

Analiza wpływu cynianów cynku i mączki keratynowej na właściwości palne materiału epoksydowego

Marzena Półka^{1), *)}, Bożena Kukfisz¹⁾, Adrian Kulik¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.764](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.764)

Streszczenie: Oceniano wpływ wybranych środków uniepalniających na właściwości pożarowe kompozytów na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 (Ep 5). Żywicę epoksydową modyfikowano ogniochronnie za pomocą hydroksycynianu(IV) cynku (ZHS), cynianu(IV) cynku (ZS) oraz materiału odpadowego – mączki keratynowej (KR). Metodą kalorymetru stożkowego wyznaczano szybkości wydzielania ciepła i dymu z palących się próbek kompozytów poddanych działaniu strumienia cieplnego o gęstości 30 kW/m² i 50 kW/m². Przeprowadzono też analizę termogravimetryczną otrzymanych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych ogniochronnie materiałów. Stwierdzono, że dodatki ZS i ZHS, wprowadzone do utwardzonej żywicy Ep 5, skutecznie zmniejszają szybkość wydzielania ciepła z palących się próbek i mogą w istotnym stopniu ograniczyć rozprzestrzenianie się pożaru.

Słowa kluczowe: materiały epoksydowe, uniepalniacze, modyfikacja ogniochronna, szybkość wydzielania ciepła.

Analysis of the influence of zinc stannates and keratin powder on the flammability properties of epoxy material

Abstract: This paper analyses the impact of selected flame retardant additives on the combustibility and fire properties of epoxy materials based on Epidian 5 (Ep 5). The prepared epoxy resin was modified to increase its fire resistance using zinc hydroxystannate(IV) (ZHS), zinc stannate(IV) (ZS) and waste material – keratin powder (KR). The cone calorimeter was used to determine the heat and smoke release rates of burning composite samples using heat flux density of 30 and 50 kW/m². Also, thermogravimetric analysis of the flame retardant modified and non-modified epoxy materials was performed. It was found that fire retardant additives ZS and ZHS added to the epoxy resin Ep 5 effectively decreased the heat release rate of the burning samples of cured resin and could significantly limit the spread of fire.

Keywords: epoxy materials, fire retardants, flame retardant modification, heat release rate.

Postępowi technologicznemu towarzyszy wzrost zainteresowania otrzymywaniem i wykorzystywaniem żywic epoksydowych. Dzięki korzystnym właściwościom żywicy epoksydowe znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W przemyśle lotniczym nasycą się nimi włókna szklane używane do wyrobu laminatów, służących do produkcji szybowców. W przemyśle samochodowym są składnikiem niezbędnym w produkcji karoserii samochodowych. Żywice epoksydowe mogą stanowić zarówno elementy budowlane, jak i bardzo dobre impregnaty w postaci farb i lakierów, wykorzystywane w przemyśle maszynowym i stoczniowym. Powszechność występowania materiałów epoksydowych w różnych dziedzinach życia wpłynęła na konieczność ich modyfikacji za pomocą związków ograniczających palność (uniepalniaczy), poprawiających bezpieczeństwo stosowania żywic epoksydowych.

W pracach [1–19] wykazano, że antypireny w materiałach epoksydowych mogą działać w fazie gazowej, zmieniając skład lotnych produktów rozkładu termicznego w wyniku m.in. zwiększenia stężenia ditlenku węgla i wody lub wydzielania rodników inhibitujących proces spalania, albo w fazie skondensowanej, zmieniając skład i ilość pozostałości popielnicznej 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 między płomieniem a powierzchnią materiału polimerowego. Do najczęściej stosowanych środków ogniochronnych w materiałach epoksydowych zalicza się związki organiczne lub nieorganiczne zawierające atomy fosforu, substancje z udziałem związków krzemu, azotu i boru, związki zawierające atomy metali, napełniacze w postaci wodorotlenków, tlenków i węglanów oraz liczne nanonapełniacze [4–10].

W zależności od rodzaju zarówno materiału epoksydowego, jak i zastosowanego uniepalniacza zawierające-

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

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: mpolka@sghsp.edu.pl

go atom fosforu, mechanizm działania ogniochronnego może przebiegać w fazie stałej (skondensowanej) i/lub gazowej. Obecny w środkach ogniochronnych fosfor reaguje w środowisku pożaru z grupami OH, dzięki czemu, jak wykazano w [5–10], środki te są wysoce efektywnymi uniepalniaczami żywic epoksydowych. Procentowy udział fosforu w kompozycji, niezbędny do osiągnięcia oczekiwanego poziomu opóźnienia spalania się kompozytu, jest zależny od typu zastosowanego utwardzacza, a także od rodzaju i ilości napełniacza wzmacniającego strukturę materiału epoksydowego. Modyfikowane uniepalniaczami zawierającymi atomy fosforu żywice epoksydowe charakteryzują się często mniejszą niż ich niemodyfikowane odpowiedniki stabilnością termiczną, tj. mniejszymi wartościami początkowej temperatury rozkładu termicznego, ale ich rozkład termiczny przebiega wieloetapowo z większą ilością zwęglonej pozostałości [4, 5]. Obniżenie temperatury początku rozkładu termicznego uniepalnianego materiału wynika ze zmniejszenia gęstości usieciowania żywicy spowodowanego wprowadzeniem związków zawierających fosfor, reagujący z grupami funkcyjnymi epoksydów. Inne znane z literatury [6, 12] systemy ogniochronne uwzględniały wprowadzenie grup zawierających fosfor do składu utwardzaczy. W badaniach [13, 19] wykazano, że równie skutecznym środkiem ogniochronnym, a zarazem napełniaczem żywic epoksydowych mogą być związki krzemu. Stabilne w bardzo wysokiej temperaturze napełniacze krzemowe sprawdzają się również jako uniepalniacze poliestrów, poliuretanów lub materiałów celulozowych. Wang i współpr. [18] syntetyzowali nowe monomery epoksydowe zawierające atomy krzemu – triglicydyloksyfenylosilany (z ang. *triglycidylloxy phenyl silane*, TGPS), które użyli do tworzenia mieszanin polimerowych z żywicą Epon 828 utwardzanych za pomocą diaminu (DDM – *diaminodiphenyl methane*). Temperatura zeszklenia powstałego kopolimeru obniżyła się ze 140 do 100 °C wraz ze wzrostem zawartości monomeru TGPS w mieszaninie. Początek rozkładu termicznego kopolimeru z udziałem TGPS następuje w temperaturze o 80 °C niższej niż początek rozkładu termicznego żywicy Epon 828. Mechanizm ogniochronny użytych w mieszaninie monomerów zawierających krzem polegał na dość szybkim rozpadzie wiązań C-Si i tworzeniu na powierzchni polimeru, na drugim etapie rozkładu (w temp. 330–430 °C), warstw zwęglonych. Wskaźnik tlenowy otrzymanego polimeru wynosił 35 %. Dobrym dodatkiem zmniejszającym palność żywicy epoksydowej są także związki z udziałem azotu, które wspomagają usieciowanie struktur epoksydowych, wpływają też na zwiększenie ich stabilności w wyższej temperaturze. Środki uniepalniające, stanowiące połączenie związków azotowych ze związkami zawierającymi fosfor, wykazują działanie synergiczne. Ich zastosowanie niweluje problem toksyczności, a także emisji dioksyn i chlorowcokwasów. Do zmniejszenia palności żywic epoksydowych wykorzystuje się również wodorotlenki metali. W warunkach wysokiej temperatury

wodorotlenek się rozkłada z wydzieleniem pary wodnej. Uzyskanie efektu zmniejszenia palności wymaga jednak zastosowania sporych ilości wodorotlenku, co wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych modyfikowanej w ten sposób żywicy epoksydowej.

Do podstawowych nieorganicznych uniepalniaczy epoksydów zalicza się wodorotlenek glinu oraz wodorotlenek magnezu. W zależności od rodzaju materiału polimerowego i sposobu jego użytkowania związki te dodaje się w ilości 5–65 % masy polimeru. W warunkach pożaru ulegają endotermicznemu rozkładowi z wytworzeniem pary wodnej [$\text{Al}(\text{OH})_3$ – 34,6 % i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 31 %]. Para wodna przedostaje się do strefy spalania w płomieniu, gdzie jako dodatkowy składnik zmniejsza stężenie powstających gazów palnych i tlenu, co w rezultacie obniża temperaturę płomienia [17–19]. Pochodzące z rozkładu napełniacza tlenki metali w wielu wypadkach tworzą na powierzchni palącego się materiału epoksydowego warstwę ochronną, która utrudnia transport lotnych produktów rozkładu do płomienia oraz tlenu – do masy tworzywa. Ponadto w wyniku adsorpcji skarbonizowanych produktów rozkładu, utlenianych następnie do CO_2 , warstwa ta ogranicza powstawanie dymu. W charakterze uniepalniaczy stosowane są również związki boru i cynku. Znaną od dawna mieszaninę kwasu bornego i boraksu dodaje się np. do celulozy. Związki cynku w reakcjach endotermicznych wykazują działanie odwadniające, polegające na katalitycznej eliminacji wody i wydajnym tworzeniu zwęglonej warstwy ochronnej, ograniczającej dostęp tlenu i ciepła płynącego od płomienia [19].

W niektórych wypadkach również proste związki zawierające wodę hydratacyjną mogą służyć jako środki uniepalniające, a ich działanie polega głównie na rozcieńczeniu palnej fazy gazowej. Przykładowo dwuwodny siarczan(VI) wapnia, ze względu na niewielkie koszty produkcji, jest stosowany do produkcji środków ogniochronnych wykorzystywanych w modyfikacji żywic poliestrowych i epoksydowych [20].

Do tej grupy uniepalniaczy zalicza się także inne substancje nieorganiczne: talk, kaolin, grafit, mikę oraz włókno szklane.

Nanokompozyty epoksydowe, stanowiące stosunkowo nową grupę kompozytów, wykazują zmniejszenie palności na skutek dodatku już niewielkiej ilości uniepalniaczy, zachowują jednocześnie dobre właściwości użytkowe i przetwórcze wyrobu. Główne zalety nanokompozytów epoksydowych to na ogół duże termostabilność i ognioodporność, niewielkie przewodnictwo cieplne, duża wytrzymałość, twardość, często też skuteczne zabezpieczenie przed korozją wyrobów, np. ze stali. Właściwości fizyczne i chemiczne nanokompozytów epoksydowych w dużym stopniu zależą jednak od rozdrobnienia cząstek wprowadzonego dodatku. Stosowane krzemiany warstwowe (nanonapełniacze 1D) obejmują naturalne minerały ilaste, stanowiące główny składnik skał o nazwie bentonity, występujące także

w Polsce. Do najczęściej wykorzystywanych minerałów ilastych zalicza się montmorylonit (MMT), haloizyt, saponit oraz mikę [5, 19]. Mechanizm oddziaływania nanonapełniaczy krzemianowych polega przede wszystkim na wytworzeniu na powierzchni materiału stabilnej i trwałej struktury węgla porowatego, która w początkowej fazie spalania chroni materiał polimerowy przed intensywnym rozkładem termicznym [19].

Wprowadzenie środków ogniochronnych do żywic epoksydowych powinno być poprzedzone analizą wielu czynników wpływających na efektywność działania uniepalniaczy.

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu wprowadzanych do matrycy epoksydowej środków ogniochronnych na właściwości palne otrzymanych materiałów na podstawie analizy szybkości wytwarzania ciepła i dymu podczas ich spalania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wykorzystano niemodyfikowaną ogniochronnie żywicę epoksydową Epidian 5 (Ep 5) utwardzoną za pomocą trietylenotetraaminy (nazwa handlowa – Utwardzacz Z-1), produkty Zakładów Chemicznych „Organika Sarzyna” w Nowej Sarzynie [21]. Do modyfikacji uniepalniającej użyto środki ogniochronne: ZHS – hydroksycynian(IV) cynku (nazwa handlowa Storflam ZHS) oraz ZS – cynian(IV) cynku (nazwa handlowa Storflam ZS), produkty firmy Societa Chimica Larderello w Mediolanie [22]. Napełniaczem była mączka keratynowa (KR) pochodząca z Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

Przygotowanie próbek do badań

Skład oraz oznaczenie wytworzonych próbek przedstawia tabela 1. Do bazowej żywicy Ep 5 wprowadzono uniepalniacze w stężeniach 1, 2, 5, 10 % mas. w stosunku do masy żywicy (tabela 1), a następnie wprowadzono utwardzacz Z-1. Utwardzone próbki sezonowano 2 dni w temp. 20 °C.

Tabela 1. Skład i oznaczenie próbek

T a b l e 1. The composition and labeling of samples

Numer próbki	Skład próbek
1	Ep 5 + Z-1
2	Ep 5 + Z-1 + 2 % mas. KR
3	Ep 5 + Z-1 + 5 % mas. ZHS
4	Ep 5 + Z-1 + 10 % mas. ZHS
5	Ep 5 + Z-1 + 5 % mas. ZS
6	Ep 5 + Z-1 + 5 % mas. ZS + 1 % mas. KR
7	Ep 5 + Z-1 + 10 % mas. ZS

Do badań za pomocą kalorymetru stożkowego wykorzystano próbki utwardzonych żywic w kształcie kwadratu o boku 100 mm i grubości ok. 4 mm. Każdą próbkę przed badaniem owijano pojedynczą warstwą folii aluminiowej w celu zmniejszenia strat ciepła, po czym umieszczano ją w ramce do badań wyłożonej niepalnym materiałem izolującym.

Metody badawcze

Badania palności utwardzonej żywicy epoksydowej niemodyfikowanej ogniochronnie oraz modyfikowanej środkami uniepalniającymi przeprowadzono metodą kalorymetru stożkowego wg ISO 5660:2002. Próbki poddano działaniu strumienia cieplnego o gęstości 30 lub 50 kW/m², tj. ekspozycji cieplnej symulującej I i II fazę pożaru [przy zewnętrznej gęstości strumienia cieplnego zanotowanego w fazie początkowej (30 kW/m²) i już prawie rozwiniętej (50 kW/m²) rzeczywistego statystycznego pożaru]. Reakcję spalania inicjowano sposobem zapłonu pilotowego, a zapłonu lotnych produktów rozkładu termicznego – za pomocą zapalnika iskrowego. Jednymi z najistotniejszych wskaźników zagrożenia pożarowego są: szybkość wydzielania ciepła (*HRR*, ang. *Heat Release Rate*) w funkcji czasu spalania [równanie (1)–(3)] i emisja dymu z materiałów poddanych działaniu zewnętrznego strumienia ciepła, np. w postaci średniej wartości powierzchni ekstynkcji właściwej [równanie (4)] – *SEA_{sr}* (ang. *Specific Extinction Area*).

Szybkość wydzielania ciepła *HRR* (kW/m²) jest to ilość ciepła wydzielonego w jednostce czasu z jednostki powierzchni materiału, ulegającego rozkładowi termicznemu i/lub spalaniu [4] określona zależnością:

$$HRR(t) = \frac{\dot{Q}(t)}{A_s} \quad (1)$$

gdzie: $\dot{Q}(t)$ – szybkość wydzielania ciepła (kW), A_s – powierzchnia początkowa eksponowanej próbki materiału równa 0,0088 (m²).

Szybkość wydzielania ciepła $\dot{Q}(t)$ po czasie t od początku pomiaru obliczana jest ze wzoru:

$$\dot{Q}(t) = 1,10 \left[\frac{\Delta h_s}{r_0} \right] Y_{O_2}^a \left[\frac{\phi - 0,172(1 - \phi) Y_{CO} / Y_{CO_2}}{(1 - \phi) + 1,105\phi} \right] \dot{m}_e \quad (2)$$

gdzie: $\Delta h_s / r_0 = h$ – standardowe zużycie tlenu = 13,1 MJ/kg, Δh_s – ciepło spalania netto (z uwzględnieniem uwalnianej pary wodnej po spalaniu próbki), r_0 – stechiometryczny współczynnik masy: tlen/materiał palny, 1,10 – stosunek masy cząsteczkowej tlenu i sumy mas cząsteczkowych składników powietrza (-), $Y_{O_2}^a$ – stężenie tlenu w otoczeniu, wyrażone ułamkiem molowym (-), Y_{O_2} , Y_{CO} , Y_{CO_2} – wartości stężeń O₂, CO i CO₂ po czasie t , wyrażone ułamkami molowymi (-), $\dot{m}_e = C \sqrt{\Delta p / T_c}$ – strumień masy gazów w przewodzie kominowym (kg), C – stała wyznaczona dla stanowiska badawczego (kg^{0,5} · m^{0,5} · K^{0,5}), Δp – spadek ciśnienia na kryzie pomiarowej (Pa), T_c – temperatura gazów opuszczających system (K).

ϕ – współczynnik zużycia tlenu określano z zależnościami:

$$\phi = \frac{Y_{O_2}^o(1 - Y_{CO_2} - Y_{CO}) - Y_{O_2}^o(1 - Y_{CO_2}^o)}{Y_{O_2}^o(1 - Y_{CO_2} - Y_{CO} - Y_{O_2}^o)} \quad (3)$$

gdzie: $Y_{O_2}^o$ – początkowe stężenie tlenu wyrażone ułamkiem molowym (-), $Y_{CO_2}^o$ – początkowe stężenie CO_2 wyrażone ułamkiem molowym (-).

Średnia wartość powierzchni ekstynkcji właściwej SEA_{sr} (m^2/kg) oznacza średnią, efektywną, pochłaniającą światło powierzchnię (w m^2) cząstek dymu powstałych w czasie rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału [21].

SEA_{sr} określano z zależności [18]:

$$SEA_{sr} = K_s \dot{V}_s \Delta m^{-1} t \quad (4)$$

gdzie: K_s (m^{-1}) – współczynnik ekstynkcji określany z zależności Bougera–Lamberta–Beera $I/I_0 = e^{-K_s L}$, gdzie lewa strona równania określa stosunek natężenia światła po przejściu przez ośrodek zadymiony (I) i natężenia początkowego (I_0), L – droga optyczna wiązki światła w dymie, \dot{V}_s , Δm , t oznaczają, kolejno, strumień objętościowy produktów rozkładu termicznego i spalania (m^3/s), ubytek masy próbki materiału (kg) podczas spalania po czasie t i czas spalania (s).

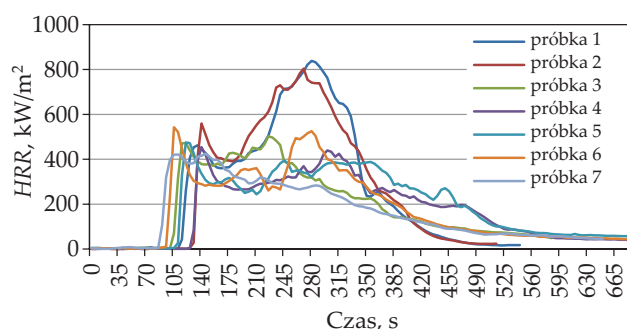
Analizę termogravimetryczną prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 11358:2004 za pomocą analizatora termogravimetrycznego firmy Ta Instruments Q500. Próbkę ogrzewano w atmosferze powietrza z szybkością $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury równej $800\text{ }^\circ\text{C}$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie wykresów szybkości wydzielania ciepła z próbek kompozytów poddanych ekspozycji cieplnej $30\text{ kW}/m^2$ lub $50\text{ kW}/m^2$ (rys. 1, 2) można stwierdzić, że początkowo szybkości te zmieniają się w bardzo nieznacznym stopniu. Wynika to z faktu, że najpierw próbki nagrzewają się, absorbując ciepło emitowane z promiennika, co prowadzi do rozkładu termicznego materiału. Nagły wzrost wartości HRR , w wypadku oddziaływania zewnętrznego strumienia cieplnego o gęstości $30\text{ kW}/m^2$, następuje po upływie 80–130 s. W wypadku działania zewnętrznego strumienia cieplnego o gęstości $50\text{ kW}/m^2$ gwałtowne zwiększenie wartości HRR można zaobserwować po upływie 40–60 s. Większość badanych próbek osiąga wówczas maksymalne wartości szybkości wydzielania ciepła (HRR_{maks}). Wyjątek stanowią niemodyfikowana utwardzona żywica Ep 5 (próbka 1) oraz utwardzona żywica zawierająca 2 % mas. keratyny (próbka 2). Wartości HRR_{maks} próbki te osiągają, odpowiednio, w 125 i 210 sekundzie. Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że największą wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła z badanych próbek przy ekspozycji na strumień ciepła o gęstości $30\text{ kW}/m^2$ wykazuje próbka utwardzonej żywicy bez dodatków (próbka 1), a najmniejszą wartość HRR_{maks} wykazuje próbka utwardzonej żywicy Ep 5 z do-

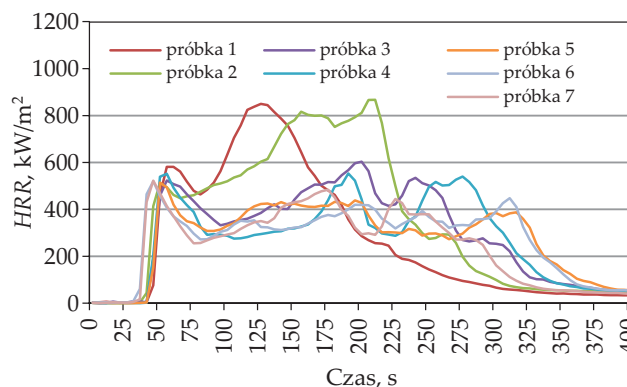
datkiem 10 % mas. ZS (próbka 7). Różnica wydzielonego ciepła równa $415\text{ kW}/m^2$ stanowi ok. 49,5 % ciepła wydzielanego przez niemodyfikowaną ogniochronnie utwardzoną żywicę Ep 5. W warunkach ekspozycji na strumień ciepła o gęstości $50\text{ kW}/m^2$ największą wartość HRR_{maks} osiągnęła próbka utwardzonej żywicy Ep 5 zawierająca 2 % mas. keratyny ($867\text{ kW}/m^2$), nieznacznie większą niż wartość HRR_{maks} odpowiadająca niemodyfikowanej ogniochronnie żywicy Ep 5 (próbka 1) ($850\text{ kW}/m^2$). Najmniej ciepła ($514\text{ kW}/m^2$) wydzielano się z próbki 5 (utwardzona żywica Ep 5 zawierająca 5 % mas. ZS). W tym wypadku różnica ilości wydzielonego ciepła $336\text{ kW}/m^2$ stanowiła ok. 40 % HRR_{maks} próbki 2. Początkowe zwiększenie wartości HRR_{maks} w czasie zależy od zawartości uniepalniających dodatków w żywicy Ep 5 oraz od gęstości strumienia cieplnego, jakiemu poddano materiał. Obserwowany wzrost jest wynikiem zapłonu pilotowego gazowych produktów rozkładu termicznego i spalania próbek żywic epoksydowych. Kolejny wzrost HRR_{maks} obserwowany na krzywej jest spowodowany pęknięciem zwęglonej warstwy wytworzonej na powierzchni palącego się materiału.

Wartości średniej szybkości wydzielania ciepła HRR_{sr} (tabela 2) próbek utwardzonej żywicy Ep 5 zawierających



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z materiałów wytworzonych z utwardzonej żywicy Ep 5 przy ekspozycji na strumień ciepła o gęstości $30\text{ kW}/m^2$

Fig. 1. Heat release rate (HRR) of the materials produced from cured Ep 5 resin exposed to a heat flux of $30\text{ kW}/m^2$



Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) z materiałów wytworzonych z utwardzonej żywicy Ep 5 przy ekspozycji na strumień ciepła o gęstości $50\text{ kW}/m^2$

Fig. 2. Heat release rate (HRR) of the materials produced from cured Ep 5 resin exposed to a heat flux of $50\text{ kW}/m^2$

T a b e l a 2. Właściwości termokinetyczne badanych materiałów epoksydowych poddanych ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 30 kW/m² i 50 kW/m² (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 2. Thermokinetic properties of the examined epoxy materials exposed to heat fluxes of 30 kW/m² and 50 kW/m² (after piloted ignition)

Nr 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
Gęstość strumienia ciepła 30 kW/m ²							
1	839	508	447	0,20	349	507	463
2	804	369	436	0,14	416	580	464
3	502	173	416	0,06	355	393	326
4	454	137	295	0,05	301	316	306
5	475	149	299	0,05	338	325	335
6	542	158	407	0,05	339	344	337
7	424	130	380	0,05	356	333	287
Gęstość strumienia ciepła 50 kW/m ²							
1	850	213	791	0,04	519	541	364
2	867	240	439	0,09	459	635	463
3	603	173	344	0,06	414	447	388
4	553	174	304	0,07	366	360	358
5	514	210	345	0,08	339	379	353
6	520	177	361	0,07	351	354	351
7	523	170	352	0,07	336	360	320

HRR_{maks} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła, HRR_{sr} – średnia szybkość wydzielania ciepła, SEA_{sr} – średnia wartość powierzchni ekstynkcji właściwej, MLR_{sr} – średnia szybkość ubytku masy, HRR_{t60} , HRR_{t180} , HRR_{t300} – wartości HRR, odpowiednio, po 60, 180 i 300 sekundach spalania.

HRR_{maks} – maximum heat release rate, HRR_{sr} – average heat release rate, SEA_{sr} – average specific extinction area, MLR_{sr} – average mass loss rate, HRR_{t60} , HRR_{t180} , HRR_{t300} – values of heat release rate, respectively, after 60, 180 and 300 seconds of burning.

T a b e l a 3. Właściwości termofizyczne i termokinetyczne badanych materiałów epoksydowych poddanych ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 30 kW/m² i 50 kW/m² (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 3. Thermophysical and thermokinetic properties of the examined epoxy materials exposed to heat fluxes of 30 kW/m² and 50 kW/m² (after piloted ignition)

Nr próbki	Czas do zapłonu, s	Czas do osiągnięcia HRR_{maks} , s	TSP , m ²	THR , MJ/m ²	TSR , m ² /m ²	Pozostałość próbki, %	EHC_{sr} , MJ/kg
Gęstość strumienia ciepła 30 kW/m ²							
1	110	280	23	132	2608	12,6	23
2	127	270	23	142	2619	11,4	24
3	100	225	19	120	2106	23,0	24
4	125	140	14	128	1559	32,8	24
5	107	120	15	159	1680	82,9	29
6	95	105	19	132	2097	25,4	26
7	125	145	16	116	1789	32,8	25
Gęstość strumienia ciepła 50 kW/m ²							
1	42	125	20	118	2212	3,0	42
2	37	210	24	152	2750	21,4	24
3	43	200	17	134	1976	19,5	24
4	40	190	14	122	1579	23,7	24
5	40	50	16	120	1763	18,6	23
6	32	45	17	123	1958	21,0	23
7	34	45	16	107	1764	24,0	21

TSP – całkowita powierzchnia wytworzonego dymu, THR – całkowite uwolnione ciepło, TSR – całkowita powierzchnia dymu wytworzonego z jednostki powierzchni materiału, EHC_{sr} – średnie efektywne ciepło spalania.

TSP – total smoke production, THR – total heat release, TSR – total smoke release per unit surface area, EHC_{sr} – average efficient heat of combustion.

ZHS (próbki 3 i 4) lub ZS (próbki 5 i 7), a także z udziałem ZS i keratyny (próbka 6), poddanych działaniu zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m² są zbliżone. Zdecydowanie większe wartości HRR_{sr} wykazują w tym wypadku próbki niemodyfikowanej ogniochronnie utwardzonej żywicy Ep 5 (próbka 1) i utwardzonej żywicy Ep 5 modyfikowanej keratyną w stężeniu 2 % mas. (próbka 2). Różnice wartości HRR_{sr} w wypadku próbek poddanych ekspozycji cieplnej 50 kW/m² nie są aż tak wyraźne.

Wyniki wskazują, że zapłon badanych próbek następuje szybciej w warunkach ekspozycji na strumień cieplny o gęstości 50 kW/m² niż o gęstości 30 kW/m² (tabela 3). Stwierdzono, że czas zapłonu był najkrótszy w wypadku próbki utwardzonej żywicy Ep 5 modyfikowanej 5 % mas. ZS i 1 % mas. keratyny (próbka 6), a najdłuższy – modyfikowanej dodatkiem 2 % mas. keratyny. Ponadto w warunkach ekspozycji cieplnej strumieniem o gęstości 50 kW/m² wartości czasu zapłonu były porównywalne, podczas gdy w wypadku ekspozycji cieplnej strumieniem o gęstości 30 kW/m² różnica skrajnych czasów zapłonu próbek wyniosła 32 s. Czasy do osiągnięcia HRR_{maks} na ogół były dłuższe w wypadku materiałów poddanych działaniu ekspozycji strumienia cieplnego o gęstości 30 kW/m² niż 50 kW/m².

Wartości SEA_{sr} (tabela 2) oraz inne parametry charakteryzujące emisję dymu (tabela 3) świadczą o tym, że wprowadzenie środków ogniochronnych do badanej utwardzonej żywicy Ep 5 powoduje zmniejszenie ilości wydzielającego się dymu o 10–20 % w wypadku ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 30 kW/m², natomiast w warunkach ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 50 kW/m² – nawet o ok. 50 %. Modyfikacja żywicy Ep 5 uniepalniającym dodatkiem skutecznie zmniejsza powierzchnię ekstynkcji właściwej dymu (SEA_{sr}), co oznacza, że zwiększa się zasięg widzialności w dymie w warunkach pożaru.

Średnia ilość CO₂ wydzielanego z palących się próbek (tabela 4) w warunkach ekspozycji na strumień ciepła o gęstości zarówno 30 kW/m², jak i 50 kW/m² na ogół nie przekracza 2 kg/kg. Wyjątek stanowiła próbka 1 poddana ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 50 kW/m² (emisja

T a b e l a 4. Emisja CO i CO₂ z badanych próbek materiałów epoksydowych w warunkach ekspozycji na strumień ciepła o gęstości 30 kW/m² i 50 kW/m² (w warunkach zapłonu pilotowego)

T a b l e 4. Emission of CO and CO₂ from the examined epoxy materials exposed to heat fluxes of 30 kW/m² and 50 kW/m² (after piloted ignition)

Nr próbki	Emisja śr. CO ₂ , kg/kg	Emisja śr. CO, kg/kg
Gęstość strumienia ciepła 30 kW/m ²		
1	1,85	0,06
2	1,90	0,06
3	1,89	0,07
4	1,85	0,08
5	1,94	0,09
6	1,92	0,09
7	1,89	0,09
Gęstość strumienia ciepła 50 kW/m ²		
1	3,30	0,14
2	1,91	0,07
3	1,85	0,07
4	1,86	0,07
5	1,88	0,06
6	1,76	0,08
7	1,71	0,07

Emisja śr. CO₂, CO – średnia emisja (masa), odpowiednio, ditlenku i tlenku węgla z 1 kg masy badanego materiału.

Emisja śr. CO₂, CO – average emission (mass) of, respectively, carbon dioxide and oxide per 1 kg mass of the examined material.

śr. CO₂ = 3,3 kg/kg). Najmniej ditlenku węgla (1,7 kg/kg) wydzielilo się z próbki 7 poddanej działaniu strumienia cieplnego o gęstości 50 kW/m².

Średnie ilości tlenku węgla wydzielającego się z palących się próbek materiałów epoksydowych były dużo mniejsze i zawierały się w przedziale 0,06–0,14 kg/kg.

Na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej (tabela 5) stwierdzono, że wprowadzone do utwar-

T a b e l a 5. Właściwości termogravimetryczne badanych materiałów epoksydowych

T a b l e 5. Thermogravimetric properties of the examined epoxy materials

Nr próbki	T_p , °C	$T_{50\%}$, °C	T_k , °C	T_{maks} , °C	Pozostałość próbki, %
1	341	396	638	352	0,11
2	357	413	611	374	0,17
3	353	383	580	363	2,87
4	345	375	574	364	4,66
5	351	378	572	363	3,96
6	354	384	564	364	7,00
7	348	385	562	527	7,91

T_p – temperatura początku rozkładu termicznego, $T_{50\%}$ – temperatura odpowiadająca 50 % ubytkowi masy, T_k – temperatura końca rozkładu termicznego, T_{maks} – temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości ubytku masy.

T_p – initial decomposition temperature, $T_{50\%}$ – temperature of 50 % mass loss, T_k – final decomposition temperature, T_{maks} – temperature of maximum mass loss rate.

dzionej żywicy Ep 5 uniepalniacze opóźniają proces rozkładu termicznego próbek. Najwyższą temperaturę początku rozkładu termicznego, a także wartość temperatury odpowiadającej 50 % ubytkowi masy wykazuje próbka 2 z udziałem 2 % mas. keratyny. Pozostałość próbek po rozkładzie termicznym świadczy o tym, że dodatek ZS działa ogniochronnie zarówno w fazie gazowej, jak i stałej, keratyna natomiast tylko w fazie gazowej.

Mechanizm działania ogniochronnego keratyny jest inny niż ZHS i ZS, o czym świadczą czasy do zapłonu próbek z keratyną (zawierającą w składzie pierwiastkowym azot, siarkę), dłuższe niż czasy do zapłonu próbek niemodyfikowanych. Oznacza to, że z próbek z keratyną do fazy gazowej wydziela się azot cząsteczkowy i/lub gazowy amoniak lub tlenki siarki, obniżające dolną granicę wybuchowości, a w efekcie wydłużające czas do zapłonu. ZHS i ZS tworzą natomiast stałe warstwy zwęglone (siodełka krzywych, rys. 1, 2), co skutecznie zmniejsza wartości $HRR(t)$, w stosunku do wartości $HRR(t)$ niemodyfikowanego ogniochronnie materiału epoksydowego.

Na podstawie analizy termograwimetrycznej TG otrzymanych kompozytów (tabela 5) można zauważyć, że próbka 2 wykazywała najwyższą temperaturę początku rozkładu termicznego równą 357 °C. Najniższą wartość tej temperatury zaobserwowano w wypadku próbki 1 (341 °C).

Próbka 2 z udziałem 2 % mas. keratyny charakteryzowała się także najwyższą temperaturą odpowiadającą ubytkowi 50 % masy, natomiast najniższa temperatura $T_{50\%}$ odpowiadała próbce 6 z udziałem 5 % mas. ZS i 1 % mas. keratyny.

Największą wartość temperatury końca rozkładu termicznego (T_k) wykazywała próbka 1 (niemodyfikowana utwardzona żywica Ep 5), a najniższą – próbka 7 z udziałem 10 % ZS, jednocześnie próbka 7 odznaczała się najwyższą temperaturą odpowiadającą maksymalnej szybkości ubytku masy i największą pozostałością masy po rozkładzie termicznym (7,91 %). Pozostałości masy po rozkładzie termicznym próbek 1 i 2 były minimalne i wynosiły, odpowiednio, 0,11 % i 0,17 %.

PODSUMOWANIE

– Wprowadzone do utwardzonej żywicy epoksydowej Ep 5 dodatki ogniochronne na bazie związków cynku ZS i ZHS skutecznie zmniejszają maksymalną szybkość wydzielania ciepła HRR_{maks} z palącej się próbki, co w istotnym stopniu przyczynia się do zmniejszenia mocy pożaru.

– Wprowadzenie do epoksydowej żywicy uniepalniaczy zmniejsza ilość wydzielanego z próbki dymu, co wpływa na zwiększenie zasięgu widzialności i zwiększa bezpieczeństwo ewakuacji w warunkach pożaru.

– Zastosowane ogniochronne dodatki podwyższają temperaturę początku rozkładu termicznego próbek, co opóźnia rozwój pożaru. Zastosowanie dodatku keratyny

powoduje podniesienie temperatury odpowiadającej 50 % ubytkowi masy badanego materiału.

– Mechanizm działania wykorzystywanych dodatków się różni. Związki cynkowocynowe efektywniej działają w fazie stałej, tworząc zwęgloną warstwę na powierzchni próbki, keratyna natomiast działa ogniochronnie zarówno w fazie stałej, jak i gazowej, szczególnie w warunkach ekspozycji na strumień ciepła o mniejszej gęstości. Próbkę żywicy Ep 5 zawierającej keratynę odpowiada największa wartość czasu do zapłonu fazy gazowej.

Badanie zrealizowane w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach grantu nr DOBR-BIO4/050/13009/2013 „Opracowanie systemowych rozwiązań wspomagających prowadzenie dochodzeń popożarowych wykorzystujących nowoczesne technologie w tym narzędzia techniczne i informatyczne”.

LITERATURA

- [1] Babrauskas V.: "Ignition Handbook: Principles and Application to Fire Safety Engineering Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science", 2001.
- [2] Jankowska E.G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, Warszawa 2007.
- [3] Drysdale D.: "An Introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons, New York 1985.
<http://dx.doi.org/10.1002/9781119975465>
- [4] Wilkie Ch.A.: "Fire Retardancy of Polymeric Materials", Mercel Dekker AG, Basel 2000.
<http://dx.doi.org/10.1201/9781420084009-s>
- [5] Półka M.: "Comparative analysis of combustibility of chosen epoxy nanocomposite", Materiały The 2nd European Meeting on Fire Retardant Polymers (FRPM 09), Poznań 31 sierpnia–03 września 2009, str. 21.
- [6] Wang G., Nie Z.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 130, 143.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.06.002>
- [7] Półka M.: "The fire properties of chosen epoxy nanocomposite", Materiały The 28th Polymer Degradation Discussion Group Meeting, Royal Society of Chemistry (Manchester Universities), Sestri Levante, Italy, 6–10 września 2009, str. 60.
- [8] Troitsch J.: "International Plastics Flammability Handbook", Hanser Publications, Munich 1990.
- [9] Pofit-Szczepańska M., Półka M.: *Polimery* **2003**, 48, 545.
- [10] Zhao B., Liang W.J., Wang J.-S. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 133, 162.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.08.013>
- [11] Hergenrother P.M., Thompson C.M., Smith Jr J.G. i in.: *Polymer* **2005**, 46, 5012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.025>
- [12] Wang Q., Shi W.: *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 1747.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.018>
- [13] Mercado L.A., Gatia M., Retna J.A.: *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 2588.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.007>
- [14] Horold S.: *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 64, 427. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00163-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00163-3)
- [15] Yang S., Zhang Q., Hu Y.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 133, 358.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023>
- [16] Maurerer O.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 70.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.027>
- [17] Lu S.-Y., Hamerton I.: *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1661.
- [18] Wang W.J., Perng L.H., Hsiue G.H., Chang F.C.: *Polymer* **2000**, 41, 6113.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00790-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00790-9)
- [19] Aseeva R.M., Zaikov G.E.: "Gorenie polimernych materialov", Nauka, Moskwa 1981, str. 280.
- [20] Cusack P.A., Karpel S.: *Tins Uses* **1992**, 165, 1.
- [21] Materiały informacyjne Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” S.A.
- [22] Materiały reklamowe firmy Societa Chemica Lardervello.

Otrzymano 8 XII 2016 r.