięgu widzialności umieszczonych w załączniku nr 1 na rys. 36 – 54 oraz na rys. 33 – 35, odczytano wartości krytycznych czasów redukcji zasięgu widzialności w dymie, poprzez zrzutowanie na oś czasu punktów przecięcia się odpowiednich krzywych, dla badanych materiałów powstałych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5, które umieszczono w tabeli 12 i 13.

Analiza i wnioski z otrzymanych wyników

Porównując wartości średniej powierzchni ekstynkcji właściwej (SEA_{sr}) dla obu ekspozycji cieplnych można stwierdzić, że niemal wszystkie dodatki ogniochronne spowodowały obniżenie wartości SEA_{sr} za wyjątkiem próbki z dodatkiem 2% wag. nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 oraz próbki z dodatkiem 5% wag. MM i 5% wag. PM dla ekspozycji 50 kW/m². Oznacza to, iż powyższe antypireny nie są supresantami dymu, czyli nie hamują wydzielania dymu dla analizowanego materiału epoksydowego. Najlepsze wyniki badań SEA_{sr} dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m² uzyskano dla próbek z dodatkiem 5% wag. oraz 10% wag. polifosforanu melaminy. Powyższe dodatki przyczyniły się do obniżenia wartości SEA_{sr} o około 43 – 44% w stosunku do niemodyfikowanego materiału epoksydowego.

Tab. 12. Krytyczne czasy redukcji zasięgu widzialności w dymie badanych materiałów epoksydowych, w analizowanym układzie pomieszczenie – korytarz, umożliwiające bezpieczną ewakuację dla ekspozycji 30 kW/m²

Materiał badawczy	Wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności [s]			
	Stała dla obiektów świecących światłem własnym: C = 8,0		Stała dla obiektów świecących światłem odbitym: C = 3,0	
	Krytyczny zasięg widzialności: Z _{kr} = 3 m	Krytyczny zasięg widzialności: Z _{kr} = 10 m	Krytyczny zasięg widzialności: Z _{kr} = 3 m	Krytyczny zasięg widzialności: Z _{kr} = 10 m
	Zewnętrzny strumień promieniowania o gęstości 30 kW/m ²			
Ep 5	55	43	45	23
Ep 5 + 2% MM	85	71	72	47
Ep 5+ 3,5% MM	102	92	98	44
Ep 5 + 5% MM	108	94	96	72
Ep 5 + 5% PM	92	90	91	82
Ep 5 + 10% PM	94	92	94	88
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	72	68	68	62
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	110	108	104	74
Ep 5 + 5% Apyral	104	100	102	80
Ep 5 + 5% Fyrol	82	80	80	66
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	84	80	74	60

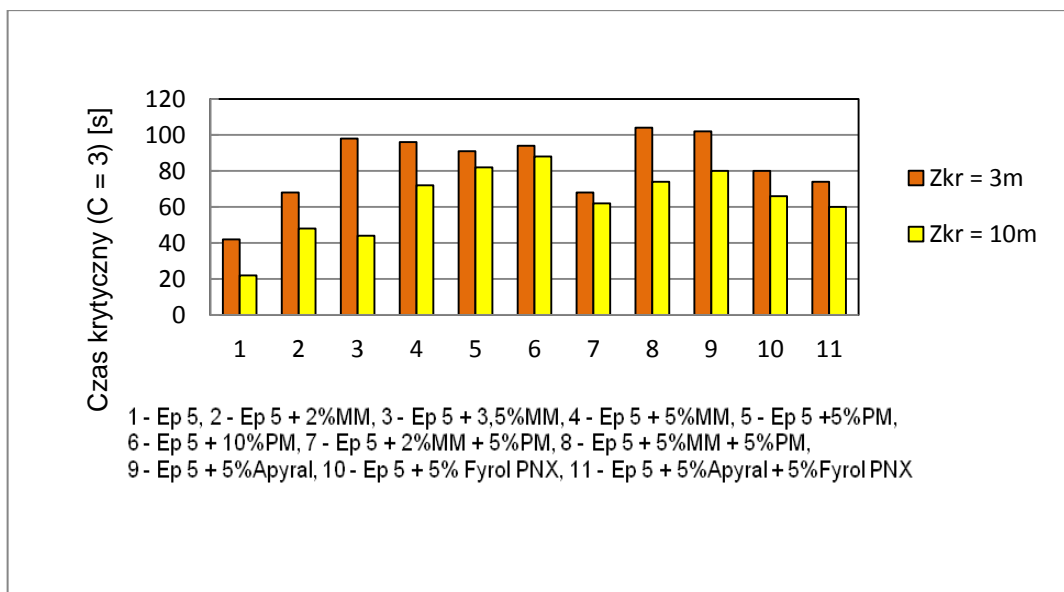
Natomiast dla strumienia ciepła 50 kW/m² najbardziej korzystnym środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy. Spowodował on obniżenie wartości SEA_{sr} o ok. 50% w porównaniu z Ep 5. Ponadto można zauważyć

że przy obu ekspozycjach cieplnych intensywność wydzielania dymu była znacznie mniejsza dla próbek modyfikowanych polifosforanem melaminy w porównaniu do próbek modyfikowanych MM w analizowanych stężeniach wagowych.

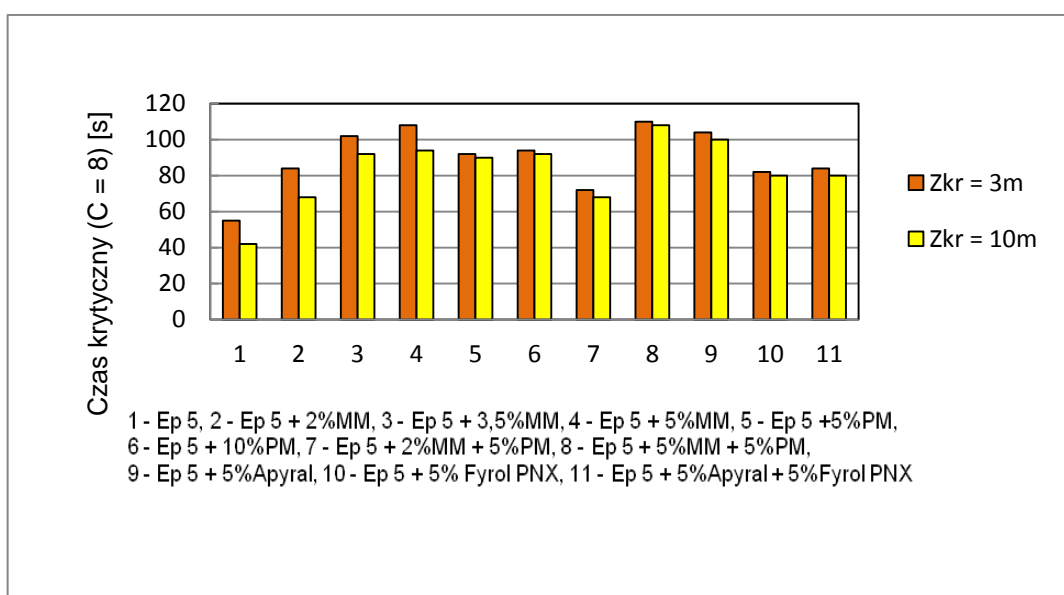
Analizując otrzymane wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla niemodyfikowanych oraz modyfikowanych ogniochronnie materiałów można stwierdzić, iż niezależnie od wielkości gęstości strumienia promieniowania cieplnego w analizowanym układzie pomieszczeń, zasięg widzialności był większy dla obiektów świecących światłem własnym, niż dla obiektów świecących światłem odbitym. W ekspozycji 30 kW/m^2 dla przedmiotów świecących światłem odbitym dla $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ najszybciej zmniejszył się zasięg widzialności w dymie powstałym w trakcie spalania niemodyfikowanego materiału epoksydowego Epidian 5 ponieważ sumaryczna ilość wydzielonego dymu była w tym przypadku największa.

Tab. 13. Krytyczne czasy redukcji zasięgu widzialności w dymie badanych materiałów epoksydowych, w analizowanym układzie pomieszczenie – korytarz, umożliwiające bezpieczną ewakuację dla ekspozycji 50 kW/m^2

Materiał badawczy	Wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności [s]			
	Stała dla obiektów świecących światłem własnym: $C = 8,0$		Stała dla obiektów świecących światłem odbitym: $C = 3,0$	
	Krytyczny zasięg widzialności: $Z_{kr} = 3 \text{ m}$	Krytyczny zasięg widzialności: $Z_{kr} = 10 \text{ m}$	Krytyczny zasięg widzialności: $Z_{kr} = 3 \text{ m}$	Krytyczny zasięg widzialności: $Z_{kr} = 10 \text{ m}$
	Zewnętrzny strumień promieniowania o gęstości 50 kW/m^2			
Ep 5	20	19	19	8
Ep 5 + 2% MM	38	18	18	8
Ep 5+ 3,5% MM	39	37	38	35
Ep 5 + 5% MM	48	45	45	42
Ep 5 + 5% PM	44	40	40	32
Ep 5 + 10% PM	44	40	40	38
Ep 5+ 2% MM + 5% PM	48	40	42	18
Ep 5+ 5% MM + 5% PM	19	12	13	5
Ep 5 + 5% Apyral	51	50	50	22
Ep 5 + 5% Fyrol	41	39	39	24
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	41	38	38	33



Rys. 55. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 3$ i 30 kW/m^2



Rys. 56. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 8$ i 30 kW/m^2

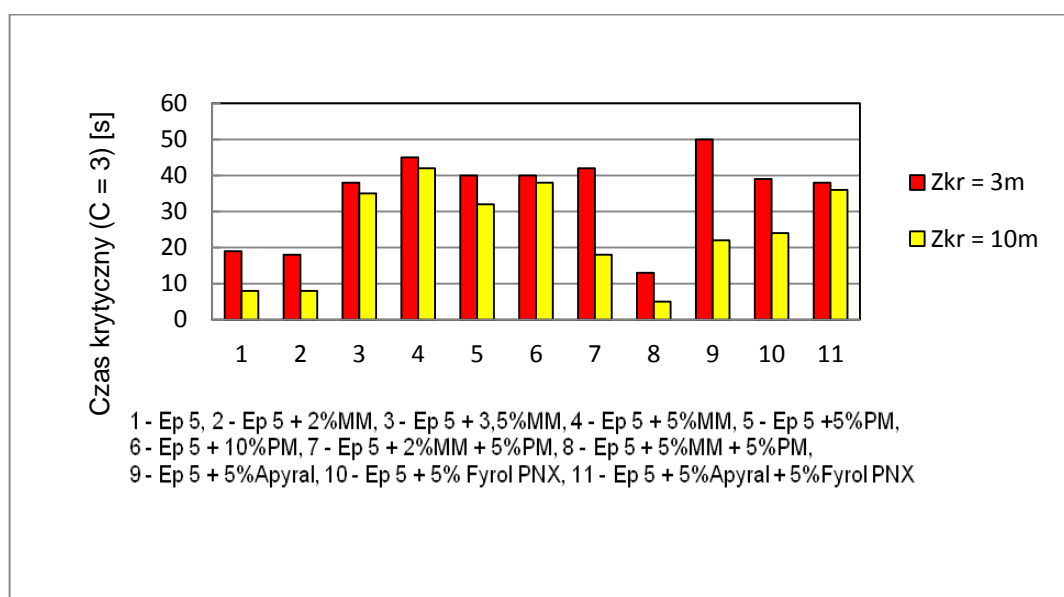
Natomiast największy zasięg widzialności w dymie otrzymano dla materiału Ep 5 + 5% MM + 5% PM. Biorąc pod uwagę pozostałe materiały i gęstość strumienia ciepła 30 kW/m^2 dla $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ i $C = 3$ można zauważyć, że proces rozkładu termicznego i spalania materiału Ep 5 modyfikowanego następującymi antypirenami, tj.: 2% wag. MM, 3,5% wag. MM, 2% wag. MM + 5% wag. PM, 5% wag. Fyrolu oraz 5% wag. Apyrolu + 5% wag. Fyrolu, doprowadził do wolniejszej redukcji zasięgu

widzialności w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5. Jeśli rozważalibyśmy najbardziej niekorzystne warunki ewakuacji, tj. $C = 3$ i $Z_{kr} = 10$ m, to najkrótszy czas krytyczny redukcji widzialności wyznaczono dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego Ep 5. Natomiast analizując wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla $Z_{kr} = 3$ m i $C = 3$ w 30 kW/m^2 stwierdzono, że najdłuższe czasy krytyczne redukcji zasięgu widzialności uzyskano dla próbek: Ep 5 + 5% MM + 5% PM, Ep 5 + 5% MM oraz Ep 5 + 5% Apyral, a niemodyfikowana ogniochronnie żywica spowodowała skrócenie czasu krytycznego redukcji zasięgu widzialności. Zatem na tej podstawie można stwierdzić, że wszystkie zastosowane środki ogniochronne przyczyniły się do zwiększenia zasięgu widzialności w dymie.

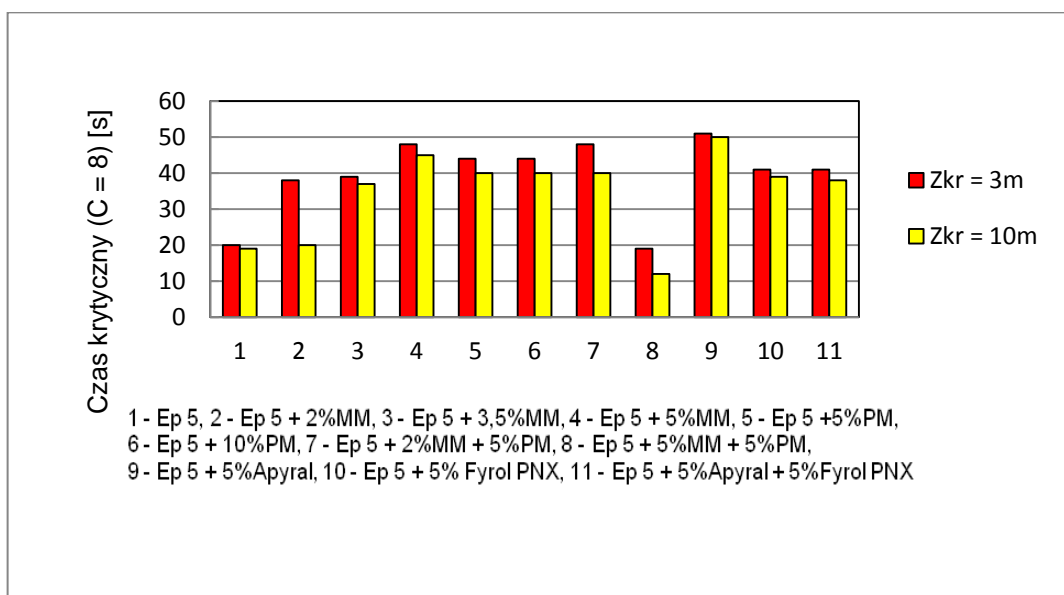
Wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla 30 kW/m^2 oraz $Z_{kr} = 3$ m i $C = 3$ były dłuższe dla analizowanych materiałów w porównaniu z wartościami czasów krytycznych otrzymanych dla $Z_{kr} = 10$ m.

W przypadku gęstości strumienia ciepła 30 kW/m^2 dla $Z_{kr} = 3$ m oraz $Z_{kr} = 10$ m i $C = 8$ wszystkie próbki z dodatkami antypirenów spowodowały zwiększenie zasięgu widzialności w stosunku do niemodyfikowanego materiału Ep 5.

W ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 można zauważyć znaczne zróżnicowanie przebiegu zmian zasięgu widzialności w czasie w zależności od zastosowanego środka ogniochronnego.



Rys. 57. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 3$ i 50 kW/m^2



Rys. 58. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 8$ i 50 kW/m^2

Zarówno dla ekspozycji 50 kW/m^2 , jak również 30 kW/m^2 większy był zasięg widzialności w przypadku przedmiotów świecących światłem własnym niż świecących światłem odbitym, niezależnie od rodzaju materiału. Ponadto w przypadku strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m^2 redukcja zasięgu widzialności badanych materiałów następowała szybciej niż w przypadku strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m^2 . W analizowanej ekspozycji cieplnej dla $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ oraz $C = 8$ dodatki niemal wszystkich uniepalniaczy spowodowały wydłużenie czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności w porównaniu z t_{kr} dla niemodyfikowanego materiału Ep 5 za wyjątkiem dwóch próbek, a mianowicie: Ep 5 + 2% MM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM. Główną przyczyną która spowodowała skrócenie czasów krytycznych widzialności była wzrastająca sumaryczna ilość dymu. W przypadku przedmiotów świecących światłem własnym ($C = 8$) dla $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ najdłuższy czas krytyczny redukcji widzialności zaobserwowano dla próbki modyfikowanej 5% wag. Apyralu. Najmniejsze wartości t_{kr} w przypadku przedmiotów świecących światłem własnym dla $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ (50 kW/m^2) otrzymano dla próbki Ep 5 + 5% wag. MM + 5% wag. PM. Dla przedmiotów świecących światłem odbitym ($C = 3$) i $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ można zauważyć, że dodatek 5% wag. Apyralu, spowodował największe wydłużenie czasów krytycznych redukcji widzialności w porównaniu z t_{kr} dla niemodyfikowanego materiału Ep 5. Natomiast dla $C = 3$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ (50 kW/m^2) niemal wszystkie

zastosowane dodatki ogniochronne spowodowały wydłużenie czasów krytycznych w odniesieniu do t_{kr} dla Ep 5 za wyjątkiem próbek Ep 5 + 2% wag. MM + 5% wag. PM.

Różnice czasów krytycznych redukcji widzialności zależą od następujących parametrów:

- objętości pomieszczeń,
- składu chemicznego materiału,
- szybkości emisji dymu,
- gęstości strumienia promieniowania cieplnego,
- warunków oświetlenia przedmiotów w pomieszczeniach.

Wnioski z otrzymanych badań:

- Materiały posiadające duże wartości SEA_{sr} charakteryzowały się krótkimi czasami krytycznymi redukcji widzialności, ponieważ parametry dymotwórcze, tj. SEA_{sr} opisują wyłącznie efekt zaciemnienia ośrodka wskutek spalania materiału, nie uwzględniając szybkości zmian spalania.
- Największą szybkość emisji dymu (SEA_{sr}) określającą dynamikę generacji dymu zaobserwowano w przypadku ekspozycji 50 kW/m^2 dla próbek Ep 5 + 5% MM + 5% PM oraz Ep 5 + 5% MM. Natomiast w przypadku strumienia ciepła o wartości 30 kW/m^2 intensywność wydzielania dymu była największa w przypadku niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5.
- Czasy krytyczne redukcji zasięgu widzialności w modelowym układzie pomieszczenie – korytarz zależą od objętości pomieszczeń, składu chemicznego materiału, szybkości emisji dymu, warunków oświetlenia przedmiotów znajdujących się w ośrodku zadymionym oraz gęstości strumienia promieniowania cieplnego.
- Wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla przedmiotów świecących światłem własnym były dłuższe w porównaniu z czasami krytycznymi redukcji zasięgu widzialności dla przedmiotów świecących światłem odbitym w analizowanym układzie pomieszczeń, niezależnie od rodzaju spalanego materiału. Ewakuacja z pomieszczeń znanych, w których znajdują się znaki ewakuacyjne świecące światłem własnym jest zatem bezpieczniejsza niż z pomieszczeń, w których znajdują się znaki ewakuacyjne oświetlane światłem odbitym.

- W przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 dla analizowanych krytycznych zasięgów $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ w przypadku przedmiotów świecących światłem własnym wszystkie dodatki ogniochronne spowodowały poprawę ich widoczności w dymie.
- Dla $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $C = 3$ oraz gęstości promieniowania strumienia ciepłego równego 30 kW/m^2 wszystkie badane antypireny przyczyniły się do wydłużenia czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności w dymie w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem Ep 5.
- Dla gęstości strumienia ciepła 30 kW/m^2 w przypadku przedmiotów świecących światłem odbitym dla $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ można zauważyć, iż wszystkie dodatki ogniochronne podwyższyły widzialność w dymie w modelowym układzie pomieszczeń w I fazie rozwoju pożaru.
- W przypadku 50 kW/m^2 niezwykle korzystnym antypirenem okazał się Apyral, który spowodował wydłużenie czasów krytycznych redukcji widzialności w porównaniu z Ep 5 dla $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ zarówno dla przedmiotów świecących światłem własnym, jak i odbitym.
- Dla przedmiotów świecących światłem odbitym ($C = 3$) dla $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ w ekspozycji 50 kW/m^2 można zauważyć, iż niemal wszystkie antypireny poprawiły widzialność w dymie w modelowym układzie pomieszczeń za wyjątkiem próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM w odniesieniu do Ep 5.

14. Właściwości mechaniczne materiałów epoksydowych

Celem badań było sprawdzenie czy środki ogniochronne badane w niniejszej pracy nie miały negatywnego wpływu na właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej Epidian 5.

Właściwości wytrzymałościowe materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie przeprowadzono zgodnie z następującą normą: PN-EN ISO 527-2:2012: Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania [120].

Badanie żywic epoksydowych oraz jej kompozytów przy rozciąganiu polegało na jednoosiowym odkształceniu próbek o określonych wymiarach ze stałą prędkością i rejestracji naprężeń w funkcji odkształcenia. Z otrzymanych w ten sposób graficznych zależności zostały automatycznie wyznaczone podstawowe właściwości tworzyw, takie jak: naprężenie przy zerwaniu σ [MPa], wydłużenie względne przy zerwaniu ε [%] oraz moduł sprężystości przy rozciąganiu E [MPa].

Wykonanie analiz

Wytrzymałość na rozciąganie materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie wyznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON 5566 z automatyczną akwizycją i obróbką danych w programie BlueHill2. Odkształcenia mierzono za pomocą automatycznego ekstensometru zaciskowego wykalibrowanego na długość początkową 50 mm. Badane próbki miały postać wiosełek, a odcinek pomiarowy miał przekrój prostokąta o wymiarach 4–5 mm x 10 mm. Próbki umieszczano w uchwycie maszyny wytrzymałościowej i rozciągano ze stałą szybkością 5 mm/min aż do jej zniszczenia. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej (23 ± 2 °C). Dla każdego rodzaju materiału wykonano 15 serii pomiarowych, na podstawie których wyznaczono automatycznie średnie wartości naprężeń, wydłużeń względnych oraz moduły sprężystości wraz z ich niepewnościami.

Wyniki pomiarów mechanicznych

W tabeli nr 14 umieszczono średnie wartości badanych parametrów mechanicznych.

Tab. 14. Wyniki badań naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu oraz modułu sprężystości dla niemodyfikowanej i modyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej

Nazwa materiału	Naprężenie przy zerwaniu σ [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu ε [%]	Moduł sprężystości E [GPa]
Ep 5	22,51 ± 2,75	0,41 ± 0,16	5,04 ± 0,37
Ep 5 + 2% MM	15,37 ± 2,41	0,31 ± 0,11	4,31 ± 0,44
Ep 5 + 3,5% MM	17,20 ± 2,46	0,51 ± 0,26	4,93 ± 0,94
Ep 5 + 5% MM	17,14 ± 1,90	0,29 ± 0,04	5,26 ± 0,81
Ep 5 + 5% PM	17,81 ± 0,97	0,62 ± 0,24	3,12 ± 0,79
Ep 5 + 10% PM	14,88 ± 1,92	0,38 ± 0,05	5,76 ± 0,40
Ep 5 + 2% MM + 5% PM	13,47 ± 3,08	0,31 ± 0,08	5,16 ± 0,12
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	14,96 ± 4,99	0,35 ± 0,09	3,10 ± 0,44
Ep 5 + 5% Apyral	16,96 ± 2,18	0,40 ± 0,09	10,02 ± 2,95
Ep 5 + 5% Fyrol	38,89 ± 9,31	0,67 ± 0,04	6,67 ± 1,04
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	20,88 ± 6,58	0,54 ± 0,06	6,12 ± 0,36

Analiza otrzymanych wyników

Analizując wyniki badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu, można stwierdzić, że niemal wszystkie zastosowane środki ogniochronne spowodowały pogorszenie parametrów wytrzymałościowych za wyjątkiem próbki z dodatkiem 5% wag. Fyrolu. Dodatek ten wywołał wzrost wartości naprężenia przy zerwaniu o 73%, wydłużenia względnego przy zerwaniu o 63% oraz modułu sprężystości o 32% w porównaniu z niemodyfikowanym ogniochronnie materiałem epoksydowym Ep 5. Największy wzrost wartości modułu sprężystości w odniesieniu do Ep 5, aż o 99%, stwierdzono dla próbki Ep 5 + 5% Apyralu. Niemniej jednak można stwierdzić, że dodatek 5% wagowych Apyralu przyczynił się do pogorszenia pozostałych parametrów wytrzymałościowych, tj. naprężenia i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Ponadto, wraz ze wzrostem stężenia wagowego nanokompozytu Nanobent[®] ZW1 i polifosforanu melaminy stwierdzono wzrost modułu sprężystości, jednak pozostałe wielkości wytrzymałościowe nie wykazywały podobnej tendencji w zachowaniu. W przypadku

kompozycji mieszanych, takich jak: 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu oraz 5% wag. MM i 5% wag. PM znacznie lepsze wyniki wytrzymałościowe uzyskano dla próbki z dodatkiem 5% Apyralu i 5% Fyrolu.

Wnioski otrzymane z badań

Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- Środki ogniochronne wprowadzane do badanej żywicy polimerowej powodują zazwyczaj pogorszenie jej właściwości mechanicznych, na skutek czego modyfikowany materiał staje się mniej wytrzymały mechanicznie.
- Najbardziej korzystnym antypirenem, który nie pogorszył, a nawet w znacznym stopniu poprawił parametry wytrzymałościowe w stosunku do niemodyfikowanego materiału epoksydowego, był Fyrol dodany w ilości 5% wag.
- Niemal wszystkie zastosowane środki ogniochronne spowodowały szybsze zniszczenie próbki, ponieważ wartości naprężenia przy zerwaniu były mniejsze w porównaniu z czystą żywicą epoksydową Ep 5. Wyjątkiem była próbka Ep 5 + 5% Fyrolu.
- Dodatki, takie jak: 3,5% wag. nanokompozytu, 5% wag. polifosforanu melaminy, 5% wag. Fyrolu oraz mieszaniny 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu przyczyniły się do zwiększenia wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu średnio o 24 – 63% w porównaniu z wyjściowym materiałem Ep 5.
- Wartość modułu sprężystości uległa zwiększeniu, w odniesieniu do Ep 5, po wprowadzeniu środków ogniochronnych w następującej kolejności: 2% wag. nanokompozytu i 5% wag. polifosforanu melaminy. 5% wag. nanokompozytu, 10% wag. polifosforanu melaminy, 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu, 5% wag. Fyrolu, 5% wag. Apyralu.

15. Badanie składu analizowanych materiałów epoksydowych przed rozkładem termicznym oraz ich stałej pozostałości po rozkładzie termicznym

W celu omówienia sposobu działania zastosowanych środków ogniochronnych wprowadzonych do żywicy epoksydowej przeprowadzono oznaczenia udziału azotu, fosforu, krzemu i glinu w próbkach materiałów epoksydowych przed rozkładem termicznym oraz w ich stałej pozostałości po rozkładzie termicznym.

Wykonanie analiz

Oznaczenia ilościowe zostały przeprowadzone za pomocą mikroskopu skaningowego SEM, wyposażonego w specjalną przystawkę pozwalającą oznaczyć w sposób ilościowy w % wagowych poszczególne pierwiastki w badanych próbkach.

Wyniki pomiarów

W tabelach 15 i 16 przedstawiono uzyskane wyniki pomiarów dotyczące oznaczeń poszczególnych pierwiastków, takich jak: fosfor, azot, krzem i glin.

Tab. 15. Zawartość pierwiastków w próbkach analizowanych materiałów epoksydowych przed rozkładem termicznym

Materiały epoksydowe przed rozkładem termicznym	Oznaczany pierwiastek			
	P [%]	N [%]	Si [%]	Al [%]
Ep 5	–	5,11 ± 1,09	–	–
Ep 5 + 5% MM	–	4,43 ± 0,95	1,73 ± 0,10	0,73 ± 0,06
Ep 5 + 5% PM	0,85 ± 0,06	7,09 ± 1,31	–	–
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	1,15 ± 0,07	6,97 ± 1,30	1,37 ± 0,09	0,79 ± 0,07
Ep 5 + 5 % Apyral	–	4,53 ± 0,94	–	2,32 ± 0,14
Ep 5 + 5 % Fyrol	1,14 ± 0,07	4,64 ± 0,96	–	–
Ep 5 + 5% Apyral + 5 % Fyrol	1,06 ± 0,07	4,86 ± 0,99	0,00 ± 0,00	1,98 ± 0,12

– nie oznaczano

Tab. 16. Zawartość pierwiastków w stałej pozostałości po rozkładzie termicznym pod wpływem różnych strumieni ciepła

Popioły niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów epoksydowych	Oznaczany pierwiastek				Zewnętrzny strumień ciepła [kW/m ²]
	P [%]	N [%]	Si [%]	Al [%]	
Ep 5	–	6,08 ± 0,71	–	–	30
Ep 5	–	4,15 ± 0,53	–	–	50
Ep 5 + 5% MM	–	1,56 ± 0,36	28,18 ± 1,14	8,78 ± 0,41	30
Ep 5 + 5% MM	–	1,15 ± 0,26	27,74 ± 1,17	1,06 ± 0,07	50
Ep 5 + 5% PM	8,42 ± 0,33	6,18 ± 1,09	–	–	30
Ep 5 + 5% PM	10,63 ± 0,27	6,89 ± 0,82	–	–	50
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	0,64 ± 0,06	5,77 ± 1,17	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	30
Ep 5 + 5% MM + 5% PM	8,93 ± 0,36	6,12 ± 1,10	8,75 ± 0,38	3,46 ± 0,18	50
Ep 5 + 5% Apyral	–	6,19 ± 1,12	–	15,39 ± 0,70	30
Ep 5 + 5% Apyral	–	1,65 ± 0,45	–	40,62 ± 1,92	50
Ep 5 + 5% Fyrol	0,63 ± 0,05	2,93 ± 0,76	–	–	30
Ep 5 + 5% Fyrol	11,62 ± 0,31	2,55 ± 0,43	–	–	50
Ep5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	2,63 ± 0,13	3,92 ± 0,89	–	2,14 ± 0,13	30
Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	8,64 ± 0,34	2,93 ± 0,63	–	25,52 ± 1,14	50

– nie oznaczano

Analiza otrzymanych wyników i wnioski

Analizując wyniki badań otrzymane metodą SEM EDX, można zauważyć, że na zawartość analizowanych pierwiastków w warstwie zwęglonej duży wpływ miała gęstość mocy promieniowania cieplnego.

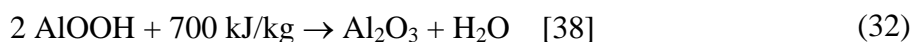
Analiza punktowa składu powierzchni próbki Ep 5 + 5% MM po spaleniu wskazała na występowanie obszarów bogatych w krzem i glin. Dla obu strumieni ciepła uzyskano podobne zawartości krzemu, wchodzącego w strukturę krystalograficzną zmodyfikowanego organicznie montmorylonitu. Zawartość glinu w minerale ulegała znacznym wahaniom z uwagi na zmienny skład kationów metali w galeriach montmorylonitu.

Dla próbki Ep 5 + 5% PM zawartość azotu w warstwie zwęglonej powstałej po rozkładzie termicznym w 30 kW/m² i 50 kW/m² była niemal taka sama jak przed jej rozkładem termicznym. To, co jest szczególnie widoczne, to wyraźne zwiększenie stężenia wagowego fosforu w warstwie zwęglonej po rozkładzie termicznym dla obu ekspozycji cieplnych. Jak przedstawiono w literaturze [7], fosfor jest uważany za

katalizator procesu karbonizacji zachodzącej w czasie spalania polimeru. Produktem powstałym w wyniku degradacji termicznej antypirenów fosforowych jest kwas fosforowy, który ulega rozkładowi termicznemu, na skutek czego powstaje kwas pirofosforowy lub metafosforowy oraz woda. Kwasy powstałe w czasie rozkładu termicznego materiału katalizują tworzenie produktu skarbonizowanego kosztem lotnych produktów palnych, których coraz mniejsza ilość przechodzi do płomienia. Zatem powstała warstwa zwęglona pokrywa powierzchnię tworzywa i hamuje przepływ tlenu i ciepła do wnętrza spalanego materiału. Ponadto inhibitory fosforowe przyspieszają reakcję odwodnienia materiału, rozcieńczając w ten sposób stężenie lotnych składników palnych.

W przypadku materiału Ep 5 + 5% MM + 5% PM można zauważyć, że warstwa zwęglona powstała w wyniku spalania modyfikowanego ogniochronnie materiału epoksydowego w 50 kW/m^2 charakteryzowała się dużym wzbogaceniem w krzem, glin i fosfor w porównaniu z próbką przed rozkładem termicznym, jak również po rozkładzie w 30 kW/m^2 , za wyjątkiem zawartości fosforu. Zarówno polifosforan melaminy, jak również modyfikowany organicznie montmorylonit, wykazały działanie w fazie stałej, czyli przyczyniły się do powstania na powierzchni spalanego materiału warstwy zwęglonej. W warstwie powstałej po spalaniu w ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 nie zaobserwowano wzrostu stężenia krzemu, glinu i fosforu.

Dla próbki Ep 5 + 5% Apyral zarejestrowano zwiększoną ilość glinu w warstwie zwęglonej, przy czym ponad dwukrotnie większą zawartość tego pierwiastka zarejestrowano dla ekspozycji cieplnej o gęstości promieniowania cieplnego 50 kW/m^2 w porównaniu ze strumieniem cieplnym o wartości 30 kW/m^2 . Mechanizm rozkładu tego napelnacza jest następujący:



Podczas tego procesu dochodzi do zmniejszenia energii płomienia na skutek endotermicznej reakcji rozkładu. W tym samym czasie uwolniona para wodna rozcieńcza palną mieszaninę gazową w pobliskim otoczeniu spalanego materiału. Ponadto powstała w czasie rozkładu termicznego napelnacza pozostałość tlenkowa działa jako bariera blokująca dalszy rozkład materiału, w związku z tym przyczynia się do zmniejszenia szybkości destrukcji termicznej próbki. Poza tym dla wyższej gęstości strumienia cieplnego zarejestrowano obniżenie zawartości azotu w zgorzelinie na skutek (najprawdopodobniej) powstania węgla azotu w trakcie spalania materiału.

Również dla kompozycji Ep 5 + 5% Fyrol zarejestrowano zwiększoną zawartość fosforu w zgorzelinie, ale tylko dla większej gęstości mocy promieniowania – 50 kW/m². Mechanizm działania Fyrolu tłumaczy się w sposób podobny do mechanizmu działania antypirenów fosforowych, co zostało już wcześniej omówione. Ponadto powstała warstwa zwęglona charakteryzowała się zmniejszoną zawartością azotu w przypadku obu ekspozycji cieplnych.

Natomiast w przypadku modyfikacji żywicy epoksydowej mieszaniną 5% wag. Fyrolu i 5% wag. Apyralu zmierzono podwyższoną zawartość glinu i fosforu w warstwie zwęglonej dla obu ekspozycji cieplnych. Zwiększona zawartość fosforu i glinu w porównaniu ze stężeniem wagowym odpowiednich pierwiastków w próbkach przed rozkładem termicznym, świadczy najprawdopodobniej o wzmożonym działaniu ogniochronnym tych napelnaczy w fazie stałej.

Wnioski końcowe

Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

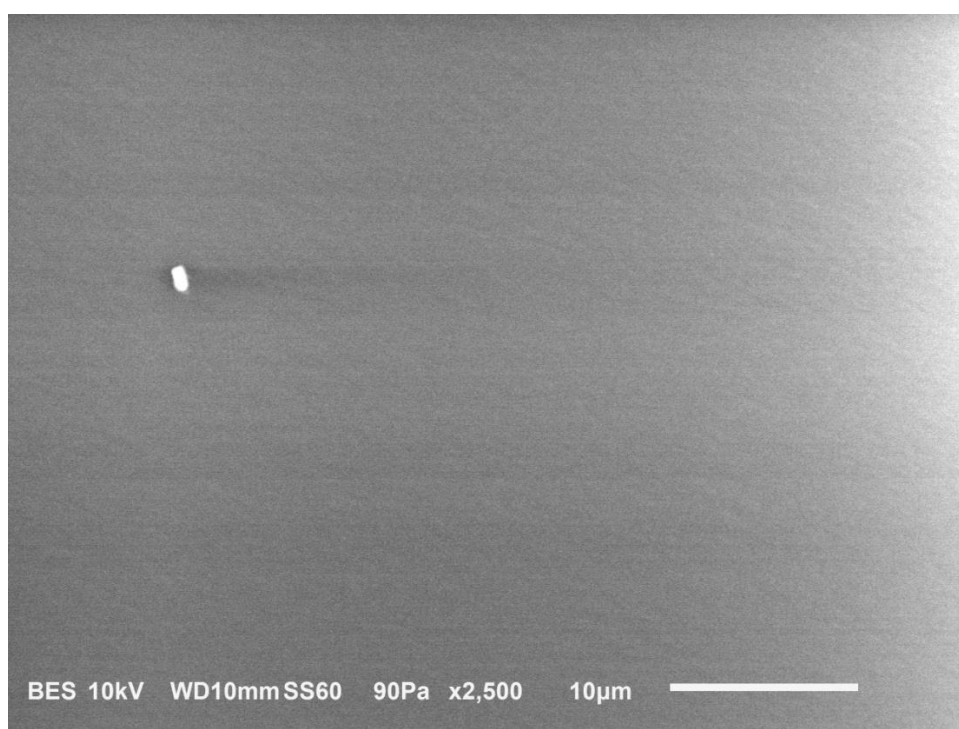
- Gęstość strumienia mocy promieniowania miała wpływ na zawartość analizowanych pierwiastków w warstwie zwęglonej.
- W większości analizowanych próbek wprowadzone antypireny wykazywały działanie w fazie stałej, nie przechodząc do fazy gazowej i nie hamując ugaszenia płomienia poprzez inhibicję rodników odpowiedzialnych za spalanie w fazie gazowej. Potwierdzeniem tych wyników są zbliżone wartości czasów do zapłonu pilotowego modyfikowanych materiałów w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową Epidian 5.
- Mechanizm działania środków ogniochronnych wprowadzonych do żywicy epoksydowej polegał na wzbogaceniu warstwy zwęglonej w pierwiastki charakterystyczne dla danego inhibitora spalania. Ich zadaniem było również zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła poprzez tworzenie warstwy zwęglonej lub wchodzenie w reakcje chemiczne w fazie stałej.
- Procesy fizykochemiczne prowadzące do powstania na powierzchni próbki warstwy zwęglonej zachodziły z większą efektywnością w przypadku strumienia ciepła o mniejszej gęstości promieniowania.

16. Badanie powierzchni kompozycji epoksydowych przed i po rozkładzie termicznym dla gęstości strumienia ciepła 30 kW/m^2

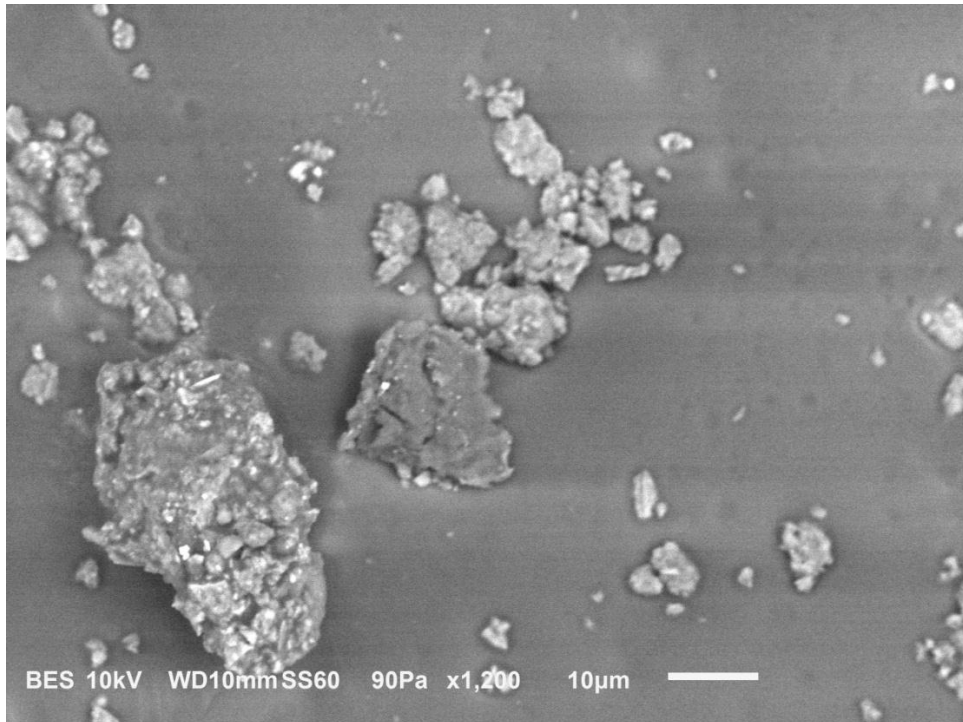
Wykonanie analiz

Obserwacje struktur próbek przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM. Wyniki badań przedstawiono w postaci zdjęć mikroskopowych na rys. 59 – 72.

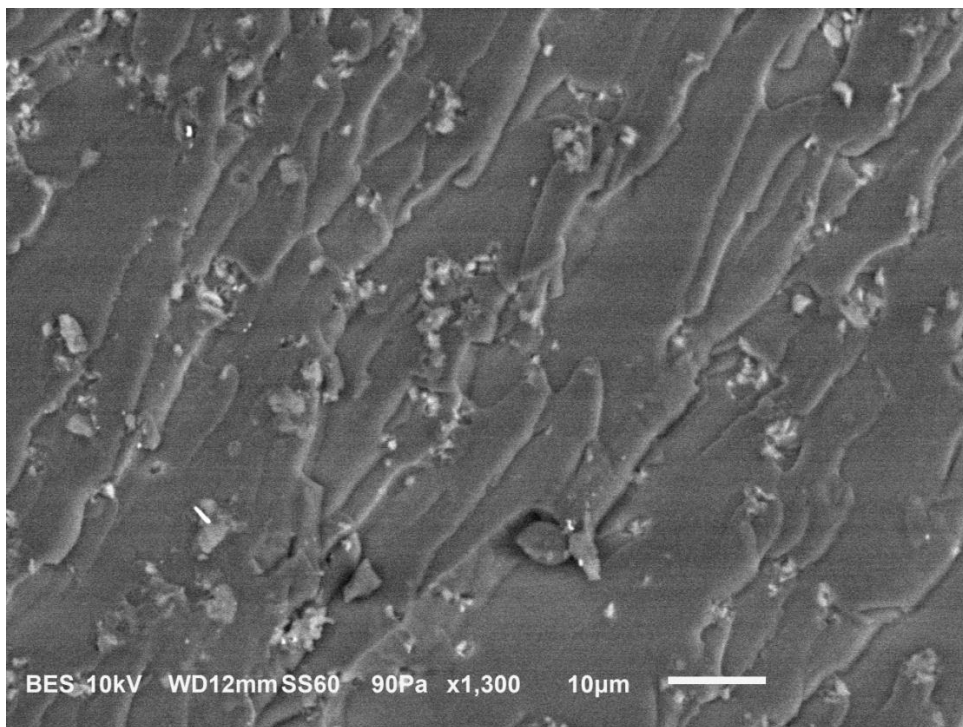
❖ Mikrofotografie SEM próbek przed rozkładem termicznym



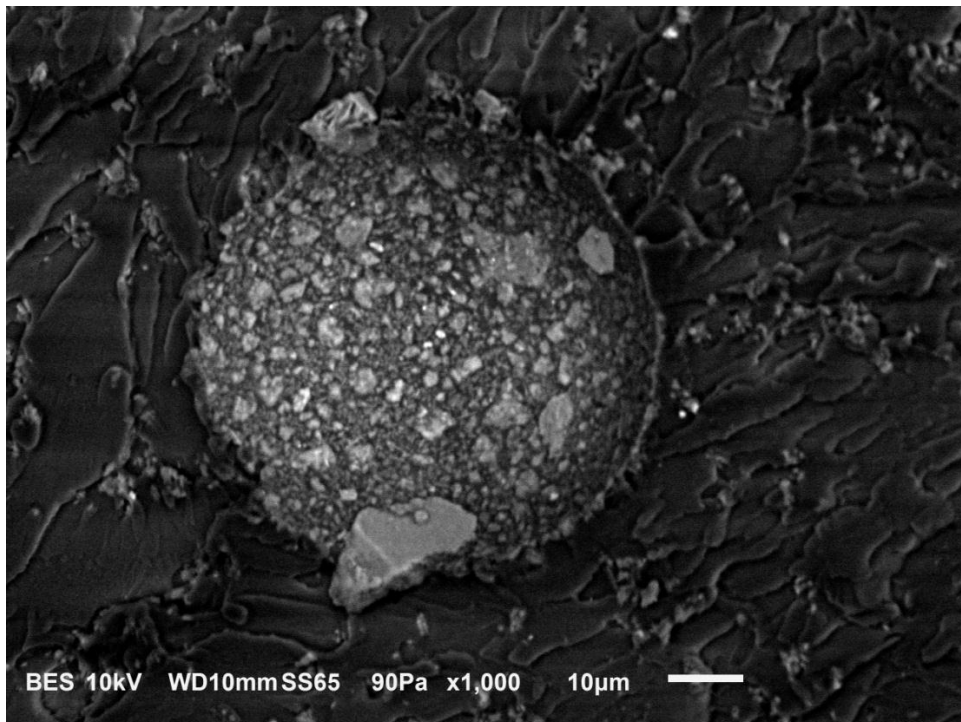
Rys. 59. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5



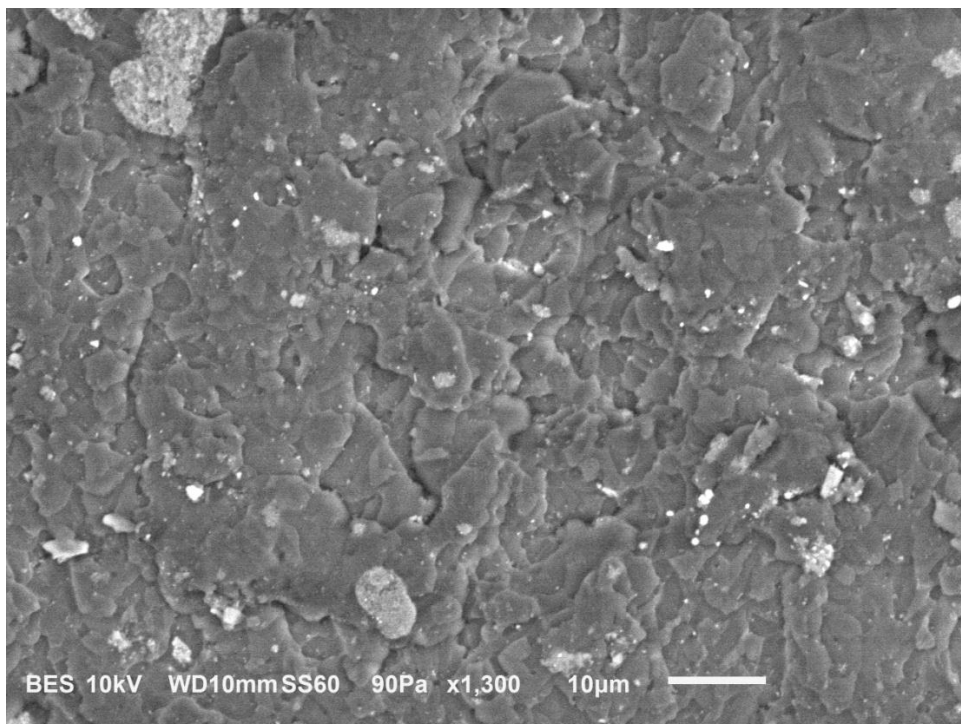
Rys. 60. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% MM



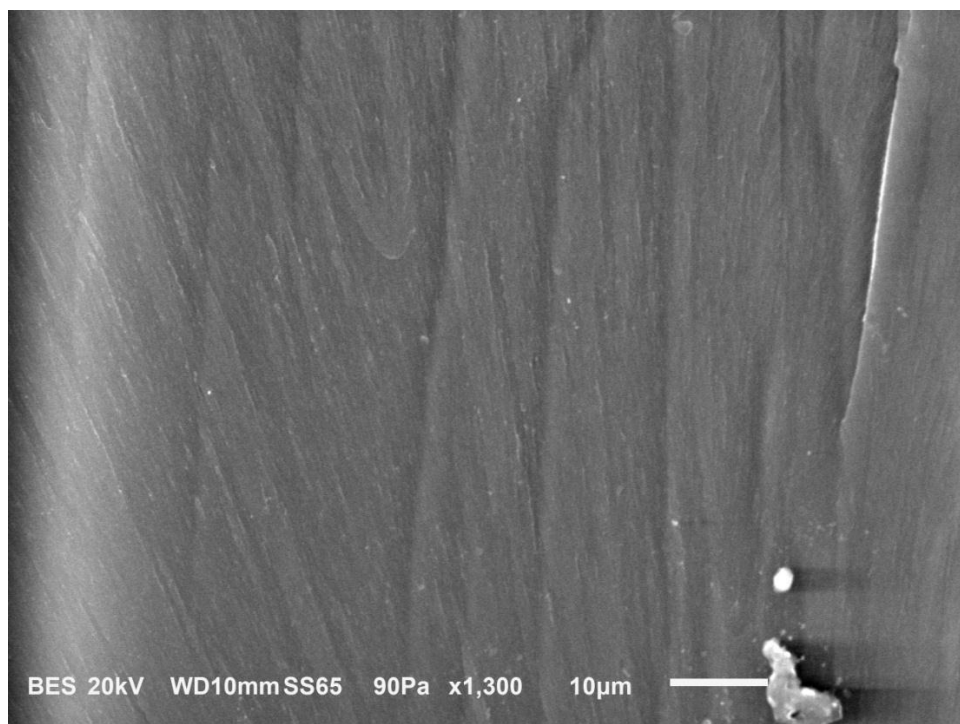
Rys. 61. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM



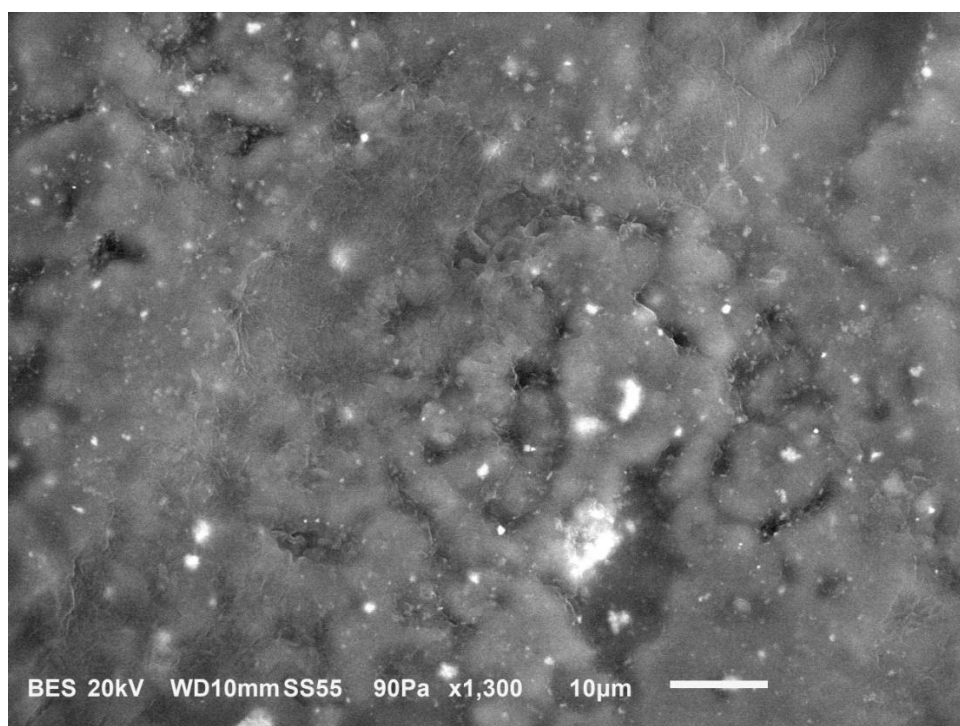
Rys. 62. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM + 5% MM



Rys. 63. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral

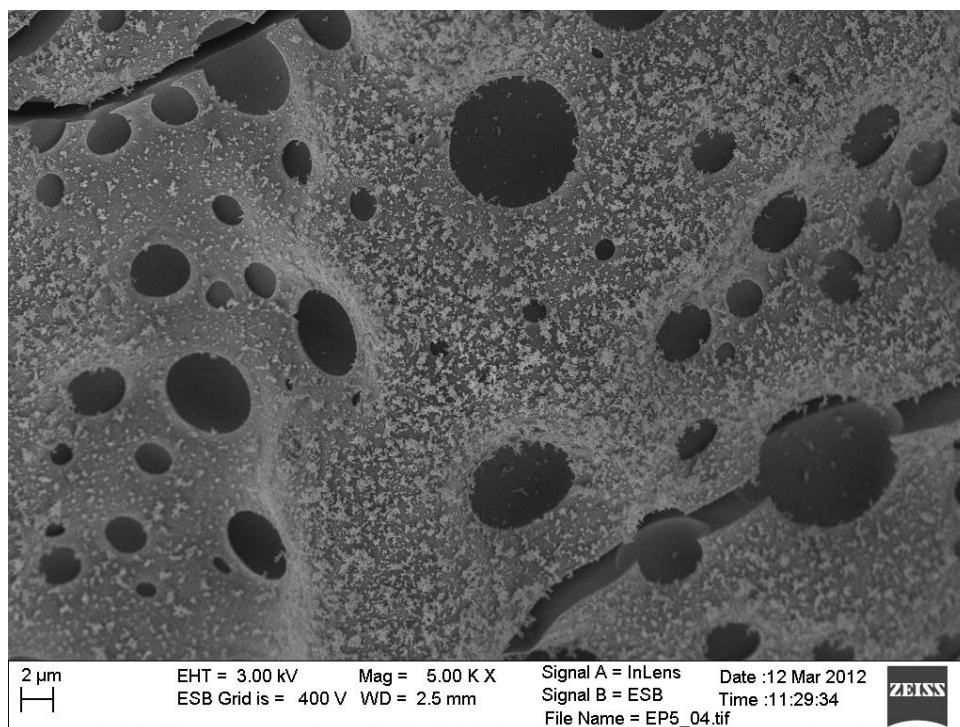


Rys. 64. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Fyrol

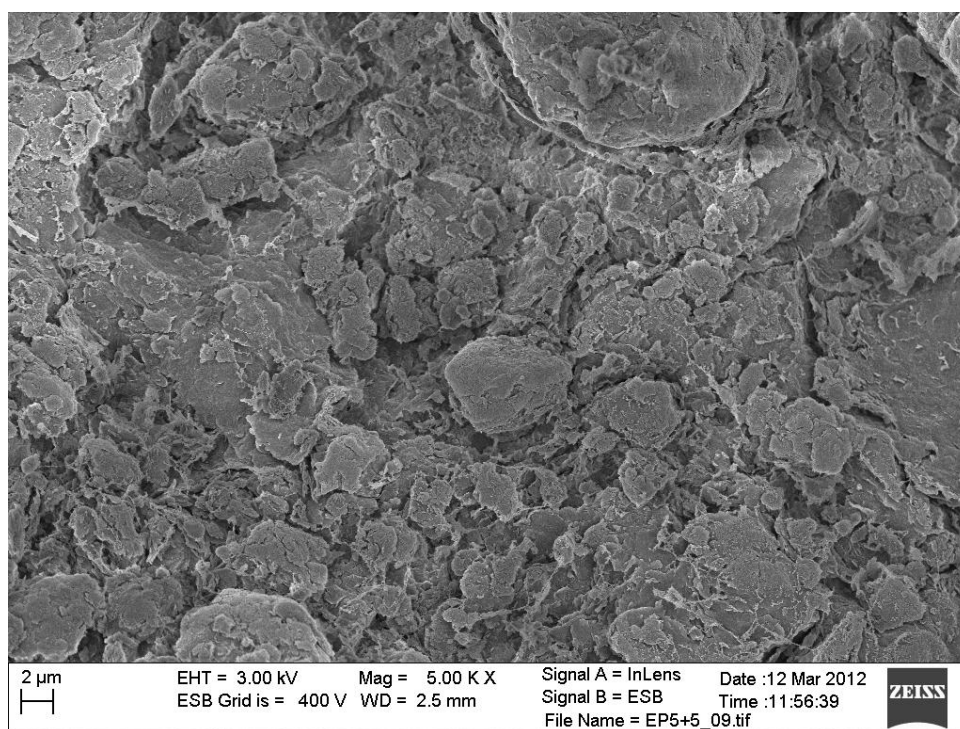


Rys. 65. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol

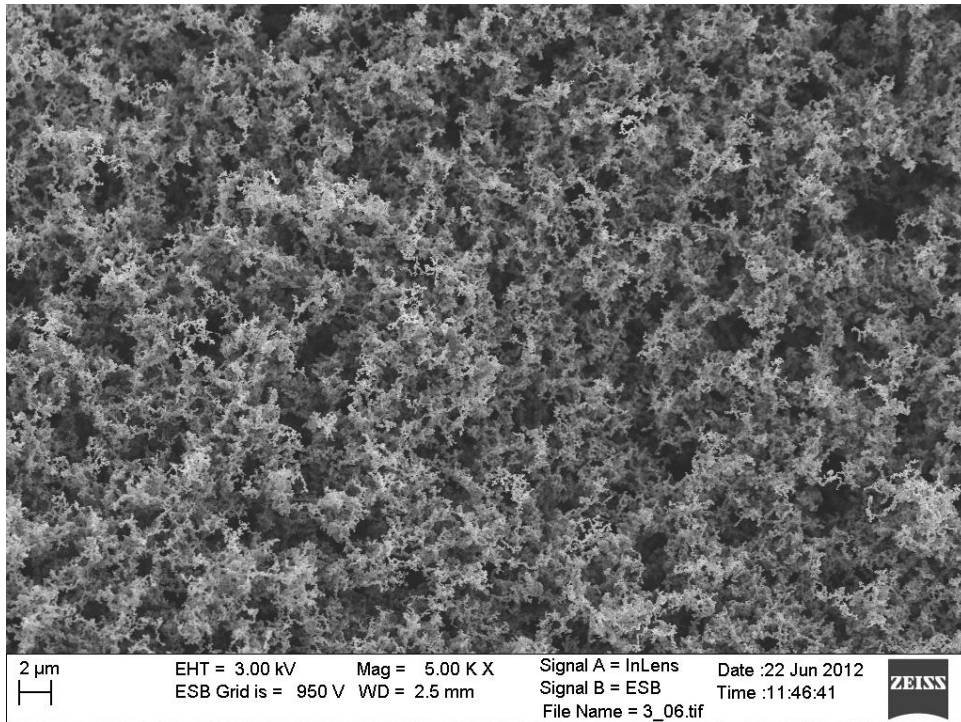
- ❖ Mikrofotografie SEM próbek po rozkładzie termicznym dla gęstości strumienia ciepła 30 kW/m^2



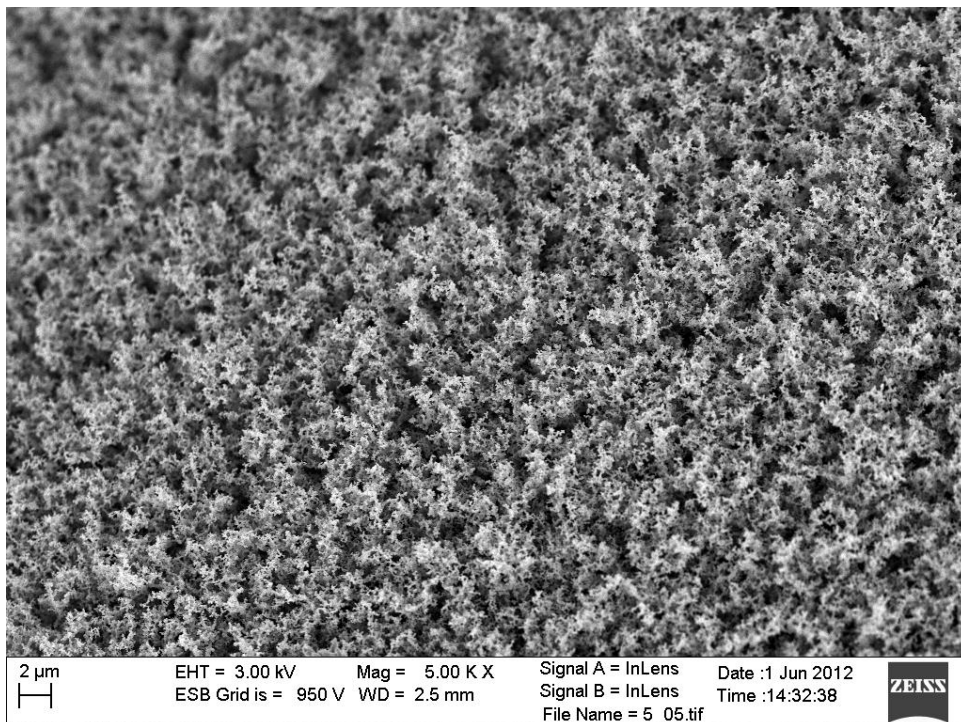
Rys. 66. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5



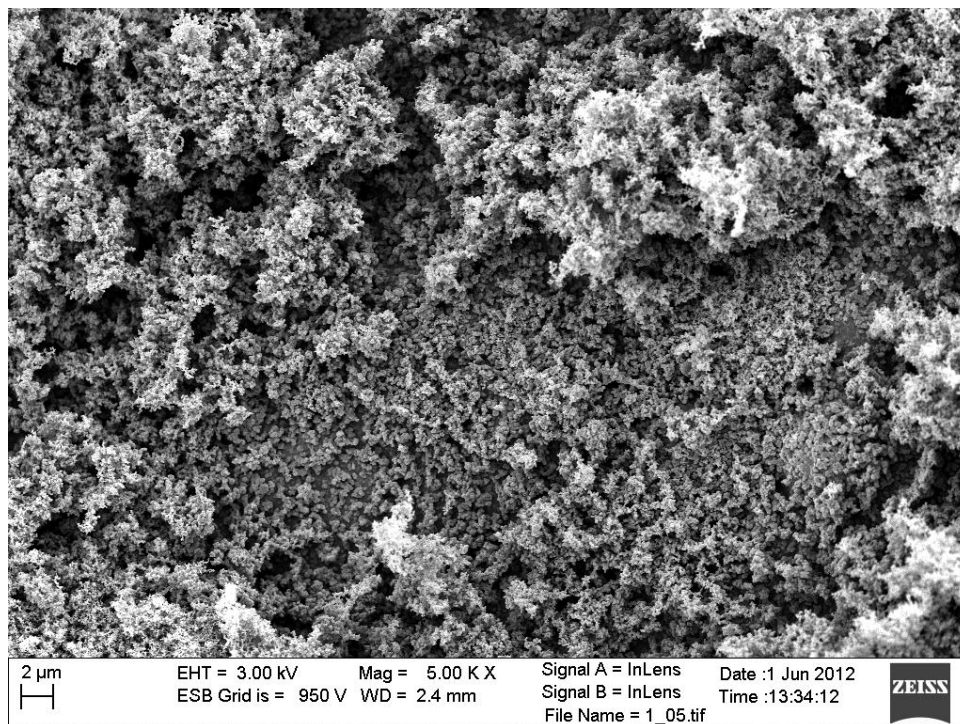
Rys. 67. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% MM



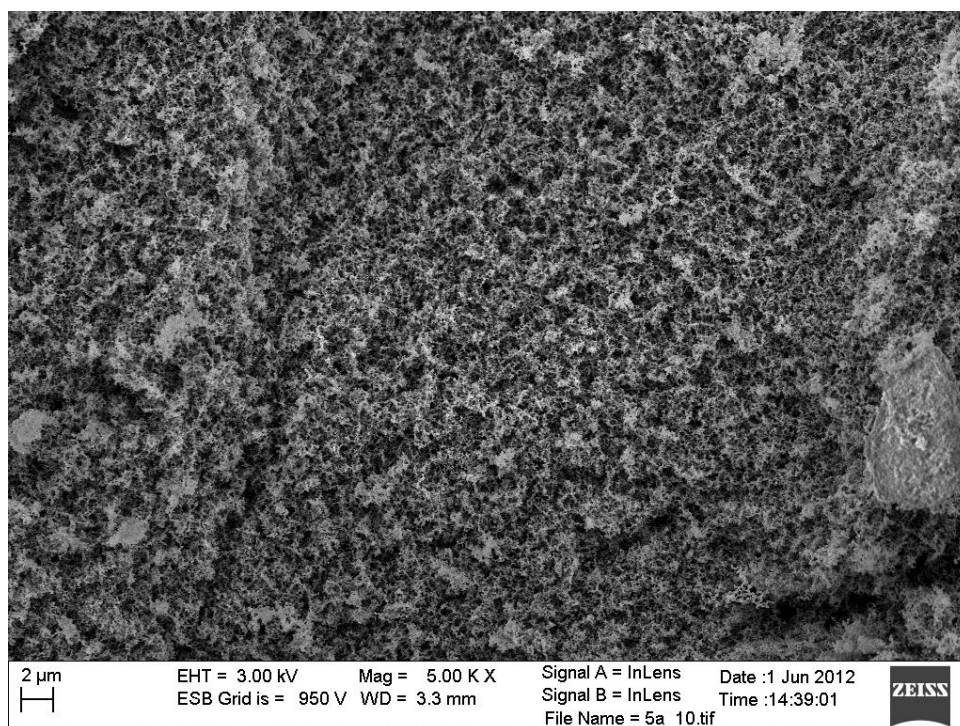
Rys. 68. Mikrografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM



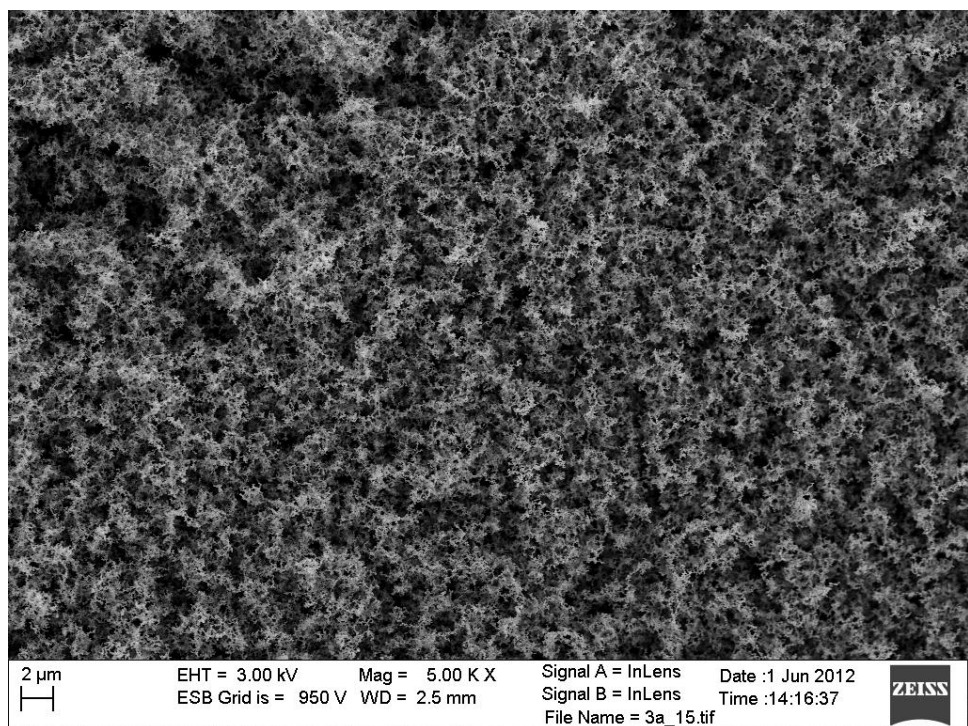
Rys. 69. Mikrografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM + 5% MM



Rys. 70. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral



Rys. 71. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Fyrol



Rys. 72. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol

Analiza otrzymanych wyników morfologii badanych materiałów

Wprowadzone do żywicy środki ogniochronne miały duży wpływ na strukturę zewnętrznej warstwy zwęglonej, o czym świadczą otrzymane zdjęcia mikroskopowe.

Na mikrofotografii SEM – rys. 59. – można zauważyć, że niemodyfikowana żywica epoksydowa Ep 5 przed rozkładem termicznym charakteryzowała się zupełnie gładką i jednorodną powierzchnią. Natomiast po rozkładzie termicznym w 30 kW/m^2 posiadała liczne pęknięcia (rys. 66).

Próbka Ep 5 + 5% MM przed spaleniem (rys. 60) miała gładką powierzchnią, w której dostrzec można było większe i mniejsze skupiska aglomeratów napelnacza. Obecność aglomeratów może świadczyć o tym, że otrzymany materiał nie został być może dostatecznie dokładnie wymieszany. Warstwa zwęglona próbki Ep 5 + 5% MM powstała po rozkładzie termicznym charakteryzowała się strukturą płytkową, która została przedstawiona na rys. 67. Płytki napelnacza zmodyfikowanego ogniochronnie montmorylonitu nie pokryły całej powierzchni równomiernie, a ich ułożenie było raczej przypadkowe. Jak opisuje literatura [84–86] glinokrzemiany warstwowe powodują powstanie efektu barierowego (nazywanego w literaturze efektem labiryntu), który polega na tym, że utrudniona zostaje dyfuzja gazowych produktów degradacji na

zewnątrz materiału, co skutkuje zmniejszeniem szybkości ubytku masy rozkładającego się materiału. Powstanie warstwy zwęglonej o strukturze płytkowej przyczyniło się najprawdopodobniej do obniżenia maksymalnej i średniej szybkości wydzielania ciepła w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą.

Na kolejnym zdjęciu dla próbki Ep 5 + 5% PM przed rozkładem termicznym (rys. 61) widoczne były niejednorodności związane z nierównomiernym wymieszaniem napełniacza i polimeru. W strukturze kompozycji wyróżnić można było regularne cząstki krystalicznego polifosforanu melaminy. Natomiast ten sam materiał po rozkładzie termicznym (rys. 68) charakteryzował się strukturą porowatą, przy czym wielkości tych porów były znacznie mniejsze w porównaniu z wielkościami porów otrzymanych dla próbek: Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 5% Apyralu, Ep 5 + 5% Fyrolu oraz Ep 5 + 5% Apyralu + 5% Fyrolu. Dlatego też maksymalna szybkość wydzielania ciepła była w tym przypadku znacznie mniejsza w porównaniu z materiałami modyfikowanymi 5% wag. MM, 5% wag. Apyralu, 5% wag. Fyrolu, czy też mieszaniną 5% wag. Apyralu i 5% wag. Fyrolu.

Na mikrofotografiach SEM materiału Ep 5 + 5% MM + 5% PM (rys. 86) można było dostrzec duże aglomeraty napełniacza, które mogą świadczyć o niedostatecznie dokładnym wymieszaniu próbki. Natomiast po rozkładzie termicznym (rys. 69) próbka Ep 5 + 5% MM + 5% PM posiadała strukturę silnie porowatą. Niemniej jednak wielkości tych porów były znacznie mniejsze w porównaniu do pozostałych materiałów. Dlatego też maksymalna szybkość wydzielania ciepła była w tym przypadku najmniejsza.

Na kolejnej mikrofotografii SEM opisującej próbkę Ep 5 + 5% Apyral przed rozkładem termicznym (rys. 63) można zauważyć, że materiał posiada powierzchnię charakterystyczną dla kruchego pęknięcia polimeru z obecnymi cząstkami Apyralu o rozmiarach od 10 μm do submikronowych. Próbka po rozkładzie w 30 kW/m^2 (rys. 70) posiadała „gąbczastą” strukturę, która w pewnych rejonach była bardziej zwarta, a w innych znacznie mniej, a ponadto widoczne były liczne pory o dużych średnicach. Otrzymaną strukturę można skorelować z obniżeniem maksymalnej i średniej szybkość wydzielania ciepła ułatwionej przez obecność dużych porów.

Próbka Ep 5 + 5% Fyrol przed rozkładem termicznym (rys. 64) miała niemal jednolitą powierzchnią, co oznacza, że cząsteczki modyfikatora uległy równomiernej dystrybucji i dobrej dyspersji, czyli składniki zostały wymieszane na poziomie nanometrycznym. Dobre zdyspergowanie i równomierne rozproszenie składników

kompozytu w polimerze poprawiło ich skuteczność działania, jako antypirenow. Ponadto warstwa zwęglona powstała po rozkładzie termicznym (rys. 71) posiadała „gąbczastą” strukturę, w której widoczne były pory. Niemniej jednak było ich znacznie mniej i o mniejszych średnicach w porównaniu z porami próbek takich jak: Ep 5 + 5% Apyral czy też Ep 5 + 5% MM.

Na mikrofotografii SEM dla próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol (rys. 65) widoczne były skupiska napełniacza o szerokim rozkładzie wymiarów. W przypadku warstwy zwęglonej powstałej po rozkładzie termicznym (rys. 72) można było dostrzec, że jej struktura była wyraźnie „gąbczasta” z widocznymi porami, przy czym wielkości tych porów były znacznie mniejsze w porównaniu z wielkościami porów próbek takich jak: Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 5% Apyral oraz Ep 5.

Wnioski z otrzymanych badań

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- Wprowadzone do próbki Ep 5 środki ogniochronne wpłynęły na strukturę zewnętrznej warstwy zwęglonej powstałej po rozkładzie termicznym.
- Warstwa zwęglona powstała po rozkładzie termicznym niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej charakteryzowała się licznymi pęknięciami.
- Wprowadzane do żywicy epoksydowej antypireny, mimo że w większości przypadków nie były idealnie wymieszane z żywicą epoksydową, spowodowały jednak zmniejszenie palności badanego materiału o czym świadczą wyniki badań otrzymane z kalorymetru stożkowego m.in.: maksymalna i średnia szybkość wydzielania ciepła.
- Najlepiej został wymieszany z żywicą epoksydową antypiren Fyrol, o czym świadczy mikrofotografia SEM (rys. 64). Dobrym zdyspergowaniem napełniacza można tłumaczyć również poprawę parametrów wytrzymałościowych tego materiału. Przypuszczalnie jest to spowodowane tym, że Fyrol był jedynym antypirenem wprowadzonym w postaci ciekłej do żywicy epoksydowej, a nie stałej. W związku z tym, jego wymieszanie z żywicą było łatwiejsze w porównaniu z pozostałymi środkami ogniochronnymi.
- Na podstawie obserwacji mikroskopowych można stwierdzić, że próbka Ep 5 + 5% MM posiadała najmniejszy stopień zdyspergowania i dystrybucji dodatku.

17. Analiza termogravimetryczna materiałów epoksydowych

Celem badań termogravimetrycznych była ocena stabilności termicznej dodatków ogniochronnych wprowadzonych do materiału epoksydowego Epidian 5. Analizę termogravimetryczną próbek przeprowadzono według zasad i wytycznych zamieszczonych w normie PN-EN ISO 11358:2004 Tworzywa sztuczne. Termogravimetria (TG) polimerów. Zasady ogólne [119].

Sposób przygotowania próbek

Do badań termogravimetrycznych użyto rozdrobnionych (do frakcji ok. 0,5 mm) próbek materiału epoksydowego otrzymanego z Epidianu 5 niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie o masie 8 – 9 mg.

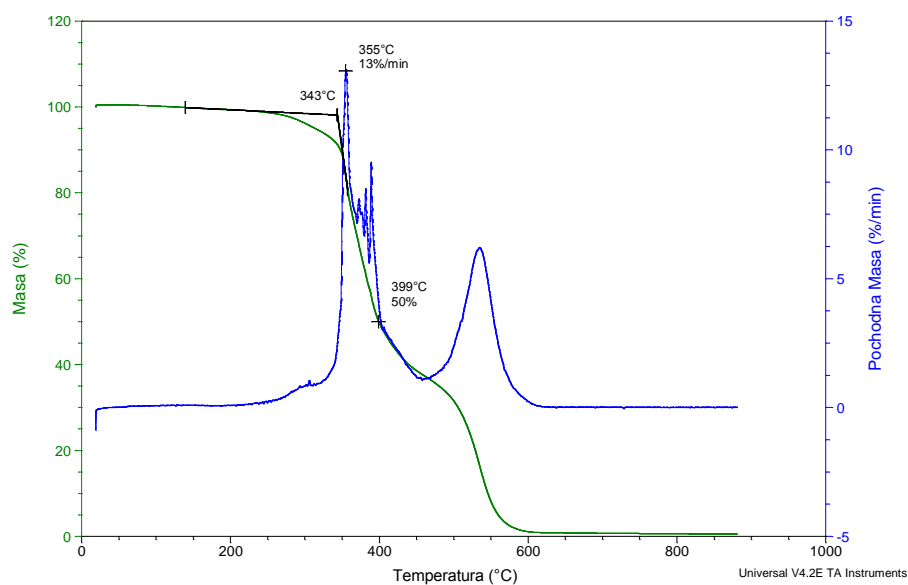
Wykonanie analiz

Badania zostały przeprowadzone za pomocą analizatora termogravimetrycznego TA Instruments Q500. W czasie pomiarów próbki umieszczano w piecu TGA i badano w zakresie temperatur 20°C – 850°C przy szybkości ogrzewania pieca 10°C/min. Analizy przeprowadzono w atmosferze powietrza. Gazem nośnym produktów rozkładu i spalania był azot o szybkości przepływu 70 cm³/min.

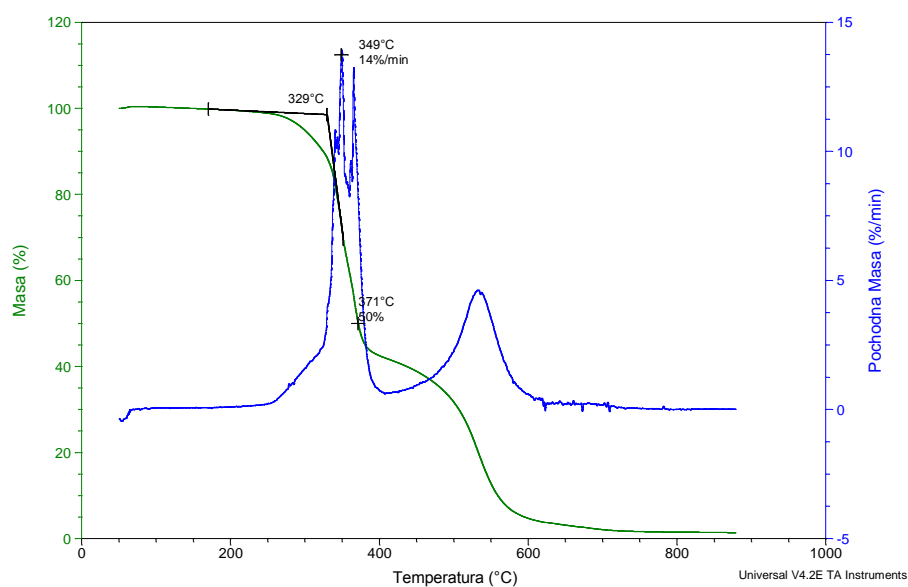
Analiza otrzymanych wyników

W wyniku przeprowadzonych analiz termogravimetrycznych zostały uzyskane krzywe TG i DTG badanych materiałów epoksydowych, przedstawiające proces ich rozkładu termicznego. Przykładowe krzywe, na podstawie których wyznaczono temperatury początku rozkładu termicznego – T_{onset} , temperatury 50% ubytku masy analizowanych materiałów – $T_{50\%}$ i temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy – T_{max} przedstawiono na rys. 73 – 74.

Analizując temperatury początku degradacji można stwierdzić, iż niemal wszystkie wprowadzone inhibitory spalania spowodowały przyspieszenie początku rozkładu materiału w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5.



Rys. 73. Krzywe TG i DTG dla Ep 5 + 2% MM



Rys. 74. Krzywe TG i DTG dla Ep 5 + 2% MM + 5% PM

Zbiorcze zestawienie wyników dla wszystkich analizowanych materiałów przedstawiono w tabeli 17.

Tab. 17. Wartości wybranych parametrów uzyskanych na podstawie krzywych TG i DTG dla analizowanych materiałów

L.p.	Nazwa próbki	Temperatura początku rozkładu - T_{onset} [°C]	Temperatura 50% ubytku masy - $T_{50\%}$ [°C]	Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy - T_{max} [°C]
1.	Ep 5	344	401	355
2.	Ep 5 + 2% MM	340	399	355
3.	Ep 5 + 3.5% MM	342	406	356
4.	Ep 5 + 5% MM	343	407	358
5.	Ep 5 + 5% PM	329	369	344
6.	Ep 5 + 10% PM	320	364	340
7.	Ep 5 + 5% PM + 2% MM	329	371	349
8.	Ep 5 + 5% PM + 5% MM	327	374	364
9.	Ep 5 + 5% Apyral	348	401	360
10.	Ep 5 + 5% Fyrol	326	365	345
11.	Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	330	371	356

Wyjątek stanowił Apyral, który jako jedyny podwyższył temperaturę początku degradacji termicznej materiału. Największą różnicę temperatur początku rozkładu zarejestrowano pomiędzy próbkami Ep 5 + 5% wag. Apyral i Ep 5 + 10% wag. PM i była ona równa 28°C. Najniższą temperaturę początku rozkładu (320°C) zmierzono dla próbki z Ep 5 + 10% PM, a najwyższą (348°C) dla materiału Ep 5 + 5% Apyral. Wprowadzone do Epidianu 5 związki fosforowe w postaci polifosforanu melaminy w różnych stężeniach wagowych spowodowały obniżenie wartości temperatury początku rozkładu termicznego w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową. Efekt ten należałoby przypisać dekompozycji samych modyfikatorów. Natomiast wprowadzony do Epidianu 5 Nanobentu[®] ZW1 w różnych stężeniach wagowych nie wywołał aż tak znaczących różnic w wartościach temperatur początku rozkładu termicznego w porównaniu z niemodyfikowaną przeciwogniowo żywicą epoksydową. Wraz ze wzrostem zawartości wagowej Nanobentu[®] ZW1 wartości temperatur początku rozkładu termicznego ulegały nieznacznemu podwyższeniu. Na podstawie otrzymanych wyników analizy TG można dodatkowo zauważyć, że dodatki takie jak: polifosforan melaminy, polifosforan melaminy i Nanobentu[®] ZW1 w zastosowanych stężeniach, jak również Fyrol i mieszanina Apyralu i Fyrołu pogorszyły termostabilność badanych materiałów. Związki fosforowe wprowadzone do materiału polimerowego zazwyczaj

ulegają degradacji termicznej w niższych temperaturach niż niemodyfikowana żywica epoksydowa, co sprzyja procesowi tworzenia warstwy zwęglonej na powierzchni spalanego materiału polimerowego. Biorąc pod uwagę kompozycje mieszane, można stwierdzić, że wprowadzenie polifosforanu melaminy spowodowało obniżenie termostabilności kompozytu, nawet jeśli zawierał on dodatkowo 2 lub 5% wag. MM. Natomiast dodatek 5% wag. Apyralu wywołał poprawę termostabilności kompozytu.

W przypadku analizy temperatur, przy których następował 50% ubytek masy największą różnicę między wartościami temperatur odnotowano pomiędzy próbkami Ep 5 + 10% PM oraz Ep 5 + 5% MM, która wyniosła aż 43°C. Zwiększenie temperatury $T_{50\%}$ uzyskano dla kompozycji Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM. Pozostałe materiały wykazały obniżenie temperatury $T_{50\%}$, a w przypadku próbki Ep 5 + 5% Apyral temperatura $T_{50\%}$ pozostała na tym samym poziomie jak dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej Epidian 5.

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 17 można stwierdzić, że w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową, wprowadzenie Fyrolu lub PM, jak również kompozycji mieszanych: Apyralu i Fyrolu lub MM i PM do żywicy epoksydowej, spowodowało obniżenie zarówno początkowej temperatury degradacji jak i temperatury przy której 50% masy materiału przeszło do produktów gazowych. Zatem na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że wymienione środki ogniochronne dodane do Epidianu 5 spowodowały zmniejszenie stabilności termicznej żywicy. Dodatek MM w stężeniu 3,5% wag. oraz 5% wag. przyczynił się do wzrostu temperatury, przy której 50% masy materiału uległo rozkładowi termicznemu. Na tej podstawie można stwierdzić, że MMT w obu stężeniach wagowych hamował wydzielanie fazy gazowej w środkowej fazie rozkładu termicznego, na skutek wydłużonej drogi dyfuzji cząsteczek par i gazów, pomiędzy labiryntem płytek montmorylonitu. Świadczy to o tym, że działanie ogniochronne MM miało miejsce przede wszystkim w fazie stałej. Produkty rozkładu termicznego, zawierające fosfor i/lub azot (z polifosforanu melaminy, Fyrolu, Apyralu i Fyrolu) przy niższych temperaturach ulegały przechodzeniu do fazy gazowej. Natomiast Apyral nie spowodował zmiany temperatury 50% ubytku masy, a ponadto przyczynił się do wzrostu temperatury początku degradacji termicznej materiału.

Kolejnym równie ważnym parametrem z punktu widzenia analizy termicznej jest wartość temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy.

Największą różnicę w wartościach temperatur maksymalnej szybkości ubytku masy zarejestrowano pomiędzy próbkami Ep 5 + 10% PM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM i była ona równa 24°C. Najniższą temperaturę maksymalnej szybkości ubytku masy miała próbka Ep 5 + 10% PM (340°C), a najwyższą Ep 5 + 5% PM + 5% MM (364°C). Powyższe wyniki świadczą o tym, iż wprowadzone modyfikatory spalania do Epidianu 5 w postaci: 3,5% MM, 5% MM, 5% PM + 5% MM, 5% Apyralu oraz 5% Apyralu + 5% Fyrolu, spowodowały wzrost temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy. Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 17 można również stwierdzić, że dodane do Epidianu 5 modyfikatory spalania w postaci: polifosforanu melaminy o stężeniu 5%, polifosforanu melaminy o stężeniu 10%, polifosforanu melaminy w stężeniu 5% i montmorylonitu w stężeniu 2% oraz Fyrolu o stężeniu 5%, wywołały istotne obniżenie maksymalnej temperatury szybkości ubytku masy w odniesieniu do próbki Ep 5.

Środki ogniochronne wprowadzone osobno, a nie w postaci kompozycji mieszanych do badanego materiału epoksydowego wpłynęły w odmienny sposób na jego właściwości termiczne. Dodanie organicznie modyfikowanego montmorylonitu do Epidianu 5 w nieznaczny sposób wpłynęło na początek jego rozkładu termicznego (obniżeniu uległa temperatura początku rozkładu w granicach od 1°C do 4°C w zależności od stężenia wag. MM, w porównaniu z próbką Ep 5), natomiast o około 5 – 6°C wzrosła temperatura 50% ubytku masy próbki. Na tej podstawie można stwierdzić, że działanie organicznie modyfikowanego montmorylonitu w analizowanych stężeniach wag. miało miejsce głównie w formie stałej (skondensowanej) polimeru, poprzez hamowanie wydzielania fazy gazowej.

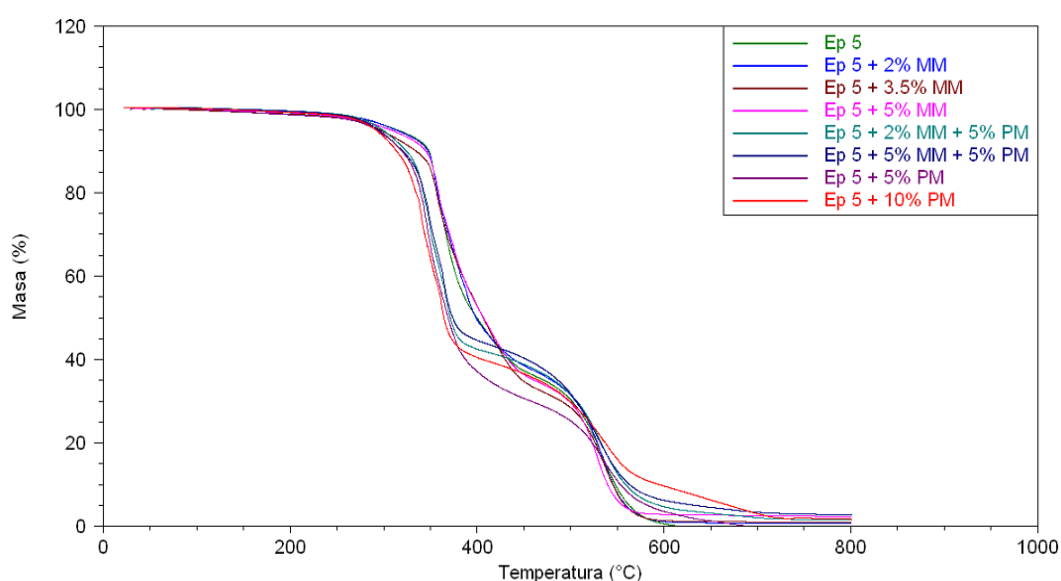
Wprowadzenie polifosforanu melaminy w stężeniu 5% i 10% wag., jak również 5% Fyrolu i kompozycji mieszanej w postaci 5% Apyralu + 5% Fyrolu, spowodowało przyspieszenie rozkładu termicznego materiału. Termostabilność próbek takich jak: Ep 5 + 5% PM, Ep 5 + 10% PM oraz Ep 5 + 5% Fyrol i Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol była gorsza w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą.

Jak przedstawiono w literaturze przedmiotu [7], obecność związków fosforowych w kompozycji epoksydowej wywołuje obniżenie początkowej temperatury rozkładu, a wynika to z rozkładu termicznego wprowadzonych modyfikatorów. Związki fosforowe biorą udział w reakcjach zachodzących w fazie gazowej lub stałej. Podczas rozkładu termicznego przyspieszają one dekarbonizację grup epoksydowych, co skutkuje powstaniem warstwy zwęglonej na powierzchni materiału epoksydowego. Żywica epoksydowa Ep 5 z dodatkami MM i PM posiadała cechy wspólne dla obu

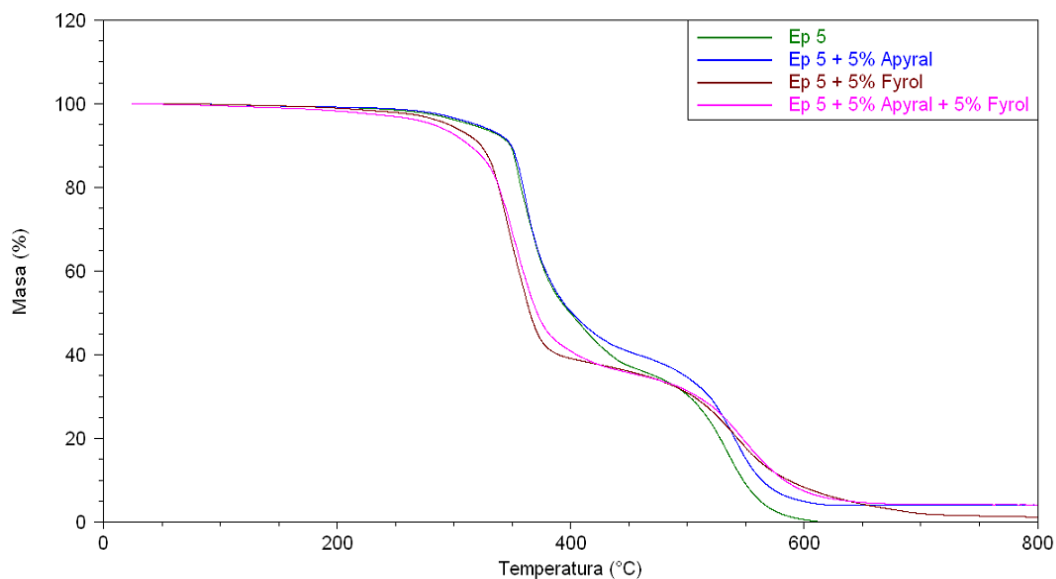
antypirenów. Jednak, biorąc pod uwagę wartości temperatur początku rozkładu i 50% ubytku masy, można stwierdzić, że dodatek PM wpłynął na pogorszenie termostabilności kompozycji mieszanej. Polifosforan melaminy, wprowadzony do Epidianu 5, przy zadanej szybkości ogrzewania przyspieszył maksymalną szybkość wydzielania fazy gazowej, natomiast dodatek montmorylonitu nie zmienił lub przesunął maksimum szybkości ubytku masy w kierunku wyższych temperatur.

Wprowadzone do matrycy polimerowej środki ogniochronne takie jak Fyrol oraz kompozycja mieszana w postaci Fyrolu i Apyralu spowodowały przesunięcie początku rozkładu termicznego w kierunku wyższych temperatur, jak również obniżyły temperaturę $T_{50\%}$ w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem Ep 5. Istnieje zatem przesłanka, że zapalność fazy gazowej tych materiałów powinna być łatwiejsza.

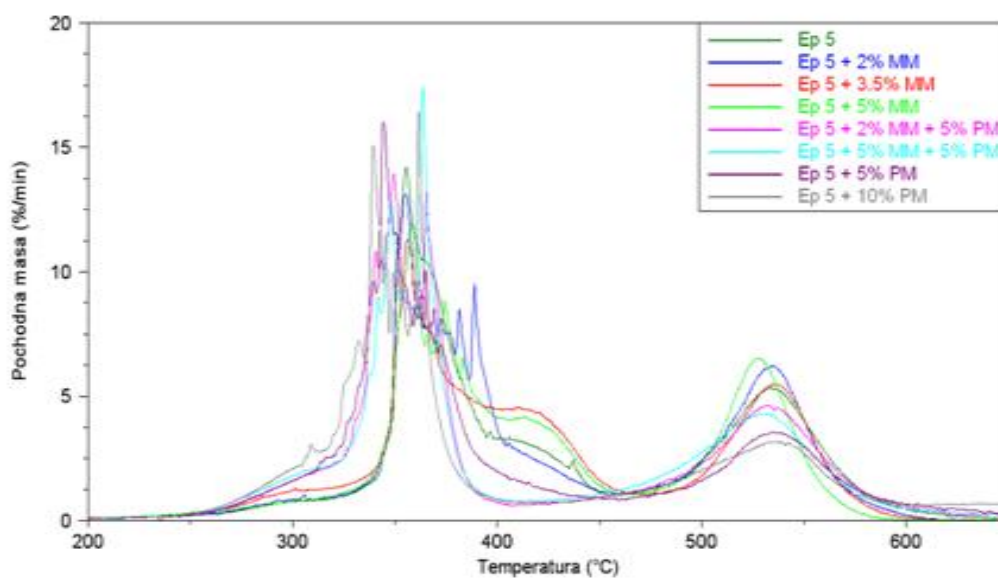
Otrzymane wyniki badań termogravimetrycznych ukazały, że na przebiegu rozkładu termicznego miał wpływ zarówno skład jakościowy, jak i ilościowy użytego środka ogniochronnego, co zostało przedstawione na rys. 75 – 78 krzywych TG i DTG. Na rys. 75 można zaobserwować, że proces rozkładu termicznego nastąpił najszybciej dla materiału Ep 5. Wszystkie wprowadzone środki ogniochronne spowodowały wydłużenie całkowitego czasu rozkładu termicznego próbki w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą. Dla próbki Ep 5 + 5% PM stwierdzono wydłużenie czasu degradacji termicznej o około 8 – 9 minut w stosunku do Ep 5. Natomiast w przypadku pozostałych materiałów całkowity czas rozkładu termicznego uległ wydłużeniu aż o 20 minut w odniesieniu do próbki Ep 5.



Rys. 75. Porównanie krzywych TG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych



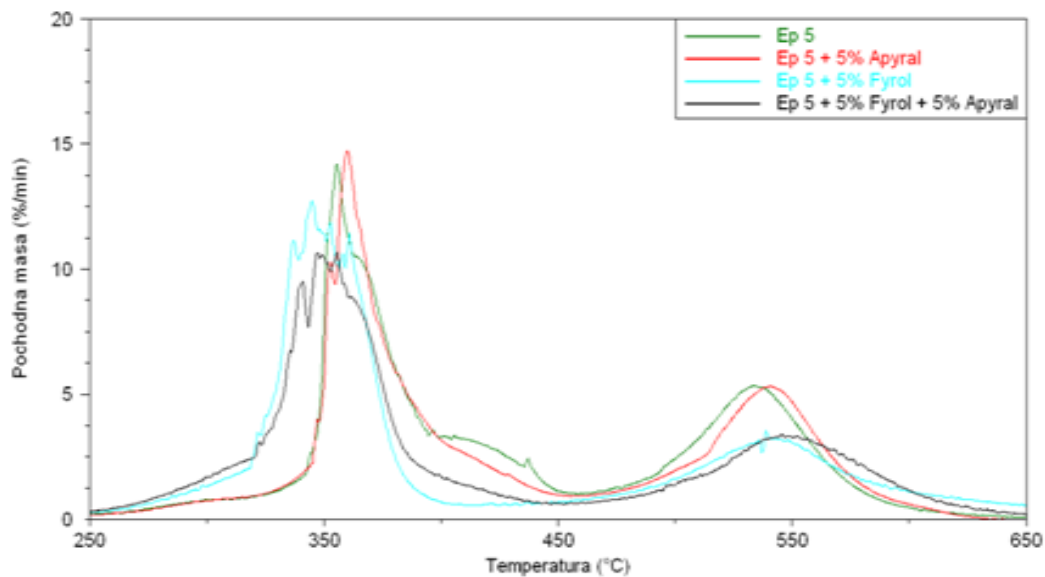
Rys. 76. Porównanie krzywych TG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych



Rys. 77. Porównanie krzywych DTG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych

Świadczy to o tym, że inhibicyjny mechanizm działania wprowadzonych do żywicy epoksydowej antypirenów miał miejsce w fazie stałej, zwiększając ilość pozostałości stałej po rozkładzie termicznym i związany był z wydłużeniem końcowej fazy spalania (prawdopodobnie fazy bezpłomieniowej).

Na rys. 76 dla materiałów modyfikowanych Apyralem, Fyrolem oraz mieszaniną Apyralu i Fyrolu można było dostrzec, że proces rozkładu termicznego zaszedł najszybciej dla próbki modyfikowanej kompozycją mieszaną Apyralu i Fyrolu.



Rys. 78. Porównanie krzywych DTG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych

W pierwszej fazie rozkładu termicznego znacznie intensywniej zachodził rozkład próbki modyfikowanej Fyrolem oraz mieszaniną Fyrolu i Apyralu aniżeli niemodyfikowanej próbki Ep 5. Kształt krzywych TG dla Ep 5 oraz Ep 5 + 5% Apyral był w początkowym okresie degradacji niemal identyczny. W kolejnej fazie rozkładu termicznego krzywe ubytku masy dla próbek Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol pokrywały się. Natomiast rozkład do temperatury 600°C żywicy epoksydowej Ep 5 oraz materiału Ep 5 + 5% Apyral, następował z większą intensywnością niż próbek Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol. Zastosowanie dodatków ogniochronnych takich jak: Apyral, Fyrol oraz kompozycji mieszanej Apyralu i Fyrolu, spowodowało wydłużenie całkowitego czasu rozkładu próbki o około 20 minut w zadanych warunkach pomiaru. Świadczy to o tym, że inhibicyjny mechanizm działania zastosowanych antypirenów miał miejsce w fazie stałej, po rozkładzie termicznym z wydłużeniem końcowej fazy spalania.

Na podstawie kolejnego rysunku 77 – można stwierdzić, że proces degradacji termicznej niemodyfikowanej żywicy epoksydowej składał się z dwóch etapów. Podobnie rozkład Epidianu 5 z wprowadzonymi środkami ogniochronnymi przebiegał również dwuetapowo. Głównym etapem degradacji próbki Ep 5 z różnymi udziałami wagowymi organicznie modyfikowanego montmorylonitu był I etap, charakteryzujący się największą szybkością ubytku masy. Wprowadzenie MM spowodowało obniżenie szybkość ubytku masy w pierwszym etapie degradacji oraz dla kompozycji z 3,5% wag.

i 5% wag. dodatku wywołało nieznaczne przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową. Natomiast w II etapie degradacji profil krzywych DTG miał zbliżony kształt dla wszystkich próbek choć dla kompozycji z dodatkiem MM w analizowanych stężeniach wagowych był on przesunięty w kierunku wyższych temperatur. Analizując próbki modyfikowane 5% PM i 10% PM można stwierdzić, że wprowadzenie polifosforanu melaminy w analizowanych stężeniach wagowych, spowodowało zwiększenie szybkości ubytku masy w I – wszym etapie i dodatkowo przyczyniło się do przesunięcia maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku niższych temperatur w porównaniu z Ep 5. W II etapie degradacji można zauważyć, że szybkość ubytku masy próbek z dodatkiem PM w obu stężeniach wagowych była znacznie mniejsza w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową. Ponadto maksimum szybkości emisji lotnych produktów degradacji uległo przesunięciu w kierunku wyższych temperatur w odniesieniu do Ep 5. Natomiast dla próbek modyfikowanych mieszaniną polifosforanu melaminy i montmorylonitu tj. Ep 5 + 2% MM + 5% PM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM w pierwszym etapie degradacji można było zauważyć, że uległa zwiększeniu szybkość ubytku ich masy w porównaniu do Ep 5, oraz nastąpiło przesunięcie maksimum wydzielania ich lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur w stosunku do niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej. Natomiast w II etapie degradacji tych próbek szybkość ubytku masy uległa zmniejszeniu w porównaniu z Ep 5. Ponadto maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM uległo przesunięciu w kierunku niższych temperatur w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą, a dla materiału Ep 5 + 2% MM + 5% PM nie stwierdzono żadnego przesunięcia temperaturowego w odniesieniu do Ep 5.

Na rys. 78. w przypadku żywicy modyfikowanej Apyralem można dostrzec zwiększenie szybkości ubytku masy w pierwszym etapie w stosunku do Ep 5. Natomiast dla kompozycji modyfikowanych Fyrolem jak również mieszaniną Apyralu i Fyrolu nastąpiło zmniejszenie szybkości ubytku masy w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy. Ponadto w I – wszym etapie degradacji wyłącznie dla próbki Ep 5 + 5% Apyral miało miejsce przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku wyższych temperatur w porównaniu z Epidianem 5. W przypadku próbek Ep 5 + 5% Fyrol i Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol maksimum

szybkości wydzielania ich lotnych produktów degradacji uległo przesunięciu w kierunku niższych temperatur w odniesieniu do próbki Ep 5. W drugim etapie degradacji dla próbki Ep 5 + 5% Apyral szybkość ubytku masy nie uległa zmianie w porównaniu z Ep 5, natomiast nastąpiło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku wyższych temperatur w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Dla próbek: Ep 5 + 5% Fyrol, Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol zarejestrowano zmniejszenie szybkości ubytku masy w odniesieniu do próbki Ep 5. Ponadto podobnie jak w przypadku materiału modyfikowanego 5% wag. Apyralu odnotowano przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku wyższych temperatur w porównaniu z materiałem Ep 5.

Wnioski końcowe

Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- Niemal wszystkie wprowadzone antypireny spowodowały obniżenie temperatury początku rozkładu termicznego w stosunku do Ep 5. Wyjątek stanowił materiał modyfikowany 5% wag. Apyralu dla którego zarejestrowano nieznaczne podwyższenie temperatury T_{onset} .
- Zwiększenie temperatury $T_{50\%}$ w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5 zarejestrowano dla próbek Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM, a w przypadku pozostałych materiałów nastąpiło obniżenie temperatury $T_{50\%}$. Jedynie w przypadku próbki Ep 5 + 5% Apyral temperatura $T_{50\%}$ nie zmieniła się w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy Ep 5.
- Środki ogniochronne takie jak: PM w analizowanych stężeniach wag., 2% MM + 5% PM oraz 5% Fyrol, przyczyniły się do obniżenia temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową. W przypadku pozostałych antypirenów odnotowano wzrost temperatury T_{max} .
- Proces degradacji termicznej nastąpił najszybciej dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej Epidian 5.
- Wszystkie wprowadzone środki ogniochronne spowodowały wydłużenie całkowitego czasu degradacji termicznej próbek w porównaniu z próbką Ep 5. Świadczy to o tym, że inhibicyjny mechanizm działania wszystkich

zastosowanych antypirenów miał miejsce w fazie stałej, zwiększając ilość pozostałości stałej po rozkładzie termicznym i związany był jednocześnie z wydłużeniem końcowej fazy spalania, w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5.

- Proces degradacji termicznej zarówno próbki niemodyfikowanej jak również z dodatkami antypirenów odbywał się w dwóch fazach.
- Najważniejszym etapem degradacji termicznej był pierwszy etap i charakteryzował się on największą szybkością ubytku masy badanych próbek.
- W pierwszym etapie degradacji termicznej dla próbek modyfikowanych PM oraz kompozycją mieszaną MM + PM w analizowanych stężeniach wag. jak również żywicy z dodatkiem 5% Apyralu zarejestrowano zwiększenie szybkości ubytku masy w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zaobserwowano zmniejszenie szybkości ubytku masy w odniesieniu do Ep 5.
- W I etapie degradacji termicznej w przypadku materiałów: Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 2% MM + 5% MM, Ep 5 + 5% MM + 5% PM oraz Ep 5 + 5% Apyral, stwierdzono przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur w stosunku do Ep 5. Pozostałe próbki charakteryzowały się przesunięciem maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku niższych temperatur.
- W II etapie degradacji termicznej próbki modyfikowane MM w analizowanych stężeniach, a także materiał Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol charakteryzowały się zwiększoną szybkością ubytku masy w porównaniu z Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zarejestrowano zmniejszenie szybkości ubytku masy, a jedynie dla próbki Ep 5 + 5% Apyral szybkość ubytku masy była taka sama jak dla żywicy niemodyfikowanej ogniochronnie.
- W II etapie degradacji termicznej nastąpiło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur dla próbek: Ep 5 + 5% PM, Ep 5 + 10% PM, Ep 5 + 5% Apyral, Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol w odniesieniu do próbki Ep 5.
- Dla materiałów takich jak: Ep 5 + 2% MM, Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM zaszło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku niższych temperatur

w odniesieniu do Ep 5. Wyjątek stanowiła próbka Ep 5 + 2% MM + 5% PM dla której nie stwierdzono zmiany położenia maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w porównaniu z próbką Ep 5.

18. Analiza lotnych produktów degradacji powstałych w warunkach rozkładu termicznego żywicy epoksydowej i jej kompozycji modyfikowanych przeciwogniowo

Podczas pomiarów termograwimetrycznych zarejestrowano za pomocą programu OMNIC widma w podczerwieni przedstawiające zależność absorpcji w funkcji liczby falowej zakresu spektralnego. Na podstawie widm w podczerwieni przedstawiono analizę porównawczą – jakościową produktów rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów epoksydowych.

W celu wykonania analizy jakościowej wydzielających się produktów rozkładu termicznego zastosowano widma wzorcowe biblioteki:

- HR Nicolet TGA Vapor Phase,
- Aldrich Vapor Phase Sample Library.

Sposób przygotowania próbek

Do badań termograwimetrycznych użyto rozdrobnionych (do frakcji ok. 0,5 mm) próbek materiału epoksydowego otrzymanego z Epidianu 5 niemodyfikowanego i modyfikowanego ogniochronnie o masie 8 – 9 mg.

Wykonanie analiz

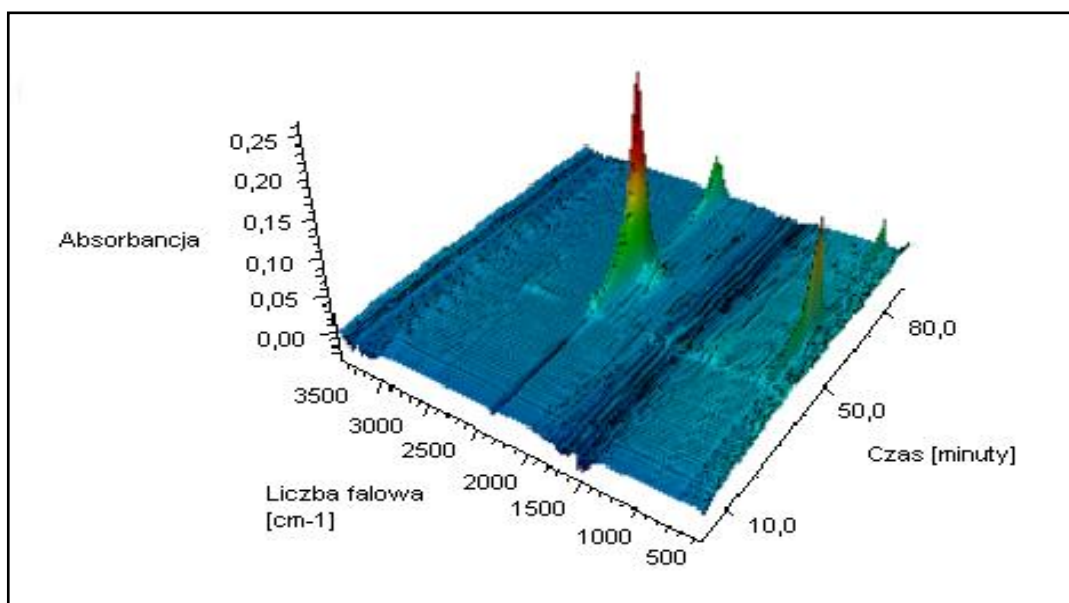
Badania zostały przeprowadzone na urządzeniu o nazwie analizator termograwimetryczny TA Instruments Q500 oraz spektrometrze FT - IR Nicolet 380. W czasie pomiarów, próbki umieszczono w piecu i badano w zakresie temperatur 20°C – 850°C przy szybkości ogrzewania pieca 10°C/min. Analizy przeprowadzono w atmosferze powietrza. Gazem nośnym produktów rozkładu i spalania był azot przepływający w ilości 70 cm³/min.

Parametry pomiarów spektrofotometrycznych zastosowanych w badaniach epoksydów to:

- rozdzielczość: 4 cm⁻¹,
- maksimum zakresu: 4000 cm⁻¹,
- minimum zakresu: 400 cm⁻¹,
- czas eksperymentu: 75 – 85 min,
- szybkość ogrzewania próbek: 10°C/min.

Analiza otrzymanych wyników

Analiza spektralna lotnych produktów degradacji z wykorzystaniem metody TG-FTIR pozwoliła uzyskać informacje jakościowe i ilościowe na temat efektywności działania środków ogniochronnych, a jednocześnie umożliwiła określenie mechanizmu ich działania. W porównaniu z metodami pirolitycznymi, gdzie otrzymuje się mieszaninę lotnych produktów powstałych w całym zakresie procesu degradacji polimeru, zaletą stosowania metod termoanalitycznych jest możliwość określenia rodzaju i intensywności wydzielania lotnych produktów degradacji w funkcji czasu oraz temperatury (rys. 79).

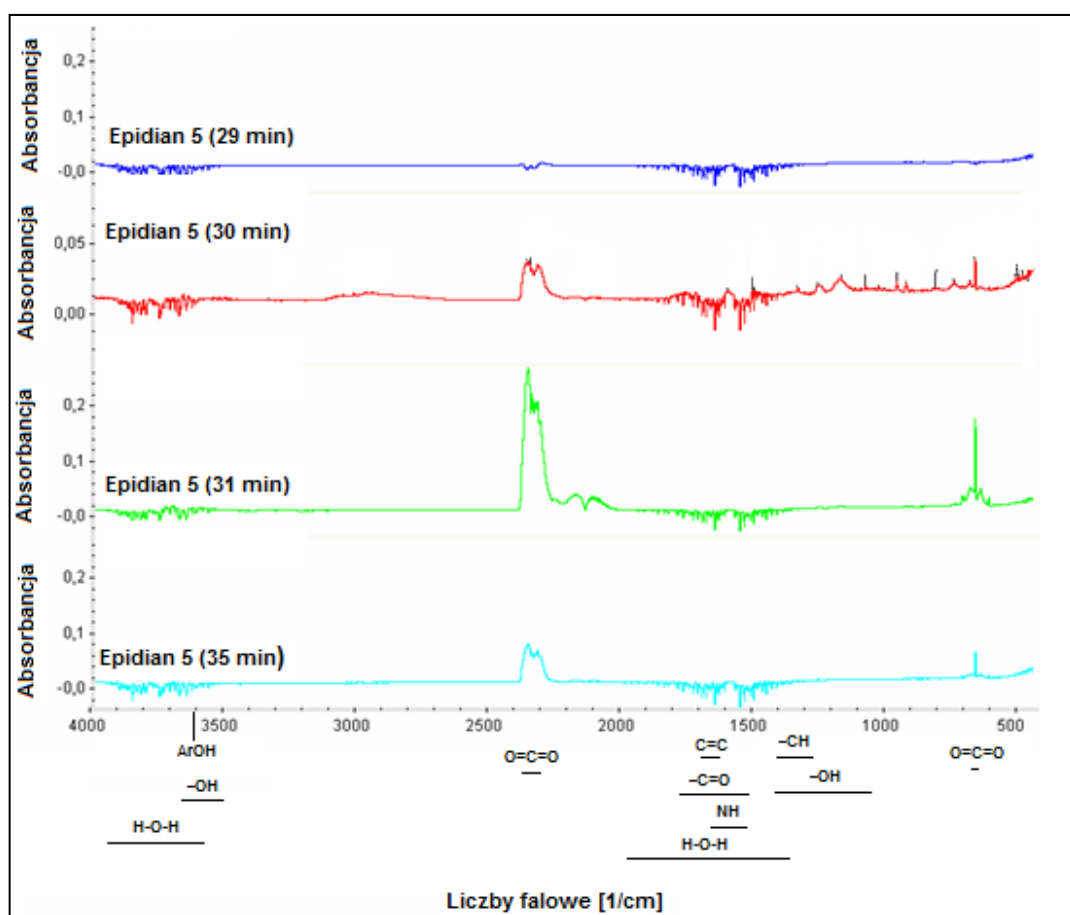


Rys. 79. Zbiorcze widmo FTIR lotnych produktów degradacji niemodyfikowanej żywicy epoksydowej: wykres 3D

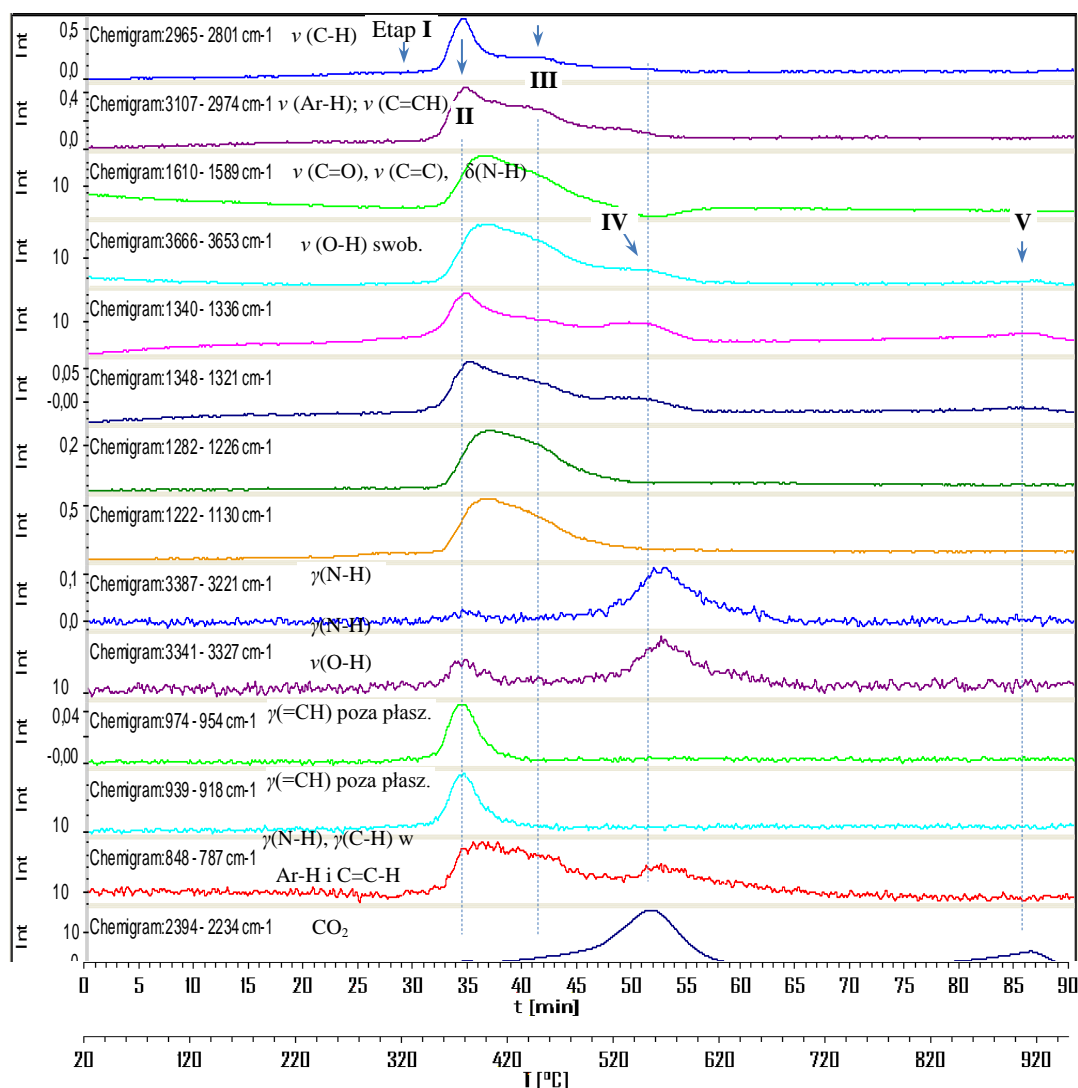
Trudność w interpretacji wyników uzyskanych metodą TG-FTIR wynikała z nakładania się pasm absorpcji dla poszczególnych związków wydzielanych w danej temperaturze. Szczególnie absorpcja promieniowania IR w zakresie liczb falowych około 1990–1355 cm⁻¹ i 3930–3570 cm⁻¹ przez znaczną ilość wody wydzielonej w czasie degradacji termicznej żywicy uniemożliwiła identyfikację wielu lotnych związków, dających piki absorpcyjne w tych obszarach spektralnych. Przykładowo alkeny, posiadają pasmo absorpcyjne dla drgań rozciągających wiązania C=C w zakresie spektralnym 1690–1620 cm⁻¹ oraz drgań deformacyjnych w płaszczyźnie elementu struktury =CH w zakresie 1420–1290 cm⁻¹. Z zakresem absorpcji promieniowania IR przez wodę pokrywały się również pasma identyfikacyjne dla

alkoholi (drgania grupy O-H: rozciągające w zakresie liczb falowych 3670–3500 cm^{-1} i deformacyjne w płaszczyźnie w zakresie 1410–1050 cm^{-1}), fenoli (np. ν O-H ok. 3610 cm^{-1}), związków karbonylowych (drgania rozciągające grupy karbonylowej ν C=O w zakresie liczb falowych 1780–1550 cm^{-1}) oraz amin (drgania deformacyjne w płaszczyźnie δ N-H przy 1650–1550 cm^{-1}) i amidów (tzw. II pasmo amidowe) [126].

Rozkład termiczny niemodyfikowanej żywicy epoksydowej (Ep 5) był procesem wieloetapowym, a intensywność wydzielania lotnych produktów w badanym zakresie temperaturowym oraz analiza zmian jakościowych w widmach spektralnych, pozwoliła wskazać pięć etapów degradacji, charakteryzujących się różną intensywnością wydzielania poszczególnych grup związków chemicznych (rys. 81). Dla zaobserwowanych na widmie FTIR pików absorpcyjnych sporządzono chemigramy przedstawiające intensywność absorpcji promieniowania podczerwonego w danym zakresie liczb falowych w funkcji czasu i temperatury degradacji (rys. 81).



Rys. 80. Widma FTIR lotnych produktów degradacji niemodyfikowanej żywicy Epidian 5



Rys. 81. Intensywność absorpcji promieniowania podczerwonego w funkcji czasu i temperatury degradacji termicznej dla najważniejszych zaobserwowanych pasm absorpcji ze wskazaniem najbardziej prawdopodobnych elementów struktury związanych z obserwowanymi pasmami

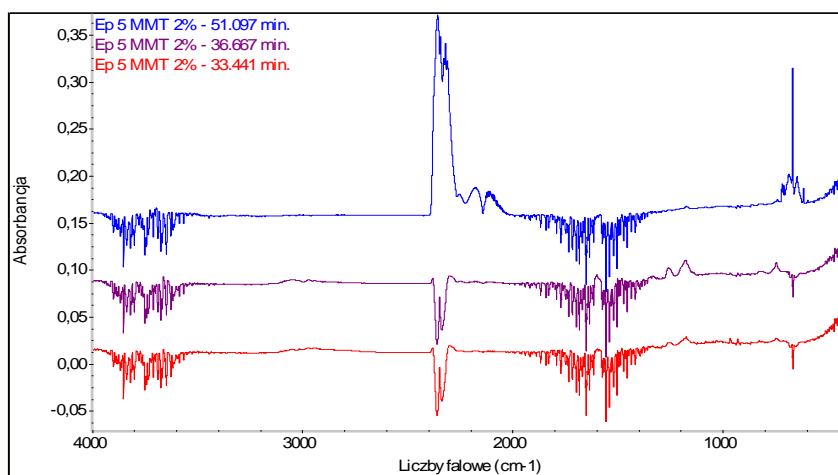
Pierwszymi zarejestrowanymi produktami rozkładu termicznego po czasie ogrzewania 24 min i odpowiadającej mu temperaturze 260°C były niewielkie ilości wydzielonego ditlenku węgla (charakterystyczne pasma absorpcji z maksimami przy 668, 2358 i 2320 cm^{-1}) i wody, powstałe w wyniku dehydratacji drugorzędowych grup hydroksylowych. Na skutek eliminacji drugorzędowych grup hydroksylowych w łańcuchu polimeru powstały wiązania nienasycone, które w dalszym etapie degradacji na drodze homolitycznej dysocjacji wiązań C-C zostały uwolnione w postaci lotnych węglowodorów nienasyconych. Pozostałe w fazie stałej wiązania nienasycone w kolejnych etapach degradacji, szczególnie w końcowym etapie, uległy kondensacji, tworząc struktury aromatyczne. W efekcie tych przemian powstały struktury

poliaromatyczne, budujące warstwę zwęgloną, która stanowiła końcowy stały produkt degradacji termicznej. Intensywność absorpcji promieniowania IR w zakresie liczb falowych odpowiadających drganiom rozciągającym $\nu(\text{C-H})$ w związkach aromatycznych (Ar-H) i węglowodorach alifatycznych nienasyconych (C=CH) osiągnęła najwyższą wartość w drugim etapie emisji lotnych produktów degradacji, tj. w temperaturze ok. 365°C. Wydzielanie tych związków z mniejszą intensywnością rejestrowane było również w trzecim i czwartym etapie degradacji wskazanym na rysunku 81. Emisja lotnych związków zawierających łańcuchy alkilowe była rejestrowana od temperatury 320°C (30 minuta ogrzewania) i przyporządkowana jej była absorpcja promieniowania IR w zakresie liczb falowych 2965–2850 cm^{-1} odpowiadająca drganiom rozciągającym wiązania C-H w związkach nasyconych. Równolegle miało miejsce uwalnianie związków aromatycznych i nienasyconych (chemigram dla zakresu absorpcyjnego 3107–2974 cm^{-1}). Chemigramy dla pików rejestrowanych przy 955,7 i 930,7 cm^{-1} (chemigramy w zakresach odpowiednio 974–954 cm^{-1} i 939–918 cm^{-1}), które najprawdopodobniej pochodzą od drgań deformacyjnych poza płaszczyznę wiązania C-H ($\gamma(\text{C-H})$) w strukturze C=C-H, świadczą o emisji związków nienasyconych głównie w drugim, zaznaczonym etapie degradacji. Pozostałe pasma absorpcyjne dotyczące drgań rozciągających $\nu(\text{C=C})$ i deformacyjnych w płaszczyźnie $\delta(\text{C-H})$ o charakterze identyfikacyjnym były zasłonięte przez silne pasma absorpcji wody.

W II, III i IV etapie degradacji, wskazanym na rys. 81, nastąpiło wydzielanie kilku związków zawierających grupy funkcyjne, takie jak grupa karbonylowa C=O (chemigram 1610–1589 cm^{-1}), grupy aminowa i amidowa (chemigramy dla zakresów spektralnych 1610–1589 cm^{-1} , 3387–3321 cm^{-1} , 3341–3327 cm^{-1} , 848–787 cm^{-1}) oraz grupy hydroksylowa w alkoholach i fenolach. Występowanie absorpcji promieniowania IR w zakresie 1282–1130 cm^{-1} drgań rozciągających $\nu(\text{C-O})$ może świadczyć o powstawaniu estrów i eterów. Wyniki analiz jakościowych przeprowadzone w tej pracy są spójne z obserwacjami przeprowadzonymi dla analogicznej żywicy epoksydowej przez Zhanga i wsp. [127]. W innej pracy wyniki badań metodami pirolitycznymi lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej na bazie eteru diglicydyłu i Bisfenol A (DGEBA) potwierdziły emisję związków o złożonej budowie, takich jak 4,4'-diamino-difenylometan (TGDDM) oraz DGEBA [128]. Głównymi produktami wydzielanymi w czwartym i piątym etapie degradacji termicznej były dwutlenek węgla i woda.

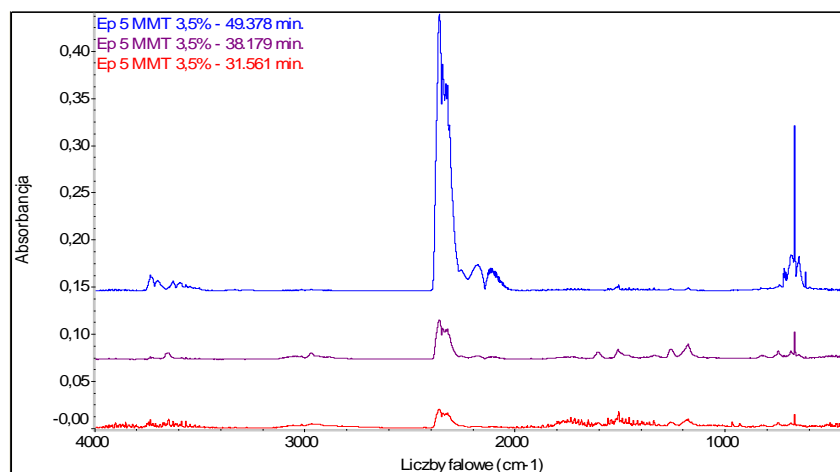
Na rys. 84 – 95 przedstawiono widma lotnych produktów wydzielonych przy maksymalnej szybkości emisji w poszczególnych etapach degradacji termicznej kompozycji żywicy epoksydowej Ep 5 modyfikowanej przeciwogniowo.

Kompozycja Ep 5 + 2% MM (rys. 82) charakteryzowała się wydzielaniem frakcji związków organicznych z niewielką emisją ditlenku węgla i wody w pierwszym etapie. W drugim etapie intensywność emitowanych związków organicznych wzrosła bez wydatnego zwiększenia intensywności wydzielania CO₂, natomiast ditlenek węgla, tlenek węgla i woda były dominującymi produktami rozkładu w trzecim etapie.

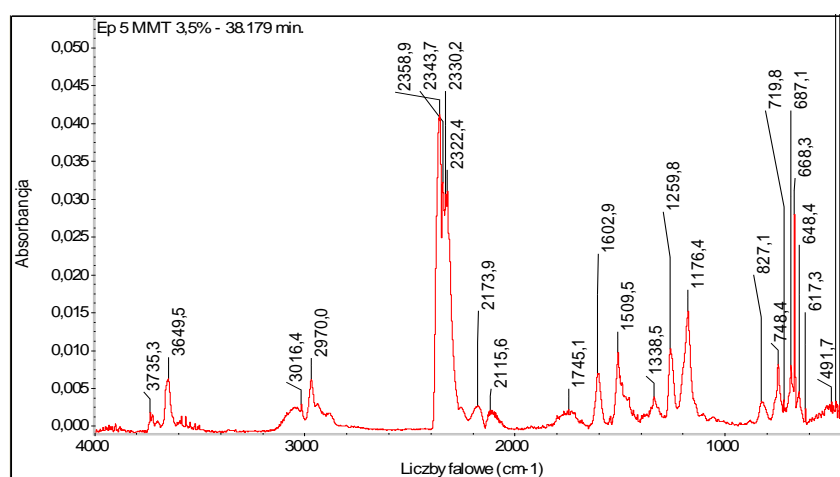


Rys. 82. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 2% MM

Na rys. 83 przedstawiono zestawienie widm lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 3,5% MM w poszczególnych etapach rozkładu termicznego. Dodatkowo osobno na rysunku 84 przedstawiono widmo spektralne lotnych produktów degradacji wydzielonych w drugim etapie degradacji próbki Ep 5 + 3,5% MM. Głównym produktem rozkładu termicznego kompozycji Ep 5 + 3,5% MM w II etapie degradacji był, podobnie jak w przypadku pozostałych kompozycji, ditlenek węgla (silne pasma przy 2359 i 2330 cm⁻¹ oraz 687 cm⁻¹). Towarzyszyło mu wydzielenie znaczącej ilości tlenku węgla. Widmo lotnych produktów degradacji tej kompozycji w drugim etapie rozkładu termicznego charakteryzowało się większą intensywnością absorpcji promieniowania w zakresach odpowiadających drganiom rozciągającym ν(C-O) w alkoholach i fenolach (tu ogólnie zakres ok. 1100 – 1200 cm⁻¹) i drganiom rozciągającym niezasocjowanego wiązania O-H przy około 3650 cm⁻¹.



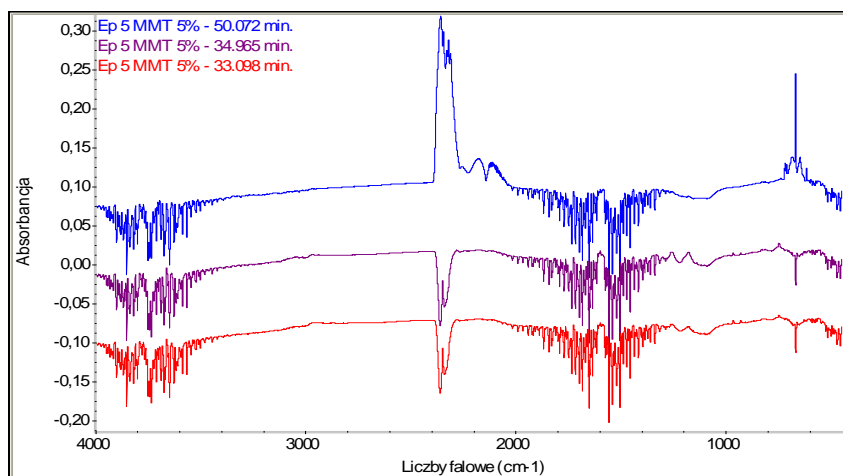
Rys. 83. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 3,5% MM



Rys. 84. Widmo lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 3,5% MM

Zasadniczo pasma przy 748, 827, 1176, 1259, 1338 oraz 1509 i 1603 cm^{-1} , a także pasmo przy 3649 cm^{-1} odpowiadały położeniu i stosunkiem intensywności widmu fenolu. Dla tej kompozycji można było dostrzec istotną zmianę stosunku intensywności absorpcji dla związków organicznych, np. fenoli, estrów czy aldehydów, w stosunku do ilości wydzielonego CO_2 i CO. Dla kompozycji Ep 5 + 3,5% MM zaobserwowano także szerokie pasmo absorpcji promieniowania IR w zakresie drgań rozciągających $\nu(\text{C}=\text{O})$ z maksimum przy 1745 cm^{-1} . Najprawdopodobniej zaszło tu wydzielanie w umiarkowanej ilości złożonej grupy związków karbonylowych, takich jak estry i/lub ketony alifatyczne i aromatyczne, możliwe iż nastąpiło tu również wydzielanie aldehydów i ketonów alifatycznych lub ketonów cyklicznych. Powstanie zarówno związków alifatycznych, jak i aromatycznych potwierdziły pasma absorpcji w zakresie odpowiadającym drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}-\text{H})$ w związkach alifatycznych z maksimami przy 2970 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} i 2884 cm^{-1} , a także szerokie pasmo absorpcji

dla drgań rozciągających $\nu(\text{Ar-H})$ w węglowodorach aromatycznych z maksimum absorpcji dla 3016 cm^{-1} .

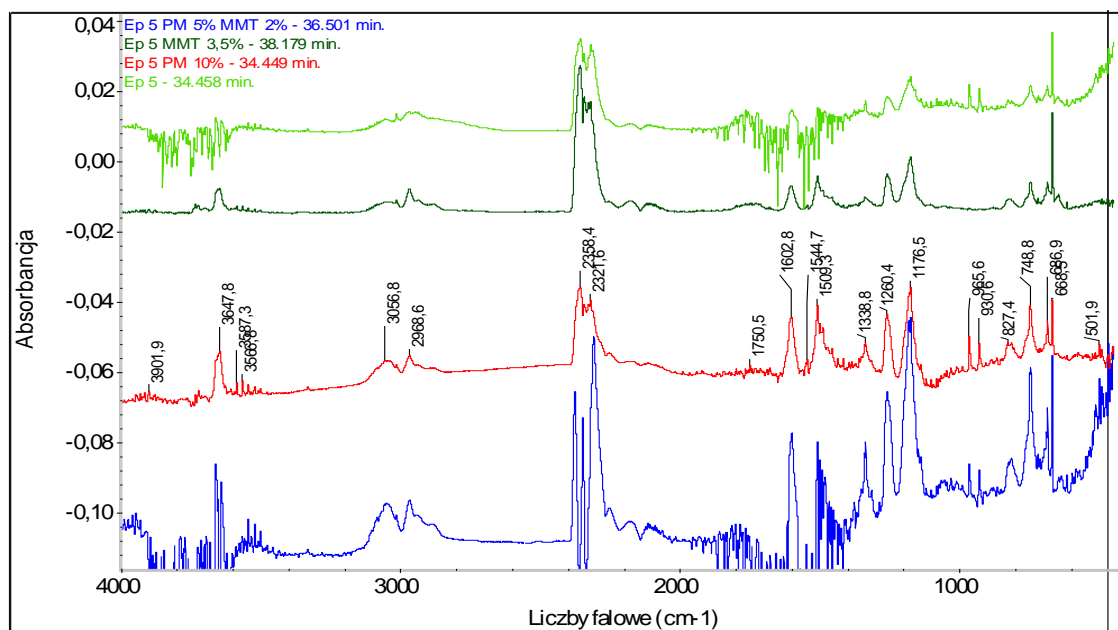


Rys. 85. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% MM

Na podstawie zebranych widm można stwierdzić, że zarówno w pierwszym, jak i w drugim etapie degradacji kompozycji zaobserwowano wydzielenie się podobnych grup związków. W pierwszym etapie występowały dodatkowo charakterystyczne dwa pasma przy $955,7$ i $930,7\text{ cm}^{-1}$, najprawdopodobniej pochodzące od drgań deformacyjnych w płaszczyźnie i poza płaszczyzną wiązania C-H ($\delta(\text{C-H})$ i $\gamma(\text{C-H})$) w strukturze C=C-H, które wskazywały na wydzielanie się związków nienasyconych, zgodnie z mechanizmem degradacji opisanym dla rozkładu termicznego niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.

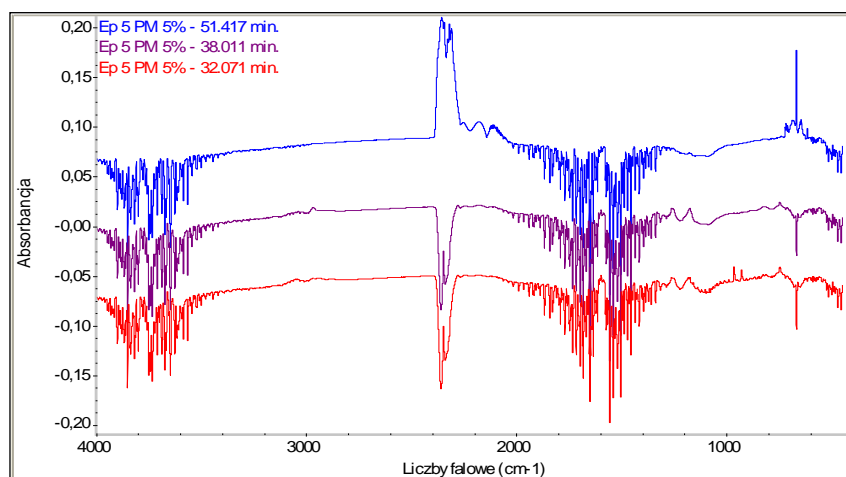
Porównawcze zestawienie widm lotnych związków wydzielonych w pierwszym etapie degradacji żywicy epoksydowej i jej wybranych kompozycji z dodatkiem niepalniaczy przedstawiono na rys. 86. Na podstawie analizy jakościowej widm stwierdzono występowanie analogicznych pasm absorpcji na widmach pozostałych kompozycji jak na omówionych wcześniej widmach lotnych produktów wydzielonych w I i II etapie degradacji dla próbki Ep 5 + 3,5% MM.

Intensywne wydzielanie związków organicznych zarejestrowano również dla próbek zawierających dodatek organicznie modyfikowanego montmorylonitu i/lub polifosforanu melaminy. Natomiast dla kompozycji zawierających Apyral i Fyrol zaobserwowano mniejszą intensywność absorpcji dla związków organicznych w stosunku do intensywności absorpcji dla ditlenku węgla.

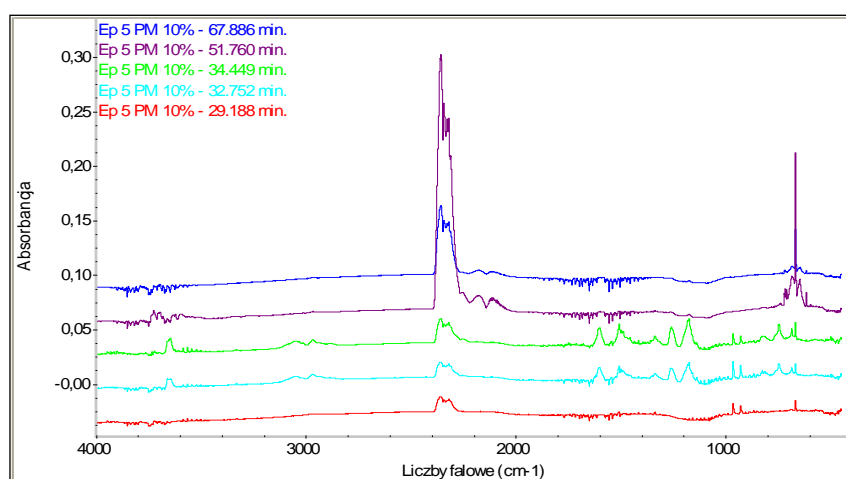


Rys. 86. Widma lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej i jej wybranych kompozycji

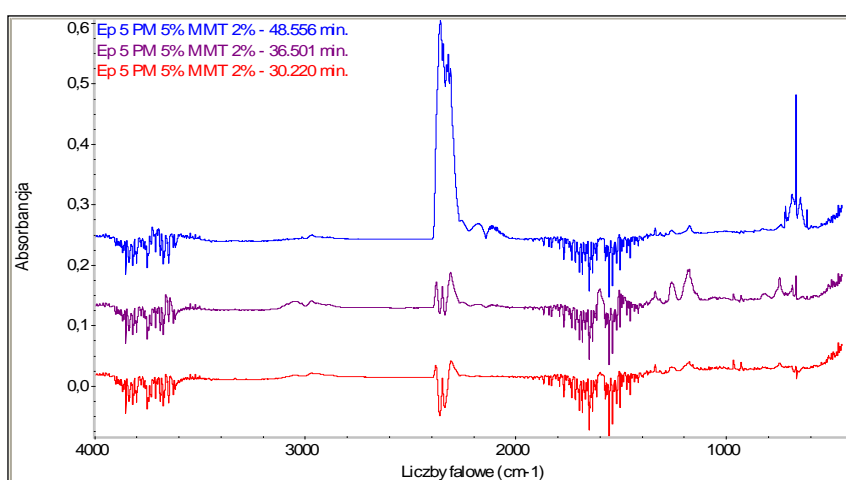
Zasadniczo analiza TG-FTIR nie pokazała istotnych zmian jakościowych w rejestrowanych pasmach absorpcji, natomiast widoczne były zmiany intensywności wydzielania poszczególnych grup związków, w szczególności zawierających łańcuchy alifatyczne i aromatyczne oraz grupy funkcyjne zawierające wiązania O-H i C=O. Ponadto sporządzono serię zestawień zależności intensywności absorpcji promieniowania w wybranych zakresach spektralnych, w których zarejestrowano piki o intensywnościach przewyższających istotnie poziom szumu. Porównanie intensywności wydzielania poszczególnych zidentyfikowanych związków i absorpcji promieniowania dla wybranych grup funkcyjnych dla serii kompozycji żywicy epoksydowej, zawierających dodatek MM, przedstawiono na rys. 94. Intensywność wydzielania lotnych związków w czasie degradacji termicznej Ep 5 i jej nanokompozytów z MM obrazuje zestawienie krzywych Grama-Schmidta na rys. 94a. Kompozycje zawierające 2% i 5% wag. MM charakteryzowały się zwiększoną emisją lotnych produktów degradacji w drugim etapie, natomiast dla próbki zawierającej dodatek 3,5% MM nastąpiło zmniejszenie całkowitej ilości lotnych produktów wydzielonych w pierwszym, ale przede wszystkim w etapie drugim. Nanokompozyty charakteryzowały się porównywalną lub nieznacznie zwiększoną intensywnością wydzielania CO₂ i CO. Obserwowano jednak znaczące zmniejszenie intensywności wydzielania związków zawierających łańcuchy alifatyczne nasycone (chemigram dla wiązania C-H, rys. 94 f), natomiast intensywność emisji związków aromatycznych była



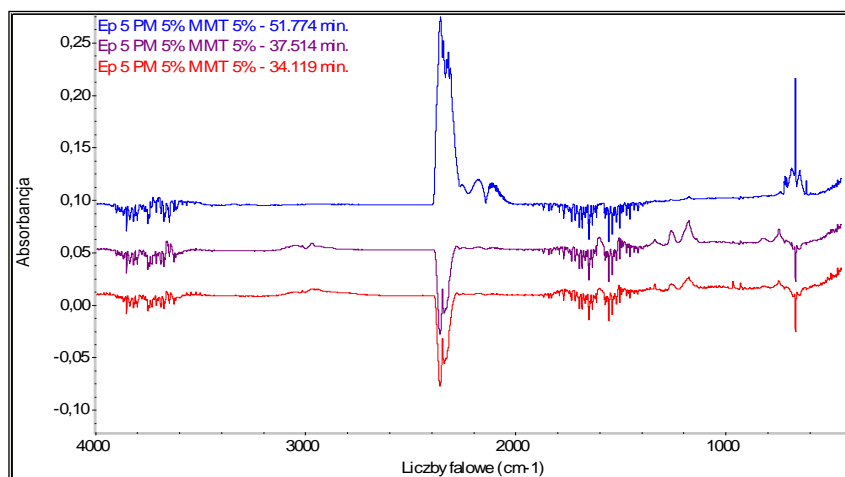
Rys. 87. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% PM



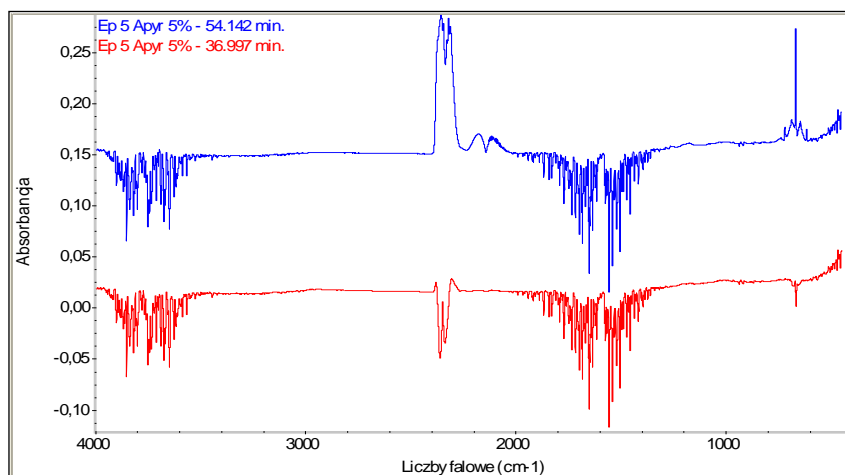
Rys. 88. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 10% PM



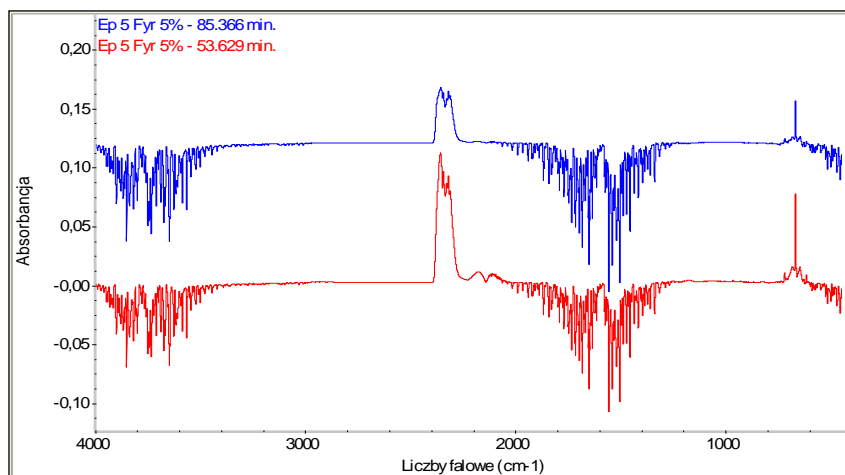
Rys. 89. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 2% MM + 5% PM



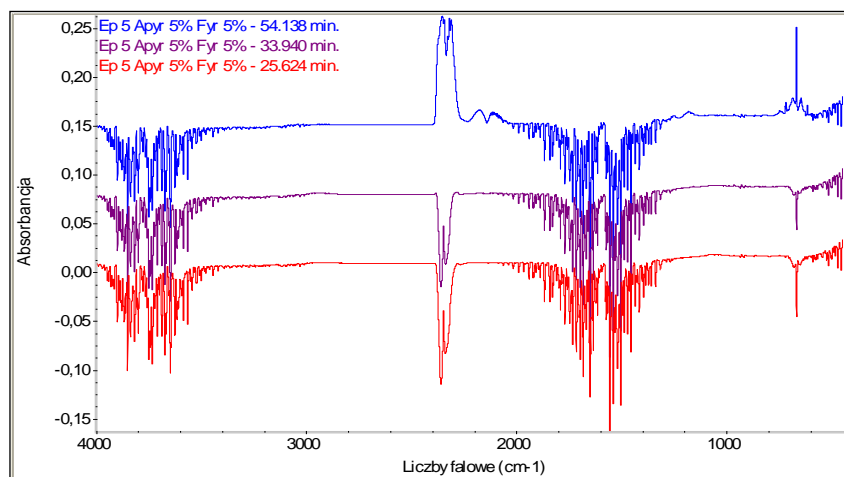
Rys. 90. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5+ 5% MM + 5% PM



Rys. 91. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Apyral



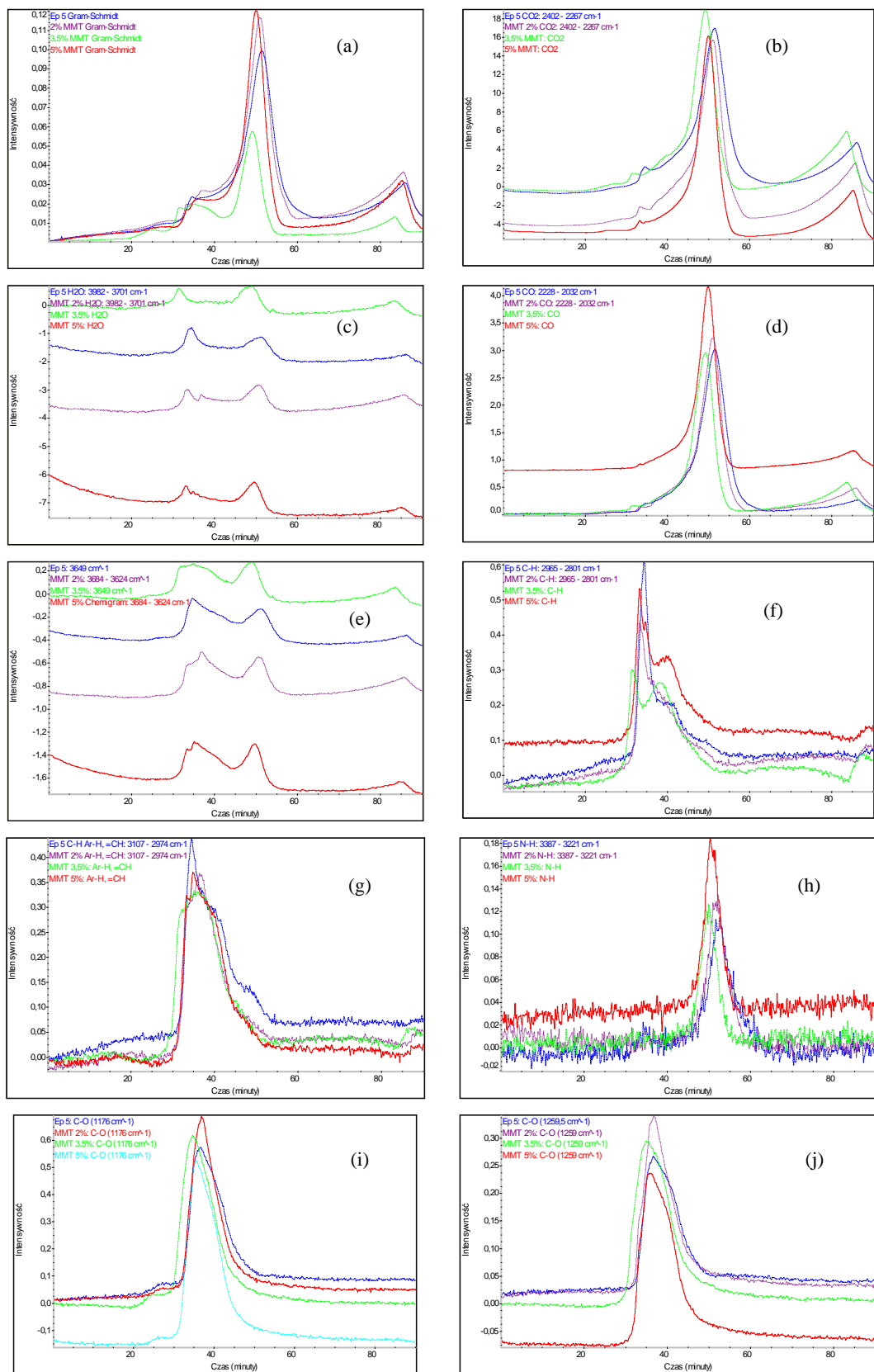
Rys. 92. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Fyrol



Rys. 93. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol

mniej dla nanokompozytów w pierwszym etapie rozkładu termicznego. Pomimo tych korzystnych zmian z punktu widzenia spalania dotyczących emisji węglowodorów, zaobserwowano zwiększenie intensywności wydzielania związków z grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen (chemigramy (i) oraz (j) na rys. 94). Ponadto zarejestrowano emisję związków zawierających wiązanie N-H w niższej temperaturze w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą. Wydzielanie amin jest charakterystyczne dla degradacji termicznej związków amoniowych stosowanych do organofilizacji montmorylonitu [129]. Z uwagi na niską początkową temperaturę degradacji soli amoniowych, zwykle poniżej 200°C, maksimum intensywności wydzielania amin z próbek Ep 5 + 3,5% MM i Ep 5 + 5% MM zaobserwowano w niższej temperaturze (520°C) niż maksimum ich emisji z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej (547°C). Brak wyraźnego trendu w zachowaniu próbek nanokompozytów w funkcji rosnącej zawartości organicznie zmodyfikowanego montmorylonitu może być wynikiem różnic powstałych w strukturze materiałów. Dla serii próbek zawierającej organicznie zmodyfikowany montmorylonit i/lub polifosforan melaminy najważniejsze spostrzeżenia przedstawiono na rys. 95. Wynikają one z zestawienia intensywności absorpcji dla poszczególnych związków i grup funkcyjnych, w kontekście dotyczącym obniżenia palności próbek kompozytów i toksyczności wydzielanych gazów w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą. Najważniejsze z tych spostrzeżeń to:

- zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonych lotnych związków w czasie degradacji próbki zawierającej 5% MM i 5%,



Rys. 94. Porównanie intensywności wydzielania lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej Ep 5 i nanokompozytów Ep 5/MM - krzywe Gram'a-Schmidt'a oraz intensywność absorpcji promieniowania podczerwonego w obszarach charakterystycznych dla wody, ditlenku węgla, tlenku węgla oraz wybranych grup funkcyjnych

- istotne zwiększenie intensywności wydzielania CO₂ dla próbek Ep 5 + 5% PM + 5% MM i Ep 5 + 5% PM + 2% MM,
- ograniczenie emisji toksycznego tlenku węgla w głównym etapie degradacji próbki Ep 5 + 5% PM,
- istotne zmniejszenie intensywności wydzielania związków zawierających ugrupowania alifatyczne w próbkach modyfikowanych dodatkiem polifosforanu melaminy, choć z przesunięciem maksimum intensywności wydzielania w pierwszym etapie degradacji w kierunku niższych temperatur (o 25°C) i skróceniem czasu do pojawienia się maksimum z 34,5 min do 32 min,
- przesunięcie maksimum intensywności wydzielania związków aromatycznych dla próbki Ep 5 + 5% PM + 5% MM w kierunku wyższych temperatur.

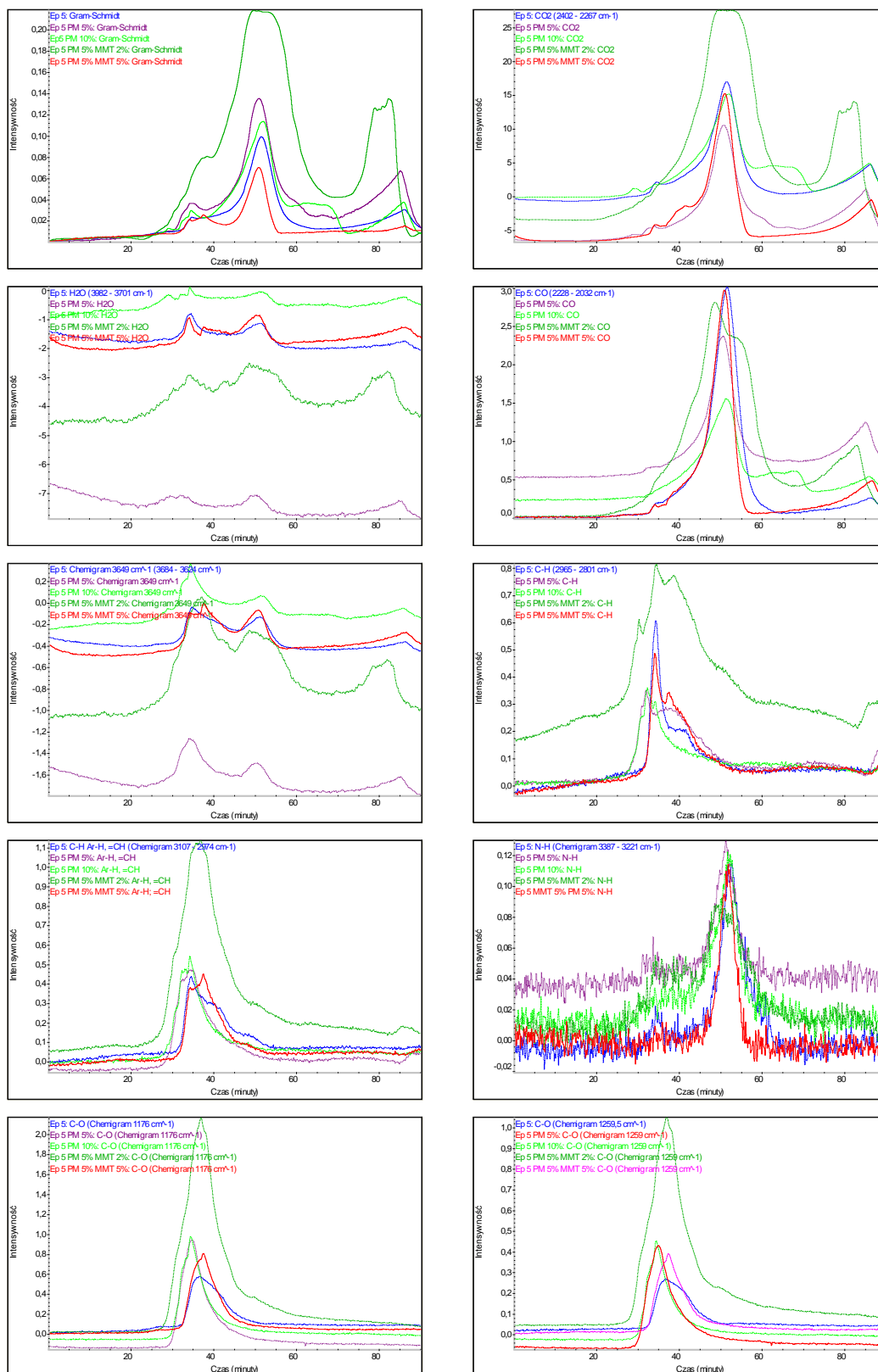
Badane próbki charakteryzowały się zwiększoną intensywnością wydzielania związków zawierających tlenowe grupy funkcyjne, prawdopodobnie fenolu i jego pochodnych.

Dla serii próbek modyfikowanych dodatkiem PM i/lub MM zarejestrowano przeciwstawne efekty, które świadczą o złożonym mechanizmie degradacji termicznej żywicy epoksydowej w obecności tych antypirenów, co niewątpliwie wpłynęło na przebieg ich palenia.

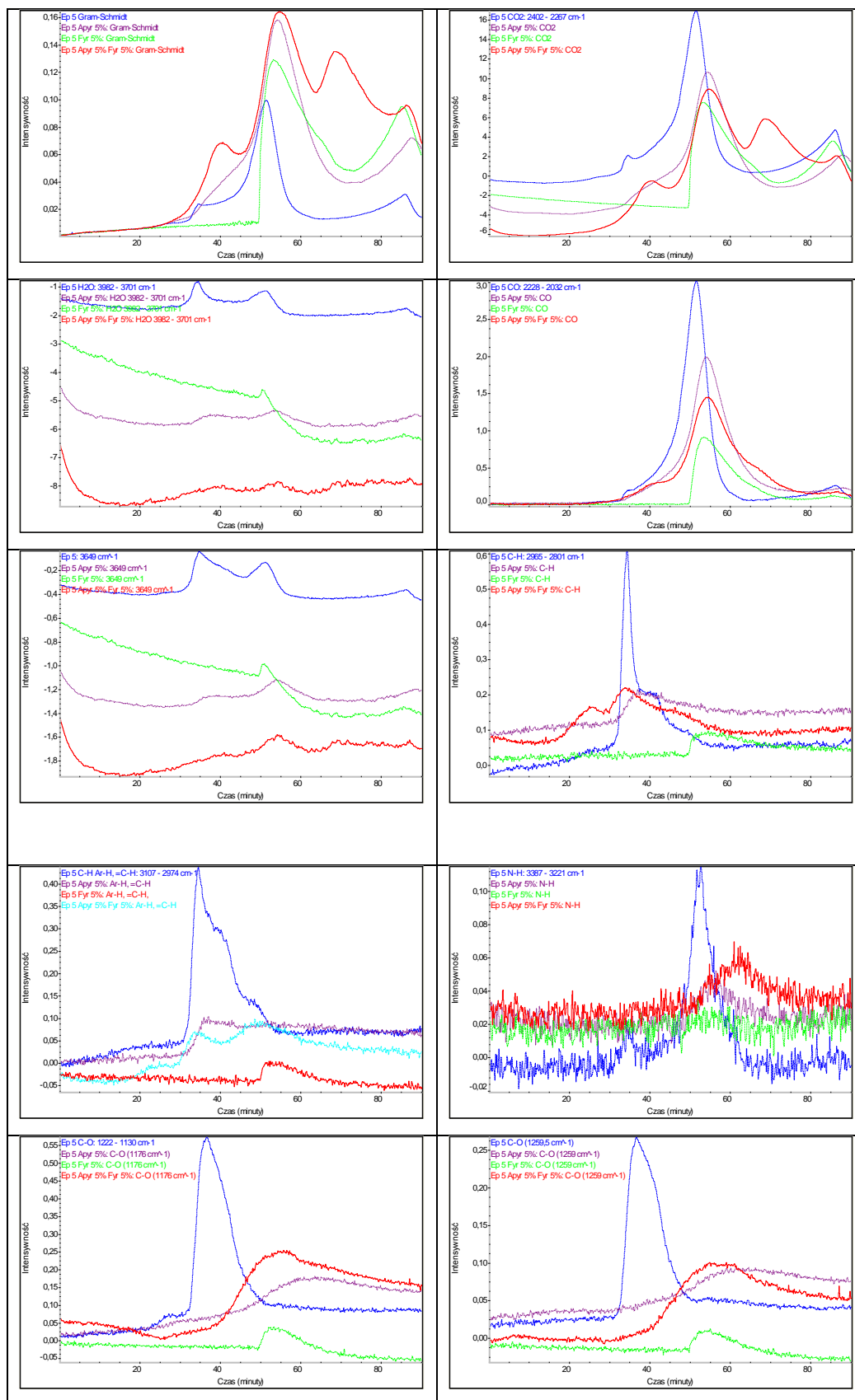
Najbardziej wyraziste zmiany intensywności absorpcji promieniowania IR w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową zaobserwowano dla serii próbek modyfikowanych dodatkami Apyralu i Fyrolu (rys. 96). Stwierdzono zmniejszenie intensywności wydzielania i przesunięcie maksimum w kierunku wyższych temperatur dla wszystkich analizowanych zakresów spektralnych i wszystkich kompozytów za wyjątkiem intensywności absorpcji dla wiązania C-H w czasie degradacji próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol. Emisja poszczególnych lotnych produktów degradacji kompozytów była bardziej rozciągnięta w czasie niż w przypadku czystej żywicy, jednak sumaryczna ilość wydzielonych lotnych produktów degradacji określona przez krzywą Grama-Schmidta, może świadczyć o zwiększonej ilości gazów i par wydzielonych z próbek modyfikowanych ogniochronnie w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą Epidian 5. Ograniczenie ilości emitowanych lotnych związków organicznych w czasie degradacji termicznej próbki miało na celu

zmniejszenie ilości dostarczanego paliwa do płomienia w czasie spalania. Jednocześnie zwiększenie intensywności wydzielania gazów i par niepalnych, takich jak dwutlenek węgla czy woda, mogło sprzyjać ograniczeniu palenia się próbki. Jest to podstawowy mechanizm obniżenia palności materiałów polimerowych w fazie gazowej poprzez obniżanie prężności cząstkowej tlenu w pobliżu palącego się materiału.

Należy zaznaczyć, że mechanizm degradacji w warunkach spalania może odbiegać od obserwowanej w kontrolowanych warunkach analizy termogravimetrycznej, a zależy on między innymi od składu atmosfery i szybkości ogrzewania materiału. Obserwacje dokonane na podstawie wyników badań metodami termoanalitycznymi należy traktować jako uzupełniające w badaniach nad uniepalnianiem polimerów.



Rys. 95. Porównanie intensywności wydzielania lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej Ep 5 i próbek zawierających dodatek MM i/lub PM



Rys. 96. Intensywność wydzielania lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej Ep 5 i próbek zawierających dodatek Apyralu i/lub Fyrolu – krzywe Gram'a-Schmid'a

19. Analiza porównawcza wpływu zastosowanych w badaniach dodatków ogniochronnych na zmianę palności badanych materiałów epoksydowych

Wprowadzone do żywicy epoksydowej Epidian 5 środki ogniochronne w analizowanych stężeniach spowodowały zmianę właściwości palnych i pożarowych badanych materiałów epoksydowych.

Wraz ze wzrostem stężenia wagowego wprowadzonych antypirenów powstałe materiały charakteryzowały się odpowiednio większymi wartościami wskaźników tlenowych, a także mniejszymi wartościami ciepła spalania i szybkości wydzielania ciepła, w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem w zastosowanych ekspozycjach cieplnych. Zatem zastosowane w badaniach środki ogniochronne zmniejszyły stopień palności badanych materiałów epoksydowych, a co za tym związane podniosły poziom bezpieczeństwa ludzi podczas ewentualnego pożaru z ich udziałem. Biorąc pod uwagę wartości wskaźników tlenowych, najskuteczniejszą modyfikacją ogniochronną badanego Ep 5, było wprowadzenie do niego polifosforanu melaminy w stężeniu 10% wag. Natomiast najmniej skutecznym antypiremem okazał się być dodatek 5% wag. Apyralu. W przypadku kompozycji mieszanych najlepsze rezultaty otrzymano dla próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM.

Większość wprowadzonych do żywicy epoksydowej Ep 5 inhibitorów spalania spowodowała nieznaczne obniżenie wartości ciepła spalania w porównaniu z wartością ciepła spalania dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego. Najlepsze rezultaty otrzymano, podobnie jak w przypadku wskaźnika tlenowego, po wprowadzeniu polifosforanu melaminy o stężeniu 10% wag. Natomiast dla układu kilku środków ogniochronnych wprowadzonych jednocześnie do żywicy epoksydowej najlepszy efekt uniepalniający zmierzono dla układu składającego się z 5% MM + 5% PM.

Na podstawie badań przeprowadzonych za pomocą kamery termowizyjnej można stwierdzić, że wartości temperatur powierzchni w momencie samozapłonu dla próbek modyfikowanych ogniochronnie były wyższe, w porównaniu z temperaturą powierzchni w momencie samozapłonu niemodyfikowanej żywicy epoksydowej przy obu ekspozycjach cieplnych. Zatem na tej podstawie można stwierdzić, że materiał epoksydowy modyfikowany ogniochronnie był bardziej bezpieczny pod względem samozapłonu niż niemodyfikowana ogniochronnie żywica epoksydowa Epidian 5.

Analizując wartości czasów do zapłonu, można stwierdzić, że zależą one od składu badanych materiałów oraz od wielkości ekspozycji cieplnej. Przy 30 kW/m^2 czas do zapłonu próbki Ep 5 + 5% MM był o ok. 5% dłuższy w porównaniu z czasem do zapłonu niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5. Pozostałe modyfikowane ogniochronnie materiały w tej ekspozycji cieplnej charakteryzowały się krótszymi czasami do zapłonu w porównaniu z Ep 5. Przy ekspozycji 50 kW/m^2 czasy do zapłonu badanych materiałów były o ok. 60% – 70% krótsze w porównaniu z odpowiednimi czasami w ekspozycji 30 kW/m^2 . Najkrótsze czasy zanotowano dla Ep 5 + 2% MM oraz dla Ep 5 + 5% MM + 5% PM. Oznacza to, że uodpornione materiały epoksydowe utrudniają inicjację reakcji spalania wyłącznie w niskich ekspozycjach cieplnych, a więc utrudniają rozwój pożaru wolno rozwijającego się. W wyższych ekspozycjach są one nieskutecznymi inhibitorami zapalenia fazy gazowej ponieważ nie powodują wydłużenia czasu do zapłonu.

Maksymalna wartość szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} materiału epoksydowego modyfikowanego poprzez wprowadzanie pojedynczych środków ogniochronnych, jak również układu antypirenów, była niższa od wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} dla niemodyfikowanego materiału epoksydowego niezależnie od gęstości strumienia ciepła. Świadczy to o tym, iż zastosowane środki ogniochronne można zaliczyć do skutecznych modyfikatorów spalania materiałów epoksydowych powstałych na bazie Epidianu 5. Biorąc pod uwagę wartości średnią i maksymalną szybkość wydzielania ciepła, najskuteczniejszym środkiem ogniochronnym w przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 okazał się polifosforan melaminy o stężeniu 10% wag., natomiast przy gęstości strumienia ciepła o mocy 50 kW/m^2 najlepszy wynik uniepalniania otrzymano, stosując kompozycję mieszaną w postaci 5% wag. MM + 5% wag. PM.

Charakterystyczne „siodelko” na krzywej HRR zarejestrowano dla materiału epoksydowego modyfikowanego polifosforanem melaminy jak również organicznie zmodyfikowanym montmorylonitem w analizowanych stężeniach, a także Fyrolem oraz mieszaniną Apyralu i Fyrolu. Jak przedstawiono w literaturze [6 – 7] powstanie „siodelka” jest charakterystyczne dla procesu tworzenia się na powierzchni polimeru warstwy zwęglonej, która stanowi barierę dla wnikania ciepła i tlenu do wnętrza spalanego materiału. W ten sposób powstaje blokada utrudniająca przepływ produktów powstałych w trakcie rozkładu termicznego materiału polimerowego do płomienia. Skutkuje to obniżeniem temperatury płomienia. W końcowej fazie pomiaru nastąpił

zanik spalania płomieniowego, co wynikało bezpośrednio z faktu, iż na powierzchni próbki powstała warstwa zwęglona, utrudniająca wydzielanie się gorących gazów po rozkładzie termicznym.

Wartości średniej powierzchni ekstynkcji właściwej SEA_{sr} w omawianych ekspozycjach cieplnych były wyższe w porównaniu z niemodyfikowanym ogniochronnie materiałem epoksydowym Ep 5, wyłącznie dla dwóch próbek a mianowicie: Ep 5 + 2% MM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM, dla gęstości strumienia ciepła 50 kW/m^2 . Natomiast wartości SEA_{sr} pozostałych próbek przy obu ekspozycjach cieplnych były niższe, w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową, co oznacza, że wprowadzone antypireny nie spowodowały zwiększenia ilości wydzielanego dymu. Jest to szczególnie istotne jeśli chodzi o bezpieczeństwo pożarowe.

Biorąc pod uwagę wyniki zasięgu widzialności, można stwierdzić, że wzrost ekspozycji cieplnej z 30 do 50 kW/m^2 zdecydowanie spowodował skrócenie wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności. Ponadto, analizując wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla 3 m i 10 m można stwierdzić, że zależą one od kilku parametrów, a mianowicie: szybkości emisji dymu, składu chemicznego spalającego się materiału, warunków oświetlania przedmiotów i objętości pomieszczeń. Jak wynika z oszacowań przeprowadzonych dla modelowego układu pomieszczenie – korytarz, wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla przedmiotów świecących światłem własnym były dłuższe w porównaniu z czasami krytycznych redukcji widzialności dla przedmiotów świecących światłem odbitym. Zatem ewakuacja z pomieszczeń znanych, w których znajdują się znaki ewakuacyjne świecące światłem własnym jest bezpieczniejsza niż z pomieszczeń, w których znajdują się znaki ewakuacyjne oświetlane światłem odbitym. W przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 dla analizowanych krytycznych zasięgów $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ dla przedmiotów świecących światłem własnym i odbitym, wszystkie dodatki ogniochronne spowodowały poprawę ich widoczności w dymie. Natomiast przy ekspozycji 50 kW/m^2 obliczenia redukcji zasięgu widzialności w modelowym układzie pomieszczenie – korytarz wskazują, że najszybciej ulegał zmniejszeniu zasięg widzialności w dymie powstałym w trakcie spalania materiału Ep 5 z dodatkiem 2% wag. MM oraz dla próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM. Zatem dodatki te w dużym stopniu będą decydowały o zagrożeniu spowodowanym redukcją widzialności w obiektach zadymionych. Czasy krytyczne w przypadku próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM były prawie trzy razy krótsze

w porównaniu z czasami otrzymanymi dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5. W przypadku pozostałych modyfikacji ogniochronnych nastąpiło wydłużenie czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności w dymie bądź też czasy nie uległy zmianie w odniesieniu do Ep 5.

Na podstawie procentowej pozostałości masy próbek po spalaniu, można stwierdzić, że działanie ogniochronne PM w analizowanych stężeniach, Fyrolu, mieszanin Apyralu i Fyrolu oraz MM i PM w procesie spalania Ep 5 dotyczyło głównie fazy stałej.

Rozpatrując ilości wydzielonego CO z 1 kg materiału, można zauważyć, że dla ekspozycji cieplnej równej 30 kW/m^2 najwięcej tlenku węgla wydzieliła próbka zawierająca 5% wag. Fyrolu, a najmniej próbka zawierająca Apyral w stężeniu 5% wag. Natomiast dla strumienia ciepła o mocy 50 kW/m^2 najwięcej tlenku węgla emitowały próbki modyfikowane polifosforanem melaminy w analizowanych stężeniach wagowych oraz kompozycja mieszana w postaci Ep 5 + 5% MM + 5% PM, a najmniej materiał z dodatkiem 5% wag. MM.

Stężenie ditlenku węgla, niezależnie od wartości natężenia strumienia promieniowania, utrzymywało się na podobnym poziomie, a w większości przypadków było niższe lub porównywalne z próbką niemodyfikowanego materiału epoksydowego.

Środki ogniochronne dodane do żywicy Ep 5 wpłynęły w sposób znaczący na obniżenie temperatury początku ich rozkładu termicznego. Można zauważyć, że wprowadzenie niemal wszystkich antypirenów za wyjątkiem 5% wag. Apyralu, spowodowało przyspieszenie momentu degradacji termicznej materiału.

Zwiększenie temperatury przy której nastąpił ubytek 50% masy badanych próbek uzyskano dla kompozycji Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM. Pozostałe materiały spowodowały obniżenie temperatury $T_{50\%}$, a w przypadku próbki Ep 5 + 5% Apyral temperatura $T_{50\%}$ pozostała na tym samym poziomie jak dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej Epidian 5. Ponadto środki ogniochronne takie jak: PM w analizowanych stężeniach wag., 2% MM + 5% PM oraz 5% Fyrol, przyczyniły się do obniżenia temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową. W przypadku pozostałych antypirenów odnotowano wzrost temperatury T_{\max} .

W przypadku procesu degradacji termicznej można zauważyć, że najszybszemu rozkładowi termicznemu uległa próbka niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Natomiast wszystkie wprowadzone antypireny spowodowały wydłużenie czasu

degradacji termicznej próbek w porównaniu z materiałem Ep 5. Świadczy to o tym, że inhibicyjny mechanizm działania wszystkich zastosowanych środków ogniochronnych miał miejsce w fazie stałej, zwiększając ilość pozostałości stałej po rozkładzie termicznym, a zarazem związany był z wydłużeniem końcowej fazy spalania w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5. Analizując otrzymane krzywe (rys. 77 i ryz. 78) można stwierdzić, że proces degradacji termicznej zarówno próbki niemodyfikowanej jak również z dodatkami inhibitorów spalania zachodził w dwóch fazach.

Najważniejszym etapem degradacji termicznej był pierwszy etap i charakteryzował się on największą szybkością ubytku masy badanych materiałów. W pierwszym etapie degradacji termicznej dla próbek modyfikowanych PM oraz kompozycją mieszaną MM + PM w analizowanych stężeniach wag., jak również w przypadku żywicy z dodatkiem 5% Apyralu zarejestrowano zwiększenie szybkości ubytku masy w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zarejestrowano zmniejszenie szybkości ubytku masy w odniesieniu do Ep 5. Ponadto w I etapie degradacji termicznej w przypadku materiałów: Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 2% MM + 5% MM, Ep 5 + 5% MM + 5% PM oraz Ep 5 + 5% Apyral, dostrzeżono przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur w stosunku do Ep 5. Pozostałe próbki charakteryzowały się przesunięciem maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku niższych temperatur.

W przypadku II etapu degradacji termicznej, próbki modyfikowane MM w analizowanych stężeniach, a także materiał Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol charakteryzowały się zwiększoną szybkością ubytku masy w porównaniu z Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zarejestrowano zmniejszenie szybkości ubytku masy, a jedynie dla próbki Ep 5 + 5% Apyral szybkość ubytku masy była taka sama jak dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy. Dodatkowo w II etapie degradacji termicznej nastąpiło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur dla próbek: Ep 5 + 5% PM, Ep 5 + 10% PM, Ep 5 + 5% Apyral, Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol w odniesieniu do próbki Ep 5. Natomiast dla materiałów takich jak: Ep 5 + 2% MM, Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM zaszło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku niższych temperatur w stosunku do materiału Ep 5. Wyjątek stanowiła próbka Ep 5 + 2% MM +

5% PM dla której nie stwierdzono zmiany położenia maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w odniesieniu do próbki Ep 5.

Na podstawie przeprowadzonej analizy spektralnej lotnych produktów degradacji z wykorzystaniem metody TG-FTIR można stwierdzić, że wydzielanie poszczególnych lotnych produktów degradacji z kompozytów było bardziej rozciągnięte w czasie niż w przypadku czystej żywicy epoksydowej – Epidian 5. Niemniej jednak sumaryczna ilość wydzielonych lotnych produktów degradacji, w tym niepalnych gazów takich jak ditlenek węgla czy para wodna, określonych przez krzywą Grama-Schmidta była większa w przypadku próbek modyfikowanych ogniochronnie niż dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5. Dzięki temu doszło do rozcieńczenia lotnych składników rozkładu polimeru i w związku z tym, nastąpiło ograniczenie palności próbek.

Analizując wyniki badań otrzymane metodą SEM EDX, można stwierdzić że wprowadzone do żywicy epoksydowej dodatki ogniochronne wykazały w przypadku większości badanych próbek działanie w fazie stałej, które było szczególnie widoczne przy wyższej ekspozycji cieplnej. Przed i po rozkładzie termicznym zauważalna była zmiana zawartości pierwiastków charakterystycznych dla danego inhibitora spalania. W przypadku próbki Ep 5 + 5% MM po rozkładzie termicznym zarejestrowano wzbogacenie warstwy zwęglonej w krzem i glin, natomiast dla kompozycji Ep 5 + 5% PM, zauważono zateżenie fosforu w warstwie zwęglonej. Analizując materiał Ep 5 + 5% MM + 5% PM, stwierdzono wzbogacenie warstwy zwęglonej w krzem, glin i fosfor. Próbki modyfikowane 5% wag. Apyralu, charakteryzowały się zwiększoną zawartością glinu w warstwie zwęglonej, a materiał modyfikowany 5% wag Fyrolu, odznaczył się wzbogaceniem warstwy zwęglonej w fosfor. Natomiast kompozycje z jednoczesnym zastosowaniem Apyralu i Fyrolu po rozkładzie termicznym przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 , posiadały warstwę zwęgloną zawierającą znaczące ilości fosforu i glinu

Zastosowane inhibitory spalania pomimo tego, że w większości analizowanych przypadków zmniejszyły palność żywicy epoksydowej Ep 5, spowodowały równocześnie pogorszenie parametrów wytrzymałościowych, za wyjątkiem próbki z dodatkiem 5% wagowych Fyrolu. Dodatek ten spowodował wzrost wartości naprężenia przy zerwaniu o 73%, wydłużenia względnego przy zerwaniu o 63% oraz modułu sprężystości o 32% w porównaniu z niemodyfikowanym ogniochronnie materiałem epoksydowym Ep 5. Przyczyną pogorszenia parametrów

wytrzymałościowych mogło być między innymi nierównomierne rozdystrybuowanie i niezbyt dobre zdyspergowanie cząsteczek modyfikatora w matrycy polimerowej, co widoczne jest na zdjęciach uzyskanych na mikroskopie skaningowym.

Najbardziej efektywnym antypirenem okazał się być polifosforan melaminy zastosowany w najwyższym stężeniu wagowym o czym świadczą wyniki badań uzyskane na kalorymetrze stożkowym, w bombie kalorymetrycznej i wartości LOI. Ponadto analizując temperatury samozapłonu można stwierdzić, że samozapłon materiału z dodatkiem 10% PM nastąpił przy znacznie wyższej temperaturze niż miało to miejsce dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej dla obu ekspozycji cieplnych. Dodatkowo wprowadzony do żywicy środek ogniochronny w ilości 10% wag. nie spowodował znaczącego pogorszenia parametrów wytrzymałościowych, co z punktu widzenia aplikacyjnego ma szczególnie znaczenie. Ponadto jako jeden z nielicznych dodatków spowodował zwiększenie modułu sprężystości w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy Epidian 5. Jednocześnie, co jest istotne z punktu widzenia pożarowego ewakuacji ludzi w przypadku pożaru spowodował on znaczne zmniejszenie zadymienia w modelowym układzie pomieszczeń w porównaniu z próbką Ep 5, nie zwiększając przy tym emisji tlenu i ditlenku węgla. Próbka Ep 5 + 10% PM została na podstawie badań wskaźnika tlenowego zakwalifikowana jako materiał trudnozapalny. Pozostałe dodatki ogniochronne również przyczyniły się do ograniczenia palności żywicy epoksydowej, ale jedynie materiał z dodatkiem 10% wag. PM został uznany jako trudnozapalny.

20. Wnioski końcowe wpływu zastosowanych w badaniach dodatków ogniochronnych na zmianę palności żywicy epoksydowej Epidian 5

Uzyskane kompleksowe wyniki badań właściwości palnych i pożarowych badanych materiałów epoksydowych powstałych z Epidianu 5 pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

- Zastosowane dodatki ogniochronne wprowadzane do żywicy Ep 5 spowodowały zmianę jej właściwości palnych i pożarowych.
- Modyfikowana ogniochronnie żywica stała się bardziej bezpieczna pod względem zagrożenia pożarowego. Świadczą o tym niższe wartości ciepła spalania, wyższe wartości wskaźników tlenowych, mniejsze szybkości wydzielania ciepła oraz obniżona dymotwórczość w większości badanych materiałów.
- Szybkość wydzielania ciepła i dymu przez badane materiały modyfikowane ogniochronnie zależy od rodzaju zastosowanych modyfikatorów oraz strumienia ciepła padającego na próbkę.
- W przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane ogniochronnie materiały były mniejsze o 13 – 69% w porównaniu z wartością HRR_{sr} materiału niemodyfikowanego.
- Dla ekspozycji 50 kW/m^2 średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane ogniochronnie materiały były niższe o 10 – 45% w porównaniu z wartością HRR_{sr} materiału niemodyfikowanego.
- Przy ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 najskuteczniejszym środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy. Spowodował on znaczny spadek wartości HRR_{max} i HRR_{sr} , nie zwiększając przy tym emisji tlenu i ditlenku węgla.
- Dla zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości promieniowania 50 kW/m^2 najmniejszą wartość HRR_{max} zarejestrowano dla materiału Ep 5 + 5% MM + 5% PM.
- Wprowadzenie środków ogniochronnych spowodowało wzrost temperatury powierzchni próbek w chwili samozapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego, a zatem otrzymane materiały stały się bardziej odporne na samozapalenie.

- Najwyższy wzrost temperatury powierzchni próbki w chwili samozapłonu w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy przy ekspozycji 30 kW/m^2 stwierdzono dla kompozycji mieszanej Ep 5 + 2% MM + 5% PM. Natomiast w przypadku strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m^2 najwyższą temperaturę powierzchni próbki w chwili samozapłonu zmierzono dla żywicy epoksydowej z dodatkiem 10% polifosforanu melaminy.
- Niemal wszystkie modyfikowane ogniochronnie materiały posiadały krótsze czasy do zapłonu w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową w obu ekspozycjach cieplnych. Wyjątkiem był dodatek 5% wag. MM przy strumieniu ciepła o gęstości promieniowania 30 kW/m^2 , który wykazał inhibicyjny wpływ na moment zapłonu fazy gazowej.
- Wprowadzenie środków ogniochronnych spowodowało obniżenie wartości średniej szybkości ubytku masy z jednostki powierzchni materiału (MLR_{sr}) za wyjątkiem próbki Ep + 5% Apyral dla ekspozycji 50 kW/m^2 .
- Wzrost ekspozycji cieplnych z 30 kW/m^2 do 50 kW/m^2 , przy których przeprowadzono badania, nie wpłynął w sposób znaczący na całkowitą ilość wydzielonego ciepła (THR) i średnie efektywne ciepło spalania (HOC_{sr}) badanych próbek, ponieważ ich maksymalne wartości zostały osiągnięte przy gęstości strumienia ciepła o wartości 50 kW/m^2 .
- Modyfikowane środkami ogniochronnymi próbki emitowały na ogół mniejszą bądź porównywalną ilość ditlenku węgla w przeliczeniu na 1 kg materiału w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową dla obu ekspozycji cieplnych.
- Dla ekspozycji cieplnej równej 30 kW/m^2 najwięcej tlenku węgla w trakcie rozkładu termicznego wyemitowała próbka zawierająca 5% wag. Fyrolu, a najmniej próbka żywicy modyfikowanej Apyralem w stężeniu 5% wag.
- Natomiast przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m^2 najwięcej tlenku węgla wydzieliły próbki modyfikowane polifosforanem melaminy w obu stężeniach oraz kompozycja mieszana w postaci Ep 5 + 5% MM + 5% PM.
- W przypadku strumienia ciepła o mocy 30 kW/m^2 sumaryczna ilość dymu emitowana przez próbki modyfikowane ogniochronnie była niższa w porównaniu do bazowego materiału Ep 5. Natomiast dla ekspozycji 50 kW/m^2 w przypadku dwóch próbek Ep 5 + 2% MM i Ep 5 + 5% MM + 5% PM nastąpiło zwiększenie intensywności wydzielania dymu w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie

żywicą. Zatem na tej podstawie można stwierdzić, że zastosowane dodatki ogniochronne, w większości przypadków nie zwiększają zadymienia, co jest istotne z punktu widzenia pożarowego ewakuacji ludzi w przypadku pożaru.

- Wartości czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności dla przedmiotów świecących światłem własnym były dłuższe, w porównaniu z czasami krytycznymi redukcji widzialności dla przedmiotów świecących światłem odbitym w analizowanym układzie pomieszczeń, niezależnie od rodzaju spalanego materiału.
- Ewakuacja z pomieszczeń znanych, w których znajdują się znaki ewakuacyjne świecące światłem własnym jest bezpieczniejsza niż z pomieszczeń, w których znajdują się znaki ewakuacyjne oświetlanych światłem odbitym.
- W przypadku ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 dla analizowanych krytycznych zasięgów $Z_{kr} = 3 \text{ m}$ i $Z_{kr} = 10 \text{ m}$ dla przedmiotów świecących światłem własnym, wszystkie dodatki ogniochronne spowodowały poprawę ich widoczności w dymie.
- Dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 wszystkie antypireny przyczyniły się do wydłużenia czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności (poprawiają widzialność w dymie w modelowym układzie pomieszczeń w I fazie rozwoju pożaru) w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem Ep 5.
- W przypadku strumienia ciepła o mocy 50 kW/m^2 większość dodatków ogniochronnych spowodowała wydłużenie czasów krytycznych redukcji widzialności w porównaniu z Ep 5. Wyjątek stanowiły próbki Ep 5 + 2% MM i Ep 5 + 5% MM + 5% PM w przypadku których doszło do skrócenia czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem epoksydowym.
- Gęstość strumienia promieniowania cieplnego padającego na próbkę miała wpływ na zawartość analizowanych pierwiastków w warstwie zwęglonej.
- Wzrost udziału dodatków ogniochronnych w warstwie zwęglonej w większości badanych materiałów świadczy o tym, że nie były one składnikami dymu, a w związku z tym nie przeszły do fazy gazowej.
- Na podstawie przeprowadzonych badań SEM EDX stwierdzono, że wprowadzone antypireny wykazały w większości przypadków działanie w fazie stałej.
- Mechanizm działania środków ogniochronnych wprowadzonych do żywicy epoksydowej, polegał przede wszystkim, na wzbogaceniu warstwy węglowej w pierwiastki charakterystyczne dla danego inhibitora spalania.

- Procesy fizykochemiczne prowadzące do powstania na powierzchni próbki warstwy zwęglonej zachodziły z większą efektywnością w przypadku strumienia ciepła o mniejszej gęstości mocy promieniowania.
- W przypadku próbki Ep 5 + 5% MM po rozkładzie termicznym zarejestrowano wzbogacenie warstwy zwęglonej w krzem i glin w porównaniu z próbkami przed spaleniem.
- Dla kompozycji Ep 5 + 5% PM zarejestrowano wzrost udziału fosforu w warstwie zwęglonej dla obu ekspozycji cieplnych.
- Dla próbki Ep 5 + 5% MM + 5% PM stwierdzono wzbogacenie warstwy zwęglonej w krzem, glin i fosfor w stosunku do próbki przed spaleniem.
- Próbki modyfikowane 5% wag. Apyralu posiadały zwiększoną zawartością glinu w warstwie zwęglonej, a materiał modyfikowany 5% wag Fyrolu odznaczył się wzbogaceniem warstwy zwęglonej w fosfor.
- Kompozycje z jednoczesnym zastosowaniem Apyralu i Fyrolu charakteryzowały się warstwą zwęgloną o zwiększonej zawartości zarówno fosforu jak i glinu po rozkładzie termicznym przy ekspozycji cieplnej 50 kW/m².
- Niemal wszystkie wprowadzone antypireny spowodowały obniżenie temperatury początku rozkładu termicznego w stosunku do Ep 5. Wyjątek stanowił materiał modyfikowany 5% wag. Apyralu, dla którego zarejestrowano nieznaczne podwyższenie temperatury T_{onset} .
- Środki ogniochronne takie jak: PM w analizowanych stężeniach wag., 2% MM + 5% PM oraz 5% Fyrol, przyczyniły się do obniżenia temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy próbki w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową. W przypadku pozostałych antypirenów odnotowano wzrost temperatury T_{max} .
- Proces degradacji termicznej nastąpił najszybciej dla niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej Epidian 5.
- Wszystkie wprowadzone środki ogniochronne spowodowały wydłużenie całkowitego czasu degradacji termicznej próbek w porównaniu z próbką Ep 5. Świadczy to o tym, że inhibicyjny mechanizm działania wszystkich zastosowanych antypirenów miał miejsce w fazie stałej, zwiększając ilość pozostałości stałej po rozkładzie termicznym i związany był jednocześnie z wydłużeniem końcowej fazy

spalania materiału w odniesieniu do niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5.

- Proces degradacji termicznej zarówno próbki niemodyfikowanej jak również z dodatkami antypirenów zachodził zazwyczaj w dwóch etapach.
- Najważniejszym etapem degradacji termicznej był pierwszy etap i charakteryzował się on największą szybkością ubytku masy badanych próbek.
- W pierwszym etapie degradacji termicznej dla próbek modyfikowanych PM oraz kompozycją mieszaną MM + PM w analizowanych stężeniach wag. jak również żywicy z dodatkiem 5% Apyralu zarejestrowano zwiększenie szybkości ubytku masy w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zaobserwowano zmniejszenie szybkości ubytku masy w odniesieniu do Ep 5.
- W I etapie degradacji termicznej w przypadku materiałów: Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM, Ep 5 + 2% MM + 5% MM, Ep 5 + 5% MM + 5% PM oraz Ep 5 + 5% Apyral, stwierdzono przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur w stosunku do Ep 5. Pozostałe próbki charakteryzowały się przesunięciem maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów w kierunku niższych temperatur.
- W II etapie degradacji termicznej próbki modyfikowane MM w analizowanych stężeniach, a także materiał Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol charakteryzowały się zwiększoną szybkością ubytku masy w porównaniu z Ep 5. Dla pozostałych kompozycji zarejestrowano zmniejszenie szybkości ubytku masy, a jedynie dla próbki Ep 5 + 5% Apyral szybkość ubytku masy była taka sama jak dla żywicy niemodyfikowanej ogniochronnie.
- W II etapie degradacji termicznej nastąpiło przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku wyższych temperatur dla próbek: Ep 5 + 5% PM, Ep 5 + 10% PM, Ep 5 + 5% Apyral, Ep 5 + 5% Fyrol oraz Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol w odniesieniu do próbki Ep 5.
- Dla materiałów takich jak: Ep 5 + 2% MM, Ep 5 + 3,5% MM, Ep 5 + 5% MM oraz Ep 5 + 5% MM + 5% PM można zauważyć przesunięcie maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w kierunku niższych temperatur. Wyjątek stanowiła próbka Ep 5 + 2% MM + 5% PM dla której nie stwierdzono

zmiany położenia maksimum szybkości wydzielania lotnych produktów degradacji w odniesieniu do próbki Ep 5.

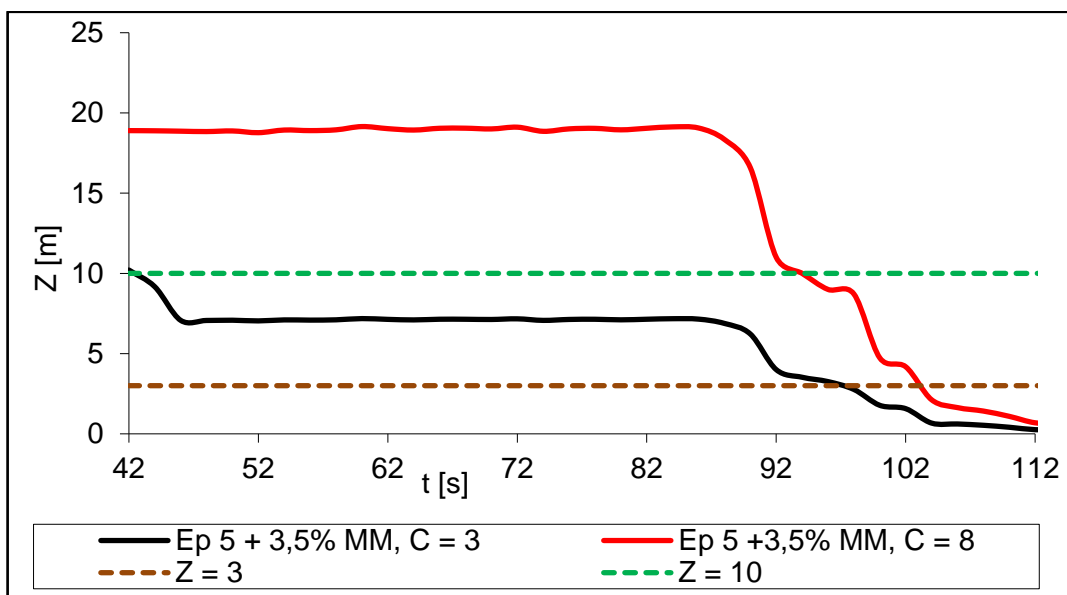
- Analiza spektralna lotnych produktów degradacji z wykorzystaniem metody TG-FTIR wskazała, że wydzielanie poszczególnych lotnych produktów degradacji materiałów modyfikowanych ogniochronnie było bardziej rozciągnięte w czasie w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową.
- Analizując krzywą Grama-Schmidta można było stwierdzić, że sumaryczna ilość produktów degradacji, w tym gazów i par niepalnych takich jak dwutlenek węgla i woda, była większa w przypadku próbek modyfikowanych ogniochronnie w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową. Jest to podstawowy mechanizm fizyczny polegający na rozcieńczeniu fazy gazowej, na skutek czego następuje ograniczenie palności materiału, poprzez obniżenie prężności cząstkowej tlenu w pobliżu palącej się próbki.
- Środki ogniochronne wprowadzane do badanej żywicy Epidian 5 przyczyniły się w większości przypadków do pogorszenia właściwości mechanicznych, w wyniku czego modyfikowany ogniochronnie materiał stał się mniej wytrzymały mechanicznie.
- Antypirenem, który nie pogorszył, a w znaczącym stopniu poprawił parametry wytrzymałościowe żywicy epoksydowej był Fyrol dodany w ilości 5% wagowych.
- Przyczyną pogorszenia parametrów wytrzymałościowych w analizowanych kompozycjach mogła być nierównomierna dystrybucja inhibitorów spalania w matrycy polimerowej (autorka pracy nie uczestniczyła w procesie przygotowania modyfikowanych materiałów).
- Wprowadzone do żywicy epoksydowej antypireny, mimo że mogły nie być z nią idealnie wymieszane, spowodowały jednak zmniejszenie palności materiału poprzez utworzenie podczas rozkładu termicznego, zewnętrznej „gąbczastej” warstwy o małych średnicach porów, czego nie stwierdzono w przypadku niemodyfikowanej żywicy, co potwierdzają zdjęcia (rys. 66 i rys.68 – rys.72).
- Warstwa zwęglona powstała po rozkładzie termicznym niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej charakteryzowała się strukturą bezporowatą ale za to posiadającą liczne pęknięcia, ułatwiające przepływ energii i masy między fazą gazową i stałą, dlatego też średnia i maksymalna szybkość wydzielania ciepła była w tym największa.

- Analizując wyniki badań SEM dla próbek z dodatkami takich uniepalniaczy jak: PM, PM i MM, Apyral, Fyrol oraz mieszaniny Apyralu i Fyrolu, można zauważyć, że powstałe w trakcie rozkładu termicznego warstwy zwęglone były „gąbczaste” i w zależności od wprowadzonego modyfikatora zawierały pory o średnicach znacznie mniejszych niż pęknięcia powstałe w przypadku niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. W związku z tym wymiana ciepła i masy była w przypadku modyfikowanych żywic znacznie utrudniona, co skutkowało zmniejszeniem maksymalnej szybkości wydzielania ciepła w stosunku do materiału Ep 5.
- Najbardziej efektywnym antypirenem okazał się być polifosforan melaminy zastosowany w najwyższym stężeniu wagowym o czym świadczą wyniki badań uzyskane na kalorymetrze stożkowym, z bomby kalorymetrycznej i wartości LOI. Jako jedyny materiał został uznany za trudnopalny.

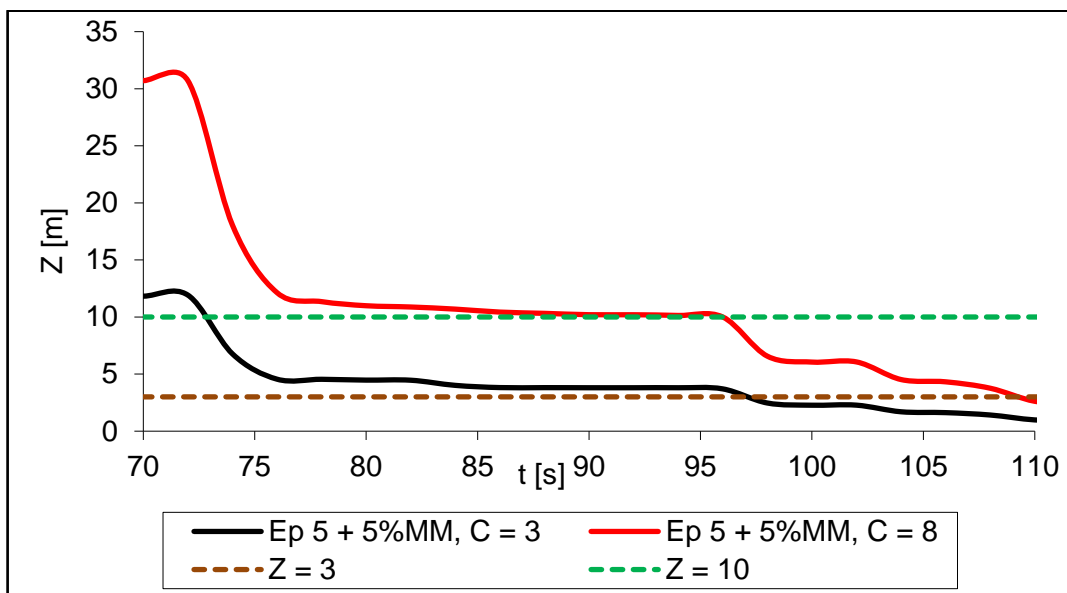
Ogólne wnioski wynikające z pracy doktorskiej

- Wprowadzone do żywicy epoksydowej – Epidian 5 dodatki ogniochronne przyczyniły się do poprawy właściwości palnych i pożarowych badanych materiałów epoksydowych.
- Modyfikowane ogniochronnie materiały stały się bardziej bezpieczne pod względem zagrożenia pożarowego. Świadczą o tym niższe wartości ciepła spalania, wyższe wartości wskaźników tlenowych, mniejsze szybkości wydzielania ciepła oraz obniżona dymotwórczość w większości analizowanych materiałów.
- Przedstawione w pracy wyniki badań przy użyciu znanych metod eksperymentalnych w małej skali dla wybranych materiałów, zostały po raz pierwszy tak szeroko i całościowo przeanalizowane.
- Przeprowadzone badania przy zastosowaniu normatywnych i wybranych metod pozwoliły uzyskać wysoką jakość i wiarygodność wyników.
- Zastosowana metodyka badań może być użyta do przeprowadzenia porównawczej oceny zagrożenia pożarowego dla różnych materiałów polimerowymi, m.in. do szacowania zasięgu widzialności w dymie.
- Dalsze prace badawcze powinny obejmować kompleksowe badania różnych grup materiałowych – parametrów zagrożenia pożarowego w małej i pełnej skali, co pozwoli na ustalenie związków korelacyjnych, umożliwiających obliczenie rzeczywistych parametrów pożaru oraz ocenę zagrożenia pożarowego w rzeczywistości przy wykorzystaniu wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej.

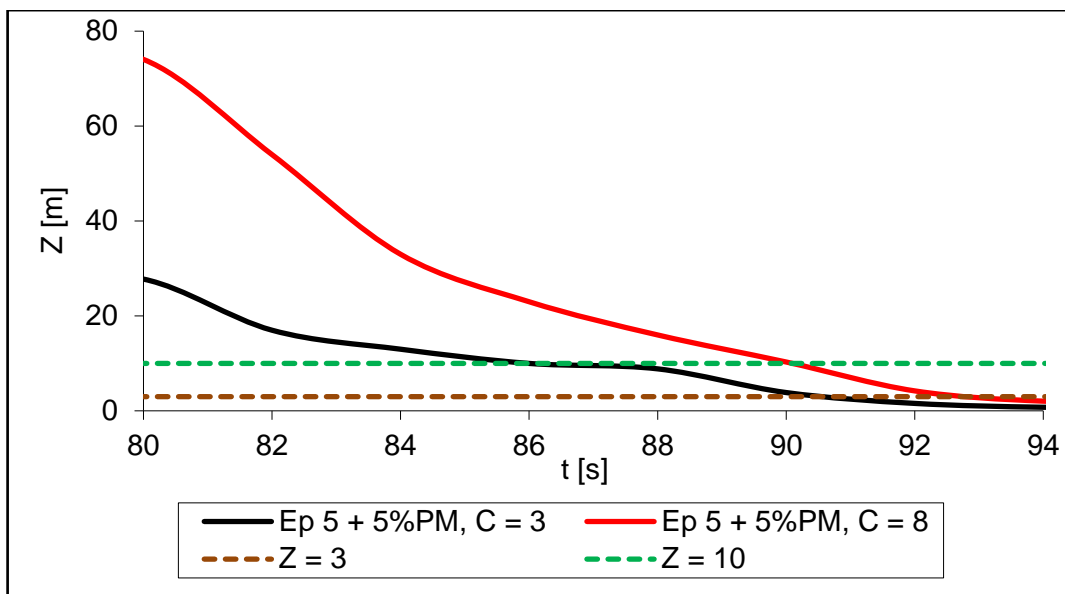
Załącznik 1



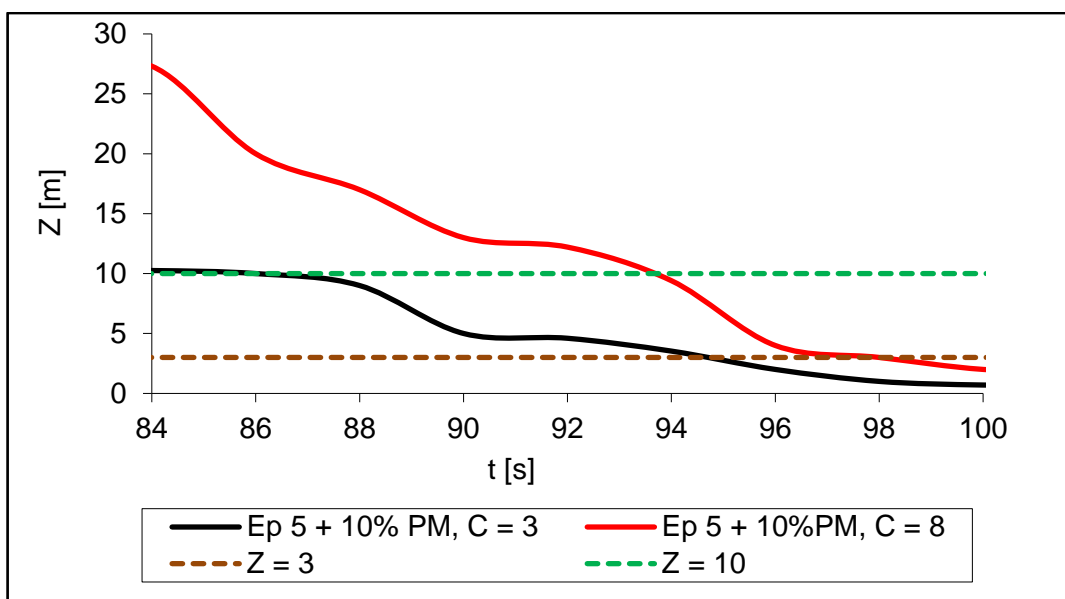
Rys. 36. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 3,5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



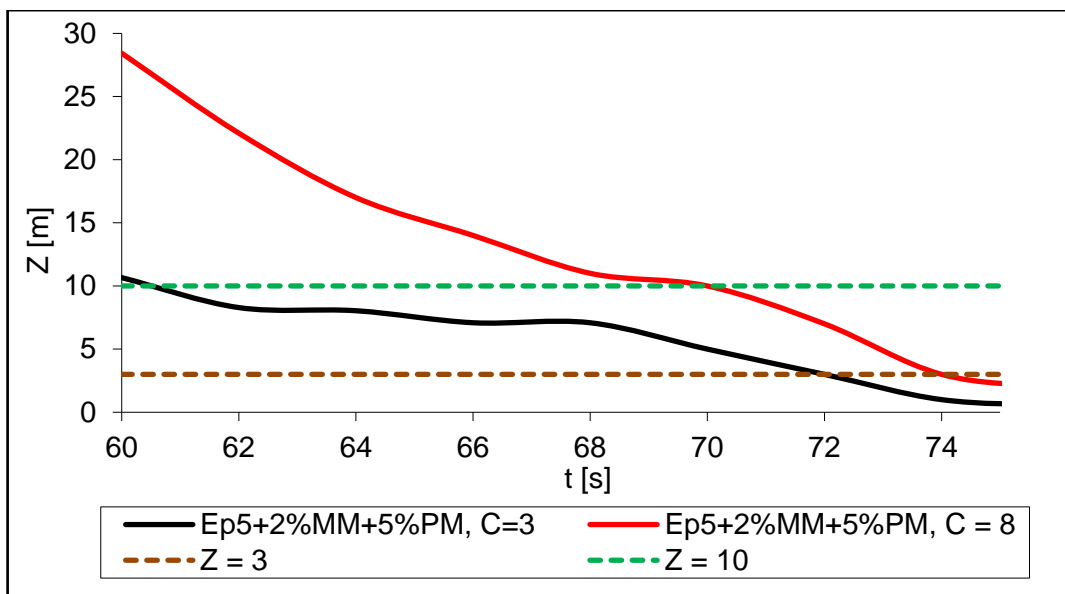
Rys. 37. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



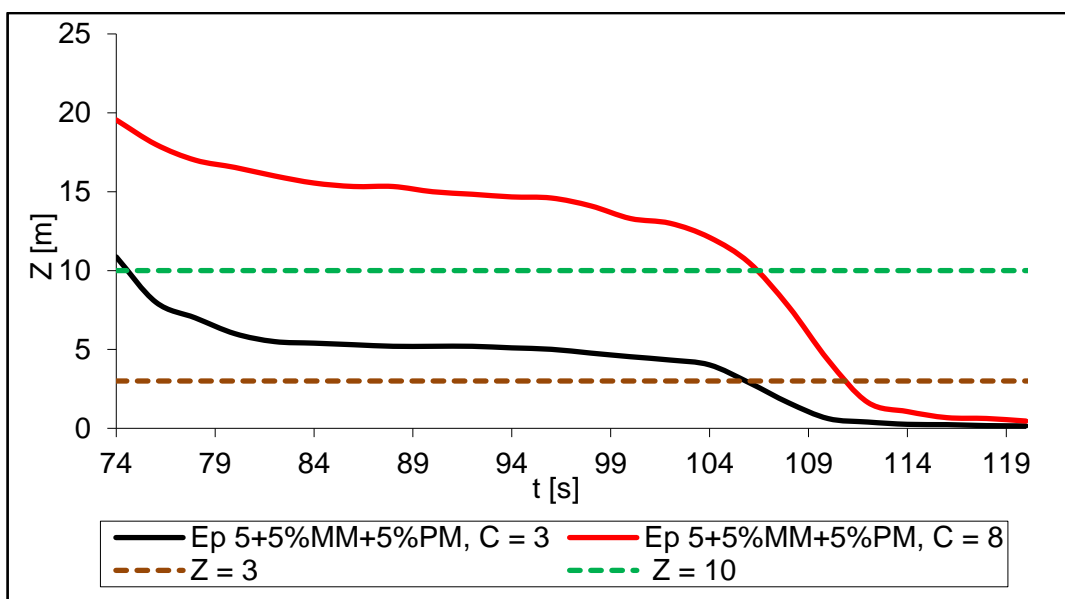
Rys. 38. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



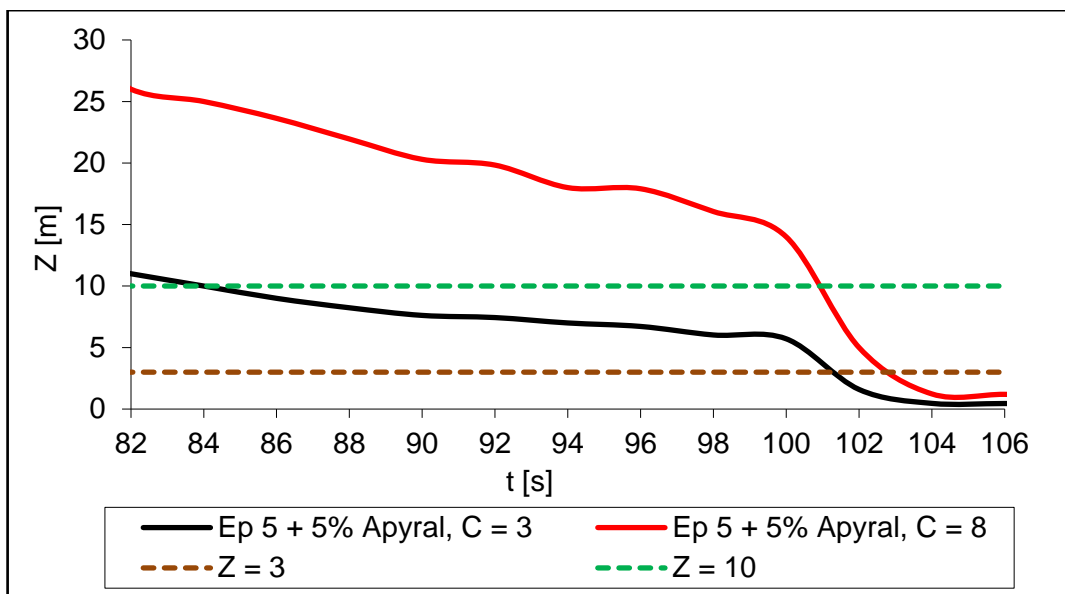
Rys. 39. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 10% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



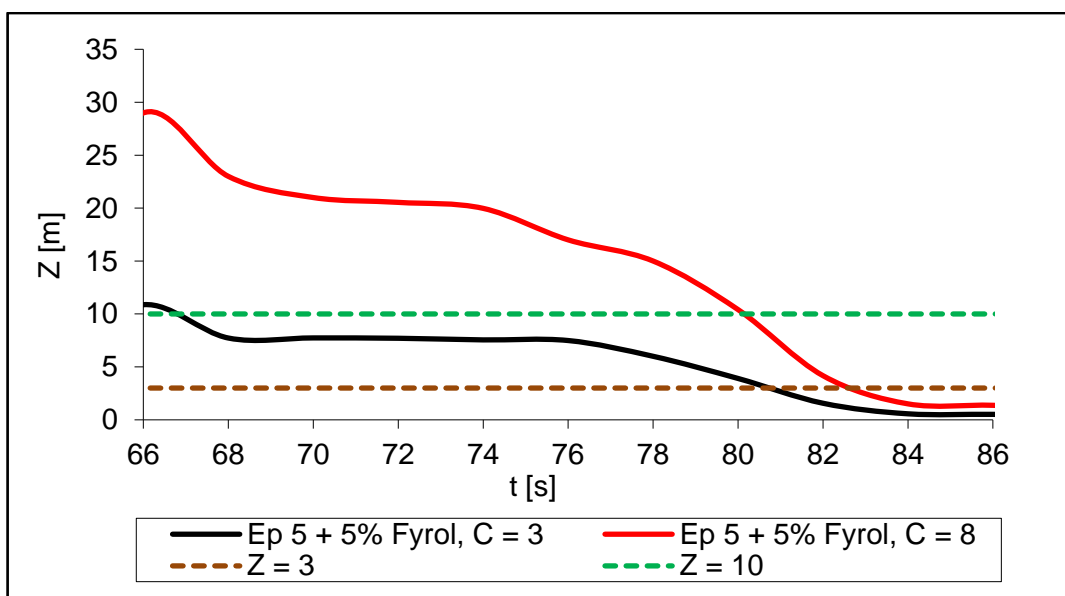
Rys. 40. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2%MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m² dla różnych stałych C



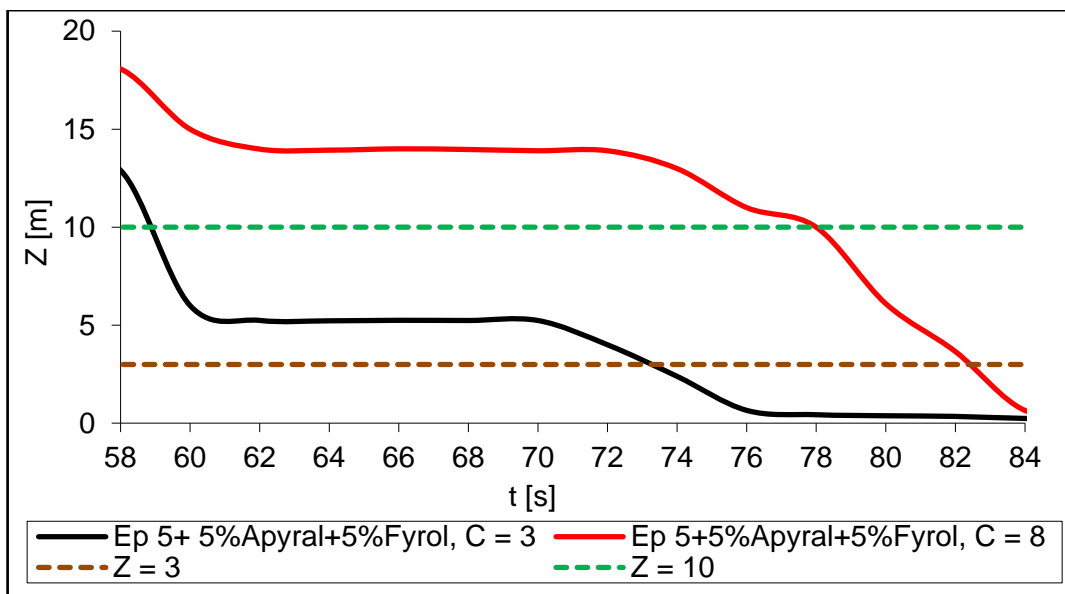
Rys. 41. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5%MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m² dla różnych stałych C



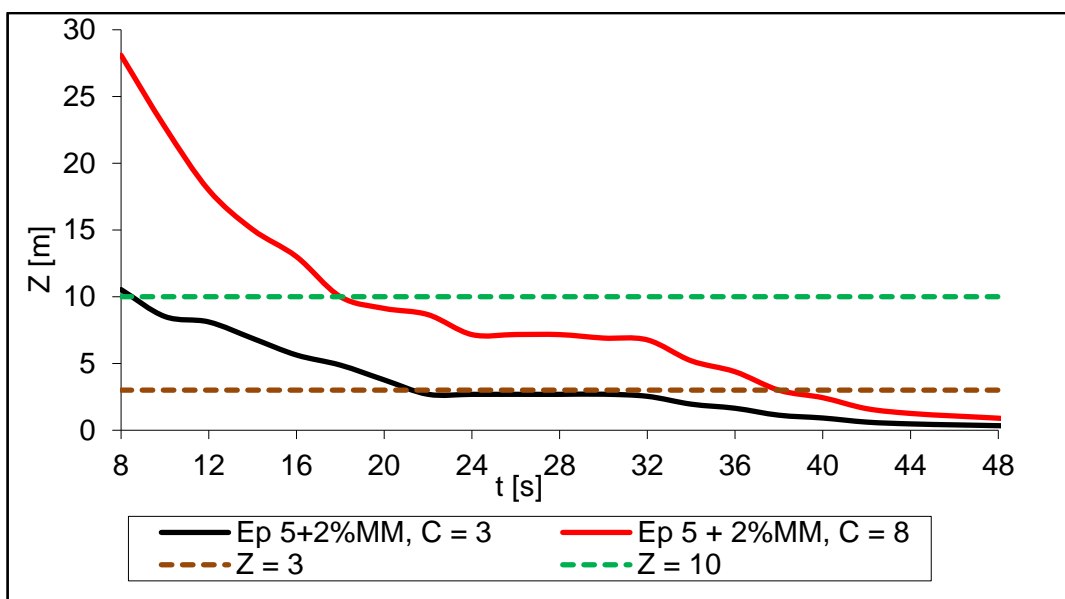
Rys. 42. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



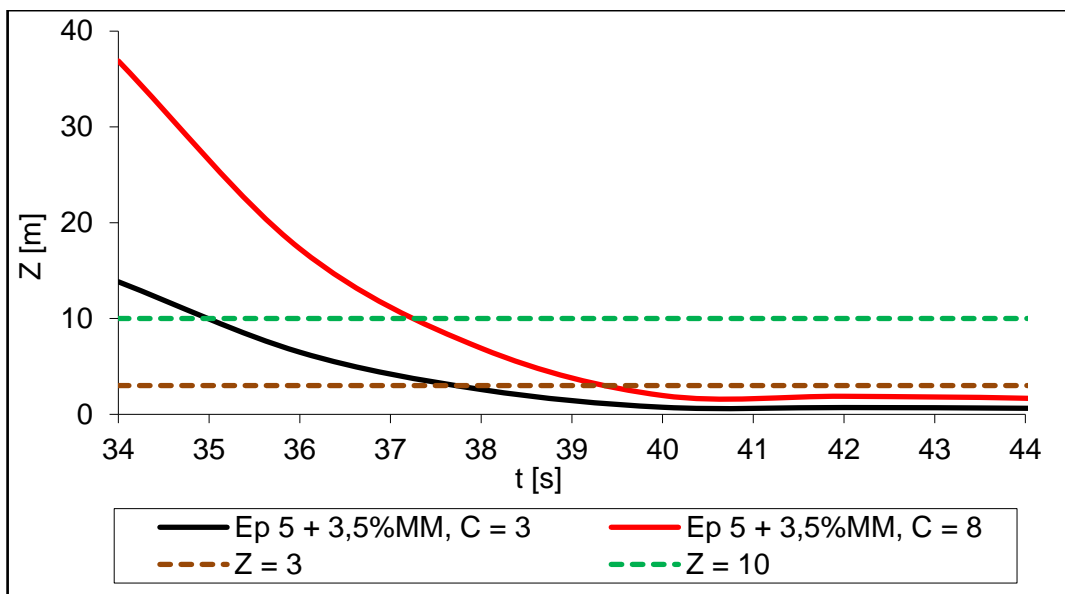
Rys. 43. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



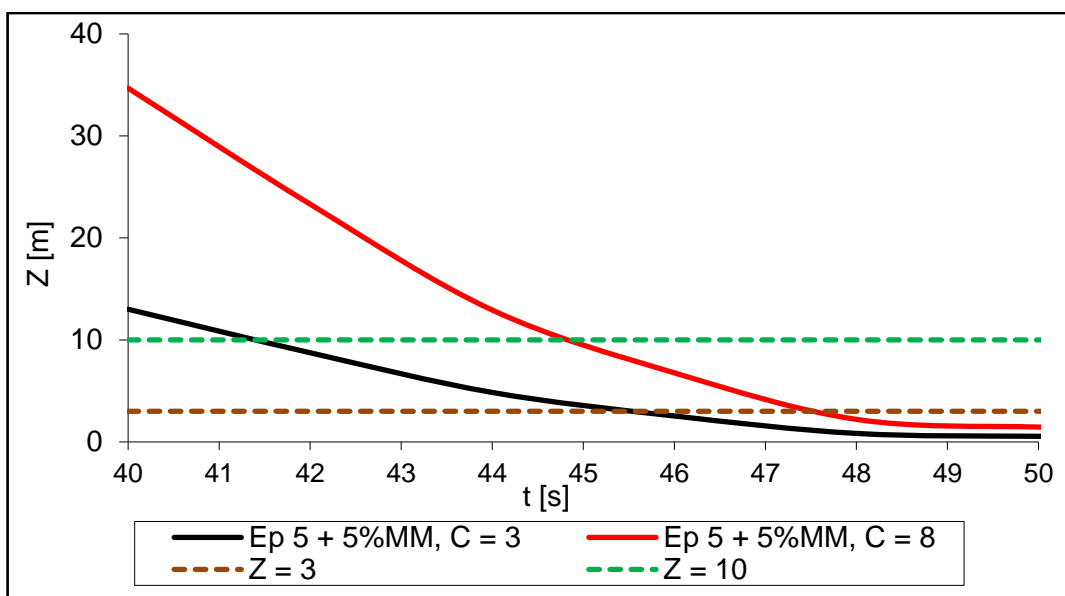
Rys. 44. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m^2 dla różnych stałych C



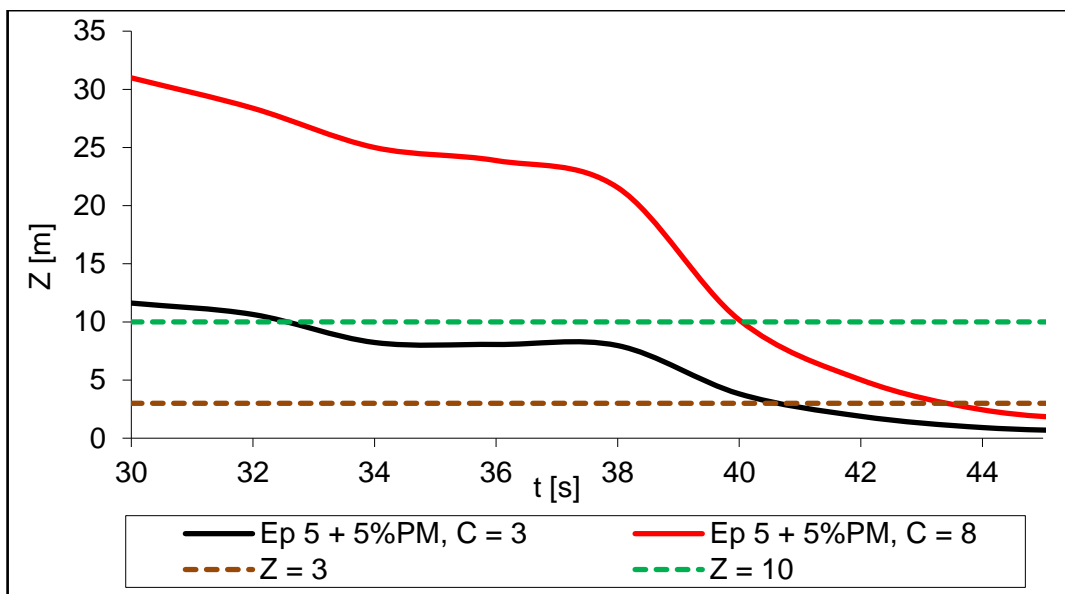
Rys. 45. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



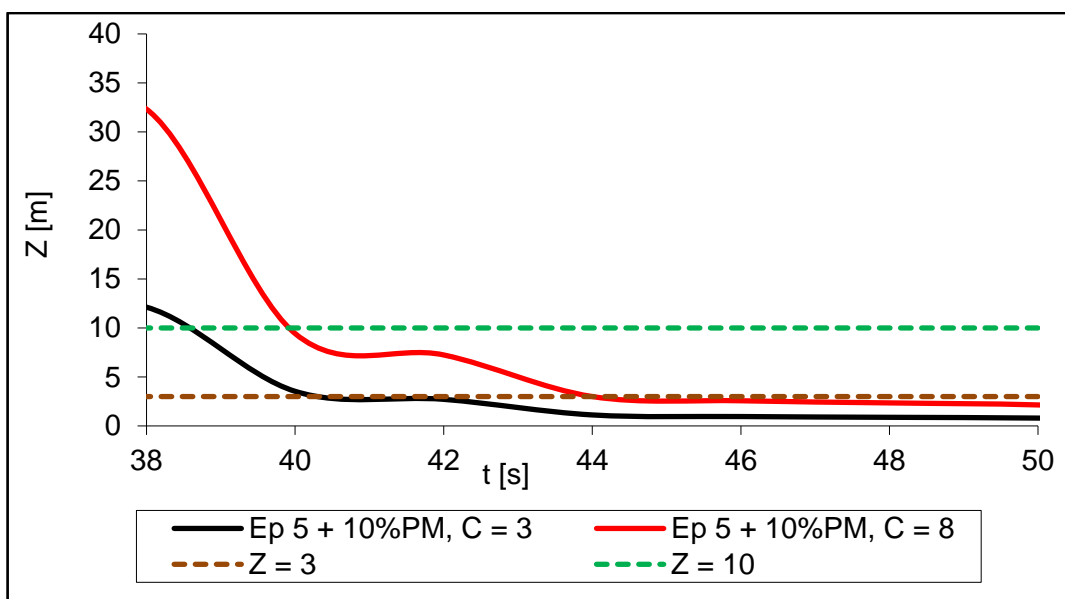
Rys. 46. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 3,5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



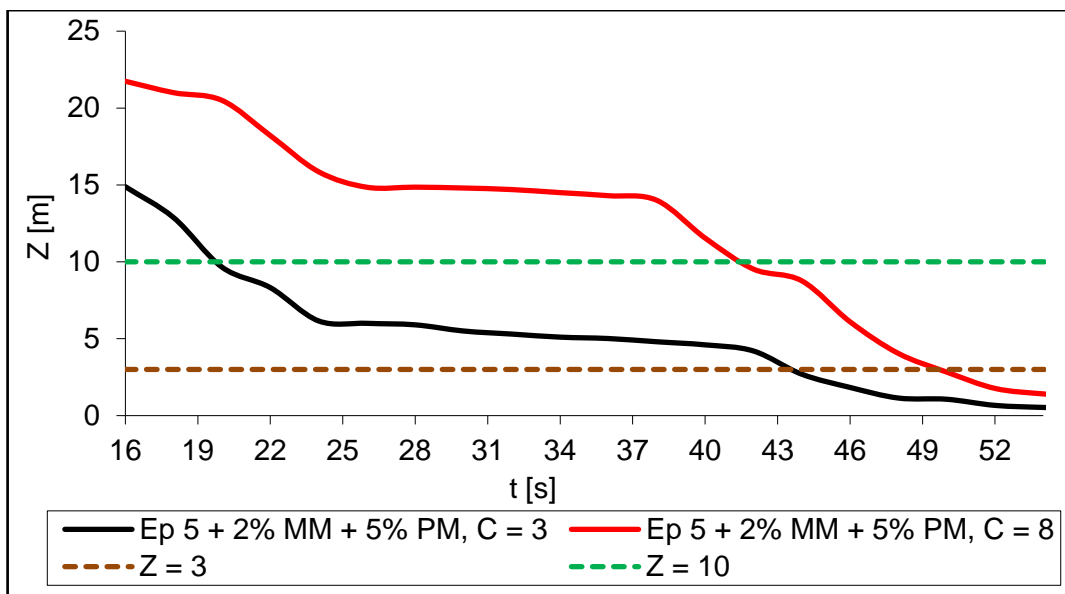
Rys. 47. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



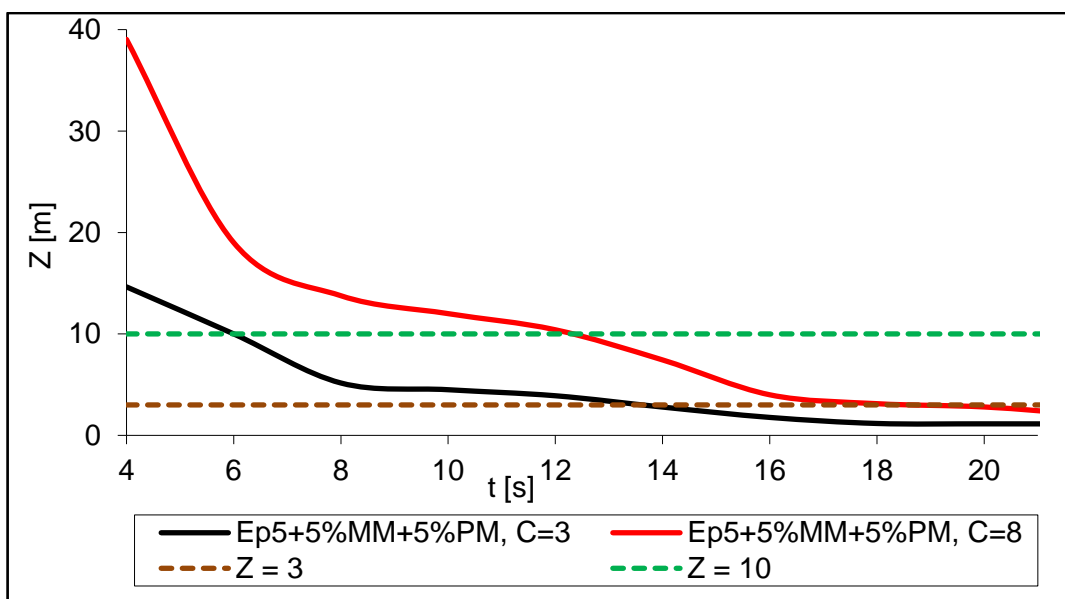
Rys. 48. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



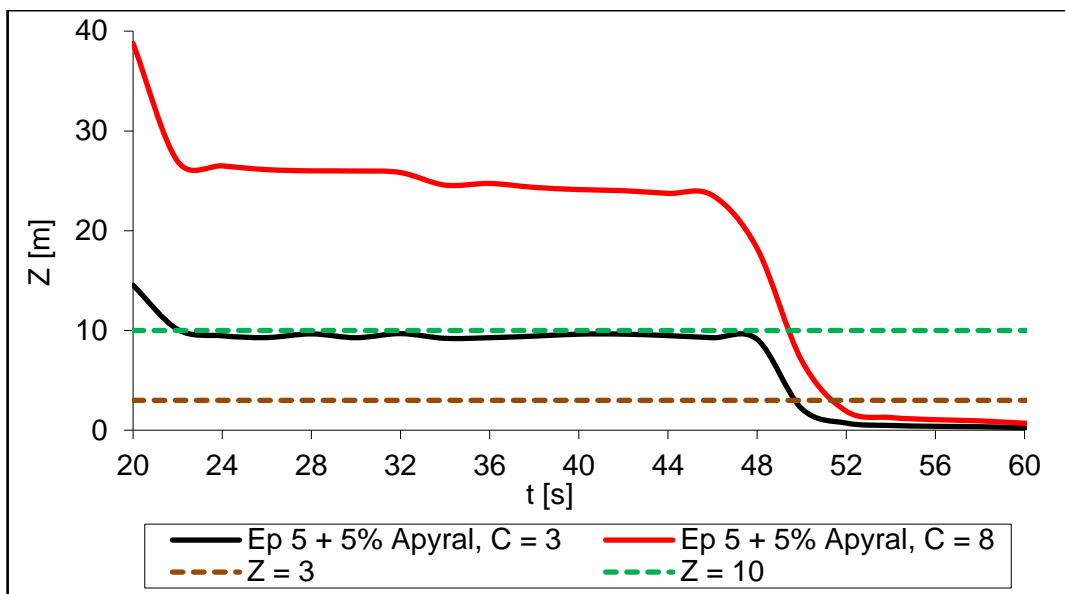
Rys. 49. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 10% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



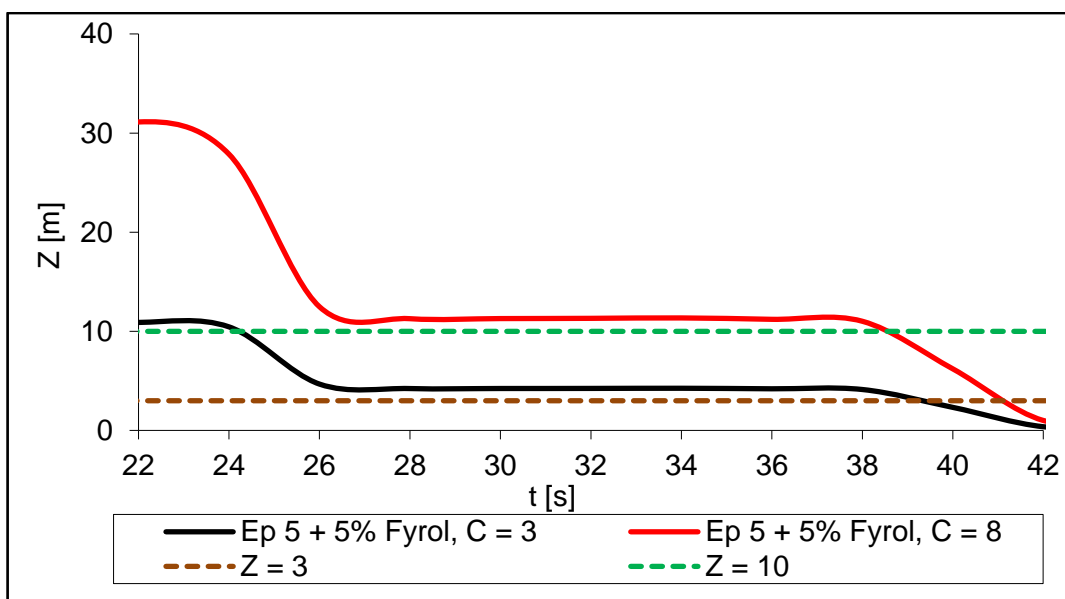
Rys. 50. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania $Ep\ 5 + 2\% \text{ MM} + 5\% \text{ PM}$ przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości $50\ \text{kW/m}^2$ dla różnych stałych C



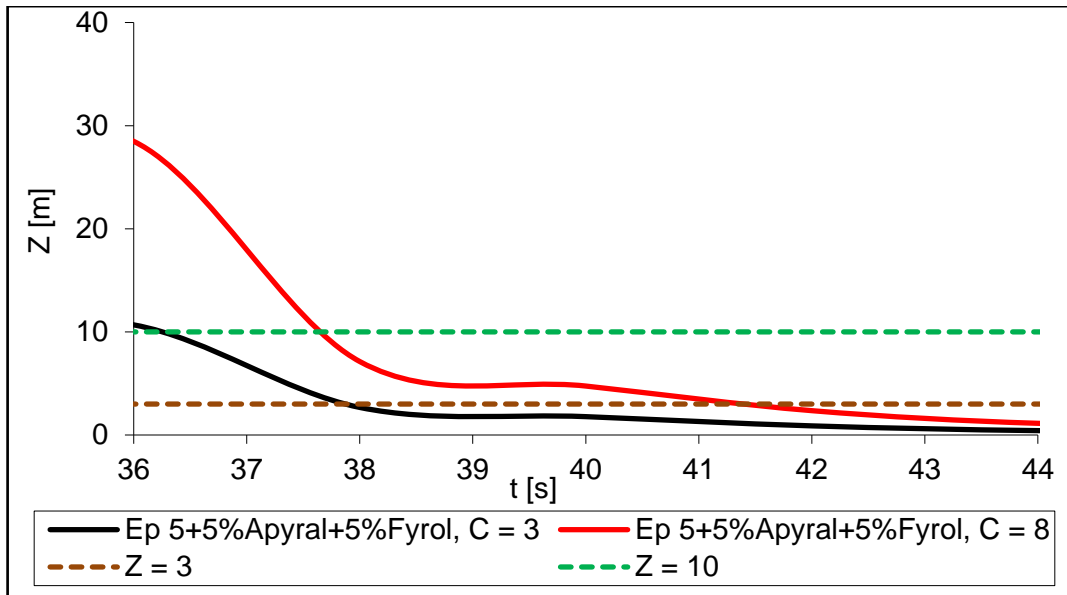
Rys. 51. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania $Ep\ 5 + 5\% \text{ MM} + 5\% \text{ PM}$ przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości $50\ \text{kW/m}^2$ dla różnych stałych C



Rys. 52. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



Rys. 53. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C



Rys. 54. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m^2 dla różnych stałych C

LITERATURA

- [1] Baranowski W., Koszkul J., Kołdej J.: Ocena palności i toksyczności polimerów stosowanych w budownictwie. „Poradnik Inspektora Nadzoru, Kierownika Budowy i Inwestora” 2007, nr 5.
- [2] Iwko J.: Bezpieczeństwo użytkowania tworzyw sztucznych w aspekcie ich palności. „Mechanik” 2007, nr 10.
- [3] Fulara I., Czaplicka M.: Charakterystyka polibromowanych difenyleterów jako bromoorganicznych retardantów palenia. „Chemia Dydaktyka Ekologia 2010, R. 15, nr 155.
- [4] Zatorski W.: Materiały szkoleniowe: Ocena zagrożeń oraz identyfikacja niebezpiecznych substancji emitowanych w procesach otrzymywania wybranych tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności zawierających antypireny oraz nanocząstki. Warszawa, CIOP – PIB, 2013.
- [5] Półka M.: Analiza szybkości wydzielania ciepła i dymu z materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi. „Polimery” 2011, nr 10, 736.
- [6] Konecki M., Półka M.: Analiza zasięgu widzialności w dymie powstałym w czasie spalania materiałów poliestrowych. „Polimery” 2006, nr 4, 293.
- [7] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: Palność polimerów i materiałów polimerowych. WNT, Warszawa 2007.
- [8] Boryniec S., Przygocki W.: Procesy spalania polimerów. Cz. 3. Opóźnianie spalania materiałów polimerowych. „Polimery” 1999, nr 10(44), 656.
- [9] Chitrin L.N.: Fizika gorenija i vzryva. Moskva : Izdatel'stvo Moskovskogo Univ. 1957.
- [10] Williams F.A.: Combustion Theory: Second Edition. London, Addison Wesley 1965.
- [11] Jaroński J.: Techniki Czystego Spalania. WNT, Warszawa 1996.
- [12] Troitzch J.: International Plastics Flammability Handbook (J. Urbas – Chapter on Yugoslav Regulations and Testing Methods), 2nd Edition, Hauser Publishers, 1990.
- [13] Atika K, in H H G Jellinek (ed) Aspects of degradation and stabilisation of polymers. Chap. 10, p. 514, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam 1978.

- [14] Iwko J.: Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Cz. 1. Palność oraz cechy pożarowe tworzyw sztucznych. "Tworzywa Sztuczne i Chemia" 2009, nr 3, s. 38–42.
- [15] Grand A. F., Wilkie CH. A.: Fire Retardancy of Polymeric Materials. Marc Dekker Inc., New York 2000.
- [16] Kicko-Walczak E., Jankowski P.: Nienasycone żywice poliestrowe w świetle wymagań Unii Europejskiej. „Polimery” 2004, nr 11–12, 747.
- [17] Królikowski W.: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [18] Troitzsch J. H.: Overview of Flame Retardants. *Chimica Oggi/Chemistry Today*, Vol. 16, January/February 1998.
- [19] Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: Zastosowanie żywic epoksydowych w elektronice i optoelektronice. Cz. II. Sposoby zmniejszania palności żywic epoksydowych stosowanych w przemyśle elektronicznym. „Polimery” 2005, nr 2, 100.
- [20] Iwko J. Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Cz. 2: Pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych. „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2009, nr 6, s. 24–29.
- [21] Drysdale D.: *An Introduction to Fire Dynamics*, 2nd Edition, Wiley, 1999.
- [22] Grand Arthur F., Wilkie Charles A.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker AG, Basel 2000.
- [23] Weichang Liu, Russell J. Varley, George P. Simon: Phosphorus-containing diamine for flame retardancy of high functionality epoxy resins. Part II. The thermal and mechanical properties of mixed amine systems. „Polymer” 2006, 47, 2091–2098.
- [24] Półka M.: 12th European Meeting on Fire Retardant Polymers. Poznań, Poland, 31 sierpnia – 03 września 2009. *Materiały*, s. 21.
- [25] Horrocks A R. and Price D.: *Fire retardant materials*. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 2001.
- [26] Andrea T.: *Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants*. Budapest University of Technology and Economics Department of Organic Chemistry and Technology 2007.

- [27] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M.: Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials* 2010, 3, 4300–4327.
- [28] Walter M. D., Wajer M. T.: Overview of flame retardants including magnesium hydroxide, Martin Marietta Magnesia Specialities LLC.
<http://www.magnesiaspecialities.com/pdf/flame-retardants.pdf> [dostęp 07.08.2012].
- [29] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: Palność materiałów polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
- [30] Horrocks A.R.: *Advances in Fire Retardant Materials*. The University of Bolton, UK; D. Price, University of Salford, Salford, UK 2007.
- [31] Kozłowski R., Władyka-Przybylak M.: Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. “Polymers for Advanced Technologies”. Special Issue: In celebration of the 90th birthday of Professor Menachem Lewin. June 2008, Vol 19, Issue 6, pp. 446 – 453.
- [32] Kirk-Othmer R. E.: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. Vol. 10, John Wiley and Sons, Inc., NY, 1994, pp. 930 – 936.
- [33] Zawadzka Ewa, Moroń Leszek Mineralne dodatki uniepalniające do kompozytów epoksydowych stosowanych w elektrotechnice. „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2010, Zeszyt 248
- [34] Ceresana Research, Market Study: Flame Retardants, Konstanz 2006
- [35] Scherman M.: *Plast. Technol.* 1995, 41, 21
- [36] Wen-Yi Chen, Yen-Zen Wang, Feng-Chih Chang: Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins. “*Journal of Polymer Research*” 2004; nr 1, 11(2), pp. 109 – 117.
- [37] Schartel B.: Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms – Old Hat or a Starting Point for Future Development? „*Materials*” 2010, 3(10), p. 4710–4745
- [38] Flame Retardancy of Polymers. In *Fire Retardant Materials*; Horrocks A. R., Price D., Eds.: Woodhead Publishing Limited: Cambridge, U.K. 2001, Chapter 2, pp. 31 – 68
- [39] Le Bras M., Wilkie Ch. A., Bourbigot S.: *Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Fillers*. The Royal Society of Chemistry 2005.

- [40] Schartel B., Kunze R. Neubert D.: Red phosphorus-controlled decomposition for fire retardant PA 66. „Journal of Applied Polymer Science” 2002, Vol. 83, No 10, p. 2060–2071.
- [41] Jeng, Ru-Jong; Shau, Shi-Min; Lin, Jiang-Jen; Su, Wen-Chiung; Chiu, Yie-Shun.: Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. „European Polymer Journal” April 2002, Vol. 38, Issue 4, p. 683–693.
- [42] Braun U, Schartel B, Fichera M.A., Jager Ch.: Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Macromolecular Materials and Engineering*, Volume 293, Issue 3, pp. 206–217, 2008
- [43] Green J.: Phosphorus Containing Flame Retardants. „Fire Retardancy of Polymeric Materials” (C.A. Wilkie and A.F. Grand, editors) Marcel Dekker, New York 2000, p. 147–170.
- [44] Braun U., Schartel B.: Effect of Red Phosphorus and Melamine Polyphosphate on the Fire Behavior of HIPS. „Journal of Fire Sciences” 2005, № 1, p. 5–30.
- [45] Schartel B., Braun U., Balabanovich A.I., Artner J., Ciesielski M., Doring M., Perez R.M., Sandler J., Altstadt V.: Pyrolysis and fire behavior of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener. „Polymer Degradation and Stability” 2008, № 44, p. 704–715.
- [46] Pawlowski K. H, Schartel B.: Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. „Polymer International” 2007, Vol. 56, Issue 11, p. 1321–1455.
- [47] Półka M.: The fire properties of chosen epoxy nanocomposite. 28th Polymer Degradation Discussion Group Meeting, organ. by Royal Society of Chemistry (Manchester Universities), Sestri Levante, Italy 6–10.09.09, Materials, p. 60.
- [48] Pofit-Szczepańska M., Półka M.: Mathematical analysis of burning process of polyester compositions using Numajiri-Furukawa method. „Polimery” 2002, № 5, p. 545– 548.
- [49] Jaskółowski W., Chybowski R., Półka M.: Badanie stabilności termicznej materiałów powłokowych stosowanych do produkcji kabli. „Przegląd Elektrotechniczny – Konferencje” 2007, nr 3, s. 122–124.

- [50] Półka M., Gajewski J.: Application of the oxygen index method for appraisal of wood-polymer composite flammability. „Ann. Warsaw Agricult. Univ.SGGW, For and Wood Technol.” 2007, nr 62, s. 167–170.
- [51] Pofit-Szczepańska M., Jaskółowski W., Piechocka E., Półka M.: The analysis of relationships: the times to piloted ignition – the power heat flux” 3rd International Conference „FIRECO” 1999.
- [52] Mikkola E., Wichman I.S.: On the thermal ignition of combustible materials. „Fire and Materials” 1989, nr 14.
- [53] Półka M.: Wpływ wybranych środków ogniochronnych na określone właściwości palne i pożarowe materiałów utworzonych z Epidianu 561 i Epidianu 5. Rozprawa habilitacyjna, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Wyższej Szkoły Górniczej – Uniwersytetu Technicznego w Ostrawie, Ostrawa 2011 [wydruk komputerowy niepublikowany].
- [54] Kicko-Walczak E., Jankowski P.: Wpływ bezhalogenowej modyfikacji żywic epoksydowych na ich poziom uniepalnienia. „Polimery” 2005, nr 11–12, s. 860.
- [55] Leisewitz A., Kruse H., Schramm E.: Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals. Commissioned by the German Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt, UBA), 2000.
- [56] Pat. chiński 1 346 150 (2002).
- [57] Pat USA 6 465 555 (2002)
- [58] Kim J., Yoo S. At all: Polym. Degrad. Stab. 2003, 81, 207.
- [59] Pat. niemiecki 4 400 441 (1995).
- [60] Pat. USA 5 364 8 93 (1994).
- [61] Pat. USA 5 811 486 (1998).
- [62] Zgłosz. pat. europ. 1 273 608 (2003).
- [63] Wang C., Shieh J.: „Eur. Polym.” 1999, № 36, p. 443.
- [64] Wang C., Shieh J.: „Polymer” 1998, № 39, p. 5819.
- [65] Wang C., Lee M.: „Polymer“ 2000, № 41, p. 3631.
- [66] D.W van Krevelen: Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. „Polymer”1975, № 16, p. 615–620.
- [67] Liu Y. L.: Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. „Polymer” 2001, № 42, p. 3445.
- [68] Kicko-Walczak E., Jankowski P.: „Polimery” 2004, nr 49, s.747.

- [69] Horace H., Grabner R.: Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. „Polymer Degradation and Stability” 1996, № 54, p. 205–215.
- [70] Jahromi S., Gabriëse W. Braam A.: Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study. „Polymer” 2003, № 44, p. 25–37.
- [71] Levchik S. V., Balabanovich A. I., Levchik G. F., Costa L.: Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6. „Fire and Materials”, 1997, № 21, p. 75–83.
- [72] Giúdice C.A., Benítez J.C.: Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings. „Progress in Organic Coatings” 2001, № 42, p. 82–88.
- [73] Bourbigot S., Le Bras M., Shen K. K, Schubert D.: Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. „Polymer Degradation and Stability” 1999, № 64, p. 419–425.
- [74] Kicko-Walczak E. Rymarz G.: Uniepalnianie chemoutwardzalnych materiałów polimerowych metodą modyfikacji bezhalogenowej. „Przemysł Chemiczny” 2012, nr 8.
- [75] Malinowski M.: Interkalowany nanokompozyt PVDF: Synteza, Właściwości, Zastosowania. „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2009, Zeszyt 243.
- [76] Olejnik M.: Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków. „Techniczne Wyroby Włókiennicze” 2008, s. 25–31.
- [77] Kacperski M.: Nanokompozyty Polimerowe. „Kompozyty” 2003, nr 3, s. 7.
- [78] Janik J.: Właściwości i struktura kompozytów polipropylen/krzemian warstwowy. „Kompozyty” 2004, nr 10.
- [79] Paradise M., Goswami T.: Carbon nanotubes - Production and industrial applications. „Materials & Design” 2007, № 28, p. 1477–1489.
- [80] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.: Thermochemica. „Acta” 2007, № 453, p. 75.
- [81] Pielichowski K., Pagacz J.: Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. Czasopismo Techniczne. Chemia 2007, № 104, p. 133–147.
- [82] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R., Thermochemica. Acta, 454, 2007, 1

- [83] Kicko-Walczak E.: Nowe bezhalogenowe antypireny – uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru. „Polimery” 2008, t. 53, nr 2.
- [84] Pielichowski K., Leszczyńska A.: Polyoxymethylene-based nanocomposites with montmorillonite: an introductory study, IChP. „Polimery” 2006 nr 51, s. 143.
- [85] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T.J., Epoxy-clay nanocomposites (in:) „Polymer-clay nanocomposite”, ed. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 127.
- [86] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J.: „Macromol Chem. Phys.” 1999, Vol. 200, № 3, p. 661–670.
- [87] Sung Kyu Lee, Byong Chol Bai, Ji Sun Im, Se Jin In, Young-Seak Lee: Flame retardant epoxy complex produced by addition of montmorillonite and carbon nanotube. „Journal of Industrial and Engineering Chemistry” 2010, № 16, p. 891–895.
- [88] Flame retardant polymer nanocomposites. „*Materials Today*” July – August 2007, Vol. 10, issue 7–8. p. 53.
- [89] Zhong-bin Xu, Wei-wei Kong, Ming-xing Zhou, Mao Peng: Effect of surface modification of montmorillonite on the properties of rigid polyurethane foam composites. „Chinese Journal of Polymer Science (CJPS)” 2010, № 4, p. 615–624.
- [90] Półka M., Konecki M., Salomonowicz Z.: Toksyczność środowiska pożarowego. „Polski Przegląd Medycyny Lotniczej” 2010, nr 6.
- [91] Sawicki T.: Oddziaływanie tlenku węgla na strażaków w warunkach akcji ratowniczo-gaśniczych. „Bezpieczeństwo Pracy” 2004, nr 4.
- [92] Półka M.: Analiza toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania uzyskanych z wybranych materiałów epoksydowych. „Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza (Safety & Fire Technique)” 2010, nr 19, s. 3.
- [93] Stec A. A. and Hull T. R.: Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. „Energy and Buildings”, 2011, 43 (2-3), p. 498–506.
- [94] Stefańczyk B.: Toksyczność polimerów podczas pożaru budynku. „Warstwy, Dachy i Ściany” 2008, nr 1, s. 84–85.
- [95] Półka M., Siodlarska K.: Etapy pożaru a toksyczność środowiska pożarowego. „Ochrona Przeciwpożarowa” 2012, nr 2, s. 36.

- [96] Bulewicz E. M., Piechocińska I.: Badanie mechanizmów gaszenia płomieni proszkami gaśniczymi i halonami. Sprawozdanie dla CNBOP, Kraków 1982.
- [97] Stec A., Hull R.: Fire toxicity. Woodhead Publishing Ltd, Combridge 2010.
- [98] Skaźnik M.: Zagrożenia toksyczne dymów i gazów przeciwpożarowych. „Ochrona Przeciwożarowa” 2005, nr 3.
- [99] Kucharczyk A.: Zagrożenia chemiczne w pracy strażaka. „Przegląd Pożarniczy” 2011, nr 12.
- [100] Semczuk W.: Toksykologia współczesna. PZWL, Warszawa 1994.
- [101] Foresight technologiczny materiałów polimerowych w Polsce: analiza stanu zagadnienia. Praca zbiorowa pod kierunkiem Krystyny Czaplickiej-Kolarz. Instytut Włókien Naturalnych, Poznań 2008.
- [102] Fisch W., Hofmann W.: „J. Polym. Sci.” 1957, 49, 369.
- [103] Fisch W., Hofmann W.: „Makromol. Chem.” 1961, 44/46, 8.
- [104] Fisch W., Hofmann W., Koskikallio J.: „J. Appl. Chem.” 1956, 6, 429.
- [105] Dearborn E. C., Fuoss R. M., White A. F.: „J. Polym. Sci.” 1955, 16, 201.
- [106] Tanaka Y., Kakiuchi H.: „J. Appl. Polym. Sci.” 1964, 8, 3405.
- [107] www.ch.pw.edu.pl [dostęp: 03. 09. 2012].
- [108] Żołnierczuk D., Kurcaba J., Wolski R.: Zakłady Chemiczne „Organika – Sarzyna” Spółka Akcyjna – artykuł promocyjny. „Polimery” 2006, 51, nr 11–12.
- [109] Karta charakterystyki Epidian 5. <http://www.cedar.com.pl> [dostęp: 07. 09. 2012]
- [110] Karta charakterystyki CEDAR @ Utwardzacz Z – 1. <http://www.cedar.com.pl> [dostęp: 07. 09. 2012].
- [111] Jastrzębski M., Jurczak W.: Modyfikacja kompozytów z odpadami poliestrowo-szkłanymi. „Diagnostyka Materiałów Polimerowych” 2011, Przetwórstwo Tworzyw 6 (listopad – grudzień) 2011.
- [112] <http://www.nabaltec.de> [dostęp: 07. 09. 2012]
- [113] [http://drillingfluids.com/Brome/Brome.nsf/viewGetMain/Product711~1/\\$file/Fyro_PNX.Pdf](http://drillingfluids.com/Brome/Brome.nsf/viewGetMain/Product711~1/$file/Fyro_PNX.Pdf) [dostęp: 08. 09. 2012].
- [114] BASF Aerospace Materials Melapur Halogen free flame retardants.
- [115] PN-EN ISO 4589-2:2006, PN-EN ISO 4589-1:2011
- [116] PN-EN ISO 1716:2010
- [117] Norma ISO 5660:2002

- [118] Hanseh L. D., MacFarlane C., McKinnon N., Smith B. N.: Use of calorespirometric ratios, heat per CO₂ and heat per O₂, to quantify metabolic path and energetics of growing cells. „Thermochimica Acta” 2004, 422(1 – 2), 55.
- [119] Norma PN-EN ISO 11358: 2004
- [120] PN-EN ISO 527-2:2012
- [121] Sychta Z.: „Fire and Materials” 1997, 21, 205.
- [122] Butcher E. G., Parnell A. C.: Smoke Control in Fire Safety Design. E and F. N. Spon, London 1979.
- [123] Jin T.: „Journal of Fire and Flammability” 1979, 9, 135.
- [124] Malholtra K. L.: Movement of smoke on escape routes instrumentation and effect of smoke on visibility. „Fire Research Notes” № 651, 652, 653, „Fire Research Station”, Borehamwood, UK 1967.
- [125] Rasbash D.J.: „Engineers Journal” 1951, 11, 46.
- [126] Czuba W., Poradowska H. (ed.): Fizykochemiczne metody identyfikacji związków organicznych. Zakład Graficzny Politechniki Krakowskiej, Kraków 1991.
- [127] Zhang W., Li X., Yang R.: Blowing-out effect in epoxy composites flame retarded by DOPO-POSS and its correlation with amide curing agents. „Polym. Degrad. Stab”. 97 (2012) 1314–1324.
- [128] Levchik S., Camino G., Luda M.P., Costa L., Muller G., Costes B.: Epoxy resin cured with aminophenylmethylphosphine oxide – II. Mechanism of thermal decomposition, „Polym. Degrad. Stab”. 60 (1998) 169–183.
- [129] Pielichowski K., Leszczyńska A., Njuguna J.: Mechanism of Thermal Degradation of Layered Silicates Modified with Ammonium and Other Thermally Stable Salts, w: Vikas Mittal, “Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites”, Cambridge University Press, Cambridge 2011, 2, p. 29–63.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Uproszczony schemat procesu spalania materiału polimerowego, wg Troitzcha [12] ...	10
Rys. 2. Schemat rozprzestrzeniania się płomienia nad powierzchnią materiału polimerowego [13]	12
Rys. 3. Żywica epoksydowa usieciowana fosforanem bis(3- hydroksyfenylo)fenylu [63]	27
Rys. 4. Budowa chemiczna TEDAP [66].....	28
Rys. 5. Budowa chemiczna DOP [67]	29
Rys. 6. Budowa chemiczna epichlorohydryny z difosforanem.....	29
bis(3-t-butylo-4-hydroksyfenylo-2,4-di-t-butylofenylo)rezorcyny [19]	29
Rys. 7. Budowa chemiczna Fyrol PMP [53].....	30
Rys. 8. Żywica maleinoimidowo – epoksydowa [19].....	31
Rys. 9. Mechanizm powstawania pęczniejącej warstwy ochronnej dla układu, w skład którego wchodzi polifosforan amonowy + dipentaerytryol + melamina [4].....	33
Rys. 10. Model struktury krystalograficznej montmorylonitu (MMT) [84]	36
Rys. 11. Przebieg pożaru (oprac. własne na podstawie [94])	41
Rys. 12. Konfiguracja grupy epoksydowej [101]	46
Rys. 13. Wzór ogólny żywic diepoksydowych [101]	46
Rys. 14. Przykłady diepoksydów cykloalifatycznych [101]	46
Rys. 15. Wzór ogólny epoksynowolaku [101].....	47
Rys. 16. Dianowa żywica epoksydowa [101]	47
Rys. 17. Reakcja otrzymywania żywicy epoksydowej Epidian 5 [101]	48
Rys. 18. Otrzymywanie żywic epoksydowych stopowych średnicząsteczkowych i wysokocząsteczkowych, gdzie: 1 - eter diglicydylowy dianu, 2 - dian (Bisfenol A),... $4 \leq n \leq 14$ [101]	52
Rys. 19. Schemat produkcji żywic epoksydowych (elementy wchodzące w skład układu są następujące: 1,2 – dozowniki, 3 - reaktor, 4 - chłodnica zwrotna, 5 - odbieralnik, 6 - kolumna do dekantacji i przemywania, 7 - nucza, 8 - aparat do oddestylowania toluenu, 9 - skraplacz) [108].....	53
Rys. 20. Kalorymetr stożkowy, znajdujący się w pracowni Zakładu Spalania i Teorii Pożarów w Szkole Głównej Służby Pożarniczej	62
Rys. 21. Porównanie wartości temperatur samozapłonu powierzchni materiałów dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 i 50 kW/m^2	71
Rys. 24. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkiem środków ogniochronnych takich jak Apyral i	

	Fyrol oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m ²	79
Rys. 25.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent [®] ZW1 (MM), Apyralu, Fyrolu, polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m ²	79
Rys. 26.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z niemodyfikowanej próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent [®] ZW1 (MM) i polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 30 kW/m ²	79
Rys. 27.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem nanokompozytu Nanobent [®] ZW1 (MM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m ²	80
Rys. 28.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbki Ep 5 z dodatkiem polifosforanu melaminy (PM) w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m ²	80
Rys. 29.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkiem takich środków ogniochronnych jak Apyral i Fyrol oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m ²	80
Rys. 30.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent [®] ZW1 (MM), Apyralu, Fyrolu, polifosforanu melaminy oraz ich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m ²	81
Rys. 31.	Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z próbki niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 i próbek Ep 5 z dodatkami nanokompozytu Nanobent [®] ZW1 (MM) i polifosforanu melaminy oraz ich odpowiednich mieszanin w analizowanych stężeniach wag. w ekspozycji cieplnej 50 kW/m ²	81
Rys.32.	Schemat układu pomieszczenie – korytarz, zastosowanego do obliczeń zasięgu widzialności w dymie powstałym w wyniku spalania materiałów epoksydowych	93
Rys. 33.	Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	94
Rys. 34.	Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	95
Rys. 35.	Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	95

Rys. 55. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 3$ i 30 kW/m^2	98
Rys. 56. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 8$ i 30 kW/m^2	98
Rys. 57. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 3$ i 50 kW/m^2	99
Rys. 58. Wartości czasów krytycznych dla niemodyfikowanego Ep 5 i modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych przy $C = 8$ i 50 kW/m^2	100
Rys. 59. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5	110
Rys. 60. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% MM	111
Rys. 61. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM	111
Rys. 62. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM + 5% MM... ..	112
Rys. 63. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral	112
Rys. 64. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Fyrol.....	113
Rys. 65. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	113
Rys. 66. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5	114
Rys. 67. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% MM	114
Rys. 68. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM	115
Rys. 69. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% PM + 5% MM... ..	115
Rys. 70. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral	116
Rys. 71. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Fyrol.....	116
Rys. 72. Mikrofotografia SEM zewnętrznej powierzchni próbki Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol	117
Rys. 75. Porównanie krzywych TG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych	125
Rys. 76. Porównanie krzywych TG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych	126
Rys. 77. Porównanie krzywych DTG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych	126
Rys. 78. Porównanie krzywych DTG podczas rozkładu termicznego wybranych materiałów epoksydowych	127
Rys. 79. Zbiorcze widmo FTIR lotnych produktów degradacji niemodyfikowanej żywicy epoksydowej: wykres 3D.....	133
Rys. 80. Widma FTIR lotnych produktów degradacji niemodyfikowanej żywicy Epidian 5 ..	134

Rys. 81. Intensywność absorpcji promieniowania podczerwonego w funkcji czasu i temperatury degradacji termicznej dla najważniejszych zaobserwowanych pasm absorpcji ze wskazaniem najbardziej prawdopodobnych elementów struktury	135
związanych z obserwowanymi pasmami.....	135
Rys. 82. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 2% MM	137
Rys. 83. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 3,5% MM	138
Rys. 84. Widmo lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 3,5% MM.....	138
Rys. 85. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% MM	139
Rys. 86. Widma lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej i jej wybranych kompozycji	140
Rys. 87. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% PM	141
Rys. 88. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 10% PM	141
Rys. 89. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 2% MM + 5% PM.....	141
Rys. 90. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5+ 5% MM + 5% PM.....	142
Rys. 91. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Apyral	142
Rys. 92. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Fyrol	142
Rys. 93. Widma lotnych produktów degradacji kompozycji Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol...	143
Rys.95. Porównanie intensywności wydzielania lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej Ep 5 i próbek zawierających dodatek MM i/lub PM	147
Rys. 96. Intensywność wydzielania lotnych produktów degradacji żywicy epoksydowej Ep 5 i próbek zawierających dodatek Apyralu i/lub Fyrolu – krzywe Gram'a-Schmidt'a ..	148
Rys. 36. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 3,5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	163
Rys. 37. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	163
Rys. 38. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	164
Rys. 39. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 10% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	164
Rys. 40. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2%MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	165
Rys. 41. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5%MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	165
Rys. 42. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	166
Rys. 43. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	166

Rys. 44. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m ² dla różnych stałych C	167
Rys. 46. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 3,5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	168
Rys. 47. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% MM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	168
Rys. 48. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	169
Rys. 49. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 10% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	169
Rys. 50. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 2% MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	170
Rys. 51. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% MM + 5% PM przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	170
Rys. 52. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	171
Rys. 53. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	171
Rys. 54. Zależność zasięgu widzialności od czasu spalania Ep 5 + 5% Apyral + 5% Fyrol przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 50 kW/m ² dla różnych stałych C	172

SPIS TABEL

Tab. 1. Mechanizmy rozkładu termicznego polimerów [7]	14
Tab. 2. Klasyfikacja etapów pożaru na podstawie ISO 19706 [96]	42
Tab. 3. Stężenia głównych składników gazów pożarowych drażniących i duszących decydujące o paraliżu i skutkach śmiertelnych w 30 – minutowej ekspozycji [98]	43
Tab. 4. Ocena przyczyn zgonu osób znalezionych po ugaszeniu pożaru [99]	44
Tab. 5. Wartość wskaźnika tlenowego dla badanych materiałów	67
Tab. 6. Wyniki badań ciepła spalania materiałów utworzonych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 niemodyfikowanych i modyfikowanych ogniochronnie	68
Tab. 7. Wartości temperatur powierzchni materiałów, przy której doszło do samozapłonu fazy gazowej dla ekspozycji cieplnej 30 kW/m ² i 50 kW/m ²	71
Tab. 8. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w ekspozycjach cieplnych	77
30 i 50 kW/m ² (w warunkach zapłonu pilotowego)	77
Tab. 9. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w ekspozycjach cieplnych 30 i 50 kW/m ² (w warunkach zapłonu pilotowego)	78
Tab.10. Minimalne zasięgi widzialności pozwalające na bezpieczną ewakuację	91
Tab.11. Krytyczne czasy redukcji zasięgu widzialności w dymie badanych materiałów epoksydowych, w analizowanym układzie pomieszczenie – korytarz, umożliwiające bezpieczną ewakuację dla ekspozycji 30 kW/m ²	96
Tab.13. Krytyczne czasy redukcji zasięgu widzialności w dymie badanych materiałów epoksydowych, w analizowanym układzie pomieszczenie – korytarz, umożliwiające bezpieczną ewakuację dla ekspozycji 50 kW/m ²	97
Tab.14. Wyniki badań naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu oraz modułu sprężystości dla niemodyfikowanej i modyfikowanej ogniochronnie żywicy epoksydowej	104
Tab.15. Zawartość pierwiastków w próbkach analizowanych materiałów epoksydowych przed rozkładem termicznym	106
Tab.16. Zawartość pierwiastków w popiołach badanych materiałów epoksydowych	107

STRESZCZENIE

Niemodyfikowane i modyfikowane ogniochronnie materiały epoksydowe dzięki takim zaletom jak m.in.: łatwe metody przetwórcze, duża odporność na działanie czynników chemicznych, mały ciężar właściwy, łatwa dostępność oraz ich estetyczny wygląd, stosowane są w coraz szerszym zakresie.

Niestety, materiały epoksydowe mimo tak wielu pozytywnych cech posiadają również wady, a mianowicie są łatwopalne i zapalają się już po krótkim czasie od małego płomienia, a w związku z tym stwarzają duże zagrożenie pożarowe. Dlatego też w pracy przeprowadzono ocenę skuteczności bezhalogenowych środków ogniochronnych w postaci związków fosforowych współdziałających ze związkami azotu, glinu i krzemu na wybrane właściwości palne materiałów powstałych na bazie żywicy epoksydowej Epidianu 5.

W celu określenia wpływu zastosowanych antypirenów na parametry pożaru oznaczono szybkość wydzielania ciepła i dymu, zapalność materiału, termostabilność, oznaczono stężenie tlenku i ditlenku węgla emitowanego z 1 kilograma materiału powstałego podczas rozkładu niemodyfikowanych oraz modyfikowanych ogniochronnie materiałów epoksydowych. Ze względu na fakt, że ponad 80% wypadków śmiertelnych w czasie pożarów jest spowodowane przez dym, dokonano analizy zmian zasięgu widzialności w dymie powstałym w trakcie rozkładu termicznego i spalania materiałów epoksydowych w układzie pomieszczenie – korytarz podczas pierwszej fazy rozwoju pożaru. Dodatkowo przeprowadzono oznaczenia wartości wskaźników tlenowych i ciepła spalania w funkcji stężeń zastosowanych antypirenów w celu określenia względnej zapalności analizowanych materiałów i odpowiednio ich wydajności cieplnej. Oprócz właściwości palnych badanego materiału przeprowadzono ocenę właściwości mechanicznych i użytkowych otrzymanych kompozycji epoksydowych w celu sprawdzenia, czy dodane środki ogniochronne nie powodują ich pogorszenia.

Przeprowadzone badania na kalorymetrze stożkowym, umożliwiły udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy zastosowanie wybranych przez autorkę antypirenów ograniczyło palność i dymotwórczość otrzymanych kompozycji, a co jest również z tym związane, zwiększyło bezpieczeństwo ludzi podczas ewentualnego pożaru z ich udziałem.

Na podstawie przeprowadzonych kompleksowych badań za pomocą kalorymetru stożkowego, bomby kalorymetrycznej, termograwimetru, kamery termowizyjnej, aparatury umożliwiającej oznaczenie parametrów wytrzymałościowych, mikroskopu skaningowego i innych dokonano oceny materiałów. Stwierdzono, że wszystkie środki ogniochronne spowodowały zmniejszenie palności materiału epoksydowego. Świadczą o tym mniejsze wartości ciepła spalania, podwyższone wartości wskaźników tlenowych oraz mniejsze maksymalne wartości szybkości wydzielania ciepła w porównaniu z niemodyfikowaną ogniochronnie żywicą epoksydową Epidian 5.

Najbardziej efektywnym środkiem ogniochronnym okazał się dodatek 10% wag. polifosforanu melaminy, który spowodował że żywica epoksydowa nim modyfikowana została zaklasyfikowana jako materiał trudnozapalny.

ABSTRACT

Polymer materials – both unmodified and flame-retardant modified – are being more and more widely used in almost all spheres of everyday life, because of their numerous merits, e.g. ease of processing, high resistance to chemical factors, low density, widespread availability and aesthetically pleasing appearance.

However, despite their numerous advantages, polymers also have certain flaws, namely, they are flammable and ignite easily and from a small flame, which results in serious fire hazard. That is why the thesis evaluates the effectiveness of the protective influence of halogen-free flame retardants in the form of phosphorus-based compounds combined with nitrogen, aluminum and silicon compounds on selected flame properties of Epidian 5 epoxy- based materials.

In order to determine the influence of used antipirens on the fire parameters, a number of properties were measured: rate of heat and smoke generation, combustibility of the material, and toxicity of the gaseous phase generated during the decomposition of unmodified and flame retardant-modified epoxy materials. Visibility changes in smoke generated during thermal decomposition and burning of epoxy materials in the room-corridor system were also analyzed, as over 80% of fatal accidents in fires are caused by smoke.

Additionally, oxygen coefficients and heat of combustion values were determined as the function of concentration of used antipirens in order to establish relative combustibility of analyzed materials and their heat efficiency. Mechanical and practical properties of the resulting epoxy compositions were also evaluated to verify if they are not reduced by the flame retardants added.

The experiments performed explain whether antipirens chosen by the author limit combustibility of resulting compositions and, what follows, whether it would increase safety of people in case of fire. It is an important issue because – as the specialist literature indicates – large quantities of flame retardants limit the combustibility of material, but at the same time increases its toxicity and smoke volume when burnt.

The results of cone calorimeter tests and bomb calorimeter, thermogravimetric analysis as well as data gathered by thermographic camera and LOI measurements indicated that all applied fire retardants systems diminished flammability of epoxy

resin. Comparing to unmodified Epidian 5 the prepared compositions revealed decrease in heat of combustion, increased oxygen index and decreased values of maximum heat release rates.

Melamine polyphosphate (MP) was found the most effective fire retardant among all tested compositions. The epoxy resin containing 10 wt% of MP was classified as a hardly flammable material. Moreover, the self-ignition of that sample was observed at significantly higher temperatures than that determined for raw epoxy resin.