MELANIA POFIT-SZCZEPAŃSKA, MARZENA PÓŁKA
Szkoła Główna Służby Pożarniczej
ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa
e-mail: sgsp@sgsp.edu.pl

Matematyczna analiza metodą Numajiri—Furukawy procesu spalania kompozycji poliestrowych

MATHEMATICAL ANALYSIS OF BURNING PROCESS OF POLYESTER COMPOSITIONS USING NUMAJIRI—FURUKAWA METHOD

Summary — Fire features of the materials, useful for an assessment of the possibility of these materials applications in various fields, were characterized. Special attention has been paid to heat release rate (*HRR*) and burning index (*BI*) related to *HRR*. The way of description of the experimental *HRR* curves (HRR_{exp}) using Numajiri—Furukawa method [equations (1)—(5), Fig. 1] was presented. HRR_{exp} curves of polyester resin (PES) samples, unmodified and modified with addition (7, 14 and 21 wt. % of MoO_3) acting as fire retardant (Fig. 2a—d), were determined. Using Numajiri—Furukawa method, *BI* values (Table 1 and 2) were determined from the HRR_{exp} curves. MoO_3 addition to PES causes that *BI* values of modified PES decrease in comparison with *BI* of unmodified sample. Addition of MoO_3 in the amount of 21 wt. %, causes 45% decrease in *BI*.

Key words: burning process, Numajiri—Furukawa method, polyester resins, fire retardants, MoO_3, heat release rate, burning indices.

CECHY POŻAROWE

Szerokie wykorzystanie materiałów i wyrobów syntetycznych w różnych dziedzinach życia stworzyło potrzebę badań nie tylko ich właściwości fizycznych i chemicznych, ale również sposobu spalania się i rozkładu termicznego w warunkach symulujących rzeczywisty przebieg pożaru. Nowoczesnym tworzywom stawia się wiele wymagań, określa się nie tylko właściwości użytkowe jakie winien mieć dany materiał, ale również precyzuje właściwości palne i cechy pożarowe, np. tworzyw stosowanych w budownictwie, bądź też wyrobów włókienniczych. Właściwości palne materiałów i wyrobów badano już przed naszą erą, jednakże wprowadzenie przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną w roku 1982 pojęcia „cecha pożarowa" (*fire properties*) zmieniło w sposób zasadniczy podejście do oceny tych właściwości [1].

Cecha pożarowa jest to wielkość empiryczna o wartości liczbowej będącej funkcją parametrów układu, w którym się ją wyznacza. Do cech pożarowych zalicza się m.in. zapalność materiału, gęstość dymu, toksyczność fazy lotnej tworzącej się podczas rozkładu i spalania oraz szybkość generacji ciepła (*HRR* — *Heat Relase Rate*). Ta ostatnia wielkość decyduje o poziomie temperatury pożaru w pomieszczeniu i w konsekwencji wpływa na szybkość rozwoju pożaru. Szybkość wydzielania ciepła przez materiały palne bezpośrednio wiąże się z szybkością ubytku masy materiału podczas ogrzewania i wywiera wpływ na wzrost temperatury gazów spalinowych w warstwie podsufitowej w przypadku pożaru w budynku [2]. Szybkość generacji ciepła jest funkcją ilości ciepła dostarczonego z płomienia do niepalącej się jeszcze powierzchni materiału [3]. *HRR* ilustruje stan cieplny materiału określony zmianą entalpii jego spalania w czasie między zapaleniem a rozprzestrzenianiem się płomienia po powierzchni materiału [4]. Obecnie cechy pożarowe są bardzo istotnymi wielkościami, na podstawie których ocenia się przydatność danego wyrobu do wykorzystania w różnych obszarach zastosowań, w których palność materiałów może decydować o warunkach ewakuacji podczas pożarów.

Wiele typów tworzyw wykorzystuje się obecnie, np. jako elementy budowlane, osłonowe ściany działowe, przeszklenia dachów, lub elementy konstrukcyjne, a także w innych działach gospodarki, w przemyśle tekstylnym, samochodowym, elektronice itd. We wszystkich tych zastosowaniach tworzywa poliestrowe odgrywają ważną rolę.

Literatura dotycząca różnych aspektów spalania niemodyfikowanych i modyfikowanych nienasyconych żywic oraz wyrobów poliestrowych jest obszerna.

Opisano sposoby uniepalniania żywic [5—7], m.in. poprzez wprowadzenie do nich związanego chemicznie chlorowca (chloru, bromu), dodatków organicznych i nieorganicznych, np. $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, związków cyny, cynku, molibdenu, antymonu [8—10], modyfikatorów fosforowych [11, 12]. Właściwości palne materiałów poliestrowych zazwyczaj bada się metodą wskaźnika tlenowego (PN-ISO 4589-2) lub metodą zapalności tworzyw sztucznych (zgodnie z normą PN-82/C-89023). Cechy pożarowe utwardzonych nienasyconych żywic i laminatów poliestrowych są opisane w literaturze w znacznie mniejszym zakresie [13]. Dodatkowe informacje dotyczące procesu spalania można uzyskać stosując np. kalorymetr stożkowy lub kalorymetr OSU (Ohio State University). Metody te umożliwiają otrzymanie krzywych opisujących szybkość wydzielania się ciepła.

METODA NUMAJIRI—FURUKAWY [14]

Wciąż mało jest publikacji naukowych analizujących w sposób ilościowy kształt krzywych *HRR*, tzn. zmienność ich przebiegu w różnych fazach spalania materiału palnego. Jedną z metod matematycznego opisu kształtu krzywych szybkości generacji ciepła opracowano w Centrum Technologii Kabli Elektrycznych w Tokio. Numajiri i Furukawa opisali kształt krzywych *HRR* odpowiednią funkcją, która chociaż nie wyjaśnia fizycznych aspektów zjawiska spalania, umożliwia porównanie charakterystyk spalania różnych materiałów organicznych. Krzywe *HRR* mają najczęściej kształt niesymetryczny. Numajiri i Furukawa w wyniku analizy porównawczej wykresów funkcji o kształcie zbliżonym do kształtu krzywych *HRR* stwierdzili, że można go wyrazić za pomocą krzywej opisanej równaniem

$$\varphi_i(x) = n(1 - e^{-x})^{n-1}e^{-x} \text{ dla } x > 0 \quad (1)$$

Funkcja φ_i jest pochodną funkcji Φ_i określonej wzorem:

$$\Phi_i(x) = n(1 - e^{-x})^{n-1} \text{ dla } x > 0 \quad (2)$$

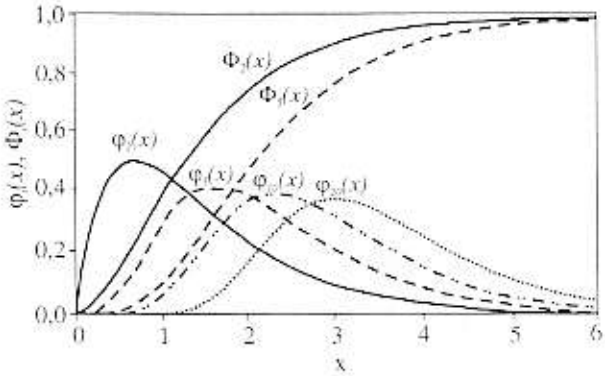
Wykresy funkcji φ_i dla i = 2, 5, 10 i 20 oraz funkcji Φ_i dla i = 2 i 5 przedstawia rys. 1.

Ze wzrostem wartości n maksymalne wartości funkcji $\varphi_i(x)$ stopniowo maleją. Przy wartościach i >10 stają się one prawie stałe, kształt krzywych nie zmienia się, natomiast położenie maksimum przesuwa się w kierunku wzrastających wartości x.

Numajiri i Furukawa zastosowali równanie (1) do opisu kształtu krzywych *HRR*. W tym celu podstawiając za x czas spalania t (w h) oraz wprowadzając dodatkowe współczynniki r, k' stworzono analogiczną funkcję $f_i(t)$

$$f_i(t) = nr(1 - e^{-k't})^{n-1}e^{-k't} \quad (3)$$

gdzie: r — *współczynnik określający wysokość piku*, k' — *współczynnik określający szerokość piku*, n — *wskaźnik opóźnienia zapalenia*.



Rys. 1. Przykłady wykresów funkcji φ_i i Φ_i [14] dla różnych wartości i

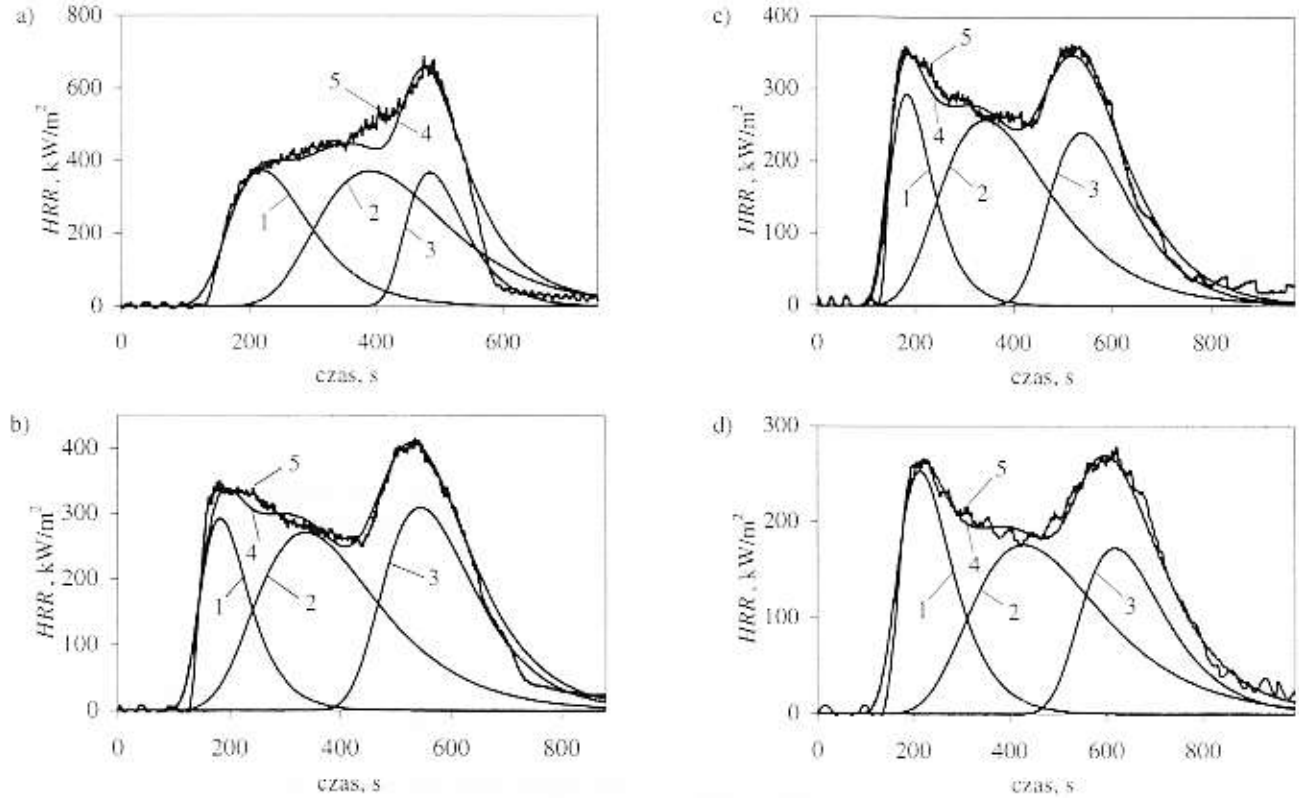
Fig. 1. Examples of graphs of the functions φ_i and Φ_i [14] for various i

Współczynnik r jest związany z maksymalną wartością szybkości wydzielania ciepła, co odpowiada wysokości piku określonej krzywej $f_i(t)$. Zadaniem współczynnika k' jest natomiast określenie szerokości piku rozważanej krzywej $f_i(t)$. Parametr n jest odpowiedzialny za początek wykładniczego wzrostu wartości funkcji $f_i(t)$, a w praktyce służy do określania czasu do chwili zapłonu lub samozapłonu materiału palnego w warunkach doświadczalnych. Badacze ci sprawdzili dopasowanie doświadczalnych krzywych *HRR* (HRR_{exp}) do wykresów funkcji będących sumą N (N = 1, 2,..., 6) funkcji $f_i(t)$ [równanie (3)] o odpowiednich parametrach n_i, k_i oraz r_i (gdzie i = 1, 2,..., N):

$$F_N = \sum_{i=1}^{N} f_i(n_i, k_i, r_i, t) \quad (4)$$

Numajiri i Furukawa jako kryterium poprawności wyboru parametrów n_i, k_i oraz r_i umożliwiających dopasowanie kształtu funkcji F_N do kształtu krzywych HRR_{exp} (dotyczących m.in. pianki poliolefinowej, elastomeru poliamidowego, PCV otrzymanych za pomocą kalorymetru stożkowego) przyjęli różnicę pomiędzy polem powierzchni pod krzywą obliczeniową a krzywą HRR_{exp}; różnica ta nie powinna przekraczać 5%. Według [14], kształt krzywych HRR_{exp} był dostatecznie dobrze opisany już funkcją F_N będącą sumą nie więcej niż trzech funkcji f_i wyznaczonych zgodnie z równaniem (3).

Ponadto Numajiri i Furukawa, na podstawie analizy porównawczej krzywych obliczeniowych z krzywymi doświadczalnymi, stwierdzili, że maksymalne wartości HRR_{exp} ($HRR_{exp/max}$) są proporcjonalne do zestawu wartości parametrów r_i. Parametry k'_i określają szybkość spalania materiałów palnych. Im większe wartości k'_i, tym materiały palne szybciej się spalają. Stwierdzili oni również, że wartości $HRR_{exp/max}$ są proporcjonalne do iloczynów $r_i \cdot k'_i$. Zestaw parametrów n_i, który określa położenie piku HRR_{exp}, decyduje o szybkości samozapłonu bądź zapłonu materiału badanego. Materiały palne, o wyznaczonych wartościach n_i większych niż parametry n_i innych materiałów, charakteryzują się dłuższymi czasami potrzebnymi do wystąpienia zapłonu (lub samo-



Rys. 2. Wykresy funkcji f_i [krzywe 1, 2, 3 — równanie (6)], funkcji F_N [krzywa 4 — równanie (4)] oraz HRR_{exp} (krzywa 5) dotyczące próbek PES różniących się zawartością MoO_3; zawartość MoO_3 (% mas.): a) — 0, b) — 7, c) — 14, d) — 21; strumień ciepła 30 kW/m²

Fig. 2. Graphs of the functions f_i [curves 1, 2, 3 — equation (6)], F_N [curve 4 — equation (4)] and HRR_{exp} (curve 5) concerning PES samples differing in MoO_3 contents. MoO_3 contents (weight %): a) — 0, b) — 7, c) — 14, d) — 21 (heat flux 30 kW/m²)

zapłonu) i trudno ulegają zapoczątkowaniu reakcji spalania. Maksymalne wartości HRR_{exp} materiałów palnych są odwrotnie proporcjonalne do $\ln n_i$. Cytowani autorzy zaproponowali opisanie charakterystyk spalania materiałów palnych za pomocą tzw. wskaźnika spalania *BI* (*Burning Indeks*), który jest zdefiniowany równaniem (5):

$$BI_i = \frac{r_i k_i}{\ln n_i}; \quad BI = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} BI_i \tag{5}$$

gdzie: $N = 1, ..., 6$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie próbek

Do wyznaczenia wartości *BI* wykorzystano wyniki badań *HRR* materiałów poliestrowych (PES), niemodyfikowanych PES otrzymanych z żywicy „Polimal 1033 APy" zawierającej 34% mas. styrenu (Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie), a także tej żywicy modyfikowanej dodatkiem MoO_3 (POCh SA, Gliwice) w ilości 7, 14 i 21% mas. [15]. Modyfikowane żywice poliestrowe utwardzano w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej w temperaturze pokojowej pod wpływem 40—50-proc. roztworu wodorotlenku ketonu etylowometylowego („Luperox" firmy Atofina Polska Sp. z o.o., Warszawa) we ftalanie metylu. Jako przyspieszacza użyto w tej reakcji wodorotlenku kobaltu(II) (ok. 0,02 g przyspieszacza na 100 g alkidu).

Metodyka badań

Szybkości wydzielania ciepła badano za pomocą kalorymetru stożkowego zgodnie z [16], w warunkach: strumień ciepła — 30 kW/m², typ inicjacji reakcji spalania — zapłon (obecność tzw. zewnętrznego płomienia), pozioma orientacja próbek w stosunku do radiatora.

ZASTOSOWANIE METODY NUMAJIRI I FURUKAWY DO OBLICZEŃ WSKAŹNIKÓW SPALANIA MATERIAŁÓW POLIESTROWYCH

Kształt krzywych HRR_{exp} próbek PES w warunkach zapłonu przedstawiano za pomocą sumy trzech funkcji (f_1, f_2, f_3) typu f_i o parametrach n_i, k_i oraz r_i [14]. Ponieważ skala czasu na wykresach HRR_{exp} PES była wyrażana w sekundach a nie w godzinach, jak w równaniu (3), równanie to przekształcono otrzymując:

$$f_i(t) = n_i r_i \left(1 - e^{-k_i t/3600}\right)^{n_i - 1} e^{-k_i t/3600} \tag{6}$$

gdzie: $k_i = k_i/3600$.

Szybkość generacji ciepła podczas spalania niemodyfikowanych i modyfikowanych próbek PES i próbek

z różnymi ilościami MoO_3, wykresy funkcji f_i oraz funkcji F_N z równania (4) ($F_N = f_1 + f_2 + f_3$) przedstawiają rysunki 2a—2d.

Obliczone na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 2a—2d wartości parametrów n_i, k_i oraz r_i próbek PES zawiera tabela 1, a wartości BI tych próbek — tabela 2.

Z tabeli 2 wynika więc, że PES zawierający 21% mas. MoO_3 wykazuje o 45% mniejsze wartości BI w stosunku do wartości BI niemodyfikowanego PES. Oznacza to, że MoO_3 wprowadzony do żywicy obniża dynamikę spalania badanego PES.

Tabela 1. Wskaźniki spalania i parametry krzywych obliczeniowych badanych PES zawierających różne ilości MoO_3 (strumień ciepła 30 kW/m^2)

Table 1. Burning indices and parameters of computational curves of investigated PES containing various amounts of MoO_3 (heat flux 30 kW/m^2)

Próbka PES	i	n_i	k_i	r_i	$\ln n_i$
Niemodyfikowany PES (bez MoO_3)	1	35	58	1000	3,56
	2	50	36	1000	3,91
	3	55 000	81	1000	10,91
PES + 7% mas. MoO_3	1	80	86	790	4,38
	2	22	33	720	3,09
	3	900	45	840	6,80
PES + 14% mas. MoO_3	1	80	88	850	4,38
	2	21	32	680	3,04
	3	850	45	650	6,75
PES + 21% mas. MoO_3	1	48	65	680	3,87
	2	25	27	470	3,22
	3	1600	43	470	7,38

Tabela 2. Wartości wskaźników spalania materiałów poliestrowych (strumień ciepła 30 kW/m^2)

Table 2. Burning indices of PES materials (heat flux 30 kW/m^2)

Próbka PES	$BI_1 \cdot 10^{-3}$	$BI_2 \cdot 10^{-3}$	$BI_3 \cdot 10^{-3}$	$BI \cdot 10^{-3}$
Niemodyfikowany PES (bez MoO_3)	16,31	9,20	7,42	10,98
PES + 7% mas. MoO_3	15,50	7,69	5,56	9,58
PES + 14% mas. MoO_3	17,07	7,15	4,34	9,52
PES + 21% mas. MoO_3	11,42	3,94	2,74	6,03

Tabela 3. Różnice pól powierzchni pod krzywymi HRR_{exp} i krzywymi sumarycznymi F_N [równanie (4)]; strumień ciepła 30 kW/m^2

Table 3. Differences of the areas under HRR_{exp} curves and total curves F_N [equation (4)] (heat flux 30 kW/m^2)

Próbka PES	Różnica pól powierzchni, %
Niemodyfikowany PES (bez MoO_3)	4,96
PES + 7% mas. MoO_3	3,23
PES + 14% mas. MoO_3	0,51
PES + 21% mas. MoO_3	1,67

Do analizy poprawności doboru parametrów n_i, k_i oraz r_i [równanie (6)] pozwalających na dopasowanie kształtu krzywej sumy funkcji f_i do kształtu krzywych HRR_{exp} zastosowano cytowane już w tym tekście kryterium przyjęte przez Numajiri i Furukawę. Różnice pól powierzchni określonych przebiegami wyznaczonych krzywych HRR_{exp} badanych próbek i krzywymi sumarycznymi F_N uzyskanymi w wyniku zastosowania wyżej omówionych zależności analitycznych zestawiono w tabeli 3. Różnice te w stosunku do każdej badanej próbki nie przekraczają 5%, a więc rzeczywiście spełniają wspomniane kryterium już w przypadku N = 3.

WNIOSKI

Wszystkie badane próbki materiałów spełniają kryterium poprawności dopasowania kształtu krzywych HRR_{exp} przez sumaryczną funkcję F_N zaproponowaną przez Numajiri i Furukawę. Największa różnica pól powierzchni określonych przebiegami krzywych HRR_{exp} i krzywymi sumarycznymi F_N występuje w przypadku niemodyfikowanego PES. Dodatek nieorganicznego antypirenu (MoO_3) zmniejsza wartość wskaźnika spalania PES. Efekt ten jest tym wyraźniejszy, im większa jest ilość wprowadzonego MoO_3. Tritlenek molibdenu zmniejsza więc intensywność spalania PES i w konsekwencji zagrożenie pożarowe. Powyższy charakter wpływu ilości MoO_3 jest zgodny z wpływem tego antypirenu na szybkość generacji ciepła.

LITERATURA

1. Doc. ISO 115 TC-92 (1982): „Reaction to Fire Tests. Fire Tests on Building Materials and Construction".
2. National Fire Protection Association: „The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", wyd. 2., Boston 1995.
3. Rasbahs D., Drysdale D.: *Fire Mater.* 1983, **7**, 79.
4. Pofit-Szczepańska M.: „Analiza cech pożarowych drewna w procesie jego spalania w warunkach symulujących środowisko pożarowe", rozprawa habilitacyjna, SGGP 1993.
5. Stepniczka H. E.: *J. Fire Retardant Chem.* 1979, **3**, 5.
6. Kłosowska-Wołkowicz Z., Królikowski W., Penczek P.: „Żywice i laminaty poliestrowe", WNT, Warszawa 1986.
7. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 1999, **44**, 724.
8. Kłosowska-Wołkowicz Z., Penczek P., Piechocki J.: *Polimery* 1986, **31**, 465.
9. Kicko-Walczak E., Kamiński A., Penczek P.: *Polimery* 1990, **38**, 33.
10. Cusack P. A., Monk A. W., Pearce J. A., Reynold S. J.: *Fire Mater.* 1989, **14**, 23.
11. Church D. A., Moore F. W.: *Plast. Eng.* 1975, **31**, 36.
12. Kicko-Walczak E.: *Fire Mater.* 1998, **22**, 253.
13. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2000, **45**, 808.
14. Numajiri F., Furukawa K.: *Fire. Mater.* 1998, **22**, 39.
15. Półka M.: „Wpływ dodatków nieorganicznych na palność modyfikowanych materiałów poliestrowych", praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2001.
16. ISO 5660-1-93: „Fire Tests — Reaction to Fire, Rate of Heat Release from Building Products (Cone Calorimeter Method)", część 1.

Otrzymano 24 VI 2002 r.