

*Flammability properties and resistance to vandalism
of hybrid composites reinforced with fabrics and powder fillers*

Właściwości palne i odporność na akty wandalizmu kompozytów hybrydowych zbrojonych tkaninami i napełniaczami proszkowymi

DOI: 10.15199/62.2023.1.10

Epoxy resin matrix composites were reinforced with natural fiber, glass fiber, synthetic fiber fabrics and/or powder fillers in various configurations. SEM anal., flammability and smoke emission tests, flame resistance and anti-vandal tests of the composites were performed. The hybrid composites exhibited better flammability properties and reduced smoke generation compared to the fiberglass-reinforced composite. The presence of different types of reinforcement adversely affected the emitted compounds present in the fumes during combustion. The fiberglass-reinforced composite showed the highest knife-strike resistance.

Keywords: hybrid composites, composites reinforced with fabrics, composites reinforced with powder fillers, flammability properties, resistance to vandalism

Rosnące wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym przez branżę motoryzacyjną, lotniczą i maszynową wymuszają wprowadzanie nowych rozwiązań materiałowych o dużej wytrzymałości, a jednocześnie znacznie mniejszej gęstości niż dotychczas stosowane materiały metalowe¹). Najszerzej stosowanymi materiałami o wysokich parametrach użytkowych są polimery wzmocnione włóknami, zwłaszcza na bazie polimerów termoutwardzalnych, takich jak żywice poliestrowe i epoksydowe²). Możliwość zastosowania polimerów o wysokim stopniu usieciowania i reaktywnych w stosunku do napełniaczy pozwala na uzyskanie struktur o dużej wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej oraz o wysokiej adhezji na granicy faz polimer-napełniacz³). Polimerowy kompozyt hybrydowy jest materiałem o osnowie z two-

Omówiono wpływ różnego rodzaju tkanin oraz napełniaczy proszkowych, będących zbrojeniem kompozytów hybrydowych, na ich wybrane właściwości. Przedstawiono wyniki badania palności z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz substancji znajdujących się w emitowanych dymach podczas spalania materiałów z wykorzystaniem pieca Pursera i analizatora gazów, działającego na zasadzie spektrofotometrii w podczerwieni. Wykonano badania odporności na akty wandalizmu, takie jak przecięcie w wyniku uderzenia ostrzem noża, przecięcie ostrzymi przedmiotami, odporności na płomień i odporności na uderzenie.

Słowa kluczowe: kompozyty hybrydowe, kompozyty zbrojone tkaninami, kompozyty zbrojone napełniaczami proszkowymi, właściwości palne, odporność na akty wandalizmu

rzywa sztucznego, w którym łączone są różne rodzaje wzmocnień⁴). Zabieg ten stosuje się m.in. w celu uzyskania kompozytu o doskonałych właściwościach mechanicznych przy jednoczesnym obniżeniu ceny produktu poprzez zastąpienie niektórych droższych włókien ich tańszymi odpowiednikami (np. zastąpienie włókien węglowych włóknami szklanymi). Kompozyt hybrydowy to kompozyt, w którym kolejne warstwy wykonane są z różnych rodzajów tkanin, a także kompozyt wykonany z tkaniny hybrydowej z wątkiem wykonanym z różnych rodzajów włókien⁵). Jako wzmocnienie tego typu materiałów stosuje się głównie włókna szklane, węglowe, aramidowe, termoplastyczne (polietylen, polipropylen), bazaltowe oraz naturalne (len, konopie, sizał). Takie połączenie umożliwia wykorzystanie zalet poszczególnych włókien i uzyskanie

Dr inż. Kamila MIZERA (ORCID: 0000-0001-7427-7588) – notkę biograficzną i fotografię Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 84.



Dr hab. inż. Emilia IRZMAŃSKA (ORCID: 0000-0001-8138-5552) ukończyła studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej. Pełni funkcję kierownika Pracowni Ochron Rąk i Nóg w Zakładzie Ochron Osobistych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – metrologia włókiennicza, ergonomia i inżynieria środowiska.

*** Adres do korespondencji:**

Zakład Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, tel.: (22) 623-46-86, fax: (22) 623-36-93, e-mail: kamila.mizera@ciop.pl

materiału o większej sztywności i wytrzymałości. Prawdopodobnie zaprojektowany i wykonany kompozyt hybrydowy ma zalety poszczególnych komponentów, jednocześnie kompensując wady pozostałych⁶⁾. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wybranych włókien.

Popularność kompozytów termoutwardzalnych w postaci laminatów zbrojonych długimi włóknami wynika z możliwości wytwarzania wyrobów o wysokich parametrach mechanicznych bez konieczności stosowania drogiego oprzyrządowania technologicznego. W przypadku kompozytów wzmacnianych włóknem, przeznaczonych do wytwarzania konstrukcji o dużej wytrzymałości, równie ważnym aspektem jest odporność termomechaniczna oraz ognioodporność materiału⁷⁾. Każde zmniejszenie ilości polimeru prowadzi do zmniejszenia palności. Mimo to, wprowadzenie do osnowy polimerowej włókien nieorganicznych lub syntetycznych nie prowadzi do uzyskania materiałów ognioodpornych⁸⁾, a nawet powoduje znaczny wzrost ilości dymu⁹⁾.

Zbadano odporność kompozytów hybrydowych pod kątem ich palności i wydzielania dymu oraz substancji podczas pożaru, a także ich odporności na akty wandalizmu, rozumiane jako celowe niszczenie, bez wyraźnego powodu cudzej własności. Wandalizm definiowany jest jako zjawisko społeczne, które ma negatywny wpływ na miejską przestrzeń publiczną¹⁰⁾. Badane materiały zostały przetestowane pod kątem odporności na przecięcia ostrymi przedmiotami, uderzenia i płomienie.

Część doświadczalna

Materiały

Jako osnowę polimerową zastosowano żywicę epoksydową RenLam LY 113 (lepkość 580 mPa·s w 25°C, gęstość 1,16 g/cm³) oraz utwardzacz Ren HY 97-1 (lepkość 20 mPa·s w 25°C, gęstość 0,95 g/cm³) dostarczone przez Huntsman Advanced Materials GmbH (Bazylea, Szwajcaria). Do produkcji uniepalnionych kompozytów jako wzmocnienie zastosowano tkaniny z włókien naturalnych, szklanych i syntetycznych oraz napełniacze proszkowe w różnych konfiguracjach.

Table 1. The characteristic parameters of chosen fabrics⁵⁾

Tabela 1. Charakterystyczne parametry wybranych tkanin⁵⁾

Włókna	Gęstość, g/cm ³	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł Younga, GPa
Szklane	2,49–2,7	2800–3600	70–96
Węglowe	1,5–1,9	900–4500	40–460
Poliamidowe	1,39–1,45	700–3620	17–129,4
Bazaltowe	2,75	3840	89
Naturalne	0,7–1,54	442–2000	17–70

Metodyka badań

Przygotowanie próbek do badań

Składniki żywicy epoksydowej (100 g żywicy i 30 g utwardzacza) mieszano mieszadłem mechanicznym pro-LAB 075 pod ciśnieniem niższym niż atmosferyczne. W metodzie worka próżniowego żywica epoksydowa była równomiernie rozprowadzona za pomocą pędzla i wałka, następnie przesycone tkaniny pokryto tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą celem odessania nadmiaru żywicy. Próbkę trzymano pod próżnią aż do całkowitego zakończenia polimeryzacji. Po procesie formowania laminaty utwardzono w temperaturze pokojowej przez 4 dni i dotwardzono w temp. 70°C przez 3 h. Na koniec próbki kompozytów zostały precyzyjnie wycięte w celu przeprowadzenia pomiarów. Próbkę opisano jako K-1, K-2, K-3, K-4 i K-5, a składy ich zbrojenia przedstawiono w tabeli 2. Badane próbki charakteryzowały się grubością 3,3–4,1 mm,

Analiza mikrostruktury

Przekroje poprzeczne otrzymanych kompozytów badano za pomocą ultrawysokiej rozdzielczości skaningowego mikroskopu elektronowego SU8010 (Hitachi, Japonia). Aby poprawić przewodnictwo, materiał pokryto złotem za pomocą urządzenia do powlekania napylającego Quorum Technologies Q150T ES. Obserwacje prowadzono przy napięciu przyspieszającym 10 kV, powiększeniu $\times 100$ i największej możliwej odległości roboczej, zwykle WD > 30 mm, aby zmaksymalizować głębokość pola i zminimalizować zniekształcenia obrazu. Każda próbka była odpowiednio zorientowana i obserwowana od góry do



Mgr Natalia LITWICKA (ORCID: 0000-0003-0087-8393) w roku 2022 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Od marca 2022 r. jest zatrudniona na stanowisku inżyniera w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Ochrony Osobistych, Pracowni Ochrony Rąk i Nóg. W swojej pracy naukowej zajmuje się tematyką związaną z badaniami chemicznymi materiałów polimerowych rękawic i obuwia ochronnego. Specjalność – chemia, inżynieria środowiska, metrologia chemiczna.



Dr Kamila SAŁASIŃSKA (ORCID: 0000-0002-2793-8555) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. W 2015 r. uzyskała stopień doktora na Wydziale Inżynierii Materiałowej tej samej uczelni. W latach 2015–2021 była pracownikiem Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego, a obecnie pracuje na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Specjalność – inżynieria materiałowa, kompozyty polimerowe, ograniczanie palności materiałów polimerowych.

Dr inż. Paweł KOZIKOWSKI (ORCID: 0000-0002-0854-4024) – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 85.

Dr Agnieszka GAJEK (ORCID: 0000-0003-2461-5352) – notkę biograficzną i fotografię Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 86.

Table 2. An overview of the composition of hybrid composites

Tabela 2. Poglądowe zestawienie składu kompozytów hybrydowych

Kompozyt	Włókno naturalne 1	Włókno szklane	Włókno syntetyczne 1	Włókno syntetyczne 2	Włókno naturalne 2	Napełniacz mineralny	Napełniacz naturalny	Napełniacz szklany
K-1	X	X	X	X	X	X	X	X
K-2	X		X	X	X	X	X	X
K-3	X	X	X	X	X	X	X	
K-4	X	X	X	X	X			
K-5		X						

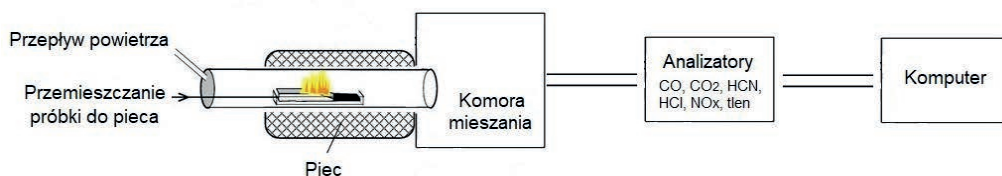


Fig. 1. Scheme of the test stand used to determine the substances emitted during the combustion of hybrid composites

Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego zastosowanego do określania substancji emitowanych podczas spalania kompozytów hybrydowych

dołu. Dla każdej próbki częściowo nakładające się obrazy zostały zszyte razem za pomocą wtyczek Grid/Collection Stitching dostępnych w pakiecie *open-source* do przetwarzania obrazu Fiji Suite⁶. Liczba zdjęć zależała od wysokości próbki kompozytu, zazwyczaj 8–10.

Badanie palności i emisji dymu

Parametry pożarowe oznaczono w kalorymetrze stożkowym firmy Fire Testing Technology^{11, 12}. W trakcie pomiarów próbki o wymiarach 100×100 mm poddawano działaniu zewnętrznego strumienia promieniowania cieplnego o gęstości 35 kW/m² symulującego ekspozycję cieplną i fazy rozwoju pożaru. Wykonano po co najmniej 3 pomiary dla każdego materiału.

Maksymalna gęstość optyczna dymu (D_s) została określona za pomocą komory do badań dymotwórczości firmy Fire Testing Technology¹³. Do badań wykorzystano płaskie próbki o wymiarach 75×75 mm, na które działał promiennik ciepła o promieniowaniu 25 kW/m², powodując ich termiczny rozkład, czego konsekwencją było wydzielanie dymów. Wykonano po co najmniej 3 pomiary dla każdego rodzaju materiału.

W celu określenia substancji emitowanych podczas spalania wybranych materiałów, zastosowano stanowisko badawcze składające się z pieca rurowego (tzw. pieca Pursera) oraz analizatora gazów (Gasmeter DX-4000), działającego na zasadzie spektrofotometrii w podczerwieni (FT-IR). Badania przeprowadzono w warunkach odzwierciedlających spalanie płomieniowe przy dobrej wentylacji, charakteryzujące pierwszą fazę rozwoju pożaru. Próbki wybranych materiałów o masie 20 g umieszczano w łożeczkach kwarcowych i wprowadzano do strefy grzejnej pieca (rys. 1). Temperatura pieca wynosiła 650°C. Pomiary prowadzono przy stałym podstawowym natężeniu przepływu powietrza 15 L/min, zachowując całkowity przepływ powietrza 50 L/min¹⁴. Próbkę gazów i dymów zawierające produkty termicznego spalania pobierano bezpośrednio z komory mieszania pieca przy wykorzystaniu sondy i poddawano analizie za pomocą analizatora gazów Gasmeter. W czasie badań określano

stężenia: tlenku węgla (CO, ppm), tlenku azotu(II) (NO, ppm), tlenku azotu(IV) (NO₂, ppm), cyjanowodoru (HCN, ppm), amoniaku (NH₃, ppm) oraz formaldehydu (HCHO, ppm). Dodatkowo zastosowana aparatura badawcza umożliwiła zarejestrowanie stężenia węglowodorów: metanu (CH₄, ppm), etanu (C₂H₆, ppm), etylenu (C₂H₄, ppm), propanu (C₃H₈, ppm) oraz heksanu (C₆H₁₄, ppm). Ilości poszczególnych substancji monitorowane były przez cały czas trwania pomiarów.

Badania antywandalowe

Odporność materiałów kompozytowych na przecięcie w wyniku uderzenia ostrzem noża zbadano zgodnie z normą¹⁵ w Pracowni Ochron Rąk i Nóg Zakładu Ochron Osobistych CIOP-PIB. Próbkę do badań stanowił materiał o wymiarach 120×120 mm. W celu wykonania badania zmodyfikowano stanowisko badawcze w zakresie zwiększenia energii uderzenia. Do wykonania badania zamocowano stalowy obciążnik o masie 1 kg, uzyskując masę bijaka równą 2 kg. Elektromechaniczny mechanizm zwalniający ustawiono na wysokości 580 mm. Po zwolnieniu mechanizmu elektromechanicznego uzyskiwano energię uderzenia równą 11,3 J. Dla próbki wykonano 3 pomiary.

Odporność na płomień zbadano zgodnie z normą¹⁶. Próbkę do badań stanowił materiał o wymiarach 70×70 mm. Badanie rozpoczynano od zapalenia palnika i rozgrzewania go przez 2 min. Nastawiono wysokość płomienia na 35±2 mm. Próbkę zamocowano w odległości 25±1 mm od palnika. Pomiędzy badaną powierzchnią próbki a poziomą podstawą ustawiono kąt 45±5°. Następnie na 60 s przykładano płomień do próbki i obserwowano zachowanie się wyrobu. Dla próbki wykonano 3 pomiary.

Odporność na przecięcie ostrymi przedmiotami wykonywano zgodnie z normą¹⁷. Próbkę do badań stanowił materiał o wymiarach 100×70 mm, wygięty wzdłuż krótszego boku (wygięcie o promieniu $R = 38$ mm). W celu wykonania badania na uchwycie próbki umieszczano materiał neoprenowy, zakładano ostrze i ustawiano uchwyt ostrza i uchwyt próbki w pozycji wyjściowej do badania cięcia. Wykonywano cięcie,

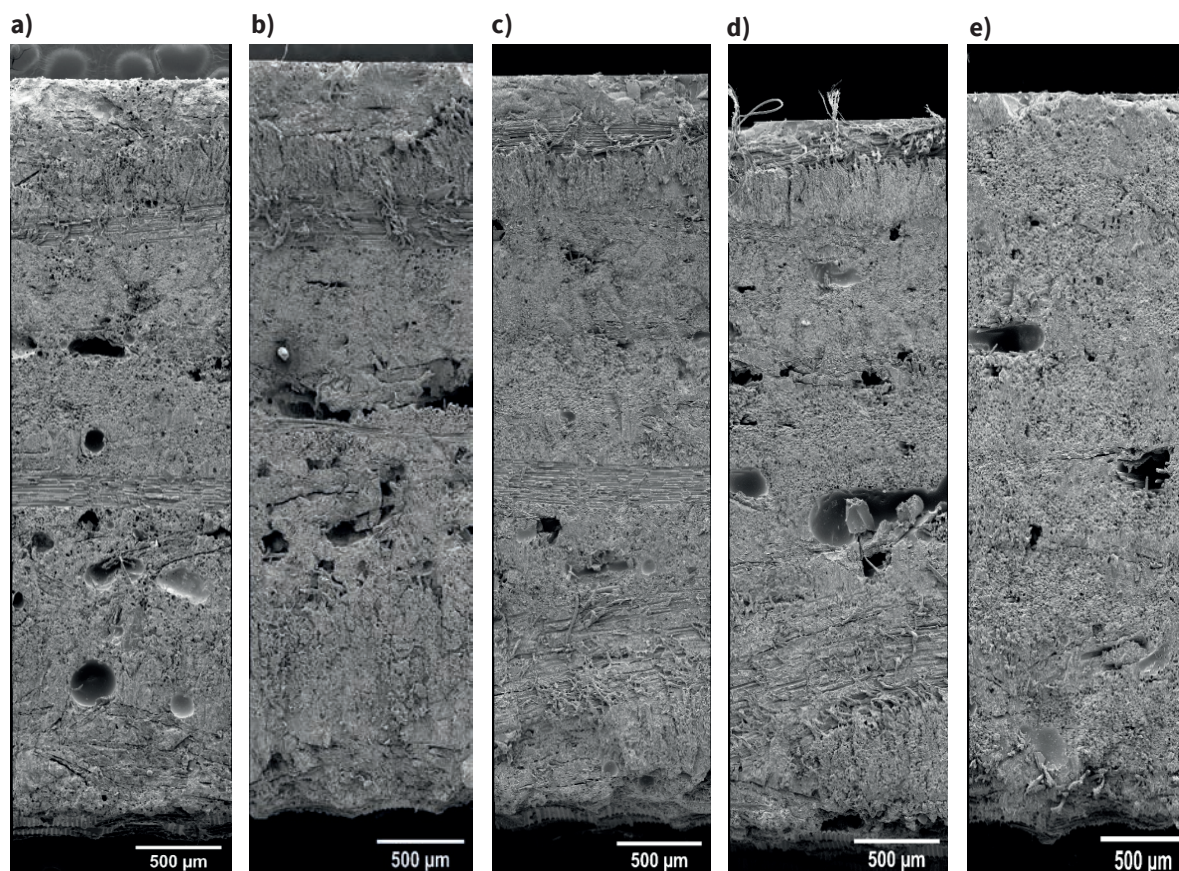


Fig. 2. SEM images of sample sections: a) K-1, b) K-2, c) K-3, d) K-4, e) K-5 taken at $\times 100$ magnification

Rys. 2. Zdjęcia SEM przekrojów próbek: a) K-1, b) K-2, c) K-3, d) K-4, e) K-5, wykonane przy powiększeniu $\times 100$

przykładając siłę równą 5 N. Następnie na uchwycie próbki umieszczano właściwy materiał i wykonywano cięcie o długości 65 mm (maksymalna wartość) z przykładaną siłą cięcia równą 250 N. Dla próbki wykonano 5 pomiarów.

Odporność materiałów kompozytowych na uderzenie zbadano zgodnie z normą¹⁸⁾. Próbkę do badań stanowił materiał o wymiarach 100×100 mm. W celu wykonania badania przygotowano walce z modeliny o średnicy 25 ± 2 mm i wysokości 40 ± 2 mm. Przygotowany walec umieszczano pod centralną częścią próbki. Następnie zamocowywano właściwy bijak na wysokości 50 cm od próbki i spuszczano bijak, który wykazywał energię uderzenia równą 100 J. Do badania wykorzystano bijaki: (i) w kształcie czaszy o promieniu ok. 25 mm, (ii) w kształcie półwałka o promieniu ok. 10 mm oraz (iii) w kształcie klina (kąt = 90°) o promieniu ok. 3 mm. Dla próbki wykonano 5 pomiarów.

Wyniki badań

Przedstawione wyniki badań odnoszą się do zmian zbrojenia w osnowie polimerowej i jego wpływu na wybrane właściwości.

Wyniki analizy mikrostruktury

Obrazy SEM przekrojów przeciętych próbek przedstawiono na rys. 2. Różnice w wyglądzie i różne kierunki ułożenia tkanin pozwoliły rozróżnić poszczególne warstwy. Na

obrazach widoczne są znaczne puste przestrzenie związane z obecnością napełniaczy proszkowych. Zastosowany proces mieszania spowodował utratę struktury szklanego napełniacza proszkowego. Na zdjęciach widoczne są skupiska powstałe w wyniku aglomeracji napełniacza proszkowego.

Wyniki badań palności i emisji dymu

Parametry pożarowe wyznaczone podczas badania w kalorymetrze stożkowym przedstawiono w tabeli 3. Palności wytworzonych kompozytów różniły się w zależności od rodzaju zastosowanego napełniacza. Czas do zapłonu TTI (*time to ignition*) zmieniał się w zależności od zastosowanego zbrojenia. Najdłuższy czas TTI zaobserwowano dla kompozytu K-1, charakteryzującego się obecnością wszystkich elementów zbrojenia. Dla kompozytu K-3 bez szklanego napełniacza w postaci proszku obserwowano najniższą wartość TTI i najdłuższy czas zgaszenia TTF (*time to flameout*). Najkrótszym czasem palenia charakteryzowały się kompozyty K-2 (bez tkaniny szklanej) i K-5 (wyłącznie z tkaniną szklaną). W przypadku kompozytu K-5 był to efekt kilku warstw tkaniny z włókna szklanego, które ma wysoką odporność termiczną¹⁹⁾. Z kolei w przypadku kompozytu K-2 zastosowane napełniacze proszkowe, które mają wysoką odporność termiczną, pod wpływem zewnętrznego strumienia ciepła mogą uwalniać wodę sorpcyjną obecną w napełniaczu mineralnym⁶⁾.

Parametrem kluczowym w przypadku oceny zagrożenia pożarowego stwarzanego przez materiały jest szybkość

Table 3. Fire behavior parameters of tested hybrid composites

Tabela 3. Parametry pożarowe badanych kompozytów hybrydowych

Kompozyt	TTI, s	TTF, s	pHRR, kW/s	MARHE, kW/m ²	THR, MJ/m ²	SEA, m ² /kg	TSR, m ² /m ²
K-1	108 (4)	640 (8)	162 (19)	87 (1)	52 (1)	578 (50)	1585 (48)
K-2	84 (3)	547 (7)	164 (13)	62 (5)	34 (1)	279 (35)	1072 (94)
K-3	79 (0)	873 (10)	115 (1)	54 (1)	41 (3)	248 (36)	644 (56)
K-4	84 (2)	667 (60)	146 (17)	56 (1)	38 (3)	337 (34)	629 (19)
K-5	92 (3)	557 (6)	117 (4)	75 (4)	40 (1)	247 (23)	554 (37)

* w nawiasach zamieszczono odchylenie standardowe

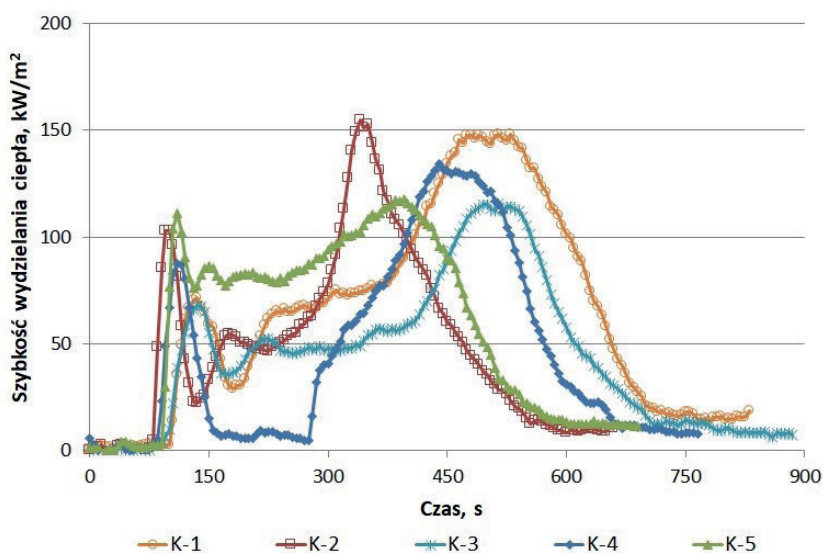


Fig. 3. Exemplary curves of the heat release rate obtained during the test conducted with the use of the cone calorimeter for hybrid composites

Rys. 3. Przykładowe krzywe szybkości wydzielania ciepła uzyskane podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla kompozytów hybrydowych

wydzielania ciepła. Maksymalny pik szybkości wydzielania ciepła pHRR (*peak of heat release rate*) był najniższy dla kompozytu K-3 i porównywalny z kompozytem K-5. Na rys. 3 zestawiono reprezentatywne krzywe szybkości wydzielania ciepła dla kompozytów hybrydowych z tej serii. W przedziale czasu 150–300 s następował spadek i wypłaszczenie krzywej, tzw. *plateau*. Prawdopodobnie był to wynik rozkładu poszczególnych elementów zbrojenia i tworzenia się warstwy zwęglonej, czego efektem było zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła⁷⁾.

O rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali informuje parametr maksymalnego średniego współczynnika emisji ciepła MARHE (*maximum average rate of heat emission*). Najniższą wartością MARHE, świadczącą o najmniejszej emisji ciepła podczas spalania²⁰⁾, charakteryzowały się kompozyty K-3 i K-4, gdzie kompozyt K-4 nie zawierał dodatku napełniaczy proszkowych. Najniższą wartość całkowitego wydzielonego ciepła THR (*total heat release*) uzyskano dla kompozytu K-2 (tabela 3). Kompozyty K-2–K-5 charakteryzowały się mniejszymi wartościami THR w porównaniu z K-1, który zawierał wszystkie elementy zbrojenia.

Na rys. 4 przedstawiono zdjęcia próbek kompozytów hybrydowych po badaniu w kalorymetrze stożkowym, na

których można zaobserwować pojawienie się zwęglonej warstwy na powierzchni wytworzonych kompozytów, która korzystnie wpływa na ograniczenie wydzielania ciepła i emisje dymów. Na podstawie badań wykonanych za pomocą kalorymetru stożkowego zbadano emisję dymu poprzez określenie powierzchni ekstynkcji właściwej SEA (*specific extinction area*) oraz całkowitej ilości wydzielonego dymu TSR (*total smoke release*) (tabela 3). W przypadku SEA uzyskane wartości były najmniejsze dla kompozytów K-3, K-5 i K-2. W składzie dwóch pierwszych obecna była tkanina szklana, a w ostatnim kompozycie zastąpiono ją szklanym napełniaczem proszkowym. Całkowita ilość wydzielonego dymu była największa dla kompozytu K-1 składającego się ze wszystkich elementów zbrojenia (tabela 3, rys. 5), a najniższa okazała się być dla kompozytu K-5 z tkaniną szklaną.

Na rys. 6a i b zestawiono krzywe wydzielania się tlenu i ditlenku węgla podczas badania w kalorymetrze stożkowym. W 10. min badania obserwowano zarówno pik pochodzący od CO, jak i od CO₂ dla kompozytów K-2 i K-5, w przypadku kompozytu K-4 widoczne są piki w 11.–12. min trwania pomiaru.

W tabeli 4 zamieszczono uzyskane podczas badania emisji dymu za pomocą komory do badania dymotwórczości wartości takich parametrów, jak maksymalna gęstość optyczna dymu (*D_s*), emisja dymu w ciągu pierwszych 4 min trwania testu (VOF4) oraz ubytek masy podczas pomiaru. Najmniejszą wartością parametru *D_s* oraz VOF4 charakteryzował się kompozyt K-4 zbrojony tylko tkaninami, a największą wartością tych parametrów charakteryzował się kompozyt K-5, wytworzony z tkaniny szklanej. Charakteryzował się on również największą utratą masy podczas badania. Zastosowanie różnych rodzajów tkanin oraz napełniaczy proszkowych korzystnie wpłynęło na zmniejszenie się emisji dymów.

Materiały kompozytowe poddano spalaniu w warunkach dobrej wentylacji w celu określenia substancji duszących i drażniących emitowanych w trakcie tego procesu. W tabeli 5 zestawiono ilości gazów duszących i drażniących obecnych w mieszaninie emitowanych gazów i dymów. Porównując ilości tlenu węgla (CO) emitowane

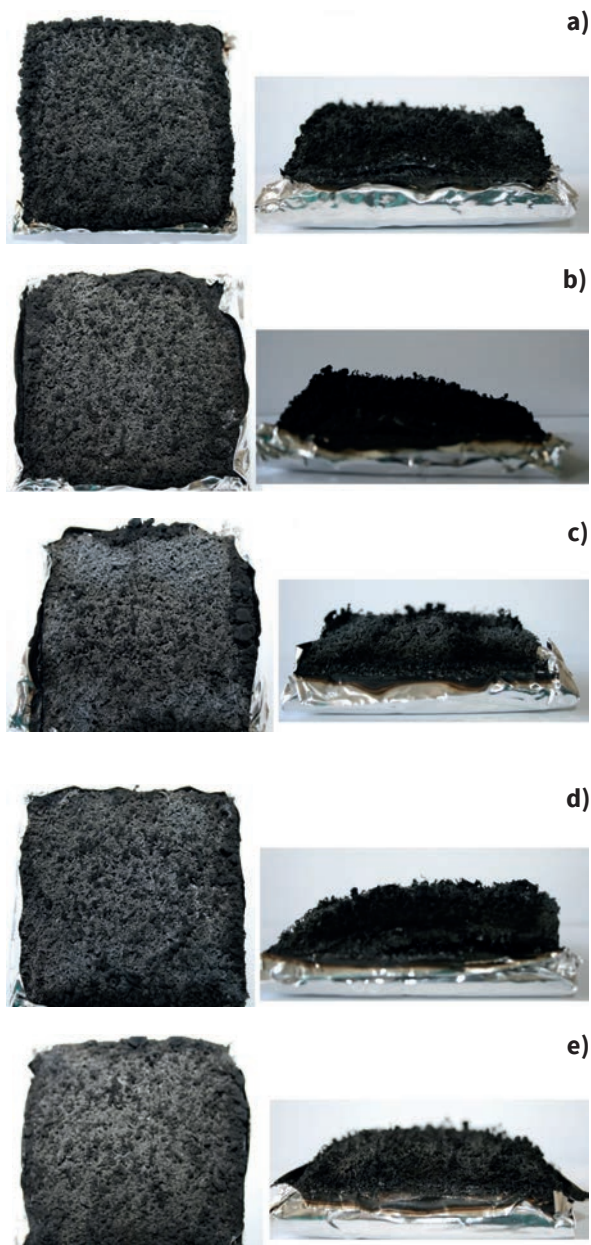


Fig. 4. Photos of samples after testing on a cone calorimeter: a) K-1, b) K-2, c) K-3, d) K-4, e) K-5

Rys. 4. Zdjęcia próbek po badaniu w kalorymetrze stożkowym: a) K-1, b) K-2, c) K-3, d) K-4, e) K-5

podczas spalania kompozytów, stwierdzono, że najmniejszą jego ilość wykryto podczas rozkładu materiału K-5. Kompozyty hybrydowe charakteryzowały się ponad dwukrotnie większą ilością wydzielanego tlenku węgla niż kompozyt K-5, ale mniejszą ilością wydzielanych związków azotu (N_2O , NO_2 i NH_3). Pozostałe emitowane gazy (tabela 5) wydzielają się w większej ilości niż podczas spalania kompozytu z włóknem szklanym K-5. Ilość węglowodorów obecnych w mieszaninie emitowanych gazów i dymów była większa dla kompozytów hybrydowych (tabela 6). Charakter wydzielanych gazów zależał od składu zastosowanego zbrojenia w badanych kompozytach.

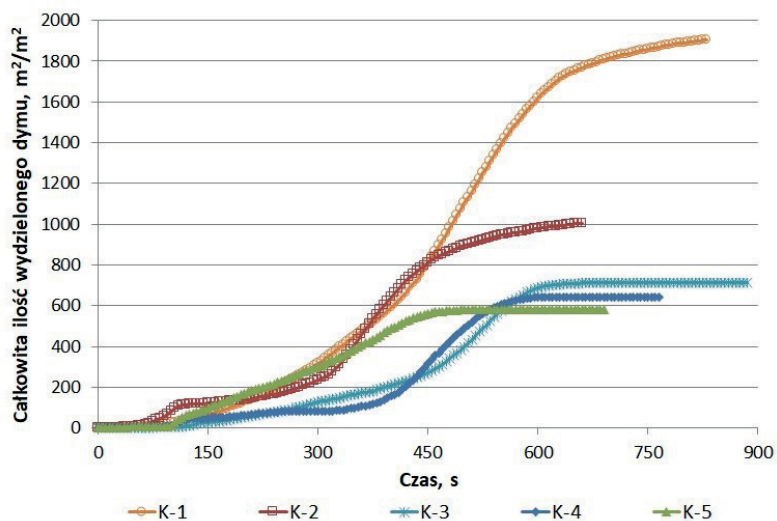


Fig. 5. Example curves of the total amount of smoke emitted during the test carried out with the use of a cone calorimeter for hybrid composites

Rys. 5. Przykładowe krzywe całkowitej ilości wydzielanych dymów podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla kompozytów hybrydowych

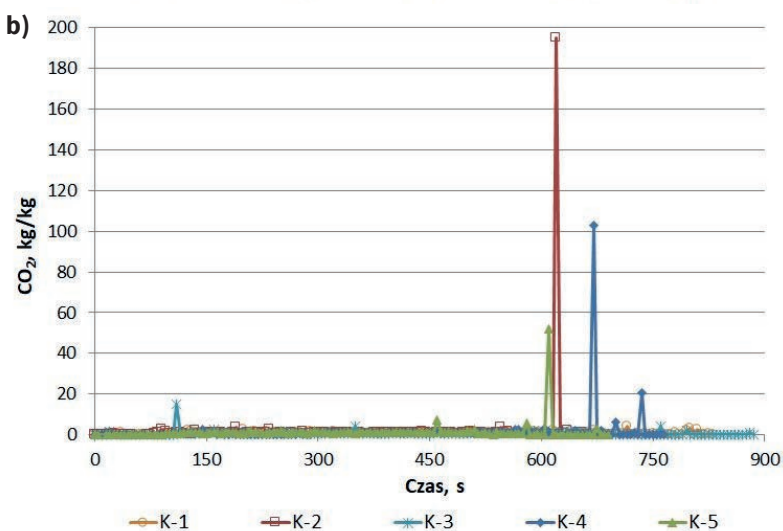
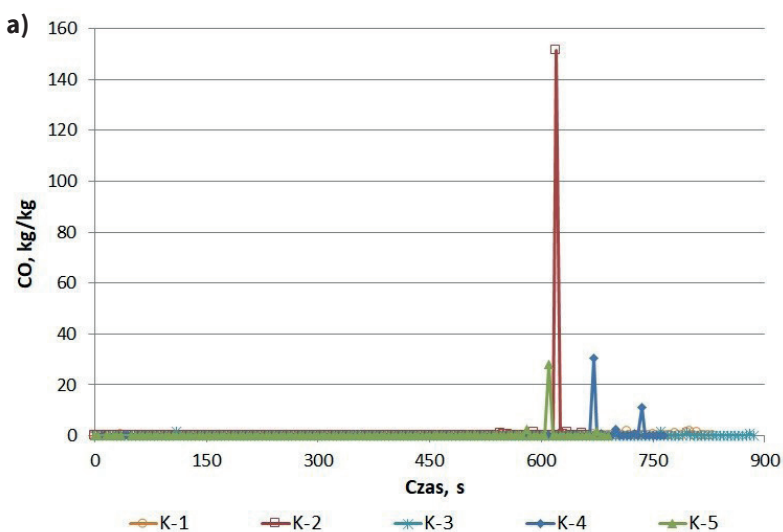


Fig. 6. Exemplary evolution curves of a) CO and b) CO_2 during the test carried out with the use of a cone calorimeter for hybrid composites

Rys. 6. Przykładowe krzywe wydzielania się a) CO i b) CO_2 podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla kompozytów hybrydowych

Table 4. The results of the smoke chamber of the tested hybrid composites

Tabela 4. Wyniki z komory dymotwórczej badanych kompozytów hybrydowych

Kompozyt	Ds	VOF4	Ubytek masy, %
K-1	82 (6)	66 (7)	4 (1)
K-2	75 (1)	92 (10)	7 (0)
K-3	73 (0)	76 (6)	4 (0)
K-4	46 (5)	46 (2)	7 (0)
K-5	196 (5)	144 (13)	10 (1)

* w nawiasach zamieszczono odchylenie standardowe

Table 5. Summary of the amount of substances emitted during the combustion of the tested hybrid composites

Tabela 5. Zestawienie ilości substancji emitowanych podczas spalania badanych kompozytów hybrydowych

Kompozyt	Emitowane gazy, ppm									
	CO	N ₂ O	NO	NO ₂	SO ₂	NH ₃	HCl	CHOH	HCN	CO ₂
K-1	234114	2368	3424	3	3249	4	120	507	12324	70
K-2	364338	2475	4688	40	4439	19	8	1178	20508	67
K-3	200963	1682	3275	17	2989	6	63	859	10924	50
K-4	198106	2467	2555	5	2753	30	9	1428	8415	55
K-5	79887	2837	1433	23	1726	50	13	255	4392	64

Wyniki zawartości CO i CO₂ zestawiono również w formie graficznej na rys. 7, aby pokazać przebieg wydzielania się gazów i porównać z wynikami uzyskanymi podczas badania za pomocą kalorymetru stożkowego. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku badań za pomocą kalorymetru stożkowego (rys. 6), także tutaj emisja tlenu i ditlenku węgla miała swoje maksima w ok. 10. min trwania pomiaru. Jednak inne warunki prowadzenia pomiaru prowadziły do emisji gazów już w czasie ok. 5–6 min trwania pomiaru (rys. 7).

Wyniki badań antywandalowych

Kompozyty hybrydowe zbadano pod kątem ich odporności mechanicznej, w tym na uderzenia, przecięcie lub przekłucie nożem ręcznym oraz odporności na płomień.

Wyniki badania odporności na przecięcie kompozytów hybrydowych spowodowane uderzeniem ostrza noża przedstawiono w tabeli 7. Zaobserwowano, że najmniejszą głębokością przebiecia charakteryzował się kompozyt K-5, który był kompozytem zbrojonym włóknem szklanym. Z kolei największymi uszkodzeniami charakteryzował się kompozyt K-2 z dodatkiem szklanego napełniacza w postaci proszku. Dodatkowo zaobserwowano korelację pomiędzy grubością kompozytu a średnią głębokością przebiecia, co było wynikiem zastosowania różnych surowców. Wraz ze wzrostem grubości materiału zmniejszała się głębokość przebiecia kompozytu.

Table 6. Summary of the amount of hydrocarbons emitted during the combustion of the tested hybrid composites

Tabela 6. Zestawienie ilości węglowodorów emitowanych podczas spalania badanych kompozytów hybrydowych

Kompozyt	Węglowodory, ppm				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₆ H ₁₄
K-1	5167	912	2442	1	22
K-2	11283	2677	6357	0,6	42
K-3	4584	1085	2360	0,3	46
K-4	2955	1298	2412	0	37
K-5	500	139	514	0,3	15

Najkrótsze cięcie po badaniu odporności na przecięcie ostrymi przedmiotami zaobserwowano dla kompozytu K-3, a najdłuższe dla kompozytu K-1. Różniły się one zastosowanymi napełniaczami proszkowymi. Krótsze cięcie na powierzchni materiału wskazuje na jego twardszą powierzchnię.

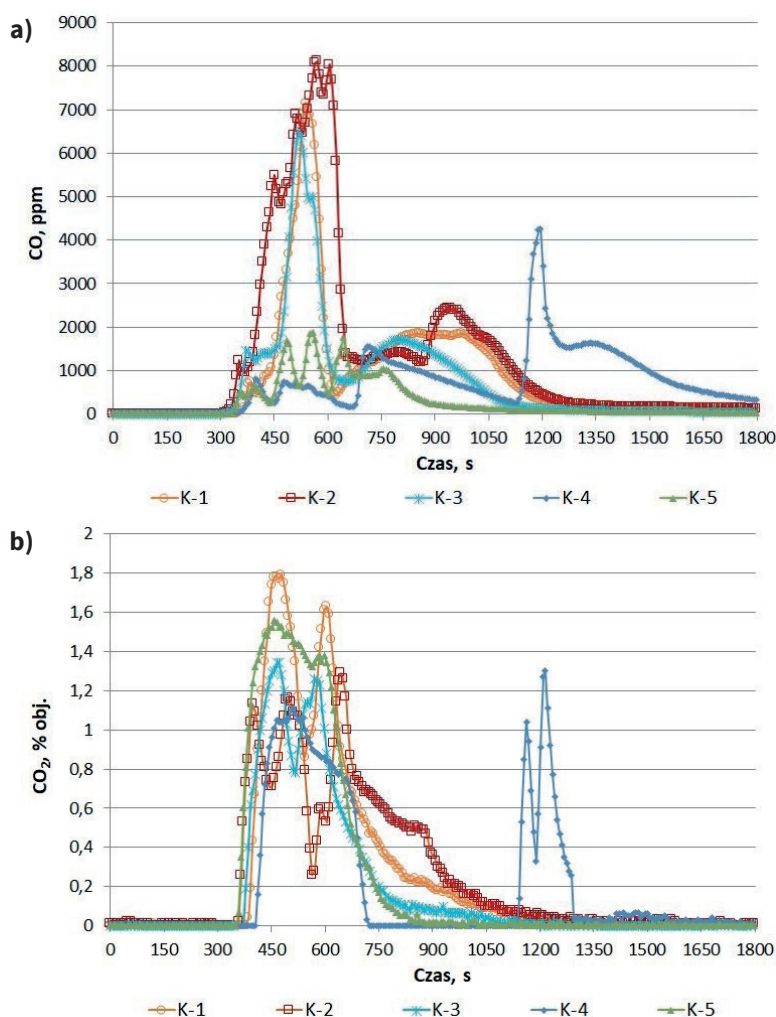


Fig. 7. Exemplary evolution curves of a) CO and b) CO₂ during the test carried out with the use of a Purser's furnace for hybrid composites

Rys. 7. Przykładowe krzywe wydzielania się a) CO i b) CO₂ podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem pieca Pursera dla kompozytów hybrydowych

Table 7. Results of anti-vandal tests of the tested hybrid composites

Tabela 7. Wyniki badań antywandalowych badanych kompozytów hybrydowych

Kompozyt	Średnia głębokość przekłucia	Odporność na płomień		Średnia długość cięcia próbki	Średnia wysokość walca po uderzeniu		
		przed	po		klin	półwałek	czasza
	mm	°C		mm	mm	mm	mm
K-1	15,3 (0,3)	24,8 (0,5)	99,5 (2,1)	15,7 (1,4)	6,5 (0,4)	5,4 (0,2)	5,7 (0,3)
K-2	24,0 (0,5)	24,9 (0,4)	130,8 (1,0)	13,4 (0,4)	4,8 (0,2)	6,4 (0,2)	6,4 (0,2)
K-3	16,6 (0,8)	25,0 (0,5)	115,0 (0,8)	12,8 (0,5)	3,8 (0,3)	4,7 (0,3)	4,4 (0,4)
K-4	20,3 (0,3)	25,0 (0,5)	132,5 (3,0)	14,3 (0,8)	7,0 (0,3)	5,7 (0,3)	6,3 (0,4)
K-5	13,2 (0,6)	25,3 (0,4)	120,9 (1,5)	13,4 (0,6)	4,6 (0,4)	6,1 (0,4)	6,1 (0,4)

* w nawiasach zamieszczono odchylenie standardowe

Badanie odporności na płomień wykazało wzrost temperatury warstwy kompozytowej wystawionej na działanie płomienia (tabela 7). Najniższą temperaturą charakteryzował się kompozyt K-1, składający się ze wszystkich elementów zbrojenia.

Na podstawie wyników pomiaru wysokości gumowego cylindra pod uszkodzoną próbką po uderzeniu (tabela 7) stwierdzono, że zastosowanie różnych kształtów bijaka zmieniało wytrzymałość badanych kompozytów. Jedynie w przypadku kompozytów K-2 i K-5 kształt półwałca i czaszy nie wpłynęły na zmianę wysokości gumowego cylindra. Kompozyt K-3, który nie zawierał dodatku szklanego napełniacza w postaci proszku jako zbrojenia, charakteryzował się najmniejszą odpornością na uderzenie ubijaka o trzech różnych kształtach.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność różnego rodzaju zbrojenia oraz jego modyfikacji ma wyraźny wpływ na właściwości wytworzonych kompozytów hybrydowych.

Badania wykazały, że kompozyty hybrydowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami palnymi oraz zmniejszeniem ilości wytworzonych dymów niż kompozyt zbrojony włóknem szklanym. Obecność różnego rodzaju zbrojenia wpłynęła niekorzystnie na emitowane podczas spalania związki obecne w dymach. W przypadku badania odporności na akty wandalizmu kompozyt zbrojony włóknem szklanym wykazywał największą odporność na uderzenia noża. Z kolei rezygnacja ze szklanego napełniacza w postaci proszku jako zbrojenia przyczyniła się do zwiększenia odporności na uderzenie bijaka oraz twardości powierzchni kompozytu. Najniższą temperaturą powierzchni po wystawieniu na działanie płomienia charakteryzował się kompozyt składający się ze wszystkich elementów zbrojenia.

Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac

rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PB.03 pt. Opracowanie kompozytów hybrydowych modyfikowanych napełniaczami nieorganicznymi i roślinnymi o obniżonej palności i emisji dymu oraz wysokiej odporności na akty wandalizmu do zastosowań w pojazdach transportu publicznego. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Otrzymano: 30-11-2022

LITERATURA

- [1] N. Saba, M. Jawaid, O.Y. Alothman, M. Paridah, A. Hassan, *J. Reinf. Plast. Compos.* 2016, **35**, 447.
- [2] T. Sivasankaraiah, B.R. Lokavarapu, J. Venkata Rajesh, *Mater. Today Proc.* 2021, **38**, 3320.
- [3] Q. Wu, R. Zhao, Q. Ma, J. Zhu, *Compos. Sci. Technol.* 2018, **163**, 34.
- [4] K. Sałasińska, P. Cabulis, M. Kirpluks, A. Kovalovs, P. Kozikowski, M. Barczewski, M. Celiński, K. Mizera, M. Gatecka, E. Skukis, K. Kalins, U. Cabulis, A. Boczkowska, *Materials* 2022, **15**, 301.
- [5] S. Beer Mohamed, S. Anandhasan, S. Basheer Ahmed, R. Ajaharish, B. Barathraj, R. Hariprakash, M. Ravichandran, C. Kaviarasu, *Mater. Today Proc.* 2022, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.239>.
- [6] K. Sałasińska, M. Kirpluks, P. Cabulis, A. Kovalovs, E. Skukis, P. Kozikowski, M. Celiński, K. Mizera, M. Gatecka, K. Kalins, U. Cabulis, *Processes* 2021, **9**, 738.
- [7] K. Sałasińska, M. Barczewski, J. Aniško, A. Hejna, M. Celiński, *J. Compos. Sci.* 2021, **5**, 89.
- [8] P.A. Bolimowski, A. Boczkowska, *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, **136**, 46938.
- [9] M. Rodzewicz, P. Jaśkowski, A. Boczkowska, K.J. Kurzydłowski, *Kompozyty* 2004, **12**, 414.
- [10] M. Karimian Bostani, M. Sadeghi, A. Aghai, *Espacio Abierto Cuaderno Venezolano de Sociología* 2017, **26**, 49.
- [11] ISO 5660-1:2002, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1. Heat release rate (cone calorimeter method)*.
- [12] ISO 5660-2:2002, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 2. Smoke production rate (dynamic measurement)*.
- [13] ISO 5659-2:2017, *Plastics. Smoke generation. Part 2. Determination of optical density by a single-chamber test*.
- [14] K. Sałasińska, M. Barczewski, M. Borucka, R.L. Górny, P. Kozikowski, M. Celiński, A. Gajek, *Polymers* 2019, **11**, 1234.
- [15] PN-EN 1082-1:1999, *Odzież ochronna. Rękawice i ochrony ramion chroniące przed przecięciami i ułtuciami nożami ręcznymi. Rękawice z plecionki pierścieni i ochrony ramion*.
- [16] PN-EN ISO 15025:2017-02, *Odzież ochronna. Ochrona przed płomieniem. Metoda badania ograniczonego rozprzestrzeniania płomienia*.
- [17] PN-EN ISO 13997:2003, *Odzież ochronna. Właściwości mechaniczne. Wyznaczanie odporności na przecięcie ostrymi przedmiotami*.
- [18] PN-EN ISO 20344:2012, *Środki ochrony indywidualnej. Metody badania obuwia*.
- [19] Y. Ding, J.D. Swann, Q. Sun, S.I. Stoliarov, R.H. Kraemer, *Composites Part B* 2019, **176**, 107263.
- [20] A. Shukla, V. Sharma, S. Basak, W. Ali, *Cellulose* 2019, **26**, nr 6, 8191.