

Combustion and thermal decomposition of epoxy resin with melamine

Spalanie i rozkład termiczny żywicy epoksydowej z melaminą

DOI: 10.15199/62.2024.4.9

The combustion and thermal decompn. of epoxy resin (EP) and epoxy resin with melamine (EP/ME) was studied using a cone calorimeter and thermogravimetric anal. coupled to FTIR (STA/FT-IR). The use of melamine in EP as a flame retardant resulted in the formation of a charred layer on the surface of the burned sample, which reduced the max. heat release rate and the total amt. of emitted fumes. During STA/FTIR anal., a lower amt. of CO release was observed for EP/ME.

Keywords: epoxy resin, melamine, combustion, thermal decomposition

Spalanie i rozkład termiczny żywicy epoksydowej (EP) i żywicy epoksydowej z melaminą (EP/ME) zbadano za pomocą kalorymetru stożkowego i analizy termogravimetrycznej sprzężonej ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (STA/FT-IR). Badanie wykazało, że zastosowanie melaminy w EP, jako środka ograniczającego palność, prowadziło do powstania warstwy zwęglonej na powierzchni spalanej próbki. W konsekwencji tego zmniejszała się maksymalna szybkość wydzielania ciepła oraz całkowita ilość wydzielanych dymów. Podczas analizy STA/FT-IR obserwowano wydzielanie się mniejszej ilości tlenu węgla dla EP/ME.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, melamina, spalanie, rozkład termiczny

W ostatnich latach środki, które hamują proces spalania poprzez tworzenie warstwy zwęglonej na powierzchni, tzw. pęczniące środki zmniejszające palność (IFR), są uważane za jedne z najbardziej skutecznych do stosowania w polimerach. Zaletami ich stosowania są niski poziom dymu, mała toksyczność i brak kapania podczas spalania¹⁾. Powstająca warstwa zwęglona działa jako fizyczna bariera dla powolnego przenoszenia ciepła między fazą gazową a fazą skondensowaną. Przeprowadzono wiele badań i przedyskutowano wiele teorii wiążących strukturę polimeru z wydajnością tworzenia się zwęglenia i jego wpływem na palność polimeru. Obecność wiązań podwójnych, sieci polimerowej i pierścieni aromatycznych prowadzi do zwiększonej produktywności zwęglania podczas procesu spalania²⁾. Na tworzenie się warstw zwęglonych ma również

wpływ wiele substancji pomocniczych współtworzących warstwę ochronną, takich jak kwasy nieorganiczne i środki porotwórcze.

Melamina jest tanim związkiem powszechnie stosowanym w postaci soli kwasu fosforowego, który wykazuje dużą ognioodporność³⁻⁷⁾. Dysocjująca melamina pochłania ok. 470 kcal/mol energii, działając jako absorber energii, co jest pożądaną właściwością w kompozycjach zmniejszających palność⁸⁾. Powstający podczas rozkładu melaminy amoniak jest łatwopalnym gazem, który skutecznie rozcieńcza powietrze w pobliżu strefy spalania, obniżając stężenie tlenu. Obecność amoniaku w fazie spalania zmniejsza liczbę wolnych rodników i przerywa reakcję łańcuchową spalania.

W przypadku żywicy epoksydowej (EP) reakcja między grupami aminowymi melaminy i grupami epoksydowymi



Dr inż. Kamila MIZERA (ORCID: 0000-0001-7427-7588) ukończyła studia magisterskie na Politechnice Warszawskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej. W 2021 r. uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, obecnie na stanowisku adiunkta. W swojej pracy naukowej zajmuje się tematyką związaną z oceną palności i analizą substancji niebezpiecznych powstających podczas rozkładu i spalania różnych grup materiałów, jak również opracowywaniem metod uniepalniania tworzyw sztucznych. Specjalność – inżynieria materiałowa, badanie palności i emisji dymów, analiza substancji powstających podczas spalania.



Dr inż. Kamila SAŁASIŃSKA (ORCID: 0000-0002-2793-8555) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. W 2014 r. uzyskała stopień doktora na tej samej uczelni. Do 2022 r. pracowała w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego. Specjalność – inżynieria materiałowa, kompozyty polimerowe z napętniaczami roślinnymi.

* 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

może być prekursorem tworzenia się pęcznej warstwy zwęglonej (rys. 1). Tworzenie się amin trzeciorzędowych zapewnia większą stabilność termiczną, ale jednocześnie zakłóca równowagę masy epoksydowej, dlatego należy to wziąć pod uwagę na etapie przygotowania polimeru.

Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie EP, w wielu publikacjach poruszano kwestię zmniejszenia jej palności. Hou i współpr.⁹⁾ zbadali wpływ związku metaloorganicznego opartego na strukturze zawierającej fosfor (P-MOF) na palność i toksyczność EP. Stwierdzono, że wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (pHRR) i całkowitego wydzielania ciepła (THR) EP zostały zmniejszone o odpowiednio 28% i 18,6% przy zawartości 2% mas. P-MOF. Na podstawie badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego i pieca Pursera zaobserwowano również zmniejszenie całkowitej produkcji dymu i całkowitej wydajności tlenu węgla (CO) o odpowiednio 15% i 52%. Korzystając z pieca Pursera i analizy FT-IR, autorzy potwierdzili uwalnianie toksycznych gazów (CO i oparów organicznych), które również zostało wyraźnie stłumione przez dodanie P-MOF, redukcję CO o 52% i widoczny wzrost CO₂ o 6,25%. Celiński i Sankowska¹⁰⁾ badali palność i wybuchowość głównego związku żywicy epoksydowej, jakim jest bisfenol A. Podstawowe parametry zachowania się substancji w warunkach pożaru określono, używając kalorymetru stożkowego. Charakterystykę wybuchu oraz minimalną energię zapłonu oceniono za pomocą urządzenia MINOR II. Z kolei niebezpieczne substancje powstające podczas rozkładu termicznego analizowano, stosując jednoczesną analizę termiczną (STA) w połączeniu z FT-IR. Ponadto zastosowanie pieca Pursera oraz chromatografii gazowej ze spektrometrią mas ułatwiło autorom identyfikację substancji gazowych powstających podczas spalania bisfenolu A. Jednoetapowy rozkład termiczny bisfenolu A charakteryzował się wytwarzaniem dużych ilości gazów. Wśród powstających substancji niebezpiecznych zidentyfikowano duże ilości fenolu i *p*-izopropylfenolu, a także ditlenku węgla (CO₂) i pary wodnej. Stwierdzono również pewne ilości *p*-benzochinonu i hydrochinonu w temperaturze powyżej 500°C. Autorzy wykazali również podatność tego związku na zapłon w wyniku niskoenergetycznego iskrzenia elek-

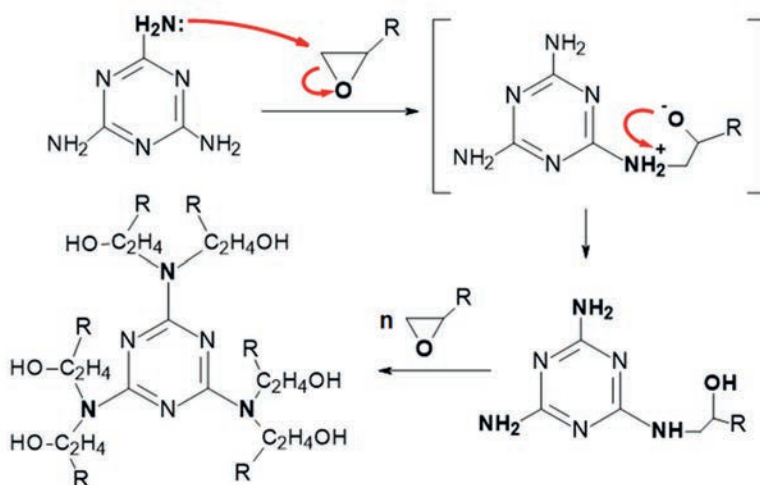


Fig. 1. The chemical reaction between melamine and epoxy group¹⁴⁾

Rys. 1. Reakcja chemiczna między melaminą a grupą epoksydową¹⁴⁾

trycznego i szybkiego procesu spalania, który w pewnych warunkach może prowadzić do wybuchu. Z kolei Muller i współpr.¹¹⁾ sprawdzili skuteczność dodatku do żywicy epoksydowej synergicznych układów wieloskładnikowych zawierających poli(fosforany metali) melaminy (MPZnP). Zaobserwowali, że dodatek MPZnP do EP miał znaczący wpływ na jej rozkład i tworzenie wysoce skutecznej warstwy ochronnej.

Praca miała na celu zbadanie skuteczności zastosowania melaminy w żywicy epoksydowej pod kątem zmniejszenia jej palności i emisji niebezpiecznych substancji w powstających dymach.

Część doświadczalna

Materiały

Substratami stosowanymi do wytworzenia matrycy polimerowej był Epidian 652 (epoksyd o liczbie molowej 0,49–0,51 mol/100 g i lepkości 500–900 mPas) oraz utwardzacz IDA (amina o liczbie molowej 250–350 mg KOH/g i lepkości 150–300 mPas), zakupione w firmie Ciech Sarzyna SA. Melaminę (ME) zakupiono w firmie Sigma Aldrich.

Metodyka badań

Żywicę epoksydową i melaminę mieszano za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego proLAB 075



Dr inż. Paweł KOZIKOWSKI (ORCID: 0000-0002-0854-4024) w roku 2008 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2014 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Od lipca 2019 r. jest zatrudniony w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, obecnie na stanowisku asystenta. Prowadzone przez niego prace badawcze dotyczą analizy morfologicznej nanoobjektów, pozwalającej na jednoznaczne porównanie i klasyfikowanie cząstek na podstawie wartości liczbowych odzwierciedlających ich budowę. Specjalność – metody charakteryzowania nanoobjektów, ich agregatów i aglomeratów.



Dr inż. Monika BORUCKA (ORCID: 0000-0003-0261-0147) w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. W 2014 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Obecnie pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym jako adiunkt w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych. Specjalność – chemia analityczna, analiza zanieczyszczeń środowiska, zagrożenia pożarowe, identyfikacja produktów spalania.

(GlobimiX Ltd.) z płaszczem wodnym i systemem odpowietrzania próżniowego. Mieszano z prędkością obrotową 2000 rpm przez ok. 2 min. Następnie wprowadzono utwardzacz IDA, ponownie mieszano i otrzymaną mieszaninę odlano do formy. Próbkę utwardzano w temperaturze pokojowej, a następnie w temp. 70°C przez 3 h. Przygotowano również materiał referencyjny w postaci niemodyfikowanej żywicy epoksydowej, zgodnie z taką samą procedurą.

Zachowanie przygotowanych materiałów podczas spalania oceniono za pomocą kalorymetru stożkowego (Fire Testing Technology Ltd.), zgodnie z procedurami opisanymi w normach^{12, 13}. Trzy próbki o wymiarach 100×100×8 mm poddano działaniu strumienia ciepła o wartości 35 kW/m². Pozostałości materiałów po teście palenia sfotografowano, używając aparatu cyfrowego EOS 400 D firmy Canon Inc. Skaningowy mikroskop elektronowy SU8010 (Hitachi, Tokio, Japonia) stosowano do zbadania morfologii pozostałości uzyskanych po teście palności. Obserwacje przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 5 kV i powiększeniu ×100. W celu zbadania składu chemicznego pozostałości przeprowadzono punktową analizę elementarną za pomocą Thermo Scientific NORAN System 7 wyposażonego w elektrycznie chłodzony detektor Silicon Drift Detector EDS (Thermo Scientific UltraDry, Waltham, MA, USA).

Rozkład termiczny badano za pomocą aparatu STA 449F3 Jupiter firmy Netzsch w połączeniu ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (Tensor 27 firmy Bruker) (STA/FT-IR). Próbkę o masie ok. 10 mg umieszczano w tyglach z tlenku glinu i ogrzewano z szybkością 10°C/min w zakresie temp. 30–900°C, przy przepływie powietrza 30 mL/min i azotu 20 mL/min. Aparat FT-IR był sprzężony z aparatem STA rurą politetrafluoroetylenową utrzymywaną w temp. 230°C i komorą przepływową utrzymywaną w temp. 200°C, aby zapobiec kondensacji uwalnianych gazów.

Wyniki badań i ich omówienie

Spalanie

Przykładowe krzywe szybkości wydzielania ciepła (HRR) uzyskane podczas badania w kalorymetrze stożkowym, będące kluczowym parametrem z punktu

widzenia ochrony przeciwpożarowej przedstawiono na rys. 2a. Krzywa HRR żywicy EP osiągała maksymalną szybkość wydzielania ciepła (pHRR) po ok. 350 s trwania pomiaru, po czym następował jej szybki spadek. W przypadku EP/ME krzywa HRR miała kilka niewielkich pików. Maksymalny pHRR był niższy niż niemodyfikowanej EP i pojawił się po ok. 290 s trwania pomiaru (tabela 1).

Chociaż szybkość wydzielania ciepła jest uznawana za najważniejszy parametr określający ryzyko pożarowe, HRR nie może być wykorzystywana jako jedyna wartość dostarczana przez testy przeprowadzone za pomocą kalorymetru stożkowego, a niektóre wskaźniki, takie jak całkowite wydzielanie ciepła (THR), czas do zapłonu (TTI), efektywne ciepło spalania (EHC) i pozostałość, muszą być oceniane w dyskusji¹⁴.

W przypadku EP/ME TTI został skrócony o 7 s. Niemodyfikowana EP wykazywała pHRR na poziomie 833 kW/m² i THR 173 MJ/m², podczas gdy dla EP/ME wartości te były istotnie zmniejszone, o odpowiednio ok. 40 i 10%. Zmniejszenie tych wartości sugeruje niepełne spalanie, spowodowane tworzeniem się zwęglenia lub zmniejszoną wydajnością spalania¹⁵. Środki ognioochronne na bazie melaminy powodują zwęglenie, co zmniejsza uwalnianie paliwa, a także powoduje rozcieńczenie paliwa z powodu uwalniania amoniaku (NH₃)¹⁶. Zwęglenie zostało potwierdzone przez wzrost pozostałości z 1,5% mas. do 6,3% mas. (tabela 1). Ponieważ EHC zmniejszyło się tylko o ok. 10%, aktywność melaminy w fazie gazowej była raczej niewielka, a spadek był prawdopodobnie spowodowany rozcieńczeniem paliwa. Dodatkowo te dwa mechanizmy działania i brak inhibicji płomienia zmniejszyły całkowitą emisję dymu¹⁶ z 5192 m²/m² dla EP do 3647 m²/m² dla EP/ME (rys. 2b).

W celu oceny informacji, takich jak wzrost pożaru i rozprzestrzenianie się płomienia, przedstawiono wartości maksymalnej średniej szybkości emisji ciepła

Table 1. Comparison of calorimetric parameters of the tested materials

Tabela 1. Porównanie parametrów kalorymetrycznych badanych materiałów

Materiał	TTI, s	pHRR, kW/m ²	THR, MJ/m ²	MARHE, kW/m ²	pHRR/t-pHRR, kW/(m ² ·s)	EHC, MJ/kg	Pozostałość, %
EP	100 (6 ^a)	833 (6)	173 (2)	393 (6)	2,6 (0)	26,5 (0)	1,5 (0)
EP/ME	93 (3)	516 (12)	157 (2)	318 (4)	1,7 (0)	25,3 (0)	6,3 (2)

^awartości w nawiasach odnoszą się do odchyłeń standardowych



Mgr inż. Jan PRZYBYSZ (ORCID: 0000-0002-3958-1581) ukończył studia magisterskie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Obecnie jest asystentem w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych. Specjalność – badanie charakterystyk wybuchowych pyłów palnych oraz parametrów pożarowych.



Dr Agnieszka GAJEK (0000-0003-2461-5352) w roku 1998 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a w 2003 r. studia podyplomowe z zakresu bezpieczeństwa procesów przemysłowych na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora uzyskała w 2010 r. w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Jest adiunktem i kierownikiem Pracowni Bezpieczeństwa Chemicznego w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych CIOP-PIB. Specjalność – przeciwdziałanie poważnym awariom przemysłowym i ograniczanie ich skutków.

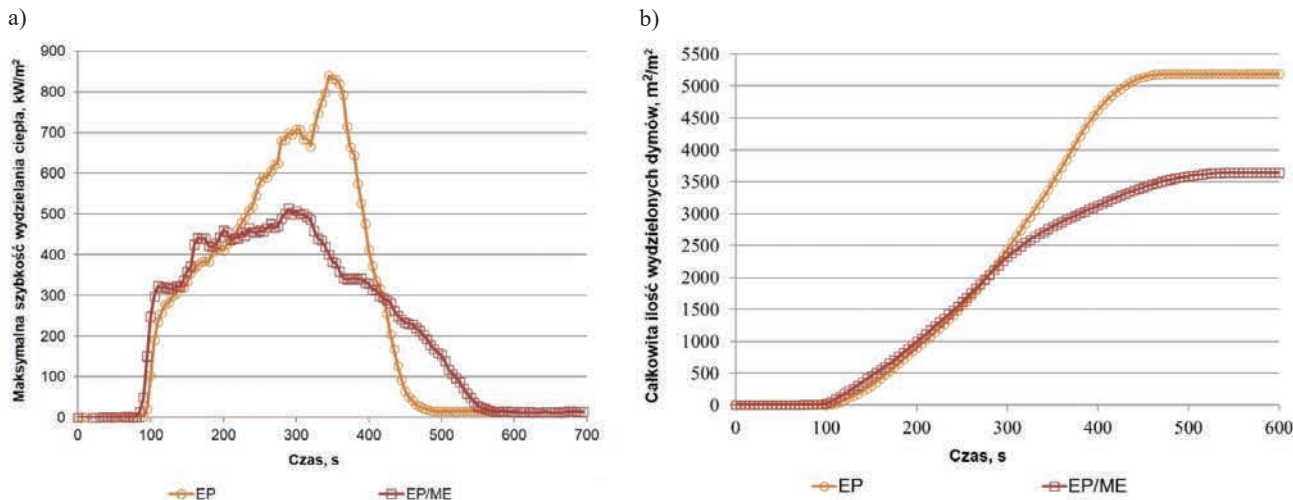


Fig. 2. Representative curves of a) heat release rate and b) total smoke release of EP and EP/ME

Rys. 2. Reprezentatywne krzywe a) szybkości wydzielania ciepła i b) całkowitego wydzielania dymu dla EP i EP/ME

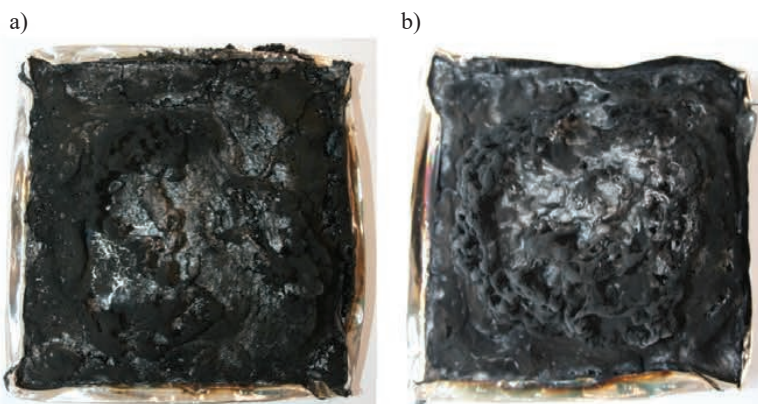


Fig. 3. Photographs of a) EP i b) EP/ME after the cone calorimeter test

Rys. 3. Zdjęcia a) EP i b) EP/ME po badaniu w kalorymetrze stożkowym

(MARHE) i szczytowej szybkości wydzielania ciepła (pHRR/t-pHRR)¹⁷⁾, gdzie t-pHRR jest czasem wystąpienia maksymalnego piku HRR. EP/ME wykazała dobrą wydajność, zmniejszając oba wymienione parametry o odpowiednio ok. 20 i 30% w porównaniu z niemodyfikowaną EP. Wytworzenie zwęgliny typowej dla pęczniących IFR doprowadziło do zmniejszenia wartości pHRR i MARHE.

Na rys. 3 przedstawiono zdjęcia zwęgliny po testach w kalorymetrze stożkowym. EP pozostawiła cienką warstwę z gładkimi obszarami o znacznych rozmiarach. Z kolei dodatek IFR doprowadził do powstania struktury, w której można zaobserwować liczne komórki i kanaliki. Pozostałości EP oraz EP/ME zbadano za pomocą SEM z EDS (rys. 4). Zwęgliny zawierały głównie pierwiastki C, O i N, jednak w przypadku EP/ME udział N zwiększył się, podczas gdy zawartość O zmniejszyła się w porównaniu z czystą EP (rys. 4).

Stabilność termiczna

Zachowanie EP i EP/ME podczas rozkładu termicznego badano za pomocą jednoczesnej analizy termicznej (STA), z której wyznaczono parametry, takie jak temperatura ubytku 5% ($T_{5\%}$), 10% ($T_{10\%}$) i 50% ($T_{50\%}$) masy, temperatura, w której wystąpił maksymalny ubytek masy (DTG_1) i maksymalna szybkość ubytku masy. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 2. Krzywe TG i DTG materiałów EP i EP/ME w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 5.

Rozkład EP i EP/ME przebiegał w odpowiednio trzech i dwóch etapach. Niemodyfikowana EP ulegała rozkładowi już w ok. 120°C z maksymalną temp. 192°C (DTG_1) i prędkością 1,2%/min. Ubytek masy na tym etapie wynosił 15%. W tym etapie doszło do rozkładu niektórych lotnych produktów będących w składzie żywic. $T_{5\%}$ była niższa dla EP o 30°C niż w przypadku

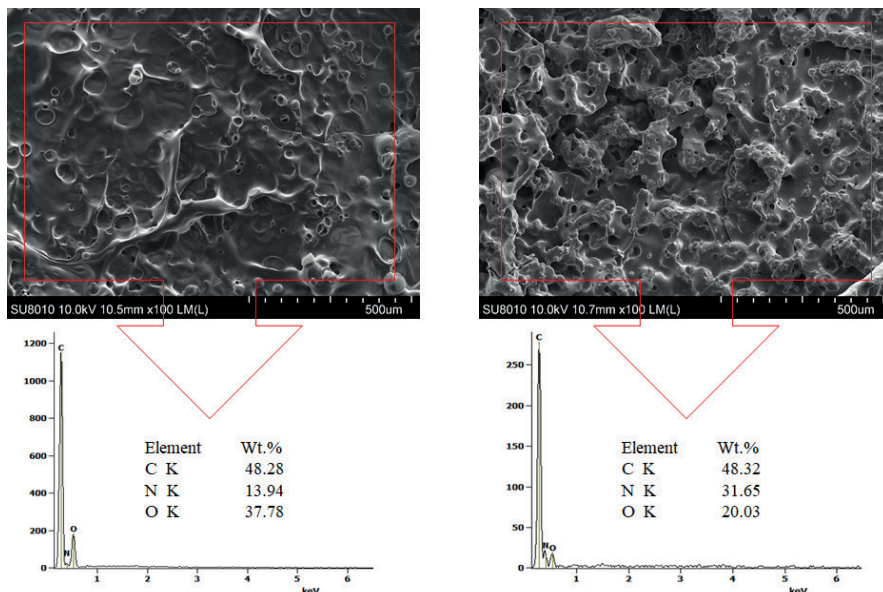


Fig. 4. SEM images of EP and EP/ME after the cone calorimeter test

Rys. 4. Obrazy SEM dla EP i EP/ME po badaniu w kalorymetrze stożkowym

Table 2. Comparison of parameters obtained during thermal analysis

Tabela 2. Porównanie parametrów uzyskanych podczas analizy termicznej

Material	$T_{5\%}^{\circ\text{C}}$	$T_{10\%}^{\circ\text{C}}$	$T_{50\%}^{\circ\text{C}}$	$\text{DTG}_1^{\circ\text{C}; \%/\text{min}}$	$\text{DTG}_2^{\circ\text{C}; \%/\text{min}}$	$\text{DTG}_3^{\circ\text{C}; \%/\text{min}}$
EP	169 (2)	217 (3)	365 (2)	192 (4); 1,2	353 (1); 11,9	549 (1); 6,3
EP/ME	199 (1)	253 (2)	356 (1)	-	351 (1); 10,4	555 (2); 2,7

^awartości w nawiasach odnoszą się do odchyżeń standardowych

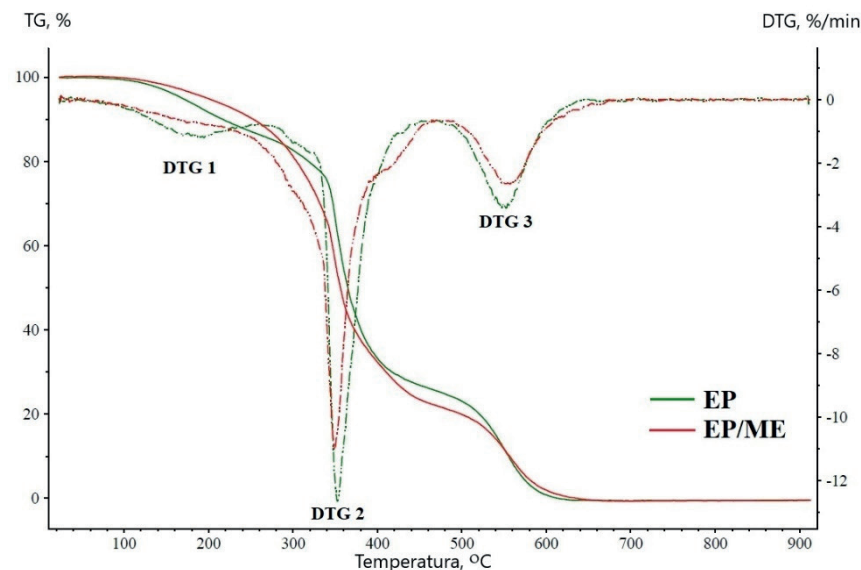


Fig. 5. TG and DTG curves of EP and EP/ME

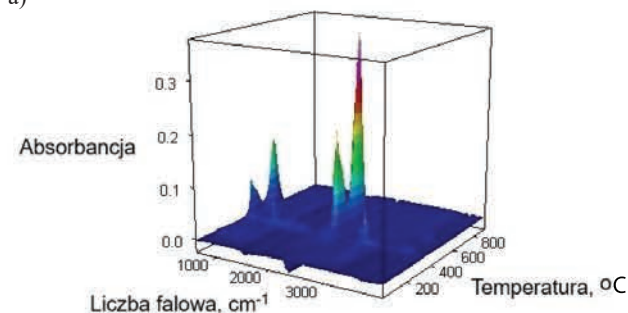
Rys. 5. Krzywe TG i DTG dla EP i EP/ME

materiału EP/ME. Drugi etap rozkładu (DTG_2) dla obu materiałów miał miejsce w temp. 353°C (EP) i 351°C (EP/ME), z prędkościami 11,9 i 10,4%/min. Ubytek masy wyniósł odpowiednio 59 i 78%. Ten najbardziej intensywny etap rozkładu żywicy epoksydowej był związany z degradacją grupy aromatycznej żywicy i aminy alifatycznej ze środka utwardzającego¹⁸⁾. Na trzecim etapie rozkładu (DTG_3) jego szybkość była większa dla EP, jednak maksymalna temperatura była niższa o 6°C niż dla EP/ME. Na tym etapie ubytek masy materiałów wyniósł 26% (EP) i 22% (EP/ME). Dla obu materiałów nie zaobserwowano w tych warunkach pomiarowych pozostałości w temp. 900°C . Zgodnie z dostępną literaturą¹⁹⁾ zachowanie termiczne melaminy jest

takie samo w atmosferze powietrza i azotu. Melamina w większości odparowuje bez zmian powyżej 250°C , gdy jest ogrzewana samodzielnie. Jednakże w zakresie temp. $250\text{--}380^{\circ}\text{C}$ parowanie konkuruje z kondensacją do melamu ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$), melemu ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$) i mellonu ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$) z eliminacją amoniaku²⁰⁾.

Produkty gazowe generowane podczas rozkładu termicznego EP i EP/ME zostały zbadane za pomocą spektrometru FT-IR. Widma 3D-IR badanych materiałów przedstawiono na rys. 6, a widma FT-IR materiałów w temperaturze, w której nastąpił maksymalny ubytek masy (DTG_1) na rys. 7. W temp. 192°C obserwowano małe piki produktów gazowych z rozkładu termicznego EP (rys. 7a). Sygnały te były związane z grupami C-H związków organicznych, takich jak metan, etan i inne węglowodory. W temp. 353°C obserwowano największą liczbę sygnałów. Główne produkty gazowe wydzielające się z EP podczas rozkładu termicznego w tej temperaturze to fenol (pasmo przy 3654 cm^{-1} pochodzące od grupy -OH), związki organiczne w zakresie liczb falowych $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, CO_2 (pasma w zakresie liczb falowych $2359\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ i $697\text{--}649\text{ cm}^{-1}$), CO (pasma przy liczbach falowych 2189 cm^{-1} i 2109 cm^{-1}). Obecność grupy C-O potwierdzają również pasma przy liczbach falowych 1259 cm^{-1} i 1176 cm^{-1} . Z kolei w zakresie liczby falowej $1738\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ obserwowano pasma pochodzące od wiązania C=O grupy karbonylowej. Wśród emitowanych substancji obecne były związki aromatyczne, o czym świadczą drgania rozciągające C=C w zakresie liczb falowych $1606\text{--}1443\text{ cm}^{-1}$. Pasma drgań deformacyjnych O-H leżały w obszarze $1428\text{--}1332\text{ cm}^{-1}$ i $748\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, jednak miały małą wartość identyfikacyjną. Również pasmo występujące przy liczbie falowej 831 cm^{-1} było związane z drganiem rozciągającym C-O-C grupy oksiranowej²¹⁾. W temp. 555°C obserwowano tylko sygnały pochodzące od CO_2 i CO .

a)



b)

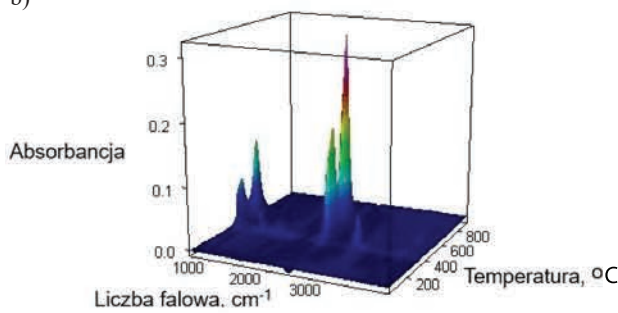


Fig. 6. The 3D-IR spectra of a) EP and b) EP/ME

Rys. 6. Widma 3D-IR dla a) EP i b) EP/ME

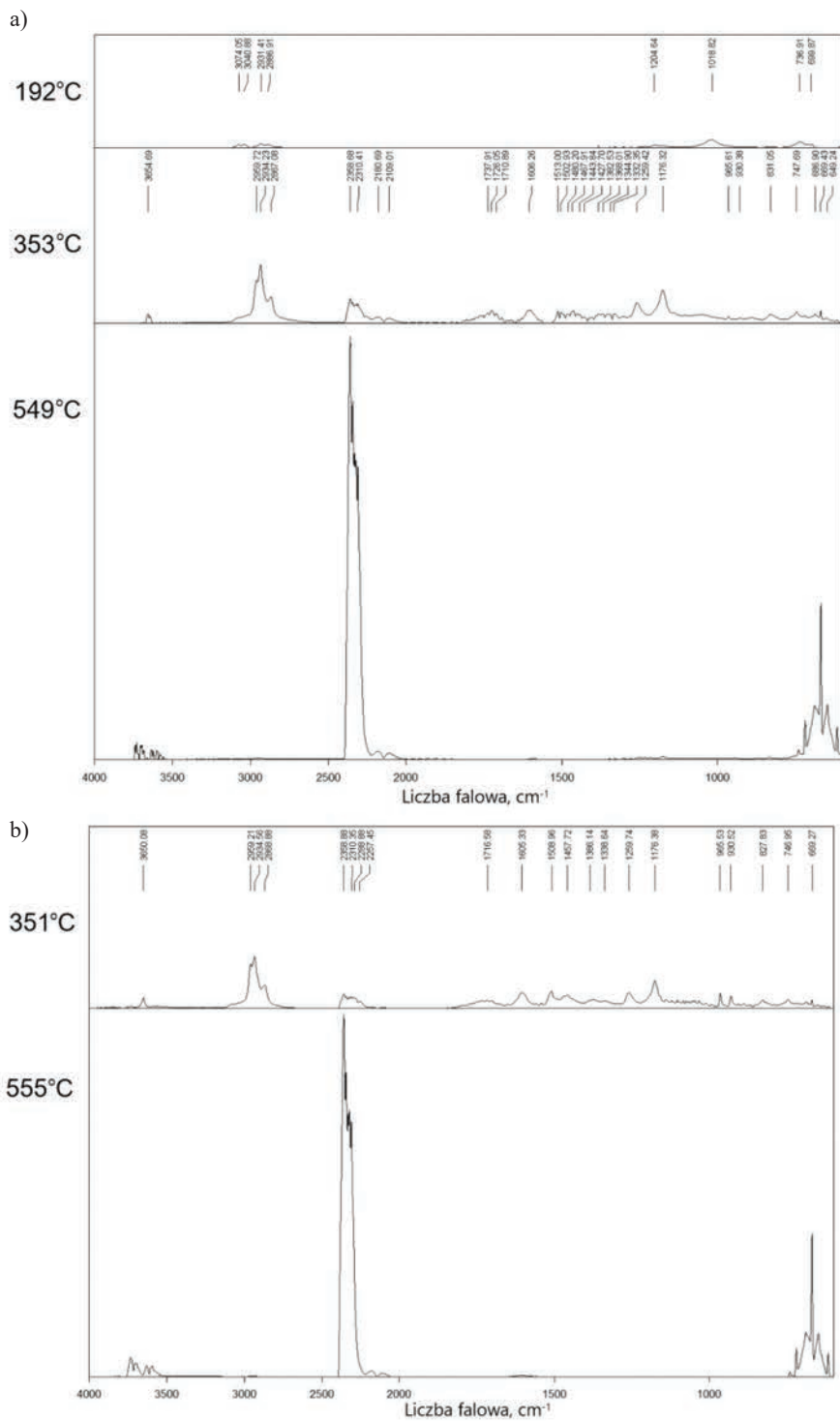


Fig. 7. The FT-IR spectra of evolved gases from a) EP and b) EP/ME at different temperature (the same scale)

Rys. 7. Widma FT-IR uwolnionych gazów z a) EP i b) EP/ME w różnych temperaturach (ta sama skala)

W przypadku EP/ME piki gazowych produktów rozkładu termicznego obserwowane w temp. 351°C (rys. 7b) były takie same jak w przypadku rozkładu EP w temp. 353°C. Różnice obserwowano w przesunięciu pasm w kierunku wyższej lub niższej liczby falowej. Sygnały związane z obecnością fenolu, pasm pochodzących od drgań grupy karbonylowej C=O i wiązania rozciągającego C–O–C grupy oksiranowej przesunęły się w kierunku niższych

wartości liczby falowej. Obecność pasm NH₃ była również wyraźnie widoczna, co było związane z obecnością melaminy. Z drugiej strony, w przypadku liczb falowych w zakresie 1513–1332 cm⁻¹ pochodzących od związków aromatycznych²²⁾, obserwowano mniejsze piki niż dla materiału EP. Warto nadmienić, że wykresy przedstawione na rys. 7 są w tej samej skali. Dla EP/ME w temp. 351°C nie zaobserwowano pasm związanych z wydzielaniem CO, które w przypadku EP były bardzo widoczne w tej temperaturze. Dlatego w przypadku materiału EP/ME obserwowano mniejsze wydzielanie CO₂. Podobnie jak w przypadku materiału EP w temp. 558°C obserwowano tylko sygnały pochodzące od CO₂ i CO.

Podsumowanie

Zbadano skuteczność opóźnienia palenia poprzez zastosowanie melaminy w żywicy epoksydowej oraz przeprowadzono analizę powstających produktów rozkładu termicznego. Podczas testów na kalorymetrze stożkowym w materiale EP/ME zaobserwowano zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, co było efektem tworzenia się warstwy zwęglonej na powierzchni spalanej próbki.

Potwierdzono, że melamina jako środek ogniochronny zastosowany w badanej żywicy epoksydowej jest skuteczna. Melamina wprowadzona do EP powoduje utworzenie na powierzchni próbki warstwy zwęglonej, która zmniejsza ilość uwalnianego ciepła poprzez ograniczenie wydzielania palnej fazy gazowej i dostępu utleniacza. Dodatkowo produkty lotne wydzielane podczas rozkładu termicznego i spalania melaminy także inhibitują proces zapłonu tworzonej mieszaniny palnej m.in. poprzez rozcieńczanie przez NH₃ palnej fazy gazowej. Zastosowanie analizy termicznej STA/FT-IR wykazało

różnice w liczbie etapów rozkładu badanych materiałów. Analiza FT-IR dla obu materiałów wykazała sygnały związane z substancjami obecnymi w żywicy epoksydowej. Różnice polegały na zmianie położenia pasm. Sygnały związane z obecnością fenolu (drżanie rozciągające grupy karbonylowej C=O i drżanie rozciągające C–O–C grupy oksiranowej) w przypadku materiału EP/ME były przesunięte w kierunku niższych liczb falowych. W przypadku

tego materiału zaobserwowano również mniejszą emisję CO w temp. 352°C. Ze względu na zastosowanie melaminy obecność pasm NH₃ była wyraźnie widoczna. Jednak w przypadku obu materiałów w temperaturze powyżej 550°C zaobserwowano jedynie wydzielanie CO₂ i CO.

Otrzymano: 21-02-2024

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 II.PB.05 pt. „Określenie substancji niebezpiecznych emitowanych podczas rozkładu termicznego i spalania chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych stosowanych w budownictwie i transporcie”. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

LITERATURA

- [1] Y. Wang, S. Zhang, X. Wu, Ch. Lu, Y. Cai, L. Ma, G. Shi, L. Yang, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, **128**, 1417.
[2] I. van der Veen, J. de Boer, *Chemosphere* 2012, **88**, 1119.

- [3] S. Fudang, D. Zhiming, C. Xiaomin, Z. Linshuang, Y. Ye, L. Linming, *Proc. Eng.* 2014, **84**, 535.
[4] H. Yang, L. Song, O. Tai, X. Wang, B. Yu, Y. Yuan, Y. Hu, R.K.K. Yuen, *Polym. Degrad. Stab.* 2014, **105**, 248.
[5] B. Xue, R. Qin, J. Wang, M. Niu, Y. Yang, X. Liu, *Polymers* 2019, **11**, 545.
[6] L. Yan, Z. Xu, X. Wang, *Prog. Org. Coat.* 2018, **122**, 107.
[7] Z. Yuan, H. Wen, Y. Liu, Q. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* 2021, **184**, 109477.
[8] L. Liu, Y. Xu, Y. Di, M. Xu, Y. Pan, B. Li, *Comp. Part B: Eng.* 2020, **202**, 108407.
[9] Y. Hou, W. Hu, Z. Gui, Y. Hu, *Comp. Sci. Tech.* 2017, **152**, 231.
[10] M. Celiński, M. Sankowska, *J. Loss Prev. Proc. Ind.* 2016, **44**, 125.
[11] P. Müller, M. Morys, A. Sut, Ch. Jager, B. Illerhaus, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* 2016, **130**, 307.
[12] ISO 5660-1, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1. Heat release rate (cone calorimeter method)*.
[13] ISO 5660-2, *Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 2. Smoke production rate (dynamic measurement)*.
[14] B. Schartel, Ch.A. Wilkie, G. Camino, *J. Fire Safe.* 2016, **34**, 447.
[15] M. Günther, S.V. Levchik, B. Schartel, *Polym. Adv. Tech.* 2020, **31**, 2185.
[16] P. Müller, B. Schartel, *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, **133**, 43549, <https://doi.org/10.1002/app.43549>.
[17] B. Schartel, Ch.A. Wilkie, G. Camino, *J. Fire Safe.* 2016, **35**, 3.
[18] K. Sałasińska, M. Celiński, K. Mizera, P. Kozikowski, M.K. Leszczyński, A. Gajek, *Polym. Degrad. Stab.* 2020, **181**, 109292.
[19] Z. Wang, P. Lv, Y. Hu, K. Hu, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2009, **86**, 207.
[20] G. Camino, L. Costa, M.P. Ludia di Cortemiglia, *Polym. Degrad. Stab.* 1991, **33**, 131.
[21] M.G. Gonzalez, J.C. Cabanelas, J. Baselga, [w:] *Infrared spectroscopy. Materials science, engineering and technology* (red. T. Theophanides), IntechOpen, London 2015.
[22] K. Sałasińska, K. Mizera, M. Barczewski, M. Borucka, M. Gloc, M. Celiński, A. Gajek, *Polym. Test.* 2019, **79**, 106036.

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

Bądź eko

Korzystamy
z zielonej energii

wybierz prenumeratę
cyfrową

Warianty prenumeraty czasopism

PRENUMERATA cyfrowa – czasopismo wyłącznie w wersji cyfrowej dostępne na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl, prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu;

Pakiet PLUS – czasopismo w wersji papierowej (bez doliczanej opłaty za jej dostarczenie) oraz w wersji cyfrowej, wraz z dostępem do archiwum zaprenumerowanego tytułu na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl; prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu;

PRENUMERATA papierowa – czasopismo tylko w wersji papierowej (za jego dostarczenie doliczamy opłatę).



więcej informacji: 22 840 30 86, prenumerata@sigma-not.pl
portal@sigma-not.pl