

PALNOŚĆ MATERIAŁÓW DREWNOPLASTYCZNYCH

Henrich Lübke, Józef Jokel

Państwowy Instytut Badawczy Drzewnictwa w Bratysławie, CSRS

WSTĘP

Palność materiałów drzewnych a także syntetycznych jest ważna z punktu widzenia ich praktycznego wykorzystania. Drewnoplasty DPL mają dwa podstawowe składniki palne, tj. drewno i polimer syntetyczny. W celu praktycznego wykorzystania drewnoplastów należy ustalić stopień ich palności i ewentualnie obniżyć palność przez zastosowanie odpowiednich inhibitorów spalania.

Spalanie jest procesem egzotermicznym, przy którym powstają rodniki reaktywne; rodniki te wstępują w reakcje egzotermiczne aż do powstania cząsteczek stałych. Przy ustalonych dynamicznych warunkach spalania wytwarzanie ciepła z reakcji egzotermicznych równa się stratom ciepła wynikającym z promieniowania oraz stratom związanym z reakcjami endotermicznymi pirolizy polimeru i drewna pod wierzchołkiem strefy spalania. Ciepło reakcji występujące w strefie spalania nad powierzchnią substancji zwiększa energię kinetyczną cząsteczek w fazie skondensowanej, co w temperaturach powyżej 260°C prowadzi do przerwania najsłabszych wiązań, przy powstawaniu wolnych rodników oraz dwurodników [1]. Rodniki te szybko reagują ze śladami tlenu, albo już na powierzchni, albo dopiero w fazie gazowej, przy czym zamieniają się na nadtlenki - rodniki typu ROO, a w wyższych temperaturach — HOO. Przy obniżonej koncentracji, ewentualnie przy braku tlenu i po nieznacznym spadku temperatury dwurodniki cyklizuje się lub izomeryzują na skutek czego powstają nierodnikowe produkty pirolizy: monomery, dime-ry, trimery [2, 3]. Rozrzedzenie rodników przez gazy obojętne oraz diamagnetyczne produkty pirolizy prowadzi do spadku stężenia rodników w fazie gazowej i tym samym do obniżenia wytwarzania ciepła. Stężenie rodników w fazie gazowej jak i stałej może zostać obniżone za pomocą in-

hibitorów spalania. Podczas skutecznego opóźnienia procesu spalania należy kontrolować procesy rodnikowe zarówno w fazie gazowej, jak i stałej. Inhibitory dodajemy do substancji podstawowej jako oddzielne substancje chemiczne (wypełniacz lub w roztworze), bądź też substancja podstawowa jest chemicznie uzupełniana pierwiastkami o właściwościach opóźniających (wprowadzanie tzw. pierwiastków opóźniających do cząsteczki, np. P lub fluorowców). Inhibitory działają na bazie fizycznej i chemicznej, zarówno w fazie stałej, jak i gazowej. Działanie opóźniające na proces spalania mają pierwiastki: P, B, N, fluorowce, Sb. Najistotniejszymi z nich i najczęściej stosowanymi w antypirenach są związki fosforu i fluorowców — Cl, Br [4]. Przez połączenie odpowiednich rodzajów inhibitorów w tzw. kombinacje synergiczne tworzy się mieszanina, która ma większe działanie opóźniające niż suma działań poszczególnych składników [4].

Właściwości antypirenów zastosowanych do obniżenia palności drewnoplastów muszą spełniać wymagania, które wynikają z właściwości materiału drewnoplastycznego, jego składników oraz z technologii wykonania drewnoplastów.

Wymagania stawiane antypirenom do stosowanych drewnoplastów:

— rozpuszczalność w metakrylanie metylu, styrenie lub w alkoholach,

— minimalny wpływ inhibitujący na polimeryzację inicjowaną radiacyjnie,

— dostateczna zdolność do działania opóźniającego,

— trwałość antypirenu przy zastosowanych dawkach promieniowania jonizującego,

— objętość antypirenu w stosunku do zastosowanych barwników,

— dostępność rynkowa i niska cena.

Z podanych przyczyn niemożliwe jest stosowanie na szeroką skalę inhibitorów nieorganicznych oraz inhibitorów zawierających w cząsteczkach układ aromatyczny. Tak więc z dostępnych inhibitorów mogą być brane pod uwagę halogenki alifatyczne, organiczne związki fosforu oraz ich kombinacje synergiczne.

W naszym doświadczeniu zastosowaliśmy antypireny alifatyczne zawierające fosfor i fluorowce. Z nich za przydatny uznaliśmy antypiren bromowo-fosforowy. Przebadaliśmy wpływ wymienionych związków na polimeryzację radiacyjną. Związki te nie mają wpływu opóźniającego, a na odwrót — pochodna bromu częściowo przyspiesza polimeryzację radiacyjną, badane antypireny mają również trwałą barwę po napromieniowaniu i są obojętne w stosunku do zastosowanych barwników.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane drewnoplasty zostały wykonane przy zastosowaniu procesu radiacyjnego na bazie poliestrów (PE) i metakrylanu metylu (MMA).

Degradację termiczną drewnoplastów badaliśmy i sprawdzaliśmy metodą wymaganą przez normy państwowe CSN do zaszeregowania materiału do klasy palności, a mianowicie: metodami analitycznymi grawimetrii termicznej, różnicowej grawimetrii termicznej DTG oraz różnicowej analizy termicznej DTA. Analizę termiczną, przeprowadziliśmy na aparacie firmy Mettler (Termoanalyzer 2) z zastosowaniem 7 mg próbek.

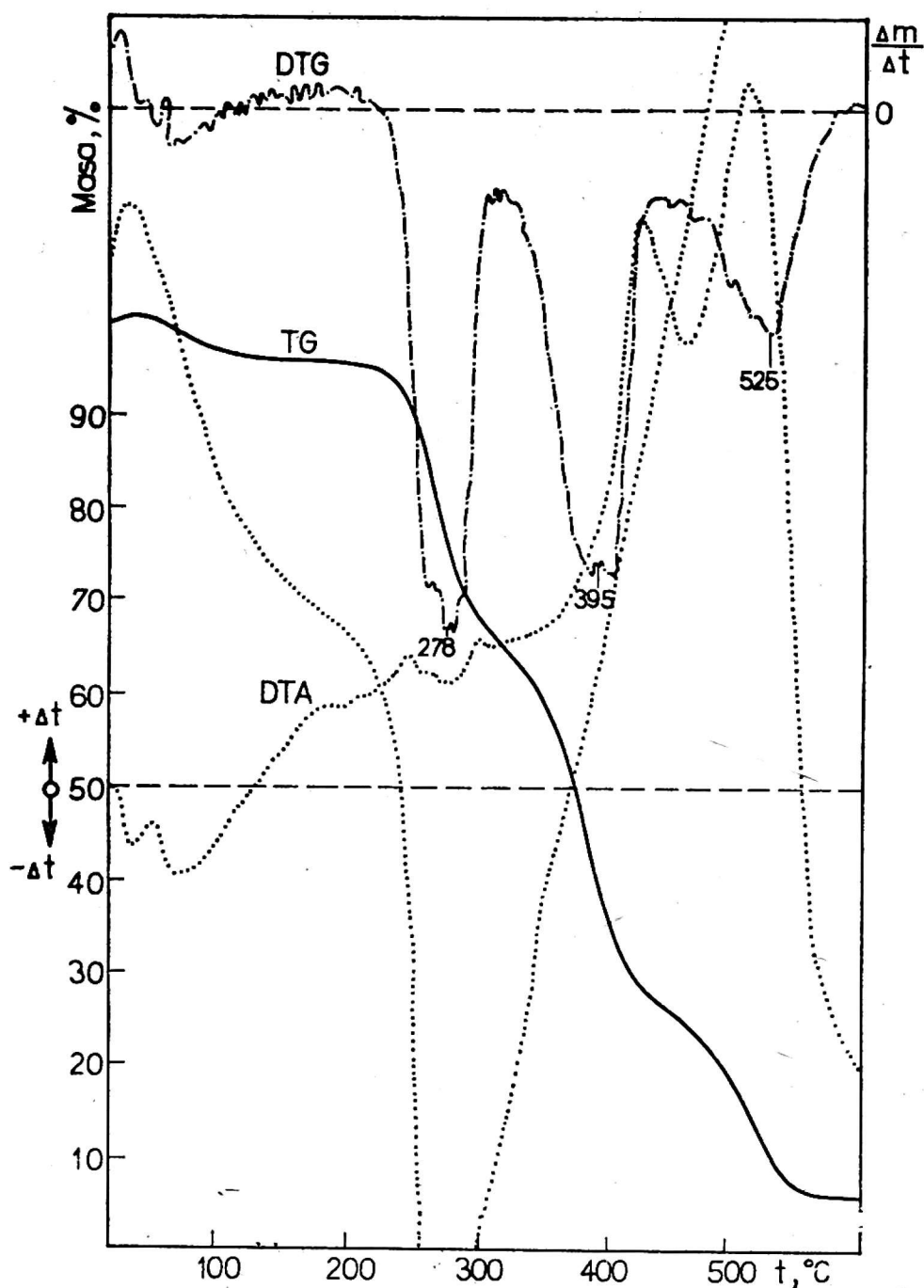
Metoda, według której określono palność materiałów (norma CSN 730853) polega na działaniu płomienia palnika Landmana przez 10 minut na badaną próbkę o rozmiarach 10×20 cm, pod kątem 45° i określeniu ubytku masy badanej próbki.

WYNIKI BADAŃ

Buk jak również sam poliester i polimetakrylan metylu należą do materiałów palnych klasy C_3 — materiały lekko palne (norma CSN 73 0823). Drewnoplasty otrzymane przez uszlachetnianie buku poliesterem przy 57% zawartości polimeru wykazują ubytek masy 40% — klasa C_2 , przy czym samowolne palenie trwa 8 min. i 30 sek. zaś żarzenie 20 min. (tab. 1). Według analizy termicznej, przy temperaturach do 100°C występuje ubytek masy pod wpływem odparowania wody i niższych merów pochodzących ze związku polimerowego (rys. 1). Powyżej temperatury 250°C zachodzi szybkie zwiększanie prędkości spadku masy osiągając maksimum przy 360°C , przy czym prędkość spadku masy wynosi 0,68 mg w ciągu minuty (różnicowa grawimetria termiczna). Po osiągnięciu maksymalnej wartości prędkość degradacji ulega zmniejszeniu i dalsze wypiętrzenie krzywej DTG występuje przy 485°C .

Proces degradacji w temperaturze powyżej 100°C jest procesem endotermicznym i to na skutek odparowywania wody. Powyżej tej temperatury następuje degradacja egzotermiczna, prawdopodobnie oligomerycznych związków polimeru. W temperaturze $220\text{--}270^\circ\text{C}$ część energii egzotermicznej jest zużywana na endotermiczne procesy w drewnie (zaokrąglenie krzywej DTA). Powyżej 270°C przebiega szybko piroliza polimeru i drewna, której pik występuje przy 360°C . Po zgaśnięciu płomienia następuje spadek krzywej DTA a w dalszej części ponowny szybki wzrost wpływu żarzenia i zwęglania się próbki z maksimum przy 485°C .

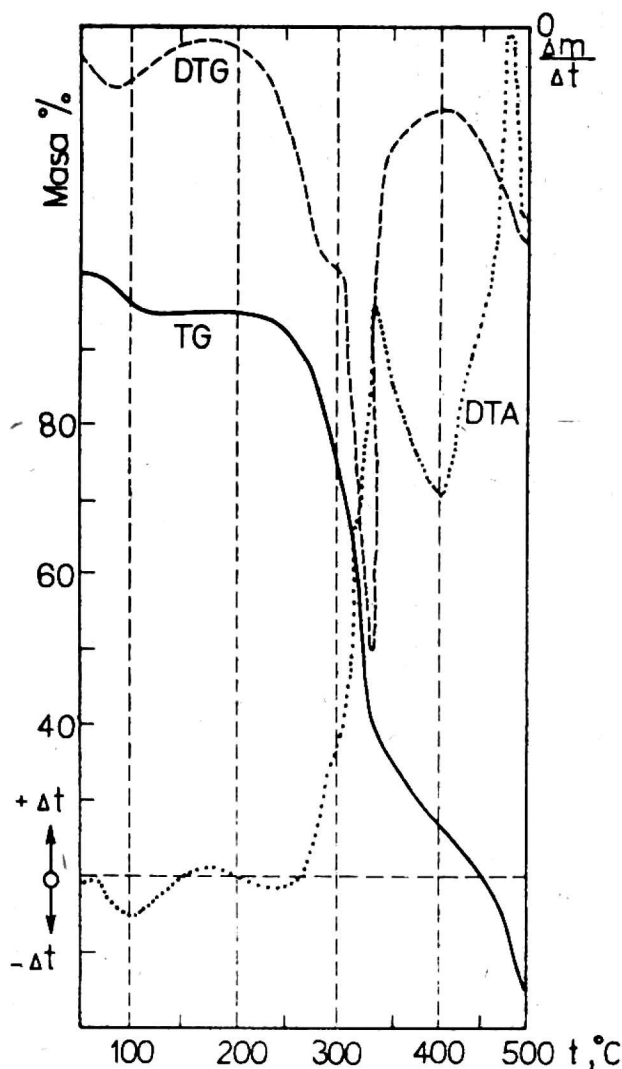
Początek procesów egzotermicznych pirolizy drewnoplastu występuje już w temperaturze 100°C pod wpływem wspomnianych już oligomerycznych związków polimeru (rys. 2). Początek procesów egzotermicznych w drewnie następuje w temperaturze 250°C . Prędkość spadku masy



Rys. 1. Analiza termiczna drewnoplastu DPL (poliester PE)
 TG — grawimetria termiczna, DTG — różnicowa grawimetria termiczna, DTA —
 różnicowa analiza termiczna

w maksimum (DTG) w drewnie wynosi 0,72 mg na minutę, co jest wartością nieco większą jak w przypadku drewnoplastów wykonanych na bazie poliestrów.

Dodanie alifatycznego antypirenu bromowo-fosforowego (Br/P) ma korzystny wpływ na obniżenie egzotermicznych procesów degradacji przy pirolizie drewnoplastów. Ze wzrostem stężenia antypirenu następuje silniejsze działanie opóźniające na przebieg degradacji termicznej. Badania palności wykonane metodą podaną w normie CSN wykazują, że wyraźne działanie opóźniające przy drewnoplastach wykonanych na bazie poli-estru występuje przy 6% stężeniu antypirenu (tab. 1). Próbkę 5 pali się



Rys. 2. Analiza termiczna drewna (buk)

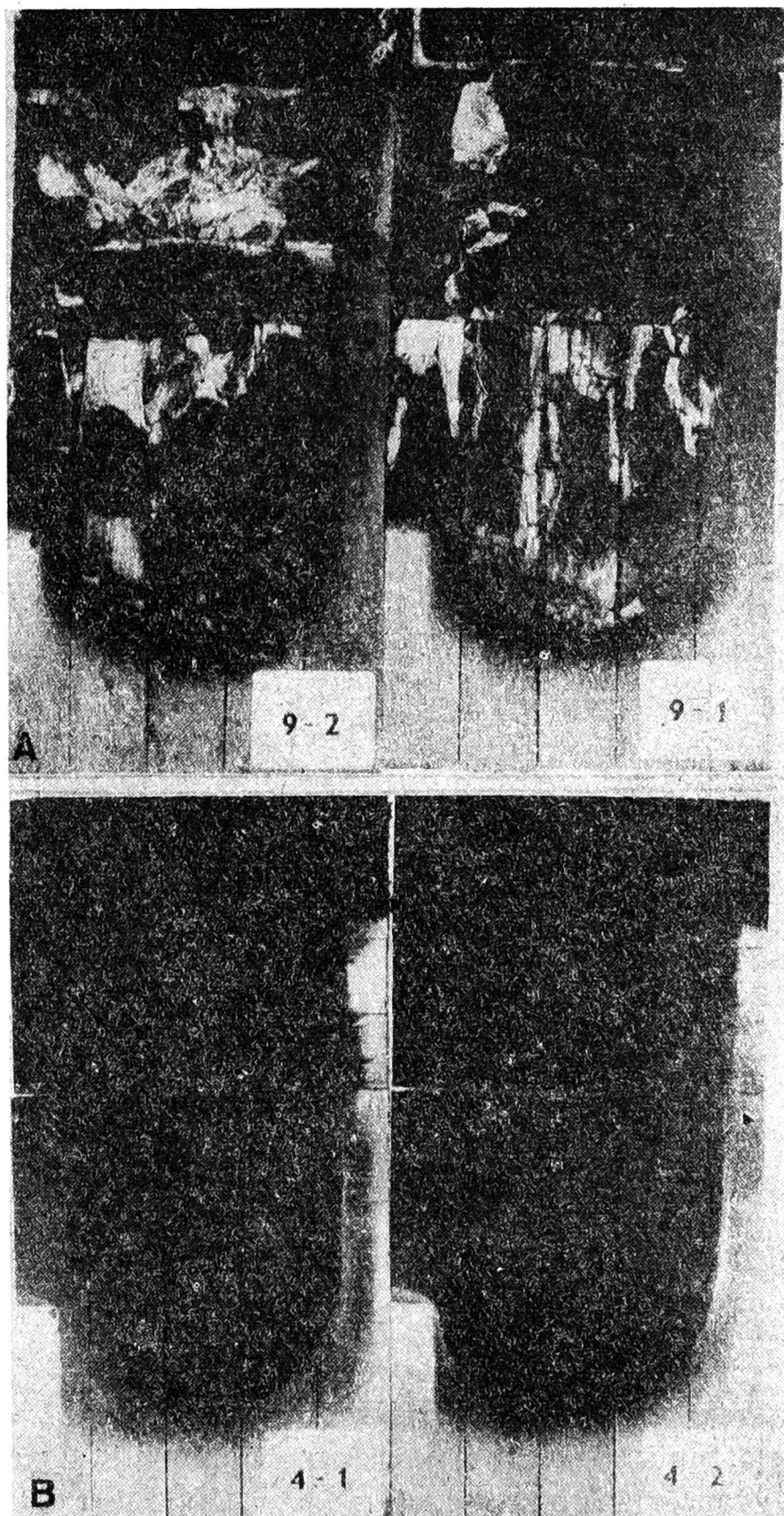
tylko w najbliższym otoczeniu miejsca działania płomienia, zaś czas samogaśnięcia wynosi 15 sek. Próbkę nie żarzy się, a ubytek masy wynosi 20,1%. Jeszcze wyraźniejsze działanie występuje przy 12,34% stężeniu antypirenu (rys. 3 i 4). Próbkę nie pali się w miejscu zetknięcia jej z płomieniem, ani też nie żarzy się. Ubytek masy 16,9% jest spowodowany procesem zwęglania w miejscu zetknięcia próbki z płomieniem, a następnie odparowaniem 10% zawartości wody w próbce oraz polimeru poliesterowego o niskim stopniu polimeryzacji. Analiza termiczna drewnoplastów wykonanych na bazie poliestru z dodatkiem antypirenu wskazuje na wyraźne uzależnienie egzotermicznych procesów degradacji podczas pirolizy. Stężenie antypirenu w drewnoplastach wynoszące 12,3% wyraźnie obniża prędkość ubytku masy w maksymalnym punkcie krzywej DTG z wartości 0,68 do 0,43 mg/min. Poprzedni pojedynczy pik rozkłada się na 2 lub 3 piki występujące w szerszym zakresie temperatur. Świadczy to o tym, że poprzedni szybki proces egzotermiczny ulega zwolnieniu i rozkłada się na szerszy zakres temperatur.

Porównanie wykonane na podstawie zróżnicowanej analizy termicznej próbek bez antypirenu z próbkami zawierającymi antypiren wska-

Tabela 1

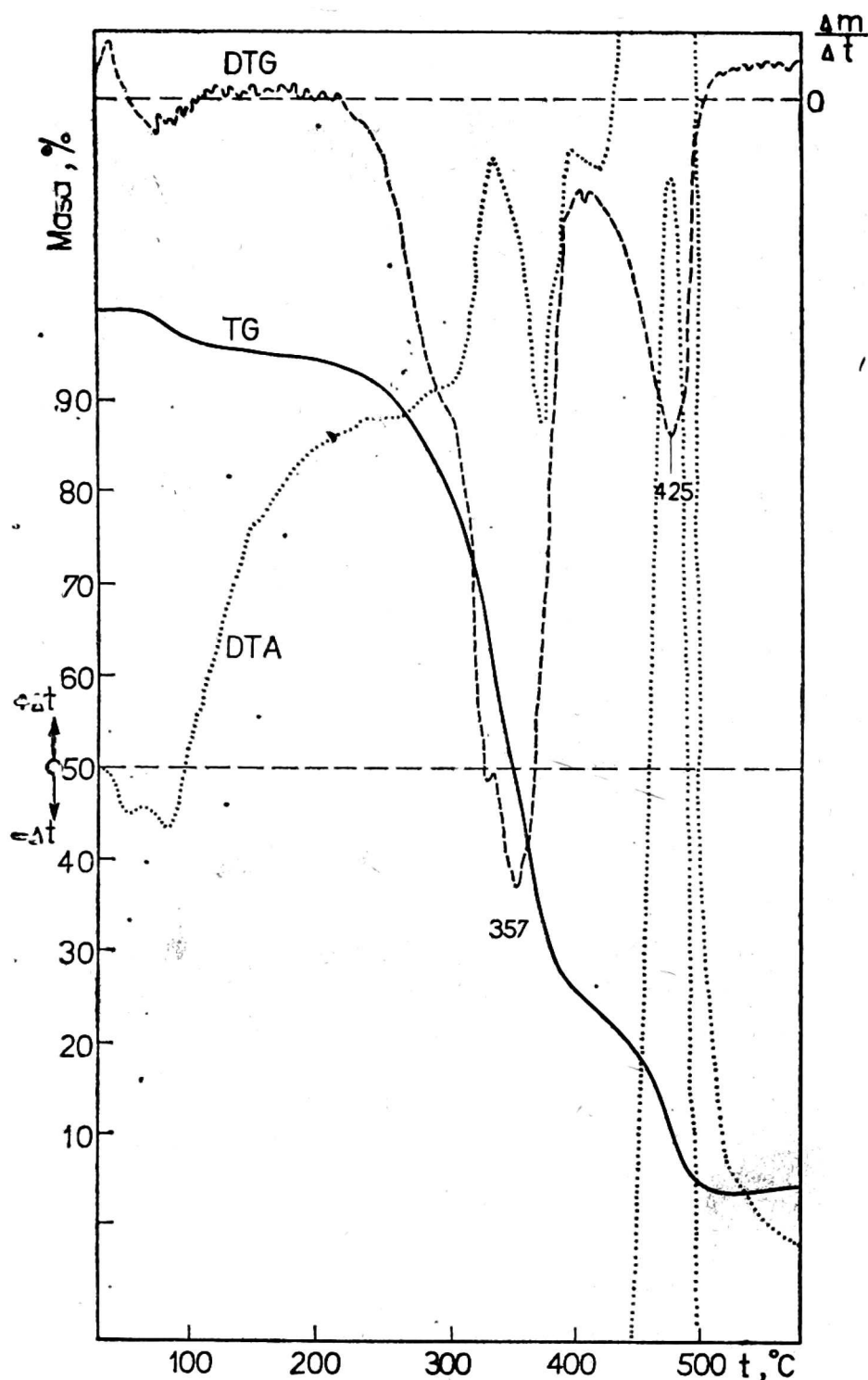
Wpływ antypirenu na przebieg spalania drewnoplastów (norma ČSN 750 853)

| Nr próbki | Mieszanka impregnacyjna | Antypiren w mieszaninie impregnatu % | Polimer w drewnoplastcie % | Antypiren w drewnoplastcie % | Czas samogaśnięcia min | Czas żarzenia min | Ubytek masy % | Klasa palności |
|-----------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------|---------------|----------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,5 | 34,4 | C ₂ |
| 2 | poliester | 0 | 57,0 | 0 | 8,5 | 20,0 | 40,0 | C ₂ |
| 3 | | 2 | 63,7 | 1,27 | 8 | 16,25 | 30,5 | C ₂ |
| 4 | | 4 | 68,0 | 2,72 | 9,9 | 17 | 31,9 | C ₂ |
| 5 | | 8 | 78,0 | 6,24 | 0,25 | — | 20,1 | C ₁ |
| 6 | | 16 | 77,1 | 12,34 | 0 | — | 16,9 | B |
| 7 | metakrylan metylu | 0 | 53,0 | 0 | 9,87 | 29,83 | 47,0 | C ₃ |
| 8 | | 2 | 60,0 | 1,2 | 10,41 | 28,5 | 51,9 | C ₃ |
| 9 | | 4 | 60,6 | 2,42 | 8,53 | 18,83 | 42,7 | C ₃ |
| 10 | | 8 | 54,0 | 4,32 | 8,2 | 13,7 | 34,2 | C ₂ |
| 11 | | 16 | 56,0 | 8,96 | 0,61 | — | 23,0 | C ₁ |



Rys. 3. Palność drewnoplastu DPL

A — buk + poliester, B — buk + poliester + 12% antypirenu

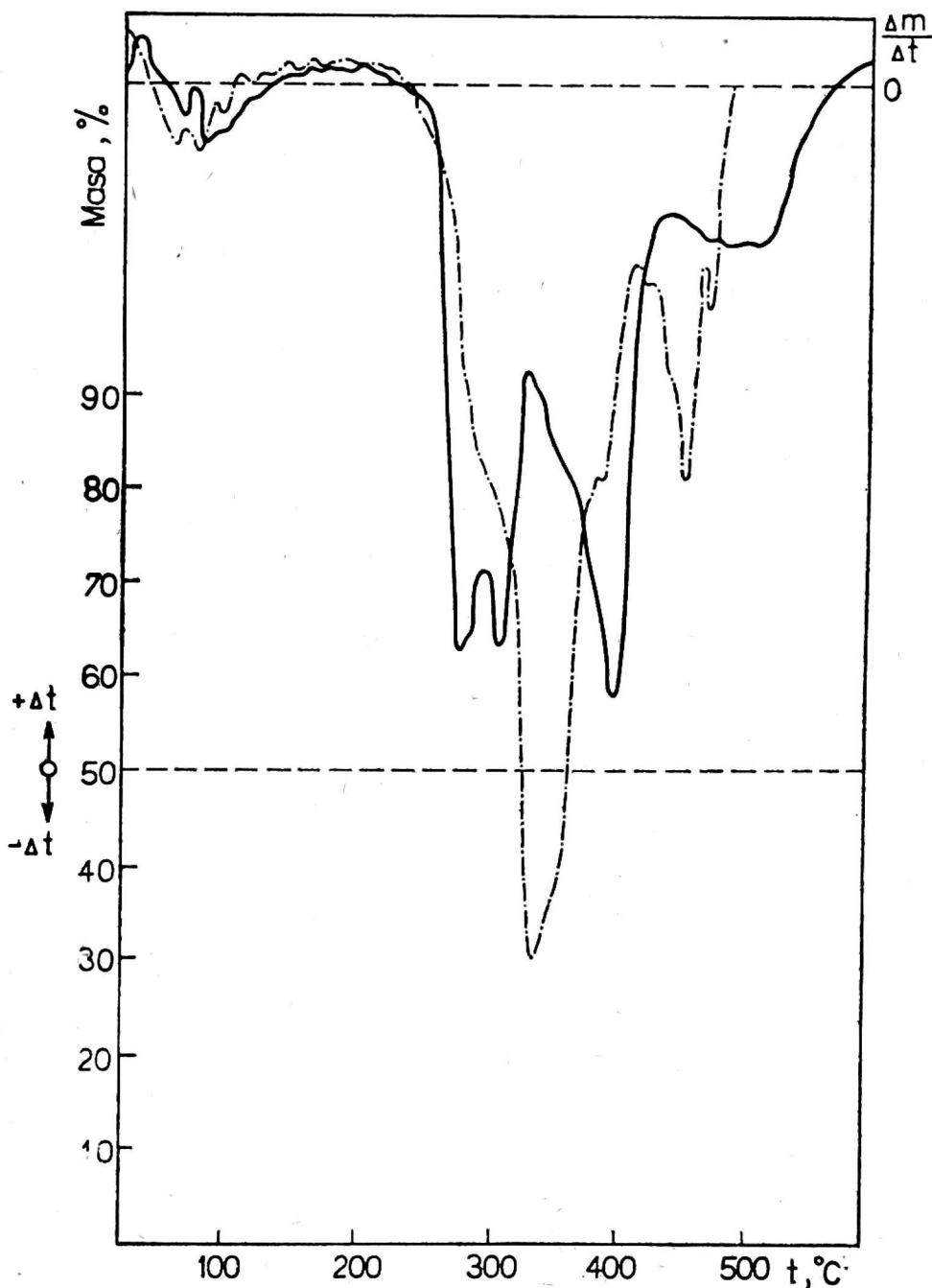


Rys. 4. Analiza termiczna drewnoplastu (poliester + 12% antypirenu)

zuje na stopniowo wzrastające działanie opóźniające aż do zaniknięcia egzotermicznego piku spalania i na istotne obniżenie piku odpowiadającego procesowi żarzenia lub zwęglania.

Drewnoplasty otrzymane przez uszlachetnienie buka polimetakrylanem metylu wykazują przy 53% zawartości polimetakrylanu metylu ubytek masy wynoszący 47% (tab. 1). Zmierzone wartości procesu spalania, żarzenia oraz ubytku masy zaliczają ten materiał do substancji łatwo palnych (C_3). W próbce o 1,2% zawartości antypirenu dodatek an-

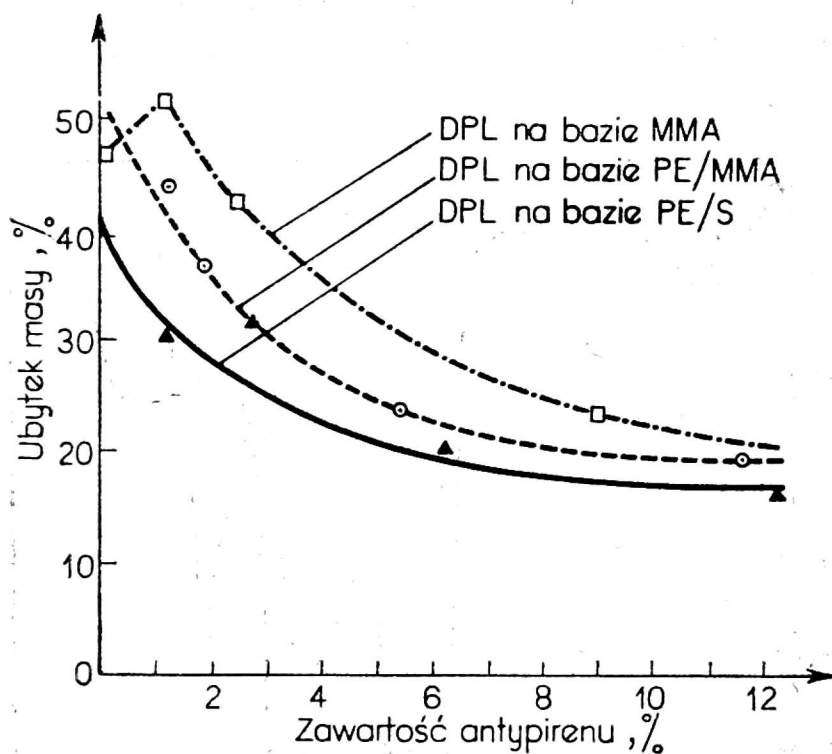
typirenu nie wystarcza do wyeliminowania zwiększonej o 7% zawartości polimetakrylanu metylu w próbce drewnoplastu w porównaniu z próbką o 53% zawartości polimetakrylanu metylu. Drewnoplasty o zawartości 1,2% antypirenu wykazują ubytek masy wynoszący aż 51,9%. Dalszy wzrost zawartości antypirenu obniża ubytek masy drewnoplastów w zależności od procentowej zawartości polimeru (rys. 6). Stężenie antypirenu wynoszące 8,96% w istotny sposób obniża ubytek masy, poprawia się również samogaśnienie do 37 sekund, przy czym próbka nie żarzy się (tab. 1). Różnicowa grawimetria termiczna dla próbek drewnoplastów wykonanych na bazie metakrylanu metylu bez inhibitora wykazuje dużą prędkość rozkładu wynoszącą w maksimum pikę 0,77 mg/min. zaś dla próbek o zawartości 8,96% antypirenu 0,49 mg/min (rys. 5). Działanie



Rys. 5. Różnicowa grawimetria termiczna drewnoplastu

inhibitora spalania jest podobne jak przy drewnoplastach z poli-
estrami. Egzotermiczny proces rozkładu oligomerów w zakresie tempera-
tur 100-280°C przebiegający aż do 2,4% zawartości antypirenu jest tak
szybki, że częściowo pokrywa się z pikiem rozkładu egzotermicznego sa-
mego drewna o maksimum w 300-330°C. Dodatek 8,96% antypirenu ob-
niża ciepło rozkładu egzotermicznego składników oligomerycznych drewna
i częściowo obniża także pozostałe procesy egzotermiczne.

Krzywa spadku masy w zależności od stężenia antypirenu (rys. 6)
w drewnoplastach wykonanych na bazie metakrylanu metylu ma ten



Rys. 6. Ubytek masy drewnoplastów

sam kształt co krzywa 1, jednak przesunięta jest w kierunku wyższych
wartości ubytku masy, przy czym przy niskich stężeniach antypirenu
różnica ta jest większa (o 20%) niż przy wyższych stężeniach antypirenu
(poniżej 10%). Fakt ten jest spowodowany wyższą palnością polimeta-
krylanu metylu niż poliestru. Z tego też powodu krzywa ubytku masy
drewnoplastu wykonanego na bazie poliestru z dodatkiem 40% metakry-
lanu metylu jest także przesunięta w kierunku wyższych wartości ubytku
masy w porównaniu z drewnoplastami wykonanymi na bazie poliestrów.
Z kształtu krzywych wynika, że zwiększenie zawartości antypirenu po-
nad 10% ma tylko nieznaczny wpływ na obniżenie ubytku masy próbki.
Porównując drewnoplasty na bazie metakrylanu metylu i drewnoplasty
na bazie poliestrów można stwierdzić, że drewnoplasty na bazie metakry-
lanu metylu są bardziej palne zarówno bez dodatku antypirenu, jak
i z dodatkiem antypirenu.

ZAKONCZENIE

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że palność drewnoplastów wykonanych na bazie poliestru i metakrylanu metylu jest wyższa od drewna naturalnego. Przez dodanie antypirenow palność drewnoplastów zostaje w istotny sposób obniżona w stosunku do palności drewna naturalnego. Drewnoplasty wykonane na bazie poliestrów z dodatkiem 6% antypirenu można zaliczyć do klasy substancji trudno palnych, a z dodatkiem 12% antypirenu — do substancji niepalnych. Drewnoplasty modyfikowane metakrylanem metylu z dodatkiem 9% antypirenu można zaliczyć do klasy substancji trudno palnych.

Z analizy rezultatów doświadczeń wynika, że materiał drewnoplastyczny z dodatkiem antypirenu można stosować także w miejscach, gdzie wymagana jest zwiększona odporność na ogień.

LITERATURA

1. Tkáč A.: Radikálové mechanizmy termického rozkladu polymérov študiovane metodou EPR a chemická retardácia horenia. Nehorlavost' polymérnych materiálov. Konferncja, Bratysława 1976.
2. Golub M. A., Gargiulo K. J.: Polymer Letters, 10, 1972, 41.
3. Golub M. A., Ming-ta Sung: Polymer Letters, 11, 1973, 129.
4. Hamberger W.: Zum mechanismus der Wirkung von Flammenschutzmitteln. Nehorlavost' polymérnych materiálov. Konferncja, Bratysława 1976.

Гейнрих Любке, Юзеф Иокель

ГОРЮЧЕСТЬ ЛИГНОПЛАСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Резюме

В статье приводятся результаты опытов по горючести буковой древесины и лигнопластовых материалов на базе полиэфиров и метилметакрилата получаемых по радиационному методу.

Исследования проводились аналитическими методами термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Установлено, что горючесть лигнопластов производимых на базе полиэфиров и метилметакрилата выше горючести природной древесины. Горючесть лигнопластов можно существенно снизить путем прибавки антипиренов, и тогда она ниже горючести природной древесины. Прибавка бром-фосфорного антипирена к полиэфирному лигнопласту в количестве 6% дает трудновоспламеняющийся материал, а в количестве 12% — негорючий материал. Лигнопласты модифицированные метилметакрилатом с прибавкой 9% антипирена можно причислить к классу трудновоспламеняющихся материалов.

Heinrich Lübke, Józef Jokel

COMBUSTIBILITY OF LIGNOPLASTIC MATERIALS

Summary

Results of experiments of the combustibility of beech wood and lignoplastic materials based on polyesters and methyl methacrylate obtained by the radiation method are presented in the paper.

The experiments were carried out by analytic methods of thermic gravimetry, differential thermic gravimetry, and differential thermic analysis.

It has been proved that the combustibility of lignoplasts based on polyesters and methyl methacrylate is higher than that of natural wood. An addition of bromo phosphoric antipyrene in the amount of 6% gives a slow-burning material and in the amount of 12% — an incombustible material. Lignoplasts with methyl methacrylate at an addition of 9% of antipyrene can be assigned to the class of slow-burning materials.