

MARZENA PÓŁKA

Szkoła Główna Służby Pożarniczej
ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa
e-mail: mpolka@sgsp.edu.pl

Analiza szybkości wydzielania ciepła i dymu z materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi

Streszczenie — Analizowano wpływ wybranych środków ogniochronnych na właściwości palne i pożarowe materiałów epoksydowych. Modyfikacji antypirenami poddano żywicę Epidian 5 (Ep 5), dodając do niej 3 lub 6 % mas. Exolitu bądź 3 lub 5 % mas. Nanomeru bądź też 3 % mas. Nanomeru + 3 % mas. Exolitu lub 3 % mas. Nanomeru + 6 % mas. Exolitu. Metodą kalorymetru stożkowego oznaczano szybkości wydzielania ciepła i dymu, zapalność materiału, gęstość dymu oraz toksyczność fazy lotnej tworzącej się podczas rozkładu niemodyfikowanych oraz modyfikowanych przeciwogniowo materiałów epoksydowych, w warunkach różnych gęstości strumieni cieplnych. Stwierdzono, że najkorzystniejszy efekt modyfikacji z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego materiałów uzyskano w przypadku zastosowania dwóch antypirenów jednocześnie, w stężeniach 3 % mas. Nanomeru i 6 % mas. Exolitu.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, antypireny, spalanie materiałów epoksydowych, modyfikacja, szybkość wydzielania ciepła.

STUDIES ON THE SMOKE FORMATION AND HEAT RELEASE RATES OF UNMODIFIED AND FLAME RETARDANT-MODIFIED EPOXY MATERIALS

Summary — Studies on the influence of selected flame retardants on the ignition and the combustion properties of epoxy materials have been presented. The epoxy resin Epidian 5 (Ep 5) was modified with a single or a mixture of two antipyrine as follows: 3 or 6 wt. % of Exolite, 3 or 5 wt.% of Nanomer, 3 wt.% of Nanomer and 3 wt. % of Exolite, or 3 wt. % of Nanomer and 6 wt. % of Exolite (Table 1). The smoke formation and heat release rate, the flammability of the material, the smoke density and toxicity of the volatile gas products released during the decomposition of the unmodified epoxy resin (UEp 5) and its modified species with flame retardants were all determined according to the cone calorimetric method under various heat flux conditions (Tables 2–6, Figs. 1–8). Taking into consideration the fire regulations for materials, the most effective flame retarding modification results were observed in the case of the application of a mixture of two flame retardants — 3 wt.% of Nanomer and 6 wt. % of Exolite.

Keywords: epoxy resins, antipyrines, the combustion of epoxy materials, modification, heat release rate.

WSTĘP

Tworzywa polimerowe zalicza się do najbardziej rozpowszechnionych materiałów syntetycznych wytwarzanych przez człowieka i znajdujących wszechstronne zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwie domowym. Najważniejszym ich odbiorcą jest budownictwo, gdzie tworzywa wykorzystuje się w wyposażaniu i wystroju wnętrz oraz w instalacjach elektrycznych i elektroenergetycznych. Produkcja polimerów i środków pomocniczych to jedna z największych i szybko rozwijających się branż przemysłu chemicznego. Wadą ograniczającą stosowanie tworzyw polimerowych jest niejednokrotnie ich palność, będąca wypadkową kilku

cech związanych z właściwościami dymotwórczymi i termokinetycznymi. Ograniczenie palności tworzyw można osiągnąć na drodze ich modyfikacji ogniochronnej, mającej na celu poprawę właściwości pożarowych a jednocześnie zachowanie lub polepszenie właściwości mechanicznych.

Konwencjonalne metody zmniejszania palności polegają na modyfikowaniu tworzyw polimerowych dodatkiem środków ogniochronnych, tzw. antypirenów, na przykład w postaci utwardzaczy bądź napełniaczy. Zadaniem środków ogniochronnych jest spowolnienie procesu rozkładu termicznego materiału poddanego oddziaływaniu promieniowania cieplnego, a w konsekwencji zmniejszenie szybkości spalania. W wyniku działania

antypirenów, m.in. temperatura pożaru wzrasta wolniej a zatem czas na ewakuację ludzi z pomieszczenia staje się dłuższy. Zasadniczo wyodrębnia się dwa mechanizmy działania antypirenów: fizyczny oraz chemiczny. Fizyczne działanie środka ogniochronnego polega głównie na rozcieńczaniu fazy gazowej oraz tworzeniu warstw zaporowych, blokujących przepływ masy i energii pomiędzy fazą gazową i stałą podczas spalania materiału. Działanie chemiczne zaś obejmuje udział antypirenu w wolnorodnikowych reakcjach spalania w fazie gazowej.

Wadą niektórych środków ogniochronnych jest to, że na ogół podnoszą one stopień toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania modyfikowanych polimerów w środowisku pożarowym. Tworzące się substancje chemiczne powodują, m.in. zagrożenie dla ewakuowanych z miejsca pożaru ludzi. Stąd też, właśnie ze względu na toksyczność produktów termicznego rozkładu i spalania, w ostatnich latach często zastępuje się środki zawierające chlorowec ekologicznymi inhibitorami reakcji spalania materiałów polimerowych.

Istnieje zatem konieczność prowadzenia badań dotyczących środków ogniochronnych dodawanych do materiałów polimerowych, zwłaszcza takich, które obniżają palność tworzywa a jednocześnie zmniejszają stopień toksyczności i dymotwórczości produktów termicznego rozkładu i spalania.

Celem pracy było określenie wpływu antypirenów na właściwości palne materiałów polimerowych utworzonych z Epidianu 5 (Ep 5). Badano szybkość wydzielania ciepła i dymu przez niemodyfikowane oraz modyfikowane przeciwogniowo materiały epoksydowe w warunkach różnych ekspozycji cieplnych. Szybkość wydzielania ciepła (*HRR*) w funkcji gęstości zewnętrznego strumienia ciepła stanowi parametr określający dynamikę wzrostu pożaru i decyduje o temperaturze jego górnej warstwy. Uniepalnienie tworzyw epoksydowych otrzymanych z Ep 5 ma istotne znaczenie ze względu na ich szerokie wykorzystywanie w budownictwie (elementy budowlane, osłonowe ściany działowe, przeszklenia dachów, elementy konstrukcyjne, wylewki podłogowe), a także w przemyśle tekstylnym, samochodowym, w elektronice, itd.

Podjęto próbę wytypowania, w sposób kompleksowy, optymalnych środków ogniochronnych do stosowania w żywicy epoksydowej Ep 5 na drodze analizy zależności właściwości palnych, dymotwórczości i toksyczności fazy gazowej materiałów poddanych działaniu ekspozycji cieplnej, symulującej I fazę rozwoju pożaru, od rodzaju wybranych uniepalniaczy.

ŚRODKI OGNIOPRONNE STOSOWANE W MATERIAŁACH EPOKSYDOWYCH

Coraz szersze zastosowanie materiałów epoksydowych powoduje, że rosną stawiane przez odbiorców oraz producentów wymagania dotyczące, m.in. właściwości palnych takich materiałów. Z przeglądu literatury

[1–39] wynika, że sposoby modyfikacji przeciwogniowej materiałów epoksydowych obejmują wiele rozwiązań, mianowicie:

- zastosowanie środków opóźniających nagrzewanie się powierzchni materiałów epoksydowych na skutek oddziaływania ciepła w postaci promieniowania lub konwekcji, wytwarzających porowatą zwęgloną warstwę izolującą od działania strumienia ciepła oraz utleniacza [1–10],

- wykorzystanie stabilnych w wysokiej temperaturze dodatków do materiałów polimerowych, ulegających rozkładowi termicznemu z wydzieleniem substancji hamujących rozwój spalania [1, 11–25];

- dodanie organicznych środków ogniochronnych zmniejszających powierzchnię rozprzestrzenianie płomienia po powierzchni materiału polimerowego [26–30];

- syntezę wielofunkcyjnych żywic epoksydowych o wyższym stopniu usieciowania uzyskanym podczas ich utwardzania i większej odporności termicznej [30–32];

- wprowadzenie do epoksydów środków ogniochronnych, które na skutek endotermicznego rozkładu obniżają temperaturę palnej fazy gazowej [1, 35, 36];

- wbudowanie w cząsteczkę żywicy gęsto rozmieszczonych pierścieni aromatycznych, powodujące wzrost jej sztywności i odporności termicznej [34].

Antypireny w materiałach epoksydowych mogą działać w fazie gazowej, zmieniając skład lotnych produktów rozkładu termicznego, m.in. w wyniku zwiększenia stężenia ditlenku węgla i wody, lub wydzielania rodników inhibujących proces spalania, bądź też w postaci skondensowanej, wpływając na zmianę składu i zawartości pozostałości popirolitycznej lub po rozkładzie termicznym. Skarbonizowana pozostałość uniemożliwia uwalnianie się fazy gazowej w czasie rozkładu termicznego i/lub spalania płomieniowego, powodując tym samym spowolnienie transportu ciepła i masy produktów spalania pomiędzy płomieniem a powierzchnią materiału polimerowego.

Do najczęściej stosowanych w materiałach epoksydowych grup środków ogniochronnych zalicza się:

- organiczne lub nieorganiczne środki ogniochronne z udziałem atomów fosforu, związki krzemu, azotu lub boru, związki zawierające atomy metali;

- napełniacze nieorganiczne w postaci wodorotlenków, tlenków, węglanów, nanonapełniacze [27–40];

- synergistyczne układy uniepalniaczy zawierające jednocześnie atomy fosforu i krzemu, fosforu i azotu lub fosforu, krzemu i azotu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Żywica dianowa o nazwie Epidian 5 (Ep 5, prod. Zakłady Chemiczne Organika-Sarżyna w Nowej Sarżynie) [41].

– Utwardzacz Z-1 (nazwa handlowa TECZA, trójetylenoczteteroamina o wzorze chemicznym $C_6H_{18}N_4$, prod. Zakłady Chemiczne Organika-Sarżyna w Nowej Sarżynie).

– Nanomer I.28E (powierzchniowo zmodyfikowany montmorylonit, prod. Nanocor Corporation) [42].

– Exolit RP 6580, środek ogniochronny prod. Clariant GmbH Produkte, w postaci czerwono-brązowej pasty o zawartości 60–63 % czerwonego fosforu. Gęstość w temp. 25 °C 1,68–1,78 g/cm³, lepkość w temp. 25 °C maks. 900 mPa·s [43].

Wytwarzanie kompozytów

Proces otrzymywania kompozytów obejmował dwa etapy: przygotowanie mieszanki i jej utwardzenie. Żywicę epoksydową Ep 5 utwardzano dodatkiem utwardzacza Z-1 w ilości 10–12 cz. mas./100 cz. mas. żywicy, w temperaturze pokojowej (czas żelowania 12–15 min). Wstępne utwardzenie uzyskano po upływie 3–4 h, a w ciągu następnych 24 h stopień utwardzenia wzrósł do 80–90 %.

Mieszankę żywicy Ep 5, antypirenu Exolit RP 6580 oraz Nanomeru I.28.E mieszano mechanicznie, bądź przy użyciu ultradźwięków (tabela 1). Parametry procesu mieszania ultradźwiękami: czas dyspersji 5–30 min, temp. 24 °C, impuls 3 s/3 s (cyklicznie: 3 s mieszania i 3 s przerwy).

każdego materiału, o wymiarach 100 × 100 × 8 mm. Przed badaniem próbki owijano folią aluminiową i osłaniano tylną część kocem ceramicznym w celu zminimalizowania strat ciepła. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w komorze spalania kalorymetru stożkowego.

Wyniki stanowiły średnią arytmetyczną z pięciu kolejnych pomiarów.

Metodyka badań

Do analizy szybkości wydzielania ciepła i dymu przez materiały epoksydowe otrzymane na bazie Epidianu 5, poddane działaniu kontrolowanego strumienia promieniowania cieplnego, wykorzystano kalorymetr stożkowy produkcji firmy FTT (*Fire Testing Technology*) z Wielkiej Brytanii. Badania przeprowadzono zgodnie z normą ISO 5660:2002. Wyznaczanie parametrów pożarowych polegało na pomiarze stężenia tlenu w gazach spalinowych i szybkości przepływu tych produktów w przewodzie kominowym.

Próbki badanych materiałów poddano działaniu strumienia cieplnego o gęstości 30, 50 lub 70 kW/m². Zastosowano ekspozycję cieplną symulującą II fazę pożaru, wg standardowej krzywej „temperatura pożaru – czas spalania”. Inicjację reakcji spalania przeprowadzono metodą zapłonu pilotowego. Zapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego dokonano za pomocą zapalnika iskrowego.

T a b e l a 1. Oznaczenia, skład i sposób przygotowania kompozytów

T a b l e 1. Composition, method of preparation of composites and their designation

Nr próbki	Skład mieszanki	Symbol próbki	Sposób przygotowania mieszaniny
1	Utwardzony Epidian 5	UEp 5	–
2	Utwardzony Epidian 5 + 3 % Exolit	UEp 5 + 3 % Exolit	mechaniczny
3	Utwardzony Epidian 5 + 6 % Exolit	UEp 5 + 6 % Exolit	mechaniczny
4	Utwardzony Epidian 5 + 3 % Nanomer	UEp 5 + 3 % Nanomer	30 min ultradźwiękami
5	Utwardzony Epidian 5 + 5 % Nanomer	UEp 5 + 5 % Nanomer	30 min ultradźwiękami
6	Utwardzony Epidian 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	30 min ultradźwiękami
7	Utwardzony Epidian 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	30 min ultradźwiękami

Dodatek Nanomeru I.28E do niemodyfikowanych żywic, w stężeniu 10–20 phr, wpływa na znaczny wzrost (o 10–20 °C) ich temperatury zeszczenia, dodanie zaś Exolitu RP 6580 w postaci pasty umożliwia stosunkowo proste wprowadzanie czerwonego fosforu do ciekłych polimerów, pozwala ponadto na minimalizację niebezpieczeństwa związanego, m.in. ze zjawiskiem sedymentacji i niehomogenizacji układów sproszkowanej postaci fosforu czerwonego w polimerach.

Przygotowanie próbek do badań

Do oznaczenia szybkości wydzielania ciepła z materiałów epoksydowych wykorzystano po pięć próbek

Analizie poddano następujące cechy pożarowe:

– HRR , HRR_{sr} , HRR_{maks} . – odpowiednio – szybkość, średnia szybkość, maksymalna szybkość wydzielania ciepła przez badane próbki, kW/m²;

– HRR_{t60} , HRR_{t180} , HRR_{t300} – sumaryczne szybkości wydzielania ciepła przez badane próbki w badanych przedziałach czasowych, odpowiednio, 60, 180, 300 s;

– THR – całkowite ciepło wydzielone z jednostki powierzchni materiału, MJ/m²;

– TSR – całkowita szybkość wydzielania dymu, m²/m²;

– EHC_{sr} – średnie efektywne ciepło spalania uwzględniające ubytek masy próbki po czasie t spalania, MJ/kg (wg ISO 5660:2002);

– MLR_{sr} – szybkość ubytku masy próbki lub szybkość spalania, $g/m^2 \cdot s$;
 – SEA_{sr} – średnia powierzchnia ekstynkcji właściwej, m^2/kg ;
 – t_{zap} – czas zapłonu, s;
 – $t_{HRRmaks.}$ – czas do osiągnięcia wartości $HRR_{maks.}$, s;
 – y_{CO}, y_{CO_2} – odpowiednio – emisja CO, emisja CO_2 , kg/kg.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Summaryczne szybkości wydzielania ciepła (HRR) przez badane, modyfikowane i niemodyfikowane prze-

ciwogniowo żywice epoksydowe, w warunkach zmieni-nych ekspozycji cieplnych przedstawiono w tabelach 2–4, przykładowy przebieg krzywych HRR ilustruje rys. 1.

Jak można zauważyć, maksymalna szybkość wydzie-łania ciepła ($HRR_{maks.}$) w warunkach ekspozycji ciepła o mocy 30 kW/m^2 jest osiągana w początkowej fazie pale-nia próbek zawierających Nanomer, natomiast w przy-padku próbek z udziałem Exolitu oraz próbek z jedno-czesną zawartością Exolitu i Nanomeru na krzywych jest widoczny drugi pik.

Krótki odcinek czasu odpowiadający wstępnej fazie badania materiałów epoksydowych charakteryzuje

T a b e l a 2. Właściwości termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w ekspozycji cieplnej równej 30 kW/m^2 (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 2. Thermokinetic properties of the unmodified epoxy resin and its modified species with flame retardants at a heat flux of 30 kW/m^2 (piloted ignition)

Symbol próbki	$HRR_{maks.}$ kW/m ²	HRR_{sr} kW/m ²	SEA_{sr} m ² /kg	MLR_{sr} g/m ² · s	HRR_{t60} kW/m ²	HRR_{t180} kW/m ²	HRR_{t300} kW/m ²
UEp 5	1242,1	198,8	846	24,02	250,2	462,2	322,7
UEp 5 + 3 % Exolit	598,7	157,8	1152	20,49	428,7	341,1	232,1
UEp 5 + 6 % Exolit	575,4	133,3	1189	22,03	316,4	320,6	204,0
UEp 5 + 3 % Nanomer	1032,0	165,5	845	23,14	512,5	558,5	355,2
UEp 5 + 5 % Nanomer	882,8	155,3	854	18,21	600,3	541,5	299,5
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	602,5	188,4	1187	23,53	409,6	420,8	286,2
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	441,6	145,5	1190	19,49	286,6	312,5	232,5

T a b e l a 3. Właściwości termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic w ekspozycji cieplnej równej 50 kW/m^2 (w warunkach zapłonu pilotowego)

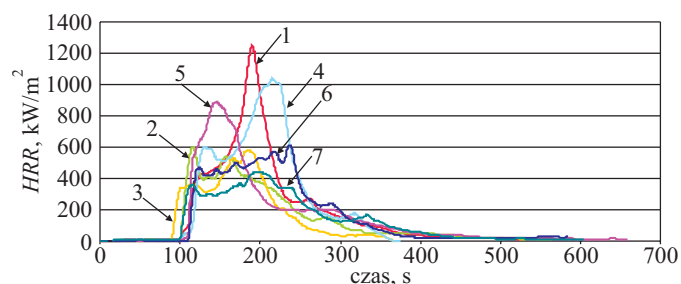
T a b l e 3. Thermokinetic properties of the unmodified epoxy resin and its modified species with flame retardants at a heat flux of 50 kW/m^2 (piloted ignition)

Symbol próbki	$HRR_{maks.}$ kW/m ²	HRR_{sr} kW/m ²	SEA_{sr} m ² /kg	MLR_{sr} g/m ² · s	HRR_{t60} kW/m ²	HRR_{t180} kW/m ²	HRR_{t300} kW/m ²
UEp 5	1355,8	259,8	831	31,63	477,1	607,7	385,7
UEp 5 + 3 % Exolit	1208,0	186,0	1046	28,13	258,5	439,8	293,2
UEp 5 + 6 % Exolit	683,8	153,2	1238	24,44	194,3	339,4	236,7
UEp 5 + 3 % Nanomer	1006,3	182,1	1100	22,34	534,7	563,1	390,7
UEp 5 + 5 % Nanomer	896,4	175,3	866	24,43	556,9	565,3	381,5
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	668,2	202,1	1153	27,04	373,1	424,9	280,6
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	569,3	145,8	1204	24,58	305,8	342,6	239,6

T a b e l a 4. Właściwości termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic w ekspozycji cieplnej równej 70 kW/m^2 (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 4. Thermokinetic properties of the modified epoxy resin and its modified species with flame retardants at a heat flux of 70 kW/m^2 (piloted ignition)

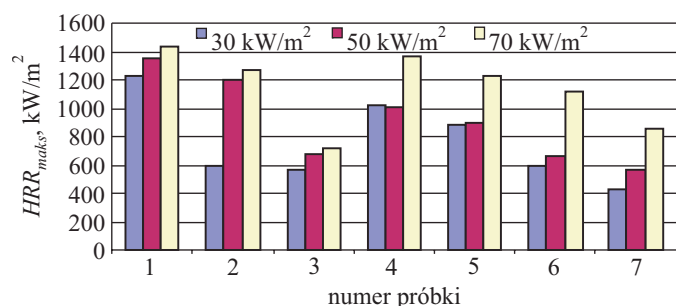
Symbol próbki	$HRR_{maks.}$ kW/m ²	HRR_{sr} kW/m ²	SEA_{sr} m ² /kg	MLR_{sr} g/m ² · s	HRR_{t60} kW/m ²	HRR_{t180} kW/m ²	HRR_{t300} kW/m ²
UEp 5	1438,5	328,4	860	36,22	583,3	668,4	431,6
UEp 5 + 3 % Exolit	1273,8	252,3	981	35,52	299,6	481,7	337,2
UEp 5 + 6 % Exolit	725,5	163,7	1212	31,39	376,9	397,6	257,1
UEp 5 + 3 % Nanomer	1367,1	316,7	891	35,69	837,2	658,0	411,5
UEp 5 + 5 % Nanomer	1238,9	284,9	765	28,85	288,8	555,4	357,8
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	1119,2	242,3	996	34,69	346,3	456,2	304,6
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	856,4	189,6	1131	35,85	404,8	471,2	308,2



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) przez badane materiały epoksydowe w warunkach ekspozycji cieplnej 30 kW/m^2 : 1 – UEp 5, 2 – UEp 5 + 3 % Exolit, 3 – UEp 5 + 6 % Exolit, 4 – UEp 5 + 3 % Nanomer, 5 – UEp 5 + 5 % Nanomer, 6 – UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit, 7 – UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit

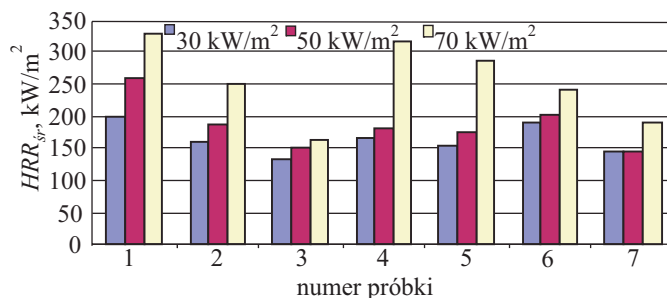
Fig. 1. Heat release rate (HRR) of the studied epoxy materials at a heat flux of 30 kW/m^2 : 1 – UEp 5, 2 – UEp 5 + 3 % Exolite, 3 – UEp 5 + 6 % Exolite, 4 – UEp 5 + 3 % Nanomer, 5 – UEp 5 + 5 % Nanomer, 6 – UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolite, 7 – UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolite

początkowy okres ogrzewania próbki, wartości HRR są wówczas stosunkowo niewielkie. Znaczny, skokowy wzrost wartości HRR , po ok. 45 s, przy ekspozycji ciepła 50 kW/m^2 jest wynikiem zapłonu wydzielonych z próbki palnych lotnych produktów rozkładu termicznego i spalania. W analizowanych ekspozycjach cieplnych wartość HRR , po osiągnięciu wartości $HRR_{maks.}$, stopniowo maleje na skutek zmniejszającej się intensywności spalania, wynikającej z tworzenia się zwęglonej warstwy na powierzchni spalonego materiału. Typowe „siodełko” na krzywej HRR materiału epoksydowego zmodyfikowanego Exolitem jest charakterystyczne dla takiego procesu tworzenia się na powierzchni polimeru warstwy zwęglonej, będącej barierą dla ciepła i utleniania. Zdecydowanie większe warstwy zwęglone tworzyły się na powierzchni próbek z zawartością Exolitu i Nanomeru niż na próbkach tylko z Exolitem lub tylko z Nanomerem. W końcowej fazie



Rys. 2. Wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła ($HRR_{maks.}$) badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

Fig. 2. The values of maximum heat release rate ($HRR_{maks.}$) of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1



Rys. 3. Wartości średniej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{sr}) badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

Fig. 3. The values of average heat release rate (HRR_{sr}) of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1

pomiaru HRR następował zanik spalania płomieniowego skutecznie hamowanego przez utworzoną warstwę zwęgloną.

Na podstawie przedstawionych wyników (rys. 2, 3) można stwierdzić, że wprowadzone do Ep 5 dodatki ogniochronne zmniejszają wartości $HRR_{maks.}$ i HRR_{sr} . W warunkach ekspozycji cieplnej 30 i 50 kW/m^2 , najmniejszą wartość $HRR_{maks.}$ wykazywał kompozyt UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit (odpowiednio, o ok. 64 % i 58 %, mniejszą niż wartość $HRR_{maks.}$ materiału niemodyfikowanego). W ekspozycji 70 kW/m^2 najmniejsza wartość $HRR_{maks.}$ osiągnięta w najkrótszym czasie (tabela 4, 5) dotyczyła próbki UEp 5 + 6 % Exolit. Zwiększenie stężenia Exolitu w Ep 5 z 3 % do 6 % powodowało spadek wartości $HRR_{maks.}$ w odpowiednich warunkach ekspozycji cieplnych (por. rys. 2), zwiększenie zaś stężenia Nanomeru nieznacznie wpłynęło na zmniejszenie wartości $HRR_{maks.}$ w odpowiednich ekspozycjach cieplnych. W najwyższej analizowanej ekspozycji cieplnej (70 kW/m^2) wzrost udziału Nanomeru do 5 % zmniejszył wartość $HRR_{maks.}$ o ok. 9 % w porównaniu z wartością $HRR_{maks.}$ odpowiadającą UEp 5 + 3 % Nanomeru. Jednoczesne wprowadzenie Nanomeru i Exolitu do Ep 5 w największym stopniu obniżyło wartość $HRR_{maks.}$ (w 30 i 50 kW/m^2) w stosunku do $HRR_{maks.}$ niemodyfikowanej żywicy.

Analizując wartość HRR_{sr} (rys. 3, tabela 2–4), można stwierdzić, że wzrost ekspozycji cieplnej zwiększa średnią szybkość wydzielania ciepła przez badane materiały. Największe różnice wartości HRR_{sr} w funkcji padającego na próbki strumienia cieplnego zanotowano w przypadku UEp 5 + 3 % Nanomeru (odpowiednio: 30 kW/m^2 – $165,5 \text{ kW/m}^2$, 50 kW/m^2 – $182,1 \text{ kW/m}^2$ i 70 kW/m^2 – 316 kW/m^2). W ekspozycji 30 kW/m^2 , najmniejszą wartość HRR_{sr} wykazywała próbka UEp 5 + 6 % Exolit, a w 70 kW/m^2 – próbka UEp 5 + 6 % Exolit. Uzyskane wartości HRR_{sr} świadczą o tym, że skuteczność ogniochronna Exolitu w odniesieniu do analizowanego materiału epoksydowego w ekspozycji 30 , 50 i 70 kW/m^2 jest lepsza niż Nanomeru. Jednocześnie wprowadzony Exolit i Nanomer daje efektywny układ uniepalniający tylko wów-

T a b e l a 5. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo żywic epoksydowych w badanych ekspozycjach cieplnych (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 5. The thermophysical and thermokinetic properties of the unmodified epoxy resin and its modified species with flame retardants at the applied heat flux conditions (piloted ignition)

Symbol próbki	Czas do zapłonu t_{zapr} , s	Czas do osiągnięcia $HRR_{maks.}$, s	THR MJ/m ²	EHC_{sr} MJ/kg	TSR m ² /m ²	Pozostałość próbki, %
zewnątrzny strumień ciepła		30 kW/m ²				
UEp 5	95	185	100,43	22,57	3939	9,2
UEp 5 + 3 % Exolit	94	110	73,39	16,41	5165	16,9
UEp 5 + 6 % Exolit	85	180	61,26	14,72	5295	22,3
UEp 5 + 3 % Nanomer	100	210	100,24	16,49	4693	9,5
UEp 5 + 5 % Nanomer	101	125	96,77	22,05	4457	9,5
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	104	230	89,54	17,57	6071	10,6
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	95	195	73,54	15,08	6180	15,4
zewnątrzny strumień ciepła		50 kW/m ²				
UEp 5	48	155	116,38	22,90	4622	5,6
UEp 5 + 3 % Exolit	35	145	92,09	17,47	5517	8,0
UEp 5 + 6 % Exolit	30	150	75,68	14,56	6439	12,2
UEp 5 + 3 % Nanomer	45	115	113,01	21,05	4604	5,0
UEp 5 + 5 % Nanomer	49	165	115,38	22,83	4692	5,7
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	30	130	86,90	17,73	5654	7,8
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	38	130	81,11	16,03	7142	10,5
zewnątrzny strumień ciepła		70 kW/m ²				
UEp 5	20	115	133,01	22,60	5452	4,5
UEp 5 + 3 % Exolit	16	120	118,57	22,28	5248	5,8
UEp 5 + 6 % Exolit	19	90	87,51	16,55	6488	5,4
UEp 5 + 3 % Nanomer	25	85	126,73	22,13	4794	5,3
UEp 5 + 5 % Nanomer	14	70	110,27	20,45	4037	5,8
UEp 5 + 3 % Nanomer + 3 % Exolit	15	110	96,95	17,88	5435	7,7
UEp 5 + 3 % Nanomer + 6 % Exolit	18	120	108,18	18,56	6669	6,7

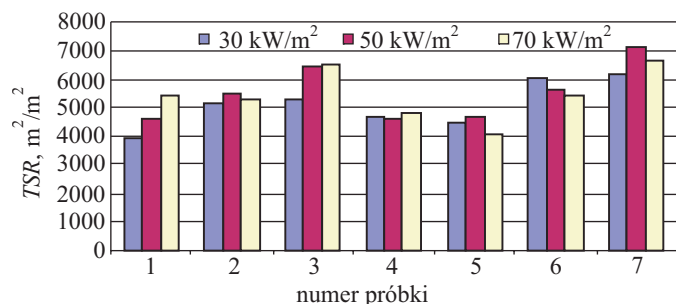
czas, gdy stosuje się większe ich stężenie, tj. 3 % Nanomeru i 6 % Exolitu.

Na podstawie procentowej pozostałości masy próbki po spalaniu (tabela 5), można stwierdzić, że działanie ogniochronne Exolitu w procesie spalania Ep 5 głównie dotyczy fazy stałej. Ten antypiren nie zwiększał czasów do zapłonu t_{zap} fazy gazowej. Nanomer zaś odwrotnie, w większym stopniu działał na moment zapalenia fazy gazowej, hamował wydzielanie palnej fazy gazowej, niezależnie od ekspozycji cieplnej. Zazwyczaj jednak wartość $HRR_{maks.}$ próbek z Nanomerem była osiągana w I fazie spalania. Próbki zawierające Exolit i Nanomer wykazywały natomiast większy pik na krzywej HRR w II fazie spalania. Świadczą o tym również stosunkowo duże wartości $t_{HRRmaks.}$

Wartości średnie powierzchni ekstynkcji właściwej SEA_{sr} próbki zmodyfikowanej Exolitem były większe o ok. 27 % od SEA_{sr} próbek niemodyfikowanego Ep 5, w strumieniu ciepła równym 30 kW/m². Oznacza to, że wspomniany antypiren nie jest supresantem dymu dla analizowanego materiału polimerowego. Wartości SEA_{sr}

niemodyfikowanego materiału epoksydowego oraz materiału modyfikowanego Nanomerem w strumieniu ciepła o gęstości 30 kW/m² były zbliżone, w warunkach większej ekspozycji ciepła obecność antypirenu wpływała na wzrost ilości wydzielonego dymu. Wyniki SEA_{sr} potwierdzają uzyskane wartości szybkości wydzielania dymu (TSR , rys. 4).

Szybkość wydzielania dymu TSR zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości Exolitu o ok. 10 % (tabela 5), a największą wartość TSR zanotowano w przypadku próbek materiałów modyfikowanych jednocześnie 3 % Nanomeru i 6 % Exolitu. Wraz ze wzrostem ekspozycji cieplnej szybkość wydzielania dymu przez niemodyfikowany materiał epoksydowy rośnie, natomiast w odniesieniu do materiałów z zawartością antypirenów zależności te nie są proporcjonalne. Próbki z udziałem Nanomeru wykazują korzystniejsze właściwości dymotwórcze niż materiał modyfikowany Exolitem bądź próbki z jednoczesną zawartością Exolitu i Nanomeru. W ekspozycji 70 kW/m² próbka UEp 5 + 5 % Nanomeru charakteryzuje się mniejszą szybko-



Rys. 4. Wartość całkowitej szybkości wydzielania dymu (TSR) badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

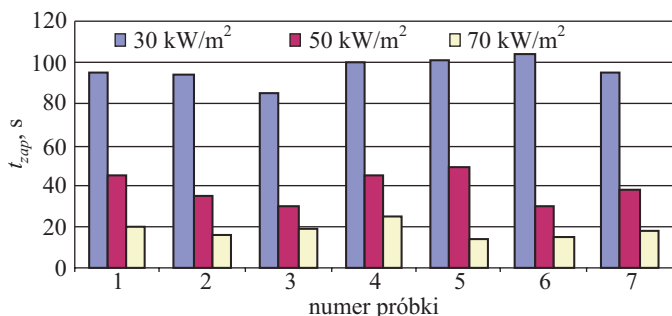
Fig. 4. The values of total smoke release rate (TSR) of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1

ciał wydzielania dymu niż niemodyfikowano UEp 5 i niż próbki zawierające Exolit.

Analizując wartości MLR_{sr} (Mass Loss Rate) (por. tabele 2–4), można zauważyć, że wprowadzony do żywicy UEp 5 Exolit lub Nanomer, w warunkach ekspozycji cieplnej 30 kW/m², w najniższym stopniu ogranicza wartość MLR_{sr} odpowiadającą niemodyfikowanej UEp 5. W ekspozycji 50 kW/m², wartości MLR_{sr} materiałów epoksydowych z antypirenami są mniejsze o ok. 11–29% a w ekspozycji 70 kW/m², jednoczesne lub odrębne wprowadzenie Nanomeru i Exolitu do UEp 5 zmniejsza wartości MLR_{sr} o ok. 1–20%.

Największą dynamikę wzrostu uśrednionych wartości HRR w $t = 60$ s, $t = 180$ s i $t = 300$ s i w warunkach ekspozycji cieplnej 30 i 50 kW/m² (por. tabela 2) zanotowano w przypadku próbek UEp 5 + 5% Nanomer oraz UEp 5 + 3% Nanomer. W strumieniu ciepła o gęstości 70 kW/m², największą wartość HRR t_{60} wykazywała próbka UEp 5 + 3% Nanomer.

Wartości czasu do zapłonu (tabela 5, rys. 5) zależą od składu badanych materiałów oraz od wielkości ekspozycji



Rys. 5. Wartość czasów do zapłonu (t_{zap}) badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

Fig. 5. The values of time-to-ignition (t_{zap}) of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1

cji cieplnej. W warunkach ekspozycji 30 kW/m² czas do zapłonu próbki UEp 5 + 3% Nanomer był o ok. 5% dłuższy niż czas do zapłonu niemodyfikowanej żywicy. Próbki UEp 5 oraz zawierające jednocześnie 6% Exolitu i 3% Nanomeru oraz próbka modyfikowana dodatkem 3% Exolitu wykazywały zbliżone wartości t_{zap} .

Zwiększenie gęstości ekspozycji cieplnej do 50 kW/m² skraca czas t_{zap} badanych materiałów o 50–60% w porównaniu z odpowiednimi czasami w ekspozycji 30 kW/m², zaś w ekspozycji cieplnej 70 kW/m² badany czas do zapłonu ulega skróceniu. Oznacza to, że dodatek antypirenu utrudnia inicjację reakcji spalania, ale tylko w warunkach ekspozycji cieplnej o mniejszej gęstości, ogranicza więc rozwój pożaru wolno rozwijającego się. Wpływ inhibycyjny Nanomeru przy ekspozycji cieplnej 30 kW/m² był większy (największy, gdy stężenie Nanomeru wynosiło 5% mas.) niż Exolitu.

T a b e l a 6. Ilość wydzielanego CO (y_{CO}) lub CO₂ (y_{CO_2}) z 1 kg niemodyfikowanych i modyfikowanych przeciwogniowo materiałów epoksydowych w badanych ekspozycjach cieplnych (w warunkach zapłonu pilotowego)

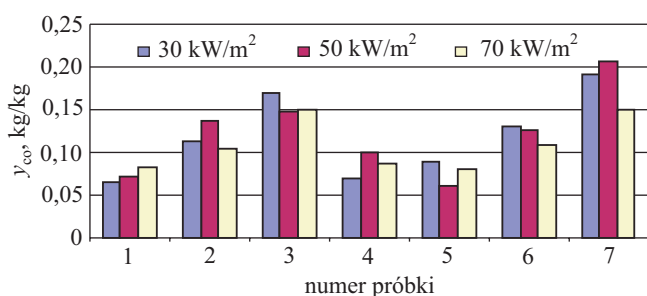
T a b l e 6. Carbon monoxide (y_{CO}) or carbon dioxide (y_{CO_2}) yield from 1 kg of the unmodified epoxy resin and its modified species with flame retardants at the applied heat flux conditions (piloted ignition)

Symbol próbki	y_{CO} kg/kg	y_{CO_2} kg/kg
zewnątrzny strumień ciepła 30 kW/m ²		
UEp 5	0,07	1,79
UEp 5 + 3% Exolit	0,11	1,24
UEp 5 + 6% Exolit	0,17	1,85
UEp 5 + 3% Nanomer	0,07	1,77
UEp 5 + 5% Nanomer	0,09	1,77
UEp 5 + 3% Nanomer + 3% Exolit	0,13	1,25
UEp 5 + 3% Nanomer + 6% Exolit	0,19	1,09
zewnątrzny strumień ciepła 50 kW/m ²		
UEp 5	0,07	1,80
UEp 5 + 3% Exolit	0,14	1,43
UEp 5 + 6% Exolit	0,15	1,21
UEp 5 + 3% Nanomer	0,10	1,74
UEp 5 + 5% Nanomer	0,06	1,83
UEp 5 + 3% Nanomer + 3% Exolit	0,13	1,36
UEp 5 + 3% Nanomer + 6% Exolit	0,21	1,18
zewnątrzny strumień ciepła 70 kW/m ²		
UEp 5	0,08	1,76
UEp 5 + 3% Exolit	0,10	1,18
UEp 5 + 6% Exolit	0,15	1,12
UEp 5 + 3% Nanomer	0,09	1,83
UEp 5 + 5% Nanomer	0,08	1,61
UEp 5 + 3% Nanomer + 3% Exolit	0,11	1,20
UEp 5 + 3% Nanomer + 6% Exolit	0,15	1,18

Wartości THR (*Total Heat Release*) odpowiadające próbce UEp 5, w warunkach ekspozycji cieplnej 30, 50, 70 kW/m² (tabele 2–4), ulegają zmniejszeniu po wprowadzeniu dodatków uniepalniających. Najmniejszą wartość THR w analizowanych ekspozycjach cieplnych wykazywał materiał epoksydowy zawierający 6 % mas. Exolitu.

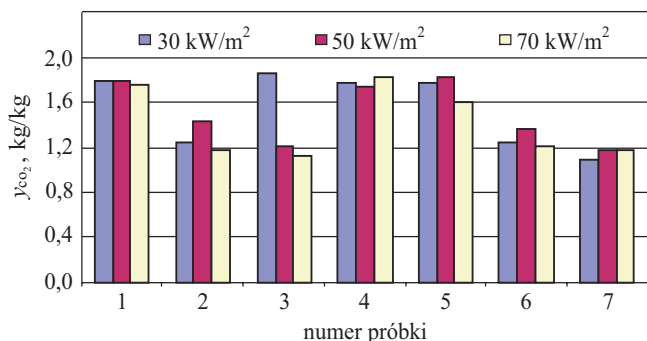
Wartości EHC_{sr} (*Effective Heat of Combustion*) w przypadku modyfikowanych przeciwogniowo materiałów epoksydowych są o 10–30 % mniejsze w analizowanych ekspozycjach cieplnych niż wartości EHC_{sr} odpowiadające UEp 5 (tabele 2–4).

Modyfikowane antypirenami materiały epoksydowe wydzielają na ogół więcej CO (w przeliczeniu na 1 kg materiału, tabela 6) niż niemodyfikowane UEp 5. W ekspozycji 70 kW/m² próbki żywicy z udziałem środków ogniochronnych wytwarzały natomiast mniej CO z 1 kg materiału w porównaniu z ilością CO wydzielaną z 1 kg materiału w ekspozycji 30 lub 50 kW/m². Materiały zawierające Nanomer w badanych ekspozycjach cieplnych wydelały mniej CO z 1 kg niż materiały zawierające Exolit (rys. 6).



Rys. 6. Wartość średniej emisji CO (y_{CO}) z badanych materiałów epoksydowych w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

Fig. 6. The average CO yield (y_{CO}) values of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1



Rys. 7. Średnia emisja CO₂ (y_{CO_2}) z materiału epoksydowego w różnych warunkach ekspozycji cieplnej; oznaczenia próbek jak na rys. 1

Fig. 7. The average CO₂ yield (y_{CO_2}) values of the studied epoxy materials at various heat flux conditions; samples denotation as in Fig. 1

Ilość CO₂ wydzielanego z 1 kg próbek w warunkach ekspozycji 30 kW/m² (UEp 5 + 6 % Exolit, UEp 5 + 3 % Nanomer lub UEp 5 + 5 % Nanomer) jest porównywalna z ilością CO₂ wydzieloną z 1 kg UEp 5 (tabela 6).

W ekspozycji cieplnej 50 i 70 kW/m² próbki zawierające Exolit wydzielają mniej CO₂ z 1 kg materiału niż próbki z udziałem Nanomeru bądź próbki niemodyfikowanej UEp 5. Najmniejszą wartość wydzielanego CO₂ z 1 kg materiału zanotowano w przypadku UEp 5 + 6 % Exolitu (rys. 7).

WNIOSKI

– Wprowadzane do żywicy Ep 5 dodatki ogniochronne zmieniają jej właściwości, czyniąc wytworzone materiały epoksydowe bardziej bezpiecznymi pod względem zagrożenia pożarowego. Świadczą o tym mniejsze wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane materiały.

– Szybkość wydzielania ciepła bądź dymu przez badane materiały epoksydowe jest funkcją rodzaju użytych modyfikatorów oraz strumienia ciepła padającego na próbkę. Najskuteczniejszą modyfikacją Ep 5 w analizowanych ekspozycjach cieplnych było jednoczesne wprowadzenie Exolitu w ilości 6 % mas. i Nanomeru w ilości 3 % mas.

– Średnie wartości szybkości wydzielania ciepła przez modyfikowane ogniochronnie materiały były mniejsze o 5–20 % w stosunku do wartości HRR_{sr} materiału niemodyfikowanego.

– W przypadku większości modyfikowanych materiałów uzyskano dłuższe czasy do zapłonu fazy gazowej w warunkach ekspozycji strumienia ciepła 30 i 50 kW/m². W ekspozycji cieplnej 70 kW/m² inhibicyjny wpływ antypirenow na moment zapłonu fazy gazowej był najmniejszy.

– Wprowadzenie Exolitu do Ep 5 skutkowało, w warunkach ekspozycji cieplnej o większej gęstości, skróceniem czasu do zapłonu. Działanie Exolitu jako antypirenu żywicy epoksydowej polegało głównie na działaniu w fazie stałej, nie wpływało zaś inhibicyjnie na moment zapalenia palnej fazy gazowej. Świadczy o tym również większa wartość pozostałości po rozkładzie termicznym i spalaniu niż pozostałych badanych próbek.

LITERATURA

1. Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polymerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
2. Drysdale D.: „An introduction to Fire Dynamics”, John Wiley & Sons, New York 1985.
3. Wilkie Ch. A.: „Fire Retardancy of Polymeric Materials”, Marcel Dekker AG, Basel 2000.
4. Półka M.: „12th European Meeting on Fire Retardant Polymers”, Poznań, Poland, 31 sierpnia–03 września 2009, materiały, str. 21.

5. Półka M.: „28th Polymer Degradation Discussion Group Meeting”, Royal Society of Chemistry, Manchester Universities, 6–10 września 2009, Sestri Levante, Italy, materiały, str. 60.
6. Levchic S. V., Camino G., Luda M. P., Costa L.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 203.
7. Levchic S. V., Camino G., Luda M. P., Costa L., Costes B., Henry Y., Morel E., Muller G.: *Polym. Adv. Technol.* 1995, **6**, 53.
8. Sprenger S., Utz R.: „Proceedings of Conference” „Addcon Word '98”, London 1998, materiały, str. 48.
9. Weichang L., Varley R., Simon G.: *Polymer* 2006, **47**, 7.
10. Wang C. S., Lin C. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 7.
11. Weil E. D.: „Flame retardants – phosphorus compounds”, John Wiley & Sons, New York 1980.
12. Jain P., Choudhary V., Varma I.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 181.
13. Levchik S. V., Camino G., Luda M. P., Costa L., Costes B., Henry Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, **48**, 359.
14. Scharrel B., Braun U., Balabanovich A. I., Artner J., Ciesielski M., Doring M., Perez R. M., Sandler J., Altstadt V.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 704.
15. Liang H., Ding J., Shi W.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 217.
16. Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 57.
17. Gao L., Wang D., Wang Y., Wang J., Yang B.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1308.
18. Kahramana M., Kayaman-Apohana N., Arsub N., Gungor A.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 213.
19. Troitsch J.: „International Plastics Flammability Handbook”, Hanser Publications, Munich 1990.
20. Toldy A., Szabo A., Novak C., Madarasz J., Tóth A., Marosi G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 2007.
21. Jeng R., Shau S., Lin J., Su W., Chiu Y.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 683.
22. Zhu Sh., Shi W.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **82**, 435.
23. Liu Y., Chou Ch.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **90**, 515.
24. Lee K., Kim J., Bae J., Yang J., Hong S., Kim H.: *Polymer* 2002, **43**, 2249.
25. Lin C. H.: *Polymer* 2004, **45**, 7911.
26. Li X., Ou Y., Shi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 383.
27. Perez R. M., Sandler J., Altstadt V., Hoffmann T., Pospiech D., Ciesielski M., Doring M., Braun U., Balabanovich A., Scharrel B.: *Polymer* 2007, **48**, 778.
28. Gu J., Zhang G., Dong S., Zhang Q., Kong J.: *Surf. Coat. Technol.* 2007, **201**, 7835.
29. Kandola B. K., Horrocks A. R., Myler P., Blair D.: „Fire and Polymers”, ACS Symposium Series, 2001, s. 344.
30. Kandola B. K., Horrocks A. R., Myler P., Blair D.: *Composites Part A* 2003, **34**, 863.
31. Costes M., Henry M.: „Report Reference Number: DCR/M-60606/F3-94”, Aerospatiale Suresnes DCR/MC, 1995.
32. Hergenrother P., Thompson C., Smith J., Connell Jr., Hinkley J., Lyon R., Moulton R.: *Polymer* 2005, **46**, 5012.
33. Hamerton I., Howlin B. J., Jepson P.: *Coord. Chem. Rev.* 2002, **224**, 67.
34. Pecht M., Deng Y.: *Microelectron. Reliab.* 2006, **46**, 53.
35. Kim J., Yoo S., Bae J., Yun H., Hwang J., Kong B.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 207.
36. Horold S.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64**, 427.
37. Maurer O.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 70.
38. Lee K., Kim J., Bae J., Yang J., Hong S., Kim H.: *Polymer* 2002, **43**, 2249.
39. Schafer A., Seibold S., Walter O., Doring M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 557.
40. Wang Q., Shi W.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1747.
41. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: „Żywiec epoksydowe”, WNT, Warszawa 1982, 43.
42. Charakterystyka materiału Nanomer I.28E, materiały handlowe firmy Nanocor Corporation. www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=682608|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC,01.12.2008.
43. Charakterystyka Materiału Exolit Rp 6580, materiały handlowe niemieckiej firmy Clariant GmbH Produkte www.clariant.ch/pa/pds5.nsf/68358652d4aa98a7c1256c7800253294/f9be7bd5883497e9c1256fda0029ae61?OpenDocument&CSS=PDSPrint,30.11.2008.

Otrzymano 13 X 2010 r.