

Analiza palności nienasyconych żywic poliestrowych modyfikowanych nanocząstkami

Wojciech Zatorski¹⁾, Kamila Sałasińska^{1), *)}

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.815](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.815)

Streszczenie: Na bazie nienasyconej żywicy poliestrowej (UP) zsyntetyzowano kompozyty polimerowe zawierające nanocząstki w postaci: nanorurek węglowych, glinokrzemianów, poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu oraz ditlenku tytanu. Przeprowadzono badania przy użyciu kalorymetru stożkowego i scharakteryzowano palność oraz dymotwórczość otrzymanych nanokompozytów. Stwierdzono, że charakteryzowały się one palnością zmniejszoną w stosunku do palności nienapełnionej żywicy poliestrowej. Zastosowane nanocząstki wykazywały różną skuteczność działania ograniczającego emisję dymów wydzielanych przez palące się nanokompozyty. Najkorzystniejszy wpływ uniepalniający wykazywał dodany do UP nanometryczny ditlenek tytanu.

Słowa kluczowe: nienasycone żywice poliestrowe, nanocząstki, palność.

Combustibility studies of unsaturated polyester resins modified by nanoparticles

Abstract: Unsaturated polyester resin (UP) – based polymer composites with selected nanoparticles, including carbon nanotubes, aluminosilicates, polyhedral oligomeric silsesquioxane, and titanium dioxide, were synthesized. The flammability and smoke emission of the resulting products were characterized using cone calorimetry. The reduction in flammability of the nanocomposites was observed when compared to the non-filled resin. Depending on the nanoparticle type, different effectiveness in reducing emission of fumes from the burning nanocomposites has been achieved. The most promising fire-retarding effect was observed in case of the UP modified by nanometric titanium dioxide.

Keywords: unsaturated polyester resins, nanoparticles, flammability.

Szacuje się, że powszechne stosowanie w gospodarstwach domowych tworzyw polimerowych, charakteryzujących się małą stabilnością termiczną i niewielką ognioodpornością oraz znaczną dymotwórczością, doprowadziło na przestrzeni 30 lat (1977–2007) do skrócenia czasu ewakuacji z pomieszczeń mieszkalnych z 17 do nawet 3 minut [1]. Szerokie wykorzystanie nienasyconych żywic poliestrowych (UP) zarówno w transporcie, gospodarstwach domowych, jak i w obiektach użyteczności publicznej wynika z ich dużej odporności na działanie czynników środowiskowych i związków chemicznych, łatwości przetworstwa, estetyki oraz korzystnych właściwości mechanicznych i elektroizolacyjnych. Niestety UP charakteryzują się również znaczną palnością, spowodowaną dużą zawartością styrenu używanego do ich usieciowania, a także znacznym udziałem w ich strukturze elementów alifatycznych. Temperatura rozkładu nienasyconych żywic poliestrowych mieści się

w przedziale 350–410 °C, natomiast temperatura samozapłonu w przedziale 420–440 °C. Zapalność UP, mierzona metodą wskaźnika tlenowego, zazwyczaj wynosi 19–20 % (v/v), natomiast ciepło spalania może nawet osiągać wartość 40 000 kJ/kg.

Ze względu na łatwopalność nienasyconych żywic poliestrowych w celu zwiększenia bezpieczeństwa ich użytkowania poddaje się je specjalnej modyfikacji. Interesującym kierunkiem uniepalniania tworzyw polimerowych jest wprowadzenie różnego rodzaju nanocząstek, co wpływa na poprawę wielu właściwości, w tym termostabilności i ognioodporności otrzymanych kompozytów [2, 3]. Zastosowanie napełniacza o wymiarach nanometrycznych, o powierzchni właściwej cząstek większej niż powierzchnia właściwa cząstek o wymiarach mikrometrycznych, powoduje istotne ograniczenie ruchliwości makrocząsteczek osnowy, co pozwala na użycie mniejszych ilości nanomodifikatora, pośrednio wpływa też na przebieg procesów rozkładu materiału [4]. Dowiedziono, że dodatek nanonapełniaczy w ilości zaledwie kilku procent i ich właściwe zdyspergowanie w osnowie polimerowej, prowadzi do znacznego ograniczenia

¹⁾ Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa.

*) Autor do korespondencji; e-mail: kasal@ciop.pl

ilości uwalnianego ciepła i utraty masy, zahamowania zjawiska spadających kropli, a niekiedy również ograniczenia emisji niebezpiecznych dymów podczas spalania materiału kompozytu [2–5]. Uniepalniające działanie nanododatki opiera się głównie na zwiększeniu zdolności nanokompozytu do tworzenia trwałej zwęgliny oraz, w wypadku nanocząstek nieorganicznych, do wymiatań wolnych rodników [6, 7]. Nanonapełniacze, budzące obecnie największe zainteresowanie jako środki ograniczające palność tworzyw polimerowych, to m.in.:

- materiały węglowe (fulereny, nanorurki węglowe),
- metale i ich związki (tlenki metali, sole),
- glinokrzemiany (montmorylonit i jego pochodne),
- poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS),
- inne, m.in. haloizyt, podwójne warstwowe wodorotlenki (LDH).

Naturalne glinokrzemiany warstwowe, zbudowane z oddzielonych od siebie warstw, wykazują działanie zmniejszające palność tworzyw polimerowych [8, 9]. Modyfikowany organicznie montmorylonit tworzy z osnową polimerową kompozyt, w którym cząsteczki polimeru znajdują się między oddalonymi od siebie o kilka nanometrów warstwami modyfikowanego organicznie napełniacza. Takie kompozyty, stanowiące hybrydy organiczno-nieorganiczne, ze względu na postać glinokrzemianów różnią się morfologią i właściwościami [10]. Z doniesień literaturowych wynika, że największą efektywność w opóźnianiu palenia nanokompozytu uzyskuje się w wypadku zastosowania glinokrzemianów interkalowanych (*inter-calated*). Ich działanie polega na propagacji tworzenia na powierzchni palącego się polimeru warstwy ochronnej w postaci zwęgliny, ograniczającej wymianę ciepła i utratę masy materiału. Warstwa taka jest wytrzymalsza i stabilniejsza termicznie niż warstwa powstała w wyniku palenia niemodyfikowanego tworzywa, zmniejsza też przenikanie produktów gazowych oraz cieczy, co efektywnie powstrzymuje proces spalania [2, 11–13]. Korzystny wpływ uniepalniający nanonapełniaczy w postaci modyfikowanej krzemionki na polistyrenową osnowę zaobserwowali m.in. Yang i współpr. [14].

Niezwykle obiecującymi proszkowymi środkami zmniejszającymi palność tworzyw polimerowych są poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany – POSS ($\text{RSiO}_{1.5}$) – o strukturze krystalicznej sześcienniej T_8 lub drabiniastej. POSS, w zależności od izomerii przestrzennej i rodzaju podstawników (grupy alkilowe, aryłowe, funkcyjne, metale), mogą występować w wielu odmianach, a wprowadzenie do struktury grup reaktywnych umożliwia chemiczne związanie z makrocząsteczką polimeru. Uniepalniające działanie takiego nanonapełniacza opiera się na zdolności do formowania ceramicznej warstwy ochronnej, ograniczającej ilość ciepła wydzielonego podczas spalania materiału [15–18]. Obecność cząsteczek POSS w kompozycie wpływa ponadto korzystnie na zwiększenie jego termostabilności, a niekiedy zmniejsza również ilość toksycznych gazów wydzielanych podczas spalania się polimerów [19].

W literaturze można znaleźć liczne opisy badań potwierdzających korzystny wpływ nanorurek węglowych na właściwości użytkowe, w tym palność materiałów polimerowych [20–23]. Mechanizm uniepalniającego działania nanorurek węglowych jest podobny do mechanizmu działania glinokrzemianów, a efektywność silnie zależy od jednorodności wytworzonego kompozytu [24]. Nanododatki ograniczające termiczny rozkład tworzyw polimerowych to także tlenek glinu, uwodniony tlenek glinu, a także wodorotlenki tytanu i magnezu [4]. Wpływ tego rodzaju nanonapełniaczy na palność lub termostabilność nienasyconych żywic poliestrowych szerzej omówiono w publikacjach [5, 25].

Celem przedstawionej pracy była ocena skuteczności fizycznej modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych dostępnymi na rynku nanonapełniaczami, ograniczającej palność i dymotwórczość badanych tworzyw polimerowych. Do modyfikacji UP zastosowano nanorurki węglowe, poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan, glinokrzemiany i tlenki metali w postaci nanometrycznej. Wytworzone kompozyty badano z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz urządzenia do pomiaru gęstości dymu metodą testu jednokomorowego. Przeprowadzona analiza miała charakter wstępny, pozwalający na wyznaczenie kierunku dalszych prac. Na kolejnych etapach planuje się badania właściwości fizyko-mechanicznych wytworzonych kompozytów, a także przeprowadzenie odpowiednich modyfikacji, mających na celu otrzymanie materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych, umożliwiających ich zastosowanie we wskazanych aplikacjach.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano produkowaną na bazie kwasu ortoftalowego nienasyconą żywicę poliestrową AROPOL M 105 TB firmy Ashland Inc., która wykazuje niewielką emisję styrenu i średni czas żelowania, oraz zalecaną przez producenta ilość utwardzacza BUTANOX M-50 firmy Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V. – 10–20 cm³ na 1 kg żywicy.

Do modyfikacji żywicy użyto trzy rodzaje różniących się średnicą i/lub długością wielościennych nanorurek węglowych (CNT) firmy Cheap Tubes, którym nadano następujące oznaczenia: UK (średnica > 8 nm, długość 10–30 μm), K (średnica 10–20 nm, długość 10–30 μm), D (średnica 30–50 nm, długość 10–20 μm).

Spośród dostępnych na rynku glinokrzemianów wybrano dwa produkty firmy Sigma-Aldrich Co. LLC, stanowiące pochodne montmorylonitu modyfikowanego długocząsteczkową aminą, o nazwie Nanomer® I.44P (I.44P) oraz Nanomer® I.30E (I.30E).

Ponadto zastosowano pochodną krzemu w postaci poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu podstawionego grupami izobutyłowymi firmy Hybrid Plastics Inc., o handlowej nazwie Octalsobutyl-POSS (POSS).

Nanometryczny tlenek tytanu o wymiarach ziaren 20 nm pozyskano z firmy Sigma-Aldrich Co. LLC (TT).

Otrzymywanie nanokompozytów

Maksymalny udział nanocząstek w kompozycie, określony na podstawie przeprowadzonych uprzednio analiz, wyniósł 3 % mas. w wypadku wielościennych nanorurek węglowych oraz 6 % mas. – w wypadku pozostałych napełniaczy. Ze względu na bardzo mały dodatek inicjatora polimeryzacji homogenizację nanocząstek prowadzono w żywicy poliestrowej, wykorzystując do tego mieszadło mechaniczne. Stosowano trzy prędkości mieszania: 7000, 10 000 oraz 17 000 obr/min, każdą przez 3–5 min. Następnie, po dodaniu utwardzacza BUTANOX M-50 w ilości odpowiadającej 1 % masy nieutwardzonej żywicy i dokładnym wymieszaniu układu, odlano próbki o odpowiednich wymiarach, które utwardzono w temperaturze pokojowej przez 24 h. Jako próbkę odniesienia wytworzono UP bez dodatku nanocząstek (UP). Skład poszczególnych materiałów przedstawia tabela 1.

Metodyka badań

Palność

Pomiary wykonano za pomocą kalorymetru stożkowego firmy Fire Testing Technology Ltd. zgodnie z normą ISO 5660. Próbki poddawano działaniu zewnętrznego strumienia promieniowania cieplnego symulującego ekspozycję cieplną I fazy rozwoju pożaru. Badanie polegało na spalaniu w powietrzu, w warunkach pokojowych, próbek materiału zorientowanych poziomo w stosunku do radiatora stożkowego i poddawanych działaniu strumienia promieniowania cieplnego o stałej wartości 35 kW/m². Brzegi próbek badanych materiałów o wymiarach 100 x 100 mm i grubości ok. 10 mm zawinięto folią aluminiową o odpowiedniej grubości, a część spodnią

osłonięto kocem ceramicznym. Zapoczątkowanie reakcji spalania odbywało się na drodze zapłonu, którego dokonano przy użyciu zapalnika iskrowego. Układ optyczny z fotodiodą krzemową i laserem helowo-neonowym umożliwiał ciągły pomiar gęstości optycznej dymu.

Zadymienie

Gęstość optyczną dymu (D_s) określano za pomocą komory do oznaczania dymotwórczości firmy Fire Testing Technology Ltd. W badaniach wykorzystano próbki o wymiarach 75 x 75 mm i grubości ok. 10 mm, których brzegi zawinięto uprzednio w folię aluminiową o odpowiedniej grubości, w celu zapobiegnięcia rozlewaniu topiącego się materiału oraz jego rozprzestrzenianiu się wzdłuż krawędzi bocznych próbki. W celu zminimalizowania strat ciepła użyto koca ceramicznego. Na każdą próbkę działało promiennikiem ciepła o promieniowaniu 25 kW/m², co powodowało jej rozkład termiczny z wydzielaniem dymów.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ dodatku nanocząstek na zachowanie się kompozytów polimerowych w warunkach pożaru

Szybkość zapalenia próbki (*TTI*, *Time to Ignition*), oznaczana z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego, w dużej mierze zależy od postaci badanego materiału. Nienasycone żywice poliestrowe są materiałami litymi, zapłon nanokompozytów UP nastąpił po 26–54 s (tabela 2). Wartość ta była większa niż *TTI* nienasyconej żywicy poliestrowej w wypadku próbki modyfikowanej nanoglinką (UP I.44.P 6 % i UP I.30.E 6 %) oraz tlenkiem tytanu (UP TT 6 %). Brak wyraźnego wpływu nanonapełniaczy w postaci podwójnych warstwowych wodorotlenków na szybkość zapalenia materiału nanokompozytu UP omówiono w publikacji [5]. Czas końca spalania płomienio-

T a b e l a 1. Oznaczenie i skład próbek wytworzonych kompozytów na bazie UP

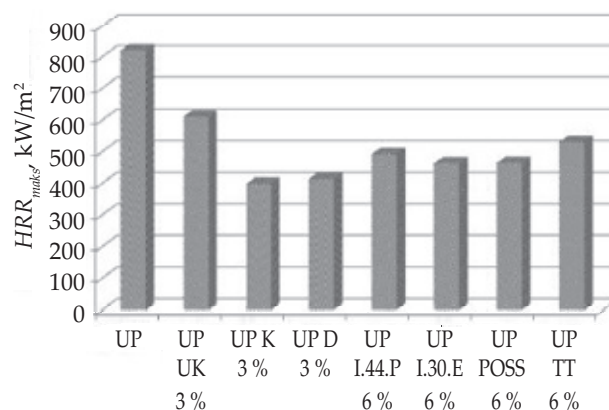
T a b l e 1. Sample symbols and compositions of UP-based composites

| Oznaczenie próbki | Rodzaj napełniacza | Zawartość napełniacza % mas. |
|-------------------|--|------------------------------|
| UP | – | – |
| UP UK 3 % | wielościennie nanorurki węglowe o średnicy > 8 nm i długości 10–30 μm | 3 |
| UP K 3 % | wielościennie nanorurki węglowe o średnicy 10–20 nm i długości 10–30 μm | 3 |
| UP D 3 % | wielościennie nanorurki węglowe o średnicy 30–50 nm i długości 10–20 μm | 3 |
| UP I.44.P 6 % | poходna montmorylonitu modyfikowana długocząsteczkową aminą (35–45 % mas. dimetylo dialkilo C14–C18 aminy) | 6 |
| UP I.30.E 6 % | poходna montmorylonitu modyfikowana długocząsteczkową aminą (25–30 % mas. oktaedecyloaminy) | 6 |
| UP POSS 6 % | poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan podstawiony grupami izobutyłowymi | 6 |
| UP TT 6 % | ditlenek tytanu o rozmiarze ziaren 20 nm | 6 |

wego (*TTF*, *Time to Flameout*) w istotnym stopniu zależy od rodzaju użytego nanonapełniacza. Wprowadzenie nanonapełniaczy do polimerowej osnowy spowodowało wzrost wartości *TTF* z 488 s odpowiadającej UP niemodyfikowanej do wartości 605–778 s odpowiadającej kompozytom, co jest zgodne z danymi literaturowymi [5].

Szybkość wydzielania ciepła (*HRR* – *Heat Release Rate*) to główny parametr służący do oceny zagrożenia pożarowego wynikającego z zastosowania tworzyw polimerowych jako materiałów konstrukcyjnych. Próbka referencyjna UP w warunkach testu kalorymetrycznego charakteryzowała się znaczną palnością, wartość maksymalna *HRR* (HRR_{maks}) niemodyfikowanej UP wyniosła ponad 800 kW/m² i była większa o 35–51 % od HRR_{maks} wytworzonych kompozytów. W zestawieniu z danymi literaturowymi dotyczącymi skuteczności użycia środków uniepalniających, uzyskane wyniki są korzystne; przykładowo, zastosowanie tritlenku molibdenu lub tritlenku diantymonu w ilości 14 % mas. spowodowało zmniejszenie wartości HRR_{maks} wyjściowej żywicy o, odpowiednio, 40 i 41 % [26]. Najmniejsze wartości HRR_{maks} wykazywały próbki żywicy modyfikowanej dodatkiem 3 % mas. nanorurek węglowych UP K 3 % i UP D 3 % (rys. 1). W celu lepszego zobrazowania procesu palenia się badanych materiałów oznaczono też średnią szybkość wydzielania ciepła po 60, 180 i 300 s od chwili zapalenia się próbek (tabela 2).

Przykładowe przebiegi krzywych wydzielania ciepła podczas spalania próbek niemodyfikowanej nienasyconej żywicy poliestrowej oraz nanokompozytów na jej podstawie przedstawia rys. 2. Występowanie wyraźnego pików na krzywej jest charakterystyczne dla materiałów wrażliwych termicznie, które zazwyczaj ulegają jednoetapowemu procesowi rozkładu. Natomiast nagły wzrost wartości HRR_{maks} i następnie ich stabilizację, po osiągnięciu pewnego poziomu, można zaobserwować



Rys. 1. Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{maks}) nanokompozytów i niemodyfikowanej UP

Fig. 1. Maximum heat release rate (HRR_{maks}) for nanocomposites and unmodified UP

w wypadku próbek UP D 3 % i UP I.30.E 6 %, tworzących na powierzchni węgloną powłokę (rys. 2) [27], stanowiącą rodzaj bariery ochronnej pomiędzy palącym się materiałem a płomieniem [2].

Badania za pomocą kalorymetru stożkowego ujawniły występowanie na powierzchni próbek kompozytowych warstwy zwęglonej. Tworzenia się zwęgliny nie stwierdzono w odniesieniu do próbki referencyjnej (UP), natomiast największa warstwa powstała po spalaniu próbki kompozytu UP zawierającego 3 % mas. wielościennych nanorurek węglowych (UP D 3 %) (rys. 3).

Kolejny, istotny pod względem zagrożenia pożarowego parametr, scharakteryzowany na podstawie badania w kalorymetrze stożkowym, to ilość ciepła wygenerowana przez palący się materiał, określana jako całkowite ciepło wydzielone (*THR* – *Total Heat Release*) [27]. Wartości *THR* odpowiadające badanym próbkom mieściły się

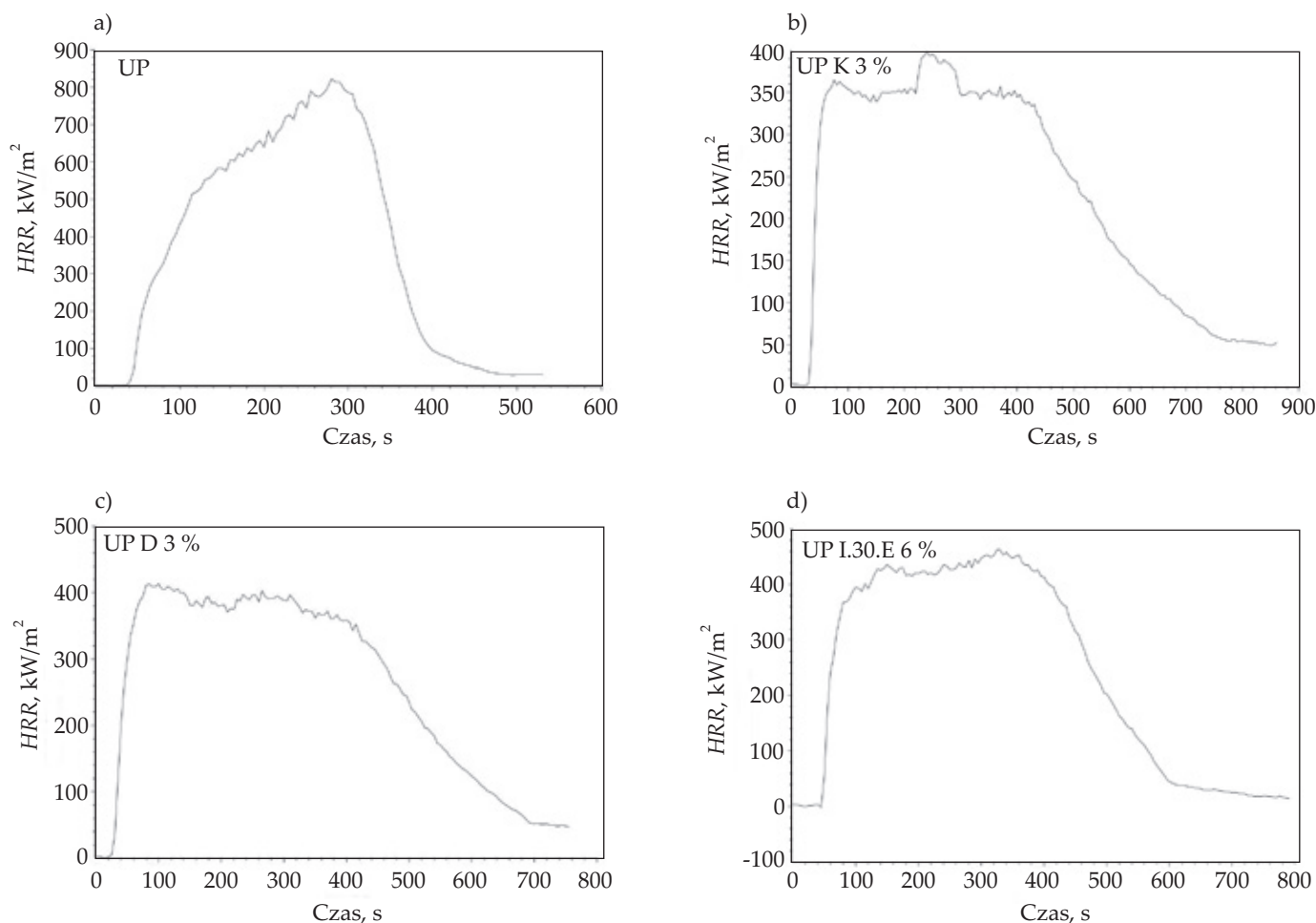
T a b e l a 2. Palność wytworzonych kompozytów określona metodą kalorymetru stożkowego*)

T a b l e 2. Cone calorimetry data for UP composites *)

| Oznaczenie próbki | <i>TTI</i> , s | <i>TTF</i> , s | HRR_{maks} kW/m ² | HRR_{60} kW/m ² | HRR_{180} kW/m ² | HRR_{300} kW/m ² | <i>THR</i> MJ/m ² | <i>FIGRA</i> kW/(m ² · s ¹) | Wskaźnik wzrostu pożaru, kW/(m ² · s ¹) | <i>MAHRE</i> kW/m ² |
|-------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| UP | 44 | 488 | 820,96 | 298,14 | 499,23 | 592,81 | 197,5 | 2,93 | 18,66 | 516,3 |
| UP UK 3 % | 26 | 605 | 611,04 | 339,43 | 452,31 | 491,03 | 205,3 | 1,66 | 23,50 | 460,5 |
| UP K 3 % | 33 | 778 | 398,16 | 314,74 | 337,71 | 351,05 | 198,4 | 4,14 | 12,07 | 321,8 |
| UP D 3 % | 26 | 696 | 413,79 | 314,02 | 367,13 | 375,90 | 197,1 | 1,82 | 15,92 | 346,5 |
| UP I.44.P 6 % | 54 | 658 | 491,81 | 340,53 | 410,33 | 434,96 | 196,7 | 1,54 | 9,11 | 382,1 |
| UP I.30.E 6 % | 49 | 723 | 462,70 | 320,67 | 386,49 | 408,58 | 192,7 | 1,42 | 9,44 | 363,1 |
| UP POSS 6 % | 38 | 713 | 464,14 | 272,17 | 358,11 | 386,62 | 206,7 | 2,36 | 12,21 | 361,3 |
| UP TT 6 % | 49 | 756 | 530,95 | 313,48 | 423,39 | 454,18 | 183,6 | 1,30 | 10,84 | 391,8 |

*) *TTI* – czas zapłonu, *TTF* – czas końca spalania płomieniowego, HRR_{maks} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła, HRR_{60} – średnia szybkość wydzielania ciepła po 60 s, HRR_{180} – średnia szybkość wydzielania ciepła po 180 s, HRR_{300} – średnia szybkość wydzielania ciepła po 300 s, *THR* – całkowite ciepło wydzielone, *MAHRE* – maksymalny średni współczynnik emisji ciepła, *FIGRA* – wskaźnik tempa wzrostu pożaru.

*) *TTI* – time to ignition, *TTF* – time to flameout, HRR_{maks} – maximum heat release rate, HRR_{60} – average heat release rate after 60 seconds, HRR_{180} – average heat release rate after 180 seconds, HRR_{300} – average heat release rate after 300 seconds, *THR* – total heat release, *MAHRE* – maximal average heat release emission, *FIGRA* – fire growth rate.



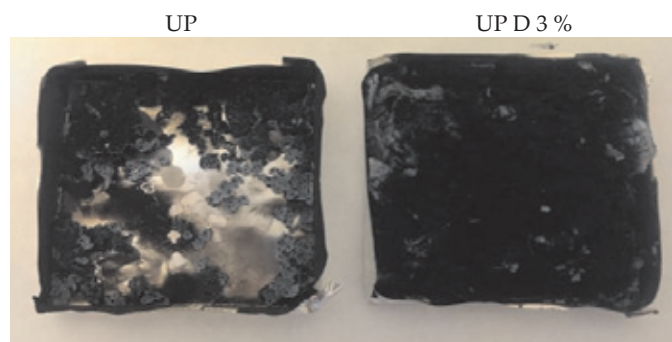
Rys. 2. Przebieg krzywych szybkości wydzielania ciepła (HRR) w funkcji czasu wybranych próbek badanych materiałów: a) UP, b) UP K 3 %, c) UP D 3 %, e) UP I.30.E 6 %

Fig. 2. Heat release rate profiles for selected samples of tested materials: a) UP, b) UP K 3 %, c) UP D 3 %, e) UP I.30.E 6 %

w przedziale 184–207 MJ/m². Nieznacznie większe wydzielanie ciepła, w porównaniu z THR próbki referencyjnej (198 MJ/m²), wykazywały jedynie próbki kompozytów UP zawierające 3 % mas. nanorurek (UP UK 3 %) oraz 6 % mas. POSS (UP POSS 6 %). Najmniejszą wartością THR charakteryzowały się próbki kompozytów modyfikowanych nanometrycznym tlenkiem tytanu (183,6 MJ/m²). Tibiletti i współpr. [6] zaobserwowali, że

wprowadzenie nanometrycznego tlenku glinu w ilości do 5 % mas. do nienasyconej żywicy poliestrowej spowodowało wzrost wartości THR , natomiast zwiększenie udziału TiO₂ do 10 % mas., lub użycie tego tlenku w mieszaninie z submikronowym wodorotlenkiem glinu (z zachowaniem odpowiednich proporcji), przyczyniało się do zmniejszenia ilości całkowitego ciepła wydzielonego o kilka lub nawet kilkanaście procent.

Obecnie do przewidywania szybkości rozprzestrzeniania się pożaru stosuje się zaproponowane przez autora [28], wskaźniki tempa wzrostu pożaru ($FIGRA$ – *Fire Growth Rate*) oraz wzrostu pożaru. Współczynnik $FIGRA$, będący stosunkiem maksymalnej wartości HRR do czasu jej osiągnięcia, w odniesieniu do niemodyfikowanej UP wyniósł 2,93 kW/(m² · s¹). Jedynie w wypadku kompozytu z dodatkiem nanorurek węglowych K wskaźnik ten był większy niż materiału referencyjnego. Oznaczony czas osiągnięcia wartości HRR_{maks} próbki UP K 3 % wyniósł zaledwie 100 s, podczas gdy pozostałych materiałów – od 225 do nawet 360 s. Najkorzystniej spośród badanych materiałów wypadł kompozyt modyfikowany ditlenkiem tytanu, w wypadku którego badany parametr osiągał wartość 1,3 kW/(m² · s¹). Dla porównania Nguyen i współpr. [29] podali, że wprowadzenie



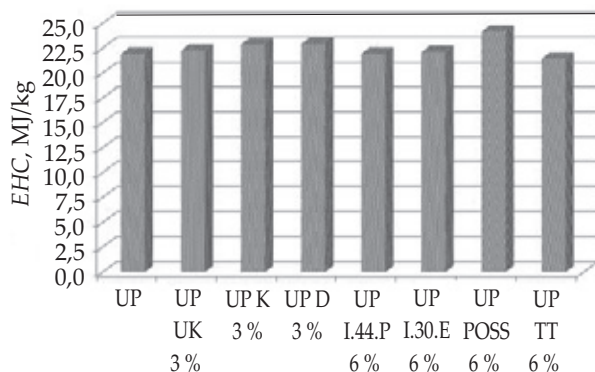
Rys. 3. Zwęglina powstała po spaleniu w kalorymetrze stożkowym próbek UP i UP D 3 %

Fig. 3. Char layer formed after cone calorimeter test for UP and UP D 3 % samples

nie do żywicy poliestrowej 1–5 % mas. nanoglinki pozwoliło na uzyskanie wartości wskaźnika FIGRA na poziomie 4,65–6,22 kW/(m² · s¹). Z kolei wskaźnik wzrostu pożaru badanych kompozytów, stanowiący stosunek wartości HRR_{maks} do TTL , mieścił się w przedziale 9,11–23,50 kW/(m² · s¹) i był większy od wartości odpowiadającej niemodyfikowanej żywicy jedynie w wypadku jednej próbki. Wynika to z faktu, że materiał UP UK 3 % charakteryzował się relatywnie krótkim czasem zapłonu oraz największą spośród badanych kompozytów wartością HRR_{maks} (tabela 2). Trzeci, również ważny wskaźnik pozwalający przewidywać rozwój pożaru w warunkach pełnej skali to tzw. maksymalny średni współczynnik emisji ciepła ($MAHRE$ – *Maximal Average Heat Release Emission*). Wprowadzenie do osnowy UP nanonapełniaczy wpłynęło na zmniejszenie wartości $MAHRE$ o 11–38 % w porównaniu z $MAHRE$ próbki referencyjnej. Najlepszy rezultat uzyskano w wypadku kompozytu UP K 3 %, a największą, niekorzystną wartość tego wskaźnika wykazywała żywica modyfikowana nanorurkami typu CNT UK (próbka UP UK 3 %).

Wprowadzenie nanonapełniaczy do osnowy nienasyconej żywicy poliestrowej spowodowało niewielkie zmiany wartości efektywnego ciepła spalania (EHC – *Effective Heat of Combustion*) badanych nanokompozytów (rys. 4). Największą wartość EHC , większą niż 24 MJ/kg i większą o 10 % od wartości uzyskanej przez UP, wykazywał kompozyt z udziałem nanocząstek POSS (UP POSS 6 %, rys. 4). Natomiast mniejszą wartością EHC charakteryzowała się żywica poliestrowa modyfikowana nanometrycznym tlenkiem tytanu (UP TT 6 % – 21,45 MJ/kg).

Zjawiskiem towarzyszącym pożarowi jest emisja dymu, który stanowi fazę gazową produktów rozkładu termicznego i/lub palenia się materiałów wraz z zawieszonymi w niej ciekłymi bądź stałymi produktami niecałkowitego spalania [2, 26]. Emitowany dym ogranicza widoczność, co utrudnia ewakuację istot żywych znajdujących się w zasięgu pożaru i zwiększa liczbę jego ofiar [2]. W badaniach prowadzonych przy użyciu kalorymetru stożkowego wielkość emisji dymu definiuje się za pomocą parametru określanego jako powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA – *Specific Extinction Area*). Odpo-



Rys. 4. Efektywne ciepło spalania (EHC) kompozytów wytworzonych na bazie UP

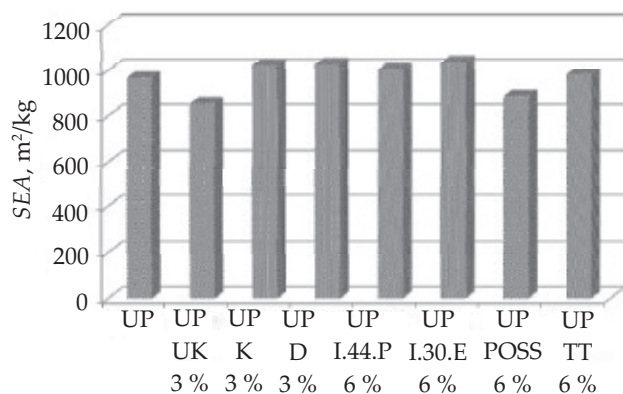
Fig. 4. Effective heat of combustion (EHC) of UP-based composites

wiada ona powierzchni cząstek dymu pochłaniających światło, powstałych podczas spalania 1 kg materiału [26]. W odniesieniu do większości badanych kompozytów zaobserwowano, że wprowadzenie do osnowy UP nanonapełniaczy wpłynęło na zmianę kinetyki rozkładu polimeru i zwiększenie ilości wydzielanego dymu (rys. 5) [4]. Uzyskane wyniki są jednak korzystniejsze niż dane literaturowe. Wspomniane wcześniej kompozyty nienasyconej żywicy poliestrowej z udziałem 14 % mas. tritlenku molibdenu lub tritlenku diantymonu wykazywały większe wartości SEA – odpowiednio, o 3 % i o 25 % niż wartości SEA nienapełnionej żywicy [26]. Wytworzone kompozyty UP UK 3 % i UP POSS 6 % charakteryzowały się mniejszymi wartościami SEA , które wyniosły, odpowiednio, 854,14 m²/kg i 885,64 m²/kg. Podobnie kształtują się wartości całkowitej ilości wydzielonych dymów (TSR – *Total Smoke Release*). Stwierdzono, że wprowadzenie do UP 3 % mas. nanorurek węglowych CNT UK spowodowało zmniejszenie wartości TSR o prawie 10 %, natomiast wprowadzenie 6 % mas. POSS – zmniejszenie o 13 %. W wypadku pozostałych kompozytów zawartość nanocząstek nie wpłynęła w istotnym stopniu na emisję dymów z palącego się materiału (rys. 6). Podobne wyniki uzyskano w badaniach opisanych we wcześniejszych publikacjach [30]. Tworzenie się na powierzchni próbki warstwy ochronnej również może zmieniać dynamikę uwalniania produktów rozkładu [27].

Wartości opisanych wskaźników odnoszących się do kompozytów UP zawierających dwa typy glinokrzemianów I.44.P i I.30.E są do siebie zbliżone, można więc przypuszczać, że modyfikacja tego rodzaju nanonapełniaczy nie ma istotnego znaczenia dla ich właściwości uniepalniających. Spostrzeżenia te są zgodne z danymi literaturowymi [29]. W wypadku UP z różnymi rodzajami nanorurek węglowych zauważalne są różnice palności kompozytów nimi napełnionych (UP UK 3 %, UP K 3 % i UP D 3 %). W literaturze można znaleźć doniesienia dotyczące wpływu rozmiaru nanorurek na palność kompozytów polimerowych z ich udziałem. Peeterbroeck i współpr. [31] wykazali, że zastąpienie w kompozycie niewielkiej ilości wielościennych nanorurek węglowych nanorurkami uprzednio rozdrobionymi opóźnia zapalenie się kompozytu i wpływa korzystnie na wartości HRR_{maks} , podczas gdy napełnienie osnowy polimerowej jedynie rozdrobionymi nanorurkami skutkuje tylko wytworzeniem cienkiej zwęglonej warstwy na powierzchni próbki.

Dymotwórczość

Ilość powstającego dymu podczas rozkładu termicznego i/lub spalania materiału zależy w dużej mierze od jego budowy chemicznej, a w szczególności od liczby i rozmieszczenia wiązań podwójnych, typu oraz usytuowania grup funkcyjnych, a także trwałości wiązań w makrocząsteczkach. Najwięcej dymu generują polimery, których rozkładowi towarzyszy wydzielanie się skondensowanych struktur aromatycznych [26]. Zyskującą

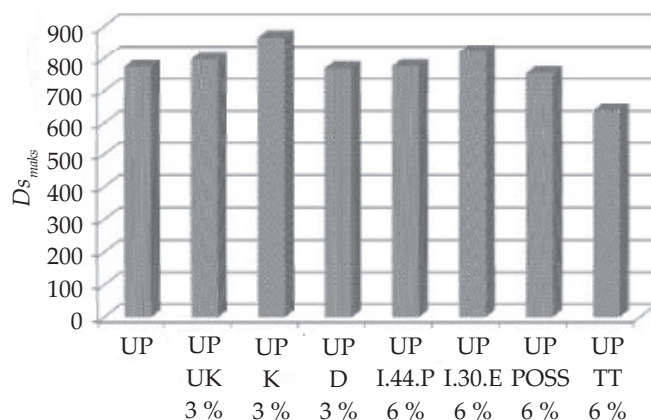


Rys. 5. Wartości powierzchni ekstynkcji właściwej (SEA) badanych kompozytów oraz materiału referencyjnego

Fig. 5. Specific extinction area (SEA) values determined for tested composites and reference material

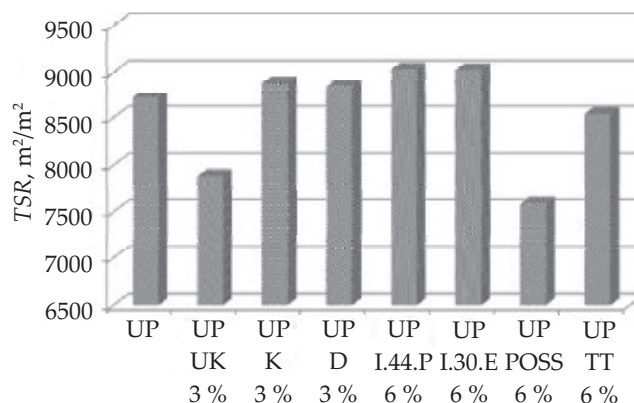
znaczenie statyczną techniką badania dymotwórczości, wykorzystywaną przede wszystkim do pomiaru emisji dymów z palących się materiałów przeznaczonych na elementy wyposażenia środków transportu szynowego, jest pomiar gęstości dymu metodą testu jednokomorowego. Metoda ta opiera się na pomiarze zmiany natężenia wiązki światła przechodzącego przez ośrodek dyspersyjny w zamkniętej komorze, w której gromadzi się dym wydzielany przez badany materiał [26]. Najważniejszymi oznaczanymi parametrami są: gęstość optyczna dymów (D_s) oraz parametr $VOF 4$, określony na podstawie przebiegu krzywej D_s w przedziale czasowym do 4 min.

Maksymalne wartości gęstości optycznej dymów uzyskane w wypadku badanych kompozytów są dość duże. Dla porównania, przykładowe wartości $D_{s_{maks}}$ określone dla drewna wyniosły 861,5, a dla niemodyfikowanego poli(metakrylanu metylu) zaledwie ok. 180 [32]. Zmniejszenie maksymalnej wartości D_s w porównaniu z $D_{s_{maks}}$ nienasyconej żywicy poliestrowej (~773) wykazywały jedynie żywice modyfikowane nanometrycznym ditlenkiem tytanu (~638) oraz silseskwioxanem POSS (~755)



Rys. 7. Maksymalne wartości właściwej gęstości optycznej dymów (D_s) badanych kompozytów UP

Fig. 7. Maximum values of specific optical density (D_s) determined for UP composites

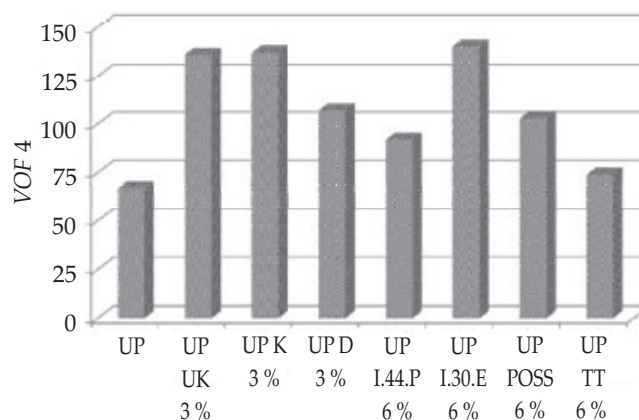


Rys. 6. Całkowita ilość dymu wydzielonego przez wytworzone kompozyty UP

Fig. 6. Total amount of smoke produced by UP composites

(rys. 7). Oznacza to, że ditlenek tytanu można uznać za supresant dymów. Znaczny wzrost emisji dymów, powyżej wartości 800, zaobserwowano w wypadku kompozytów z udziałem nanorurek węglowych typu CNT K i nanoglinki I.30.E. Wyniki te częściowo pokrywają się z wartościami TSR określonymi za pomocą kalorymetru stożkowego (por. rys. 6).

Na podstawie wartości parametru $VOF 4$ można ocenić jak dużo dymu wydziela palący się materiał w ciągu pierwszych 4 minut, mających decydujące znaczenie dla skutecznej ewakuacji istot żywych z obszaru objętego pożarem. Niezależnie od rodzaju użytego nanonapełniacza wartości $VOF 4$ badanych kompozytów były większe niż wartości odpowiadające nienasyconej żywicy poliestrowej. Najmniejszy przyrost wartości $VOF 4$, odpowiednio, o 37 i 11 %, wykazywały kompozyty z udziałem glinokrzemianu I.44.P oraz nanometrycznego ditlenku tytanu (rys. 8). Natomiast wartości dwukrotnie większe niż $VOF 4$ materiału referencyjnego stwierdzono w wypadku kompozytów oznaczonych symbolami UP K 3 %, UP UK 3 % oraz UP I.30.E 6 %.



Rys. 8. Wartości $VOF 4$ kompozytów UP i próbki referencyjnej

Fig. 8. $VOF 4$ values obtained for UP composites and reference sample

PODSUMOWANIE

Zbadano palność oraz dymotwórczość kompozytów polimerowych wytworzonych na bazie nienasyconej żywicy poliestrowej (UP) napełnianej nanocząstkami nanorurek węglowych, poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu, glinokrzemianów i ditlenku tytanu.

Wprowadzenie napełniaczy w postaci nanometrycznej wpłynęło korzystnie na palność nienasyconej żywicy poliestrowej, ale nie zawsze ograniczało ilość dymu wydzielanego podczas palenia materiału. Na przeprowadzonym wstępnym etapie badań trudno jednoznacznie wskazać, który z kompozytów charakteryzował się największą ognioodpornością i najmniejszą dymotwórczością. Najkorzystniejsze właściwości uniepalniające wykazywał nanometryczny ditlenek tytanu. Kompozyt UP z udziałem 6 % mas. TT odznaczał się relatywnie dużą wartością HRR_{maks} , ale również najmniejszą emisją dymów, niewielkimi wartościami THR oraz EHC , dość dużą wartością TTI , a także akceptowalnymi wartościami wskaźników rozprzestrzeniania się pożaru.

Należy podkreślić, że przeprowadzone badania muszą być uzupełnione o analizę wpływu udziału nanonapełniacza na zmianę właściwości materiału w warunkach pożaru oraz pozostałe, kluczowe dla konkretnej aplikacji właściwości fizyko-mechaniczne, które oprócz ceny i dostępności warunkują zastosowanie danego produktu.

Publikacja przygotowana w ramach III etapu programu wieloletniego pt.: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2014–2016 ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator Programu – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

LITERATURA

- [1] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M.: *Materials* **2010**, 3, 4300.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma3084300>
- [2] Iwko J.: *Tworzywa sztuczne i chemia* **2009**, 6, 24.
- [3] Peponi L., Puglia D., Torre L. i in.: *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2014**, 85, 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msere.2014.08.002>
- [4] Kicko-Walczak E.: *Polimery* **2008**, 53, 126.
- [5] Pereira C.M.C., Herrero M., Labajos F., Rives V.: *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 939.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2009.03.009>
- [6] Tibiletti L., Longuet C., Ferry L. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 67.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.10.015>
- [7] Lopez-Cuesta J.-M.: “Flame-retardant polymer nanocomposites”, rozdz. 16 (red. Gao F.), Woodhead Publishing Limited, 2012, str. 540.
- [8] Rybiński P., Janowska E.: *Polimery* **2013**, 58, 327.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.327>
- [9] Kamal M.R., Uribe-Calderon J.: “Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites” (red. Mittal V.), Cambridge University Press, Cambridge 2011, str. 64.
- [10] Bourbigot S., Vanderhart D.L., Gilman J.W. i in.: *Polymer* **2004**, 45, 7627.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.057>
- [11] Piecyk L.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* **2004**, 6, 4.
- [12] Vahabi H., Sonnier R., Otazaghine B. i in.: *Polimery* **2013**, 48, 350.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.350>
- [13] Piecyk L.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* **2006**, 2, 10.
- [14] Yang F., Nelson G.L.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 270.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.06.003>
- [15] Du J.-H., Bai J., Cheng H.-M.: *eXPRESS Polymer Letters* **2007**, 1, 253.
<http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.39>
- [16] Fina A., Abbenhuis H.C.L., Tabuana D., Camino G.: *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 2275.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2006.04.014>
- [17] Pracella B.M., Chionna D., Fina A. i in.: *Macromolecular Symposia* **2005**, 234, 59.
- [18] Franchini A.E., Galy J., Gérard J.F. i in.: “POSS-epoxy hybrid networks: influence of POSS chemical network, on the composites morphology and fire retardant properties”, FRPM07 materials, 2007, str. 39.
- [19] Didane N., Giraud S., Devaux E., Lemort G.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 383.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.12.004>
- [20] Isitman N.A., Kaynak C.: *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 1523.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.06.013>
- [21] Schartel B., Pötschke P., Knoll U., Abdel-Goad M.: *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1061.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.11.023>
- [22] Bocchini S., Frache A., Camino G., Claes M.: *European Polymer Journal* **2007**, 43, 3222.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.012>
- [23] Kashiwagi T.: “Flame retardant polymers nanocomposites” (red. Morgan A.B., Wilkie C.A.), John Wiley and Sons, New Jersey 2007, str. 299.
- [24] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M. i in.: *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, 63, 100.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msere.2008.09.002>
- [25] Baskaran R., Sarojadevi M., Vijayakumar C.: *Journal of Materials Science* **2001**, 46, 4864.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5398-7>
- [26] Konecki M., Półka M.: *Polimery* **2006**, 51, 293.
- [27] Kruger H.J., Focke W.W., Mhike W. i in.: *Journal of Fire Sciences* **2014**, 32, 498.
<http://dx.doi.org/10.1177/0734904114538755>

- [28] Petrella R.V.: *Journal of Fire Sciences* **1994**, 12, 14.
- [29] Nguyen Q.T., Ngo T.D., Tran P. i in.: *Composites: Part A* **2015**, 74, 26.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.03.014>
- [30] Kandola B.K., Deli D.: "Polymer Green Flame Retardants" (red. Papaspyrides C.D., Kiliaris P.), Elsevier BV, Amsterdam 2014, str. 503.
- [31] Peeterbroeck S., Laoutid F., Taulemesse J.-M. i in.: *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 2787.
<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600936>
- [32] Tissot J., Talbaut M., Yon J. i in.: The 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, *Procedia Engineering* 2013, str. 821.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.131>

Otrzymano 6 X 2015 r.

