

# Wpływ dodatku hydroksytlenku glinu na krytyczny czas redukcji widzialności w dymie powstałym ze spalania lub pirolizy żywicy epoksydowej<sup>\*)</sup>

Tomasz Węsierski<sup>1), \*\*)</sup>, Aneta Łukaszek-Chmielewska<sup>1)</sup>, Marek Konecki<sup>1)</sup>, Tomasz Drzymała<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.723](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.723)

**Streszczenie:** Zbadano wpływ dodatku 5 % mas. hydroksytlenku glinu [AlO(OH)] na wydłużenie krytycznego czasu redukcji widzialności w strefie dymu wydzielanego podczas spalania lub pirolizy żywicy epoksydowej (Epidian 5).

**Słowa kluczowe:** spalanie żywicy epoksydowej, krytyczny czas redukcji widzialności, ewakuacja, uniepalniacz, zasięg widzialności.

## Influence of aluminum hydroxide oxide addition on the critical time of visibility reduction in smoke from pyrolysis and combustion of epoxy resin

**Abstract:** The effect of the addition of 5 wt % aluminum hydroxide oxide [AlO(OH)] to epoxy resin Epidian 5 on the improvement in evacuation conditions from a smoke-filled area during the burning or pyrolysis of the resin has been investigated. An increase in the critical time of visibility reduction was observed.

**Keywords:** epoxy resin combustion, critical time of visibility reduction, evacuation, flame retardant, visibility range.

Zjawisko pożaru jest definiowane w literaturze jako niekontrolowana reakcja spalania, której towarzyszy wydzielanie ciepła i przenoszenie masy. Głównymi czynnikami decydującymi o zagrożeniu ludzi w trakcie pożaru są m.in.: dym, toksyczne produkty spalania, deficyt tlenu, wysoka temperatura gazów pożarowych oraz oddziaływanie płomieni. Z danych statystycznych wynika, że 3–4 % ludzi ginie w wyniku bezpośredniego oddziaływania płomieni na organizm ludzki, a przyczyną ponad 80 % wypadków śmiertelnych w trakcie pożarów jest dym [1, 2]. Dym stanowi poważne zagrożenie dla ludzi ze względu na zawarte w nim toksyczne produkty rozkładu termicznego i spalania. Ponadto ogranicza on widzialność w pomieszczeniu, co utrudnia — a czasami nawet zupełnie uniemożliwia — przeprowadzenie ewakuacji ludzi z budynku.

Dym definiuje się jako dyspersyjny układ aerozolu, składający się z dwóch faz: fazy gazowej, odpowie-

dzialnej za toksyczność środowiska pożarowego, oraz fazy złożonej z cząstek ciekłych i stałych, decydującej o zasięgu widzialności. Ilość wydzielanego dymu zależy między innymi od budowy chemicznej materiału oraz stosowanych dodatków, takich jak: plastyfikatory i napelniacze (w tym związki organiczne i nieorganiczne) działające jednocześnie jako antypireny i supresanty dymu, stężenia tlenu w otoczeniu i rodzaju spalania (płomieniowe lub bezpłomieniowe) [3–13].

Gęstość oraz ilość generowanego dymu zwiększają się wraz z ciężarem cząsteczkowym spalających się węglowodorów, przy czym proste węglowodory alifatyczne wydzielają znacznie mniej dymu niż wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Zdolności dymotwórcze węglowodorów rosną w szeregu: *n*-alkany < izo-alkany < alkeny < węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe < węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe [14].

W warunkach bezpłomieniowego rozkładu termicznego ilość wydzielanego z materiałów dymu jest zazwyczaj większa niż ilość dymu powstałego w warunkach spalania płomieniowego. Dotyczy to szczególnie tworzyw polimerowych. W trakcie spalania płomieniowego, w wyniku reakcji zachodzących pod wpływem płomieni, łańcuch polimerowy dzieli się na mniejsze fragmenty, a niektóre z nich ulegają utlenieniu do tlenku lub ditlenku węgla, co nie powoduje zwiększenia gęstości dymu. Natomiast w warunkach bezpłomieniowych łańcuch polimerowy się rozpada,

<sup>1)</sup> Szkoła Główna Służby Pożarniczej, ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa.

<sup>\*)</sup> Materiał zawarty w tym artykule był prezentowany na XIV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Polimery i kompozyty konstrukcyjne — KOMPOZYT 2014” w dniach 7–10 października 2014 r. w Istebnej.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [wesierskitomasz@poczta.onet.pl](mailto:wesierskitomasz@poczta.onet.pl)

ale poszczególne elementy są większe i nie ulegają utlenieniu do tlenu lub ditlenku węgla.

Zastosowanie dodatków w postaci plastyfikatorów lub napelniaczy skutkuje, w zależności od wprowadzanego napelniacza, zmniejszeniem, a w niektórych przypadkach zwiększeniem dymotwórczości tworzyw polimerowych. Do grupy uniepalniaczy, będących jednocześnie supresantami dymu, dodawanych do wielu materiałów polimerowych, zalicza się związki zawierające atomy metalu. Są to m.in. wodorotlenki glinu i magnezu, tlenki i sole cynku, cyny, boru, niklu, bizmutu oraz związki kompleksowe. Ostatnio coraz większym zainteresowaniem cieszą się organiczne i nieorganiczne związki fosforowe, jako skuteczne środki ogniochronne, niepowodujące zwiększenia zadymienia w środowisku pożaru [14, 15]. Głównym zadaniem uniepalniaczy wprowadzanych do materiału jest zazwyczaj zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się ognia na powierzchni materiału palnego lub obniżenie temperatury w strefie spalania, a tym samym zmniejszenie jego intensywności.

W pracy omówiono wpływ dodatku 5 % mas. hydroksytlenku glinu [AlO(OH)] na szybkość zmniejszania się zasięgu widzialności w dymie wydzielanym z żywicy epoksydowej Epidian 5, narażonej na zewnętrzny strumień ciepła ( $Q_{zewn} = 30, 50$  oraz  $70 \text{ kW/m}^2$ ). Obliczenia wykonano w odniesieniu do modelowego układu o objętości  $187,5 \text{ m}^3$ , z zastosowaniem metodyki przedstawionej w publikacji [7].

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach wykorzystano żywicę epoksydową o nazwie handlowej Epidian 5 (Ep 5), produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzynia” w Nowej Sarzynie [16], sieciowaną utwardzaczem Z-1 [17]. Uniepalniającym dodatkiem do żywicy był hydroksytlenek glinu [AlO(OH)], produkcji firmy Nabalec A [18].

### Wytwarzanie kompozytów

Przygotowanie materiałów do badań obejmowało wytworzenie mieszanek, utwardzenie kompozycji oraz przygotowanie kształtek. Składniki kompozycji (żywica + uniepalniacz) dokładnie mieszano w mieszalniku zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne o szybkości obrotów ok. 3500 obr/min. Po odpowietrzeniu, do układu wprowadzano utwardzacz Z-1 w takiej samej ilości, jak w przypadku żywicy niemodyfikowanej ogniochronnie (10,5 cz. mas. Z-1 na 100 cz. mas. Ep 5). Ponownie mieszano mechanicznie i odpowietrzano w ciągu 5–10 min, po czym kompozycje przelewano do przygotowanych wcześniej form i tak przygotowane próbki pozostawiano w temperaturze pokojowej do utwardzenia. Aby zapewnić całkowite utwardzenie próbek, sezonowano je przez 14 dni.

### Przygotowanie próbek do badań

Do oznaczenia cech pożarowych z każdego rodzaju badanego materiału przygotowano po pięć próbek o wymiarach  $100 \times 100 \times 8 \text{ mm}$ . Przed przystąpieniem do badań próbki zważono, a następnie owinięto folią aluminiową i tylną część osłoniono kocem ceramicznym w celu zminimalizowania transportu masy i ciepła na krawędziach próbki. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w komorze spalania kalorymetru.

### Metodyka badań

Przed każdą serią pomiarów, zgodnie z normą ISO 5660:2002, przeprowadzano kalibrację wagi, grzejnika oraz analizatora użycia tlenu i szybkości wydzielania ciepła [19]. Kalibrację grzejnika wykonywano również w przypadku zmiany wartości strumienia ciepła. Niepewność pomiaru gęstości promieniowania cieplnego wynosiła  $\pm 2 \%$ . Kalibracji układu pomiarowego gęstości optycznej dokonano za pomocą dwóch filtrów rozpraszających o gęstościach optycznych 0,3 i 0,8, przy założeniu 100 % transmitancji. Prędkość przepływu gazów spalinowych w wyciągu była równa  $0,024 \pm 0,002 \text{ m}^3/\text{s}$ . Odchylenia wartości szybkości wydzielania ciepła w trakcie spalania metanu, pod wpływem turbulencji płomienia, wynosiły  $\pm 1,5 \%$ .

– Badania doświadczalne przeprowadzono za pomocą kalorymetru stożkowego, z zastosowaniem ekspozycji cieplnej 30, 50 oraz  $70 \text{ kW/m}^2$ . Typem inicjacji reakcji spalania był zapłon, w warunkach orientacji poziomej próbek w stosunku do radiatora. Przyjęty obiekt modelowy o kubaturze  $187,5 \text{ m}^3$  odpowiada przeciętnej wielkości mieszkania (o powierzchni  $62,5 \text{ m}^2$  i wysokości 3 m) w polskim mieście w roku 2013. Analizy dokonano przy założeniu, że wydzielający się dym jest jednorodny i rozchodzi się równomiernie w całej objętości, a proces mieszania dymu z otaczającym powietrzem jest turbulentny. Założono również, iż nie ma fizycznych przeszkód utrudniających rozchodzenie się dymu.

– Do obliczeń modelowych czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności, zgodnie z badaniami Rasbasha przyjęto 3-metrowy krytyczny zasięg widzialności w przypadku pomieszczenia znanego i 10-metrowy – pomieszczenia nieznanego [20]. W odniesieniu do przedmiotów świecących światłem własnym przyjęto, zgodnie z PN-EN 60695-6-1, wartość  $C = 8,0$ , a w odniesieniu do przedmiotów świecących światłem odbitym  $C = 3,0$  [21]. Założono też, że warunki panujące w kalorymetrze stożkowym są identyczne, jak warunki spalania w układzie modelowym o zadanej objętości. W analizie nie uwzględniono skutku działania substancji drażniących oczy, które mogą spowodować zmniejszenie widzialności nawet o 95 % [20]. Zasięg widzialności obliczono z zależności:

$$Z(t) = \frac{C \cdot V}{SEA_{sr}[m_0 - m(t)]} \quad (1)$$

gdzie:  $Z(t)$  – zasięg widzialności w funkcji czasu,  $SEA$  – powierzchnia ekstynkcji właściwej ( $m^2/kg$ ),  $V$  – kubatura pomieszczenia ( $m^3$ ),  $m_0$  – początkowa masa próbki (kg),  $m(t)$  – masa próbki w dowolnej chwili czasu  $t$  (kg),  $C$  – stała charakterystyczna dla sposobu świecenia obserwowanego przedmiotu w dymie.

Na podstawie pomiarów szybkości wydzielania dymu oszacowano krytyczny czas redukcji widzialności, wykorzystując w tym celu wykresy otrzymane z równania (1), analizowane metodą rzutu na oś odciętych [7].

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wartości średniej, efektywnej, pochłaniającej światło powierzchni cząstek dymu wydzielanego w czasie rozkładu 1 kg badanego materiału [ $SEA_{sr}$  ( $m^2/kg$ )] oraz jej niepewność pomiarową na poziomie istotności  $\alpha = 0,1$ , wyznaczone w zewnętrznym strumieniu ciepła równym 30, 50 oraz 70  $kW/m^2$ , przedstawiono w tabeli 1.  $SEA_{sr}$  określano w zakresie spalania płomieniowego, gdzie osiągnano stan krytycznej redukcji widzialności zarówno

**T a b e l a 1.** Wartości  $SEA_{sr}$  oraz jej niepewność pomiarowa na poziomie istotności  $\alpha = 0,1$  ( $\Delta SEA_{sr}$ ) wyznaczone w różnym zewnętrznym strumieniu ciepła ( $Q_{zewn}$ )

**T a b l e 1.** The values of average specific extinction area ( $SEA_{sr}$ ) and its measurement uncertainty at the significance level  $\alpha = 0.1$  at external heat fluxes of 30, 50 and 70  $kW/m^2$

	$SEA_{sr} \pm \Delta SEA_{sr}, m^2/kg$		
	$Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	$Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	$Q_{zewn} = 70 kW/m^2$
Ep 5	$(10,3 \pm 1,3) \cdot 10^2$	$(12,3 \pm 1,6) \cdot 10^2$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^2$
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH)	$(9,6 \pm 1,3) \cdot 10^2$	$(9,7 \pm 0,8) \cdot 10^2$	$(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^2$

w przypadku przedmiotów świecących światłem własnym, jak i odbitym. Analiza wykazała, iż mimo zauważalnej różnicy (7–20 %), przeciętne wartości  $SEA_{sr}$  odnoszące się do żywicy modyfikowanej AIO(OH) i niemodyfikowanej można uznać z prawdopodobieństwem  $P = 90\%$  za istotnie różne (niezgodne ze sobą) tylko w przypadku strumienia ciepła o wartości 50  $kW/m^2$  (tabela 2). Jest to efekt dużych wartości niepewności pomiarowych  $\Delta SEA_{sr}$  i współczynnika zmienności  $V_{SEA}$  wynoszącego w większości przypadków ponad 30 %. Duża zmienność jest cechą charakterystyczną pomiarów  $SEA$  wszystkich badanych próbek.

W przypadku tej samej kompozycji [zarówno Ep 5, jak i Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH)] istotne różnice  $SEA_{sr}$  obserwuje się w zewnętrznym strumieniu ciepła równym 70  $kW/m^2$ , czego przyczyną może być intensywniejsza w tych warunkach fragmentacja łańcuchów polimerowych. Im mniejsza jest ich długość, tym mniejsze też prawdopodobieństwo tworzenia układów wielopierścieniowych oraz sadzy. Potwierdzają to wartości czasów potrzebnych do zapłonu próbki, które w przypadku  $Q_{zewn} = 70 kW/m^2$  są ponad czterokrotnie mniejsze niż w przypadku  $Q_{zewn} = 30 kW/m^2$  (tabela 3, rys. 1).

**T a b e l a 3.** Czas potrzebny do zapłonu próbki w zewnętrznym strumieniu ciepła o różnej wartości

**T a b l e 3.** Time required for the ignition of the sample at different external heat fluxes

	$t_{zapłn} s$		
	$Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	$Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	$Q_{zewn} = 70 kW/m^2$
Ep 5	108	50	25
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH)	100	48	20

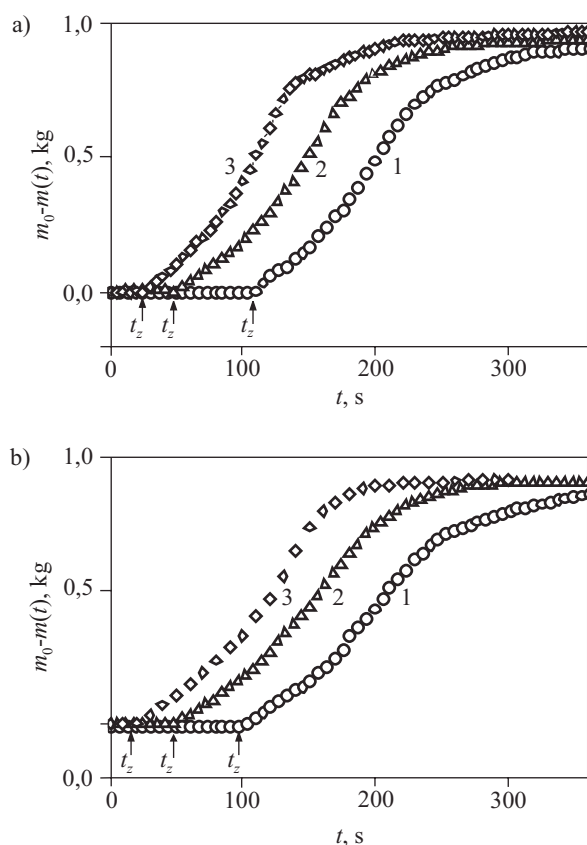
**T a b e l a 2.** Kryterium zgodności  $SEA_{sr}$  żywicy Ep 5 modyfikowanej dodatkiem 5 % mas. AIO(OH) i niemodyfikowanej

**T a b l e 2.**  $SEA_{sr}$  compatibility criterion for non-modified Ep 5 resin and Ep 5 modified with 5 wt % AIO(OH)

Kryterium zgodności $ X_1 - X_2  \leq \Delta X_1 + \Delta X_2$	Ep 5, $Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	Ep 5, $Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	Ep 5, $Q_{zewn} = 70 kW/m^2$	Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH), $Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH), $Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH), $Q_{zewn} = 70 kW/m^2$
Ep 5 $Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	–	Z	N	Z	Z	N
Ep 5 $Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	Z	–	N	Z	N	N
Ep 5 $Q_{zewn} = 70 kW/m^2$	N	N	–	N	N	Z
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH) $Q_{zewn} = 30 kW/m^2$	Z	Z	N	–	Z	N
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH) $Q_{zewn} = 50 kW/m^2$	Z	N	N	Z	–	N
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH) $Q_{zewn} = 70 kW/m^2$	N	N	Z	N	N	–

Z – zgodne (jednakowe), N – niezgodne (różne).

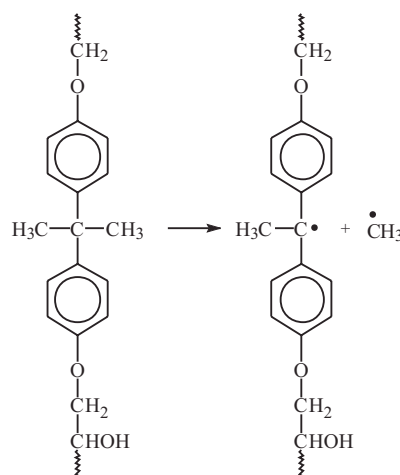
Z – compatible (identical), N – non-compatible (different).



Rys. 1. Ubytek masy próbki: a) żywicy niemodyfikowanej Ep 5, b) żywicy modyfikowanej Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH), w zewnętrznym strumieniu ciepła: 1) 30 kW/m<sup>2</sup>, 2) 50 kW/m<sup>2</sup>, 3) 70 kW/m<sup>2</sup>  
 Fig. 1. Mass loss of the sample: a) non-modified Ep 5 resin, b) Ep 5 modified with 5 wt % AlO(OH) in the external heat flux: 1) 30 kW/m<sup>2</sup>, 2) 50 kW/m<sup>2</sup>, 3) 70 kW/m<sup>2</sup>

W bardzo dużym strumieniu ciepła łatwo tworzą się małowcząsteczkowe rodniki, także z elementów najbardziej stabilnych, tj. układów aromatycznych. W strumieniu o mniejszej wartości odrywają się przede wszystkim łańcuchy alifatyczne, zwłaszcza gdy, jako struktura przejściowa, utworzy się stabilny wolny rodnik. Analiza elementów strukturalnych Ep 5 pozwala zauważyć, że w wyniku rozerwania łańcucha polimerowego mogą się utworzyć bardzo trwałe fragmenty rodnika difenylometylowego, stabilizowanego dodatkowo przez elektrodonorowe atomy tlenu w pozycji para. Obserwacje te potwierdzają badania termicznej degradacji poli(hydroksyeteru bisfenolu A metodą TGA/MS, podczas których stwierdzono powstawanie w pierwszej kolejności cząstek metanu oraz wody [9]. Metan tworzy się na pierwszym etapie procesu w wyniku homolitycznego rozpadu wiązania C-CH<sub>3</sub> (schemat A).

W przypadku próbek modyfikowanej żywicy Ep 5 uniepalnionej AlO(OH) obserwuje się nieco krótszy czas potrzebny do zapłonu niż w przypadku żywicy niemodyfikowanej. Można to tłumaczyć m.in. oddziaływaniem atomów glinu, jako kwasów Lewisa, z układami aromatycznymi, prowadzącym do zmniejszenia gęstości elektronowej w pierścieniu, osłabienia wiązań między pierś-



Schemat A  
 Scheme A

cieniem a łańcuchem alifatycznym, a w konsekwencji do łatwiejszej degradacji.

Szybkość ubytku masy ( $dm/dt$ ) zwiększa się wraz z wartością zewnętrznego strumienia ciepła. Różnice między  $dm/dt$  modyfikowanej i niemodyfikowanej żywicy Ep 5 są jednak, podobnie jak w przypadku SEA<sub>sr</sub>, stosunkowo niewielkie (7–11 %) (tabela 4). Duże wartości niepewności pomiarowych nasuwają wniosek, że różnica między ubytkiem masy Ep 5, a ubytkiem masy Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH) nie jest istotna dla  $\alpha = 0,1$ . Zmiany wartości  $dm/dt$  takich samych próbek poddanych działaniu różnych strumieni ciepła również nie są istotne dla  $\alpha = 0,1$ , co potwierdza prawie równoległy przebieg krzywych ubytku masy w czasie (por. rys. 1).

T a b e l a 4. Średnie wartości szybkości ubytku masy ( $dm/dt$ ) badanego materiału w zewnętrznym strumieniu ciepła ( $Q_{zewn}$ )

T a b l e 4. The values of average mass loss rate  $dm/dt$  of the tested material at external heat fluxes  $Q_{zewn}$  of 30, 50 and 70 kW/m<sup>2</sup>

	$dm/dt$ , kg/s		
	$Q_{zewn} = 30 \text{ kW/m}^2$	$Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$	$Q_{zewn} = 70 \text{ kW/m}^2$
Ep 5	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(5,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH)	$(4,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$

Niepewność pomiarowa wyznaczona na poziomie istotności  $\alpha = 0,1$ .  
 Measurement uncertainty determined at the significance level  $\alpha = 0.1$ .

Rozkład termiczny materiałów w warunkach różnych SEA<sub>sr</sub> oraz  $dm/dt \neq 0$  prowadzi do ograniczenia zasięgu widzialności. Zasięg widzialności, zgodnie z równaniem (1), jest odwrotnie proporcjonalny do ubytku masy oraz wartości SEA<sub>sr</sub>. W przypadku żywicy Ep 5 niemodyfikowanej oraz modyfikowanej ogniochronnie gwałtowne zmniejszenie widzialności obserwuje się po rozpoczęciu spalania płomieniowego, czemu odpowiada nagła zmiana nachylenia krzywej ubytku masy w funkcji czasu

(rys. 1). Czasy krytyczne ( $t_{kr}$ ) ograniczenia widzialności przedmiotów świecących światłem własnym ( $C = 8$ ) oraz światłem odbitym ( $C = 3$ ) zmieniają się od 11 do 165 s od chwili zapłonu próbki o masie przeliczeniowej 1 kg. Największe  $t_{kr}$  obserwuje się w odniesieniu do zewnętrznego strumienia ciepła wynoszącego  $70 \text{ kW/m}^2$  (tabela 5, 6, rys. 2). Natomiast różnice  $t_{kr}$  odpowiadającego  $Q_{zewn} = 30 \text{ kW/m}^2$  oraz  $Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$  można uznać za zanedbywalne. W każdym z rozpatrywanych przypadków wartość  $t_{kr}$  modyfikowanej ogniochronnie żywicy jest większa niż  $t_{kr}$  żywicy niemodyfikowanej. Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 7 obliczono, że w przypadku zapalenia żywicy Ep 5 modyfikowanej dodatkiem AIO(OH) czas, w którym można się bezpiecznie ewakuować jest o  $14 \pm 4 \text{ s}$  (dla  $\alpha = 0,1$ ) krótszy niż w przypadku zapalenia żywicy Ep 5 niemodyfikowanej.

**T a b e l a 5.** Krytyczne czasy redukcji widzialności niemodyfikowanej żywicy Ep 5

**T a b l e 5.** The values of critical times of visibility reduction for non-modified Ep 5 resin

	$t_{kr}$ , s		$Q_{zewn}$ kW/m <sup>2</sup>
	$Z_{kr} = 10 \text{ m}$	$Z_{kr} = 3 \text{ m}$	
C = 3	11 <sup>a)</sup> (119) <sup>b)</sup>	44 (152)	30
	15 (65)	46 (96)	50
	26 (51)	70 (95)	70
C = 8	37 (145)	88 (196)	30
	39 (89)	98 (148)	50
	58 (83)	135 (160)	70

<sup>a)</sup> Wartości przed nawiasem: czas liczony od chwili rozpoczęcia spalania płomieniowego próbki.

<sup>a)</sup> Values before parenthesis: time counted from the beginning of flame combustion of the sample.

<sup>b)</sup> Wartości w nawiasie: czas liczony od chwili narażenia próbki na badany strumień ciepła.

<sup>b)</sup> Values in parenthesis: time counted from the moment of thermal exposure of the sample to the tested heat flux.

**T a b e l a 6.** Krytyczne czasy redukcji widzialności żywicy Ep 5 modyfikowanej dodatkiem 5 % mas. AIO(OH)

**T a b l e 6.** The values of critical times of visibility reduction for Ep 5 resin modified with 5 wt % AIO(OH)

	$t_{kr}$ , s		$Q_{zewn}$ kW/m <sup>2</sup>
	$Z_{kr} = 10 \text{ m}$	$Z_{kr} = 3 \text{ m}$	
C = 3	19 <sup>a)</sup> (119) <sup>b)</sup>	60 (160)	30
	20 (68)	61 (109)	50
	31 (51)	85 (105)	70
C = 8	50 (150)	120 (220)	30
	48 (96)	120 (168)	50
	68 (88)	150 (170)	70

<sup>a)</sup> Wartości przed nawiasem: czas liczony od chwili rozpoczęcia spalania płomieniowego próbki.

<sup>b)</sup> Wartości w nawiasie: czas liczony od chwili narażenia próbki na badany strumień ciepła.

**T a b e l a 7.** Różnice między krytycznym czasem redukcji widzialności żywicy Ep 5 niemodyfikowanej oraz modyfikowanej dodatkiem 5 % mas. AIO(OH)

**T a b l e 7.** Differences of critical times of visibility reduction for non-modified Ep 5 resin and Ep 5 modified with 5 wt % AIO(OH)

	$dt_{kr}$ , s		$Q_{zewn}$ kW/m <sup>2</sup>
	$Z_{kr} = 10 \text{ m}$	$Z_{kr} = 3 \text{ m}$	
C = 3	8 <sup>a)</sup> (0) <sup>b)</sup>	16 (8)	30
	5 (3)	15 (13)	50
	5 (0)	15 (10)	70
C = 8	13 (5)	32 (24)	30
	9 (7)	22 (20)	50
	10 (5)	15 (10)	70

<sup>a)</sup> Wartości poza nawiasem: czas liczony od momentu spalania płomieniowego próbki.

<sup>b)</sup> Wartości w nawiasie: czas liczony od momentu narażenia próbki na badany strumień ciepła.

Należy również rozważyć oddziaływanie bodźca termicznego w warunkach pożarowych przed zapłonem próbki. W rozpatrywanych przypadkach zewnętrzny strumień ciepła powoduje zapłon próbki żywicy modyfikowanej ogniochronnie na ogół o 5 s szybciej niż próbki żywicy niemodyfikowanej (tabela 3). Czas, który pozostaje na ewakuację po zapaleniu próbki Ep 5 z hydroksytlenkiem glinu jest więc tylko o 9 s dłuższy niż w przypadku próbki Ep 5.

Z równania (2), przedstawiającego odwrotność zasięgu widzialności w funkcji czasu (rys. 3), wyznaczono parametr kinetyczny procesu, zdefiniowany jako stała szybkości redukcji widzialności  $k_{rw}$  ( $\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ):

$$\frac{1}{Z} = k_{rw}t + \text{const} \quad (2)$$

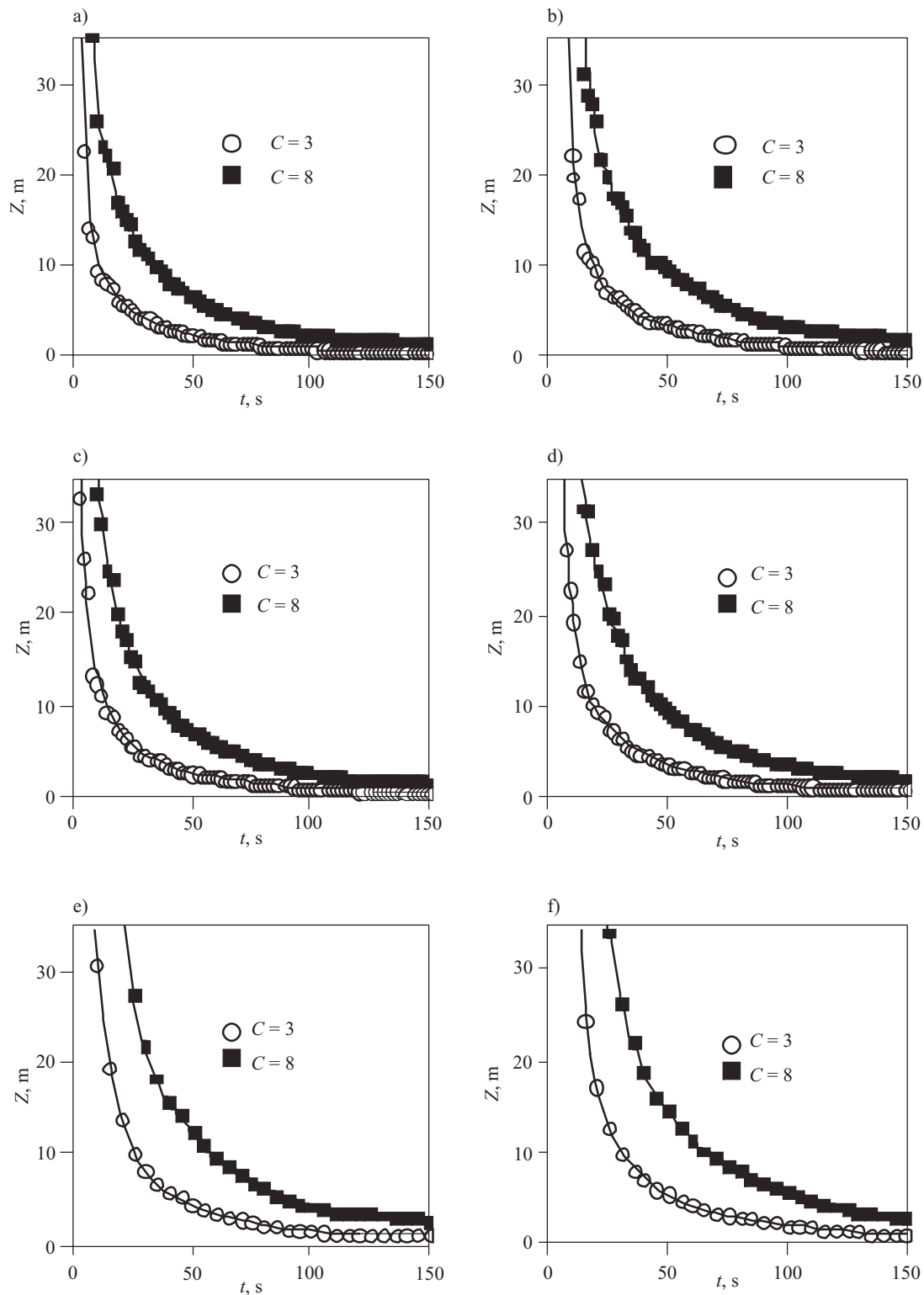
Wyznaczone wartości  $k_{rw}$  w odniesieniu do pierwszej minuty spalania płomieniowego przedstawiono w tabeli 8. Do zależności  $1/Z = f(t)$ , zgodnie z (2), dopasowano linię trendu równania liniowego  $y = ax + b$ . Dopasowanie wykazywało wysoki współczynnik korelacji ( $R^2 \approx 1$ ), potwierdzający poprawność wyboru przyjętej zależności.

**T a b e l a 8.** Stałe szybkości redukcji widzialności ( $k_{rw}$ ) żywicy Ep 5 niemodyfikowanej oraz modyfikowanej dodatkiem 5 % mas. AIO(OH) (oznaczenie w pierwszej minucie spalania płomieniowego)

**T a b l e 8.** Visibility reduction rate constants  $k_{rw}$  for the non-modified Ep 5 resin and Ep 5 modified with 5 wt % AIO(OH) (determined for first minute of flame combustion)

	$k_{rw}$ , $\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
	$Q_{zewn} = 30 \text{ kW/m}^2$	$Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$	$Q_{zewn} = 70 \text{ kW/m}^2$
Ep 5	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
Ep 5 + 5 % mas. AIO(OH)	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$

Wartości  $k_{rw} \pm \Delta k_{rw}$  wskazują, że dodatek 5 % mas. AIO(OH) do żywicy Ep 5 w istotnym stopniu wpłynął na

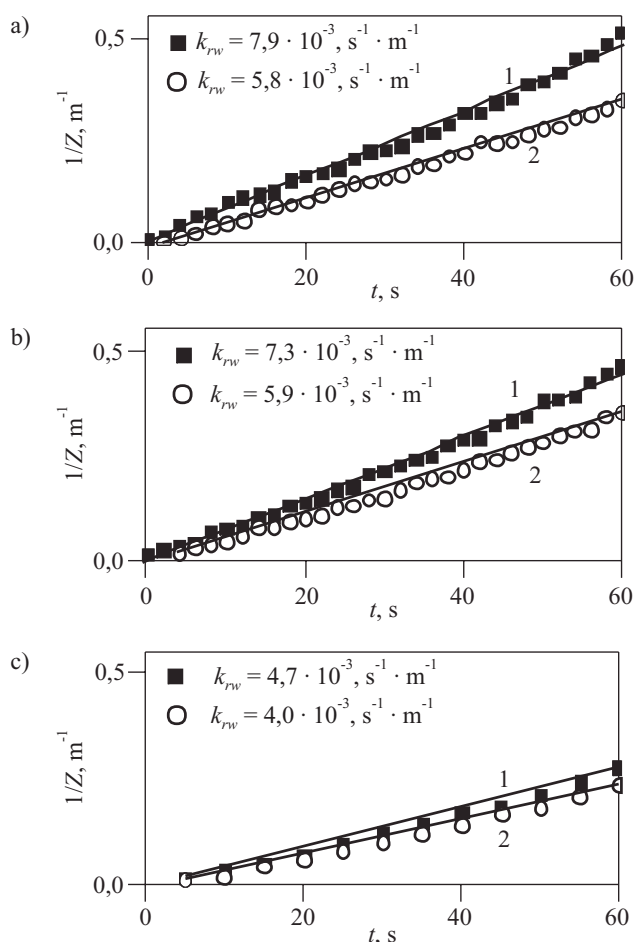


Rys. 2. Zasięg widzialności w funkcji czasu w zakresie spalania płomieniowego: a) Ep 5,  $Q_{zewn} = 30 \text{ kW/m}^2$ , b) Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH),  $Q_{zewn} = 30 \text{ kW/m}^2$ , c) Ep 5,  $Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$ , d) Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH),  $Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$ , e) Ep 5,  $Q_{zewn} = 70 \text{ kW/m}^2$ , f) Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH),  $Q_{zewn} = 70 \text{ kW/m}^2$

Fig. 2. Visibility range as a function of time for the flame combustion: a) non-modified Ep 5 resin,  $30 \text{ kW/m}^2$ , b) Ep 5 + 5 wt % AlO(OH),  $30 \text{ kW/m}^2$ , c) non-modified Ep 5 resin,  $50 \text{ kW/m}^2$ , d) Ep 5 + 5 wt % AlO(OH),  $50 \text{ kW/m}^2$ , e) non-modified Ep 5 resin,  $70 \text{ kW/m}^2$ , f) Ep 5 + 5 wt % AlO(OH),  $70 \text{ kW/m}^2$

zmniejszenie szybkości ograniczenia zasięgu widzialności, a jednocześnie na wydłużenie czasu umożliwiające bezpieczną ewakuację. Analiza wartości  $k_{rw}$  wskazu-

je, że najmniejsze ograniczenie zasięgu widzialności występuje w warunkach zewnętrznego strumienia ciepła równego  $70 \text{ kW/m}^2$ .



Rys. 3. Zależność  $1/Z = f(t)$  w zakresie spalania płomieniowego: 1) Ep 5, 2) Ep 5 + 5 % mas. AlO(OH)

Fig. 3. Plot of  $1/Z = f(t)$  in the flame combustion range: 1) non-modified Ep 5 resin, 2) Ep 5 + 5 wt % AlO(OH)

### PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy wartości  $SEA_{sr}$  oraz  $dm/dt$ , odpowiadających próbkom żywicy Ep 5 niemodyfikowanej oraz modyfikowanej ogniochronnie dodatkiem 5 % mas. AlO(OH), stwierdzono rozbieżności mieszczące się w przedziale 7–20 %. Jednak tylko zmiany wartości  $SEA_{sr}$  obserwowane w zewnętrznym strumieniu ciepła  $Q_{zewn} = 50 \text{ kW/m}^2$  można uznać za mieszczące się poza granicami niepewności metody.

Podobnie, różnice krytycznych czasów redukcji widzialności ( $dt_{kr} + \Delta dt_{kr} = 14 \pm 4 \text{ s}$ ) żywicy Ep 5 modyfikowanej i niemodyfikowanej ogniochronnie nie są duże, zwłaszcza po uwzględnieniu krótszego o 5 s czasu potrzebnego do zapłonu próbki modyfikowanej dodatkiem AlO(OH). Można więc stwierdzić, że w celu wyraźnego polepszenia ognioodporności żywicy Ep 5 należy zastosować większy niż 5 % mas. dodatek AlO(OH). Wniosek ten potwierdzają doniesienia literaturowe wskazujące na wysoką skuteczność ogniochronną wodorotlenków oraz hydroksytlenków glinu i magnezu użytych w stężeniach rzędu kilkudziesięciu procent [21–23].

### LITERATURA

- [1] Sychta Z.: „Badanie materiałów i kryteria oceny z punktu widzenia stwarzanego zagrożenia pożarowego”, Politechnika Szczecińska, Prace Naukowe 1985, str. 299.
- [2] “Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis”, American Institute of Chemical Engineers, Nowy Jork 1989.
- [3] Östman B.A.-L.: “Heat Release in Fires” (red. Babraskas V., Grayson S.), Elsevier Science Publ. Ltd., Nowy Jork 1992, str. 233–250.
- [4] Drysdale D.: “An introduction to Fire Dynamics”, John Wiley and Sons, 1985.
- [5] Tewarson A.: “Generation of Heat and Chemical Compounds in Fire”, Section 1/Chapter 13 w “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering”, NFPA, USA 1988.
- [6] Konecki M.: *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* **2005**, 2 (134), 39.
- [7] Konecki M., Półka M.: *Polimery* **2006**, 51, 293.
- [8] Farmahini-Farahani M., Jafari S.H., Khonakdar H.A. i in.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, 292, 1103. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200700079>
- [9] Corres M.A., Zubitur M., Cortazar M., Mugica A.: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 92, 407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.002>
- [10] Lin J., Yang Q., Wen X. i in.: *Journal of Polymer Research* **2011**, 18, 1667. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-011-9572-z>
- [11] Lai X., Tang S., Li H., Zeng X.: *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 113, 22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.009>
- [12] Wang J.J., Wang L., Xiao A.G.: *Polymer-Plastic Technology and Engineering* **2009**, 48, 297. <http://dx.doi.org/10.1080/03602550802675645>
- [13] Tai Q.L., Shan X.Y., Song L. i in.: *Polymer Composites* **2014**, 35, 167. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.22646>
- [14] Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
- [15] Shariatnia Z., Javeri N., Shekarriz S.: *Carbohydrate Polymers* **2015**, 118, 183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.039>
- [16] Karta charakterystyki Epidian 5. <http://www.cedar.com.pl> [dostęp 22.01.2015].
- [17] Utwardzacz Z-1. <http://www.cedar.com.pl> [dostęp 07.06.2014].
- [18] <http://www.nabaltec.de> [dostęp: 07.05.2012].
- [19] Rasbash D.J.: *Engineers Journal* **1951**, 11, 46.
- [20] Jin T.: *Journal of Fire and Flammability* **1979**, 9, 135.
- [21] Camino G., Maffezzoli A., Braglia M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 74, 457. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00167-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00167-7)
- [22] Xu T., Huang X., Zhao Y.: *Fire Safety Journal* **2011**, 46, 300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2011.05.001>
- [23] Hu Y.H., Han X., Tan R.: *Chinese Journal of Chemical Physics* **2007**, 20, 185. [http://dx.doi.org/10.1360/cjcp2007.20\(2\).185.6](http://dx.doi.org/10.1360/cjcp2007.20(2).185.6)