

Hybrydowy kompozyt epoksydowy o zmniejszonej palności i dymotwórczości

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy kompozyt epoksydowy o zmniejszonej palności i dymotwórczości zawierający układ tkanin i antypiren, zwłaszcza dla pojazdów transportu publicznego, przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego.

Rosnące wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym przez przemysł motoryzacyjny, lotniczy i inżynierski powodują konieczność wprowadzenia nowych rozwiązań materiałowych o dużej wytrzymałości, a jednocześnie znacznie mniejszej gęstości niż dotychczas stosowane materiały metalowe. Najszerzej stosowane jako materiały wysokowydajne są polimery wzmocnione włóknem, szczególnie te oparte na polimerach termoutwardzalnych, takich jak żywice poliestrowe i epoksydowe, co zostało opisane w publikacji Sivasankaraiah, T.; Lokavarapu, B.R.; Venkata Rajesh, J. Post-curing effect on flexural strength of glass epoxy composites. *Mater. Today Proc.* 2021, 38, 3320–3331. Możliwość zastosowania polimerów o wysokim stopniu usieciowania i reaktywnych wobec wypełniaczy znane jest z publikacji Wu, Q.; Zhao, R.; Ma, Q.; Zhu, J. Effects of degree of chemical interaction between carbon fibers and surface sizing on interfacial properties of epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 2018, 163, 34–40 i pozwala na uzyskanie struktur o dużej wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej, o wysokiej adhezji na granicy faz polimer-wypełniacz.

Popularność kompozytów termoutwardzalnych w postaci laminatów wzmocnianych długimi włóknami wynika z możliwości wytwarzania wyrobów o wysokich parametrach mechanicznych bez konieczności stosowania drogich urządzeń technologicznych.

Wśród długich włókien wykorzystywanych do produkcji laminatów na osnowie z termoutwardzalnych polimerów najczęściej stosowane są włókna szklane (GF), w szczególności S-glass i E-glass, w zależności od ostatecznego przeznaczenia, tj. wytrzymałości na rozciąganie lub trwałości chemicznej, odpowiednio, co opisano w publikacji Rahmat, M.; Ashrafi, B.; Naftel, A.; Djokic, D.; Martinez-Rubi, Y.; Jakubinek, M.B.; Simard, B. Enhanced Shear Performance of Hybrid Glass Fiber–Epoxy Laminates Modified with Boron Nitride Nanotubes. *ACS Appl. Nano Mater.* 2018, 1, 2709–2717. W celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej i trwałości laminatów

epoksydowych powszechną praktyką jest zastępowanie ich włóknami węglowymi (CF) co znane jest z publikacji García-Moreno, I.; Caminero, M.; Rodríguez, G.; López-Cela, J. Effect of Thermal Ageing on the Impact and Flexural Damage Behaviour of Carbon Fibre-Reinforced Epoxy Laminates. *Polymers* 2019, 11, 80 oraz García-Moreno, I.; Caminero, M.; Rodríguez, G.; López-Cela, J. Effect of Thermal Ageing on the Impact Damage Resistance and Tolerance of Carbon-Fibre-Reinforced Epoxy Laminates. *Polymers* 2019, 11, 160.. Są one nie tylko odporne na korozję naprężeniową i pęknięcia naprężeniowe, jak włókna szklane, ale zyskują przewagę nad innymi stosowanymi wzmocnieniami dzięki dodatkowym funkcjom, takim jak dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne. Chociaż włókna bazaltowe (BF), podobnie jak GF, często zawierają ponad 50 % SiO₂, ich właściwości są znacznie lepsze. Ponadto ich produkcja charakteryzuje się mniejszym energochłonnością i mniej skomplikowanymi procesami produkcyjnymi co opisano w publikacji Fiore, V.; Scalici, T.; Di Bella, G.; Valenza, A. A review on basalt fibre and its composites. *Compos. Part B Eng.* 2015, 74, 74–94.. Wysoka wytrzymałość, stabilność chemiczna i termiczna BF doprowadziła do szerokiego zastosowania jako materiał wzmacniający w kompozytach polimerowych. Włókna bazaltowe są dobrze znane ze swojej doskonałej odporności na uderzenia, dlatego są często wykorzystywane do hybrydyzacji laminatów zawierających włókna naturalne lub syntetyczne. Z publikacji Sarasini, F.; Tirillò, J.; Valente, M.; Ferrante, L.; Cioffi, S.; Iannace, S.; Sorrentino, L. Hybrid composites based on aramid and basalt woven fabrics: Impact damage modes and residual flexural properties. *Mater. Des.* 2013, 49, 290–302 znane jest, że włókna aramidowe (AF), wykazujące właściwości porównywalne z włóknami nieorganicznymi, znajdują zastosowanie we wszystkich zastosowaniach, w których istotne jest zmniejszenie masy produktu końcowego. Znane jest również wprowadzenie długich lub krótkich włókien z takich roślin jak len, konopie, juta, kenaf co pozwala na zwiększenie trwałości finalnego kompozytu w porównaniu do wzmocnionych z włóknami nieorganicznymi. Wynika to głównie ze zmniejszenia ograniczeń dotyczących utylizacji w procesie spalania, a czasem z mniejszej energii potrzebnej do wytworzenia samego wypełniacza włóknistego. Biorąc pod uwagę wysoką dostępność w Europie oraz jedną z najwyższych wytrzymałości na rozciąganie (700 MPa) wśród włókien naturalnych, zastosowanie włókien lnianych (FF) wydaje się szczególnie uzasadnione co opisano w publikacji Komuraiah, A.; Kumar, N.S.; Prasad, B.D. Chemical Composition of

Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. *Mech. Compos. Mater.* 2014, 50, 359–376..

W przypadku kompozytów zbrojonych włóknem przeznaczonych do wytwarzania konstrukcji o dużej wytrzymałości, z punktu widzenia zastosowań przemysłowych, nie mniej ważnym kryterium niż sama wytrzymałość jest odporność termomechaniczna i ognioodporność materiału. Wprowadzenie do polimeru termostabilnych wypełniaczy powoduje częściowe obniżenie kaloryczności materiału kompozytowego dzięki częściowemu zastąpieniu wysoce palnego polimeru. Jednak zastosowanie długich włókien nieorganicznych (BF i GF) lub węglowych (CF) nie prowadzi do uzyskania materiałów ognioodpornych co wskazano w publikacji Bakhtiyari, S.; Taghi Akbari, L.; Jamali Ashtiani, M. An investigation on fire hazard and smoke toxicity of epoxy FRP composites. *Int. J. Disaster Resil. Built Environ.* 2017, 8, 230–237. Dodatkowo w przypadku rozkładu kompozytów modyfikowanych włóknami syntetycznymi (AF) lub naturalnymi (FF) emitowana jest znacznie większa ilość dymu co znane jest z publikacji Saba, N.; Jawaid, M.; Paridah, M.T.; Al-othman, O.Y. A review on flammability of epoxy polymer, cellulosic and non-cellulosic fiber reinforced epoxy composites. *Polym. Adv. Technol.* 2016, 27, 577–590.]. Należy jednak wspomnieć, że pomimo organicznego pochodzenia włókien aramidowych, ich wprowadzenie do osnowy epoksydowej pozwala uzyskać niższą palność niż w przypadku kompozytów zbrojonych włóknami szklanymi czy grafitowymi.

Zwiększenie odporności na działanie wysokiej temperatury i ognia tworzyw sztucznych uzyskuje się zazwyczaj poprzez wprowadzenie środków zmniejszających palność (antypirenów), zadaniem których jest zmniejszenie ryzyka wystąpienia pożaru i rozprzestrzeniania się ognia. Ich stosowanie może wydłużyć czas przeżycia ofiar i zwiększa szanse na przeprowadzenie skutecznej akcji ewakuacyjnej. Mianem substancji niepalniących znanych pod nazwą intumescent określa się zespół dodatków, które w wyniku dostarczenia wymaganej ilości ciepła przyczyniają się do formowania na powierzchni materiału je zawierającego sztywnej warstwy o budowie komórkowej chroniącej go przed ogrzewaniem jego głębszych warstw i zapobiegającej wymianie materii pomiędzy ośrodkami.

W literaturze można znaleźć informacje odnośnie związków tworzących efekt synergiczny, do których należą: związki boru (borany cynku, B_2O_3 , borofosforan, borosiloksan), związki fosforu (fosfazen, $ZrPO_4$), związki krzemu (krzemionka, silikon, silikalit), glinokrzemian (mordenit, zeolit), montmorylonit, tlenki ziem rzadkich (La_2O_3 ,

Nd₂O₃), tlenki metali (MnO₂, ZnO, Ni₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃), a także nanorurki węglowe, silseskwioksany, podwójne wodorotlenki warstwowe, Cu, Pt, talk, sepiolit, sole cynku i niklu.

Mając na uwadze fakt, iż na przeżywalność zasadniczy wpływ wywiera ilość wydzielanego dymu oraz szybkość wydzielania ciepła, bezpieczeństwo ogniowe wynikające z użycia tworzyw sztucznych może być przewidywane na podstawie badań laboratoryjnych wykonywanych m.in. z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego i komory do badań dymotwórczości. Zestawienie wyników analiz wykonanych z wykorzystaniem w/w urządzeń pozwala, nie tylko na wyznaczenie parametrów istotnych z punktu widzenia palności materiałów, ale również umożliwia określenie zadymienia w warunkach akumulacyjnych (komora do badania dymotwórczości) i przepływowych (kalorymetr stożkowy).

Biorąc pod uwagę obowiązujące normy i przepisy dotyczące uniepalniania tworzyw sztucznych, powszechnie stosowane halogenowe związki uniepalniające zastępowane są antypirenami, które podczas powstałego pożaru ograniczają wydzielanie toksycznych substancji obecnych w wydzielanych dymach.

Przedmiotem zgłoszenia patentowego P.426498 jest laminat wielowarstwowy z tkaniny szklanej, o osnowie epoksydowej z mieszaniny proszkowej jednoskładnikowej żywicy epoksydowej i antypirenów zawierających minimum 7,5 % polifosforanu amonu, 2 % dipentaerytrytolu, 4 % fosforanu melaminy, 3 % fosfonianu glinu, 2 % krzemionki i 7 % siedmiowodnego boranu cynku, stosując co najmniej trzy z wymienionych składników, stanowiąc nie więcej niż 45 % masy mieszaniny środków uniepalniających i żywicy epoksydowej.

W polskim opisie patentowym PL 217487 przedstawiono sposób modyfikacji samogasnących kompozytów żywic chemoutwardzalnych, zwłaszcza nienasyconej żywicy poliestrowej, dwuskładnikowej żywicy poliuretanowej jak również żywicy epoksydowej, charakteryzujących się zmniejszoną palnością i podwyższoną odpornością termiczną oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Sposób modyfikacji bentonitów silseskwioksanami z podstawnikami zawierającymi ugrupowania amoniowe spowodował wzrost wskaźnika tlenowego LOI o 45-55 %.

W polskim opisie patentowym PL 225651 przedstawiony został wpływ polifosforanu melaminy ewentualnie wspomaganej obecnością modyfikowanego polifosforanu amonu lub pentaerytrytolu albo czerwonego fosforu lub polioliu fosforowego o zawartości 16–18% wagowych fosforu oraz co najmniej 35%

pięciotlenku fosforu i co najmniej 45% wagowych azotu i średnimi wymiarami ziarna 10-25 μm na palność laminatów epoksydowo-szklanych. Tak przygotowany laminat charakteryzował się 25% wzrostem wskaźnika tlenowego LOI oraz ok. 23% zwiększeniem wartości termicznej HRR oznaczoną metodą kalorymetru stożkowego.

W polskim opisie patentowym PL 230476 przedstawiono kompozycję ognioodpornych kompozytów przekładkowych typu „sandwich” wykonanych z dwóch warstw wierzchnich tak zwanych okładzin, którymi są laminaty węglowe lub szklane oraz rdzenia, który stanowi pianka poliuretanowa. Okładziny stanowiły laminaty wzmocnione włóknem szklanym lub węglowym z osnową z żywicy epoksydowej zawierającą 0,1–8% wagowych bentonitu modyfikowanego chlorkiem butylotrifenylofosfoniowym, 5–25% wagowych pirofosforanu amonu oraz 1–10% wagowych dipentaerytriolu. Natomiast rdzeń konstrukcji kompozytu przekładkowego stanowiła sztywna pianka poliuretanowa zawierająca cztery antypireny: substrat zawierający kwas borowy w ilości 1–10% wagowych, polifosforan amonu w ilości 5–20% wagowych, fosforan trietylu w ilości 3–15% wagowych oraz krzemionkę w ilości 1–7% wagowych lub elastyczna pianka poliuretanowa zawierająca modyfikowany adduktem melaminowo-formaldehydowym haloizyt w ilości 1–10% wagowych.

W polskim opisie patentowym PL 232900 opisano zastosowanie modyfikowanego grafitu w kompozycjach polimerowych o ograniczonej palności zawierających 5-30% wagowych w stosunku do polimeru, w szczególności w kompozycjach polistyrenowych, kompozycjach nienasyconych żywic poliestrowych lub kompozycjach żywic epoksydowych.

W polskim opisie patentowym PL 232051 przedstawiona została kompozycja uniepalniająca składająca się z wielościennych nanorurek węglowych w ilości 1-2% wagowych względem polietylenu, antypirenu zawierającego w składzie > 90% wagowych poli(fosforanu) amonu i 2-6% wagowych ditlenku tytanu zawierającego do 2% wagowych krystalicznej krzemionki w ilości 12-16% wagowych oraz grafitu ekspandowanego w ilości 12-16% wagowych.

W przypadku hybrydowych kompozytów polimerowych składających się z osnowy polimerowej oraz zbrojenia w postaci tkanin istotny jest ich rodzaj oraz kolejność.

W polskim opisie patentowym PL 221439 przedstawiono kompozyt wielowarstwowy składający się z nasyconych i trwale spojonych utwardzoną kompozycją spajającą warstw tkaniny wielokierunkowej szklanej oraz warstw tkaniny

wielokierunkowej aramidowej, a każdą z dwóch przeciwległych warstw okładzinowych zewnętrznych kompozytu wielowarstwowego kuloodpornego, stanowi co najmniej jedna warstwa tkaniny wielokierunkowej szklanej, pokrytej na powierzchniach zewnętrznych powłoką utwardzonej kompozycji spajającej, przy czym kompozycja spajająca składa się z żywicy winyloestrowej i utwardzacza a tkaniną wielokierunkową szklaną jest tkanina czterokierunkowa szklana szyta, natomiast tkaniną wielokierunkową aramidową jest tkanina dwukierunkowa aramidowa szyta.

W amerykańskim zgłoszeniu US 2019/0233602 A1 przedstawiony został sposób wytwarzania prepregu z włókna węglowego/utwardzonej żywicy epoksydowej do nieautoklawowego procesu formowania worków próżniowych. Przygotowany układ żywicy epoksydowej jest przygotowywany w folii gumowej, prepreg z włókna węglowego/żywicy epoksydowej jest dalej przygotowywany poprzez zastosowanie metody kalandrowania folii gumowej, a półimpregnowany prepreg (nienasycony impregnowany prepreg) otrzymuje się kontrolując ciśnienie i temperaturę podczas łączenia folii gumowej i włókien węglowych.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.429584 przedstawiono hybrydowy kompozyt o zbrojeniu z tkanin z włókien węglowych oraz aramidowych i szklanych w osnowie z żywicy epoksydowej, który w swoim składzie zawiera aktywowane nanorurki węglowe i dzięki swoim właściwościom znajdzie zastosowanie w przemyśle marynistycznym, lotniczym czy samochodowym.

Celem wynalazku jest uzyskanie hybrydowego kompozytu epoksydowego o zmniejszonej palności i dymotwórczości w stosunku do znanych kompozytów, który przyczyni się do zwiększenia bezpieczeństwa i komfortu pasażerów oraz obsługi pojazdów transportu publicznego, przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego, poprzez zredukowaną palność i emisję dymu, gdy dojdzie do pożaru, przy zachowaniu wymaganych właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych.

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy kompozyt epoksydowy o zmniejszonej palności i dymotwórczości składa się z co najmniej jednej warstwy każdej z tkanin w następującej kolejności od dołu: tkanina aramidowa o splocie płóciennym twill 2/2 i gramaturze 100 -120 g/m² z włókna 42 tex, tkanina węglowa szyta dwukierunkowa (+45/-45°) o gramaturze 370 - 450 g/m², przy czym kolejność tkaniny aramidowej i tkaniny węglowej może być odwrotna, tkanina szklana dwukierunkowa (+45/-45°) o gramaturze 370 - 450 g/m² ze szkła typu E, tkanina bazaltowa o gramaturze 355 – 405 g/m² i splocie płóciennym twill z włókna 400 tex oraz tkanina lniana o gramaturze 480

- 530 g/m² i splocie prostym plain 2/2 z włókna 400 tex a wszystkie warstwy tkanin spojone, pokryte i nasycone są żywicą epoksydową z dodatkiem grafitu ekspandowanego w ilości 8 - 12% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem oraz polifosforanu amonu w ilości 8 - 12% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem, przy czym kompozyt pokryty jest również obustronnie warstwą żywicy a co najmniej jeden rodzaj tkaniny stosowany jest jako dwie warstwy.

Korzystnie stosuje się tkaninę aramidową o gramaturze 110 g/m².

Korzystnie stosuje się tkaninę węglową o gramaturze 410g/m².

Korzystnie stosuje się tkaninę szklaną o gramaturze 411g m².

Korzystnie stosuje się tkaninę lnianą o gramaturze 500g/m².

Korzystnie dodatek grafitu ekspandowanego wynosi 10% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem a dodatek polifosforanu amonu wynosi 10% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem.

Korzystnie stosuje się po dwie warstwy każdej z tkanin.

Korzystnie stosuje się jedną warstwę tkaniny aramidowej lub węglowej a żywica epoksydowa dedykowana dla tej tkaniny, która występują w jednej warstwie zawiera dodatek wermikulitu surowego o wielkości płytek 0,3-1,0 mm w ilości 25,5% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem przy czym tkanina powleczona jest żywicą z dodatkiem wermikulitu od spodniej strony.

Korzystnie stosuje się jedną warstwę tkaniny szklanej a żywica epoksydowa dedykowana dla tej tkaniny zawiera dodatek kulek szklanych wypełnionych CO₂ o średnicy 30-115 µm i ciężarze 125 g/l w ilości 2,5% wagowych w stosunku do ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem przy czym tkanina powleczona jest żywicą z dodatkiem kulek szklanych od spodniej strony.

Korzystnie stosuje się jedną warstwę tkaniny lnianej a żywica epoksydowa dedykowana dla tej tkaniny zawiera dodatek zmielonych łupin orzecha laskowego w ilości 12,5% wagowych w stosunku do ilości użytej żywicy z utwardzaczem, przy czym tkanina powleczona jest żywicą z dodatkiem łupin orzecha laskowego od spodniej strony.

Palność i dymotwórczość hybrydowego kompozytu epoksydowego została zredukowana w wyniku zastosowania wybranej kolejności tkanin oraz wprowadzenia do wytworzonego kompozytu materiału węglowego w postaci grafitu ekspandowanego

oraz antypirenu bezhalogenowego polifosforanu amonu, prowadzące do wystąpienia między użytymi komponentami synergicznego efektu uniepalniania. Zwiększenie ognioodporności uzyskano m.in. dzięki tworzeniu się pomiędzy warstwami zastosowanych tkanin, jak i na ich powierzchni bogatej w węgiel powłoki puchnącej, która skutecznie ograniczała dostęp wysokiej temperatury do głębszych warstw tworzywa i efektywnie hamowała szybkość wydzielania się palnych substancji małowcząsteczkowych.

Na podstawie badań żywicy epoksydowej z różnymi układami środków uniepalniających oraz kompozytów hybrydowych z różnym układem tkanin, ustalono, iż hybrydowy kompozyt epoksydowy z wybranym układem tkanin modyfikowany zaproponowanym układem grafitu ekspandowanego i antypirenu bezhalogenowego wykazuje wyższą odporność ogniową i emituje mniejsze ilości dymu w zestawieniu z żywicą epoksydową z zastosowanym układem uniepalniającym, jak również z hybrydowym kompozytem epoksydowym z różnym układem tkanin ze środkiem uniepalniającym.

Przedmiot wynalazku został objaśniony szczegółowo za pomocą zamieszczonych poniżej przykładów.

Przykład 1. Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10% wagowych względem ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem oraz 10% wag. wagowych względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę наносzono kolejno na każdą z uprzednio wyciętych i ułożonych na podłożu w postaci płasko-równoległych płyt polietylenowych oraz folii teflonowej, tkanin. Tkaniny układane były kolejno po 2 warstwy: tkaniny aramidowej o splocie płóciennym (twill 2/2) i gramaturze 110 g/m² wykonaną z włókna 42 tex; tkaniny węglowej, która jest tkaniną szytą, dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 410 g/m²; tkaniny szklanej, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 411 g/ m², wytworzoną ze szkła typu E; tkaniny bazaltowej o splocie płóciennym (twill) i gramaturze 380±25 g/ m² i tkaniny lnianej o splocie prostym (plain

2/2) i gramaturze 500 g/m² oraz wykonane z włókna 400 tex. Żywicę z układem uniepalniającym rozprowadzano równomiernie wykorzystując do tego pędzle i wałki skutnicze. Tkaniny zostały pokryte następnie delaminacyjną tkaniną nylonową o gramaturze 88 g/ m² oraz oddychająca tkaniną poliestrową o gramaturze 135 g/m², a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycone żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzono w temperaturze 70 °C przez 3 godziny. Usunięto worek próżniowy, tkaninę delaminacyjną oraz tkaninę oddychającą.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Postępując zgodnie z procedurą opisaną w dokumentach ISO 5660-1 i ISO 5660 za pomocą kalorymetru stożkowego wyznaczono następujące, ważne z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej, parametry tj.: czas zapłonu (*TTI*), szybkość wydzielania ciepła (*HRR_{max}*) i całkowite ciepło wydzielone (*THR*), całkowita ilość wydzielonego dymu (*TSR*) oraz powierzchnia ekstynkcji właściwej (*SEA*), a także maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (*MAHRE*), który pozwala prognozować o rozwoju pożaru w warunkach pełnej skali. Natomiast na podstawie pomiarów gęstości dymu metodą testu jednokomorowego, przeprowadzonym zgodnie z ISO 5659-2, wyznaczono maksymalną właściwą gęstość optyczną dymów (*D_{s,max}*) i wskaźnika VOF 4, który informuje o ilości dymu wydzielającego się w ciągu pierwszych 4 minut pożaru, kluczowych z uwagi na efektywną ewakuację ludzi.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (*TTI*) – 87 s (± 9),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (*HRR_{max}*) – 97 kW/ m² (± 3),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (*MAHRE*) – 20 kW/m² (± 3),

Całkowite ciepło wydzielone (*THR*) – 4 MJ/ m² (± 1),

Całkowita ilość dymu (*TSR*) – 123 m²/m² (± 16),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (*SEA*) – 312 m²/kg (± 50).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów (*D_{s,max}*) – 82 (± 5),

Parametr VOF4 (VOF4) – 13 (\pm 2).

Przykład 2. W przykładzie tym zastosowano pojedyncze warstwy tkanin aramidowej, szklanej i lnianej z mieszanką żywicy epoksydowej ze środkiem uniepalniającym wraz z napelniaczami proszkowymi.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10% wag. względem ilości użytej żywicy, 10% wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6) oraz wermikulit surowy o wielkości płytek 0,3-1,0 mm w ilości 25,5% wag. względem użytej żywicy, a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę nanoszono jako pierwszą warstwę na płasko-równoległych płytach polietylenowych oraz folii teflonowej. Następnie nakładano warstwę tkaniny aramidowej o splocie płóciennym (twill 2/2) i gramaturze 110 g/ m² wykonaną z włókna 42 tex i pokrywano ją warstwą mieszanki ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. W następnym kroku nakładano 2 warstwy tkaniny węglowej, która jest tkaniną szytą, dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 410 g/ m² przesycając ją mieszanką z przykładu 1. Na powierzchnię tkaniny węglowej nakładana jest mieszanka ze środkiem uniepalniającym i kulkami szklanymi wypełnionymi CO₂ o średnicy 30-115 μm i ciężarze 125 g/l. w ilości 2,5% wagowych względem użytej żywicy, którą poddano mieszanemu jak w przykładzie 1. Warstwę mieszanki przykryto tkaniną szklaną, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 411 g/m², wytworzoną ze szkła typu E i przesycając ją mieszanką ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. Następnie nałożono 2 warstwy tkaniny bazaltowej o splocie płóciennym (twill) i gramaturze 380±25 g/m² przesycając ją mieszanką z przykładu 1. Na powierzchnię tkaniny bazaltowej nakładana jest mieszanka ze środkiem uniepalniającym i zmieloną łupiną orzecha laskowego w ilości 12,5 % wag. względem użytej żywicy, którą poddano mieszanemu jak w przykładzie 1. Warstwę mieszanki przykryto tkaniną lnianą o splocie prostym (plain 2/2) i gramaturze 500 g/ m² oraz wykonane z włókna 400 tex, którą przesycono mieszanką ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1.

Tkaniny zostały pokryte następnie tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycone żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzano w temperaturze 70°C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 206 s (± 20),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 79 kW/ m² (± 27),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 45 kW/m² (± 14),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 70 MJ/m² (± 14),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 492 m²/ m²(± 32),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 207 m²/kg (± 26).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów (D_{s,max}) – 57 (± 1),

Parametr VOF4 (VOF4) – 43 (± 3).

Przykład 3 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano analogiczną żywicę epoksydową ze środkiem uniepalniającym oraz technikę wytwarzania materiałów, bez udziału tkanin.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10 % wag. względem ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem oraz 10 % wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni. Mieszanie

wylano do prostopadłościenniej otwartej formy i pozostawiono na 24 h, a po 4 dobach dotwardzano w temperaturze 70°C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO

5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 82 s (± 6),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 589 kW/ m² (± 40),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 230 kW/m² (± 24),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 53 MJ/ m² (± 14),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 2219 m²/ m² (± 336),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 828 m²/kg (± 29).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 999 (± 62),

Parametr VOF4 (VOF4) – 189 (± 16).

Przykład 4 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano analogiczną żywicę epoksydową ze środkiem uniepalniającym oraz technikę wytwarzania materiałów. Zmianie uległ rodzaj zastosowanej tkaniny.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10 % wag. względem ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem oraz 10 % wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę наносzono kolejno na każdą z uprzednio wyciętych i ułożonych na płasko-równoległych płytach polietylenowych oraz folii teflonowej, 6 warstw tkaniny szklanej, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o

gramaturze 411 g/ m², wytworzoną ze szkła typu E. Żywicę z układem uniepalniającym rozprowadzano równomiernie wykorzystując do tego pędzle i wałki skutnicze. Tkaniny zostały pokryte następnie tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycone żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzono w temperaturze 70 °C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO

5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 139 s (± 45),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 92 kW/m² (± 10),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 35 kW/m² (± 10),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 35 MJ/m² (± 7),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 219 m²/ m² (± 2),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 316 m²/kg (± 4).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów (D_{s,max}) – 42 (± 2),

Parametr VOF4 (VOF4) – 34 (± 8).

Przykład 5 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano analogiczną żywicę epoksydową ze środkiem uniepalniającym oraz technikę wytwarzania materiałów. Analogicznie jak w przykładzie 2 zastąpiono pojedyncze warstwy tkanin mieszanką żywicy ze środkiem uniepalniającym wraz z napelniaczami proszkowymi. Zmiana polegała na nie zastosowaniu kulek szklanych.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10 % wag. względem ilości użytej żywicy, 10 % wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6) oraz wermikulit surowy o wielkości płytek 0,3-1,0 mm w ilości 25,5 % wag. względem użytej żywicy, a

następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę наносzono jako pierwszą warstwę na płasko-równoległych płytach polietylenowych oraz folii teflonowej. Następnie nakładano warstwę tkaniny aramidowej o splocie płóciennym (twill 2/2) i gramaturze 110 g/m² wykonaną z włókna 42 tex i pokrywano ją warstwą mieszanki ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. W następnym kroku nakładano 2 warstwy tkaniny węglowej, która jest tkaniną szytą, dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 410 g/m² i 2 warstwy tkaniny szklanej, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 411 g/m², wytworzoną ze szkła typu E przesycając je mieszanką z przykładu 1. Następnie nałożono 2 warstwy tkaniny bazaltowej o splocie płóciennym (twill) i gramaturze 380±25 g/m² przesycając ją mieszanką z przykładu 1. Na powierzchnię tkaniny bazaltowej nakładana jest mieszanka ze środkiem uniepalniającym i zmieloną łupiną orzecha laskowego w ilości 12,5 % wag. względem użytej żywicy, którą poddano mieszaniu jak w przykładzie 1. Warstwę mieszanki przykryto tkaniną lnianą o splocie prostym (plain 2/2) i gramaturze 500 g m² oraz wykonane z włókna 400 tex, którą przesycano mieszanką ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. Tkaniny zostały pokryte następnie tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycane żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzano w temperaturze 70 °C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 160 s (± 23),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRRmax) – 94 kW/m²(± 2),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 45 kW/m² (± 15),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 65 MJ/m²(± 24),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 720 m²/m² (± 26),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 271 m²/kg (± 78).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 51 (± 5),

Parametr VOF4 (VOF4) – 25 (± 4).

Przykład 6 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano analogiczną żywicę epoksydową ze środkiem uniepalniającym oraz technikę wytwarzania materiałów. Analogicznie jak w przykładzie 1 nie stosowano napelniaczy proszkowych. Zmianie uległa kolejność tkanin.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10 % wag. względem ilości użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem oraz 10 % wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6), a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę наносzono kolejno na każdą z uprzednio wyciętych i ułożonych na płasko-równoległych płytach polietylenowych oraz folii teflonowej, tkanin. Tkaniny układane były kolejno po 2 warstwy: tkaniny węglowej, która jest tkaniną szytą, dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 410 g/m²; tkaniny aramidowej o splocie płóciennym (twill 2/2) i gramaturze 110 g/m² wykonaną z włókna 42 tex; tkaniny szklanej, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 411 g/m², wytworzoną ze szkła typu E; tkaniny bazaltowej o splocie płóciennym (twill) i gramaturze 380±25 g/m² i tkaniny lnianej o splocie prostym (plain 2/2) i gramaturze 500 g/m² oraz wykonane z włókna 400 tex. Żywicę z układem uniepalniającym rozprowadzano równomiernie wykorzystując do tego pędzle i wałki skutnicze. Tkaniny zostały pokryte następnie tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycone żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu

utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzono w temperaturze 70 °C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO 5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 127 s (± 16),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 134 kW/ m² (± 17),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 60 kW/ m² (± 9),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 56 MJ/ m² (± 2),

Całkowita ilość dymu (TSR) – 1026 m²/ m² (± 208),

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – 311 m²/kg (± 50).

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,max}$) – 142 (± 51),

Parametr VOF4 (VOF4) – 16 (± 7).

Przykład 7 - porównawczy:

W przedstawionym poniżej przykładzie porównawczym zastosowano analogiczną żywicę epoksydową ze środkiem uniepalniającym oraz technikę wytwarzania materiałów. Analogicznie jak w przykładzie 2 zastąpiono pojedyncze warstwy tkanin mieszanką żywicy ze środkiem uniepalniającym wraz z napelniaczami proszkowymi. Zmianie uległa kolejność tkanin.

Do żywicy epoksydowej dodano polifosforan amonu (CAS: 68333-79-9) w ilości 10 % wag. względem ilości użytej żywicy, 10 % wag. względem użytej mieszanki żywicy z utwardzaczem grafitu ekspandowanego (CAS: 12777-87-6) oraz wermikulit surowy o wielkości płytek 0,3-1,0 mm w ilości 25,5 % wag. względem użytej żywicy, a następnie przeprowadzono proces mieszania. Właściwą homogenizację komponentów uzyskano dzięki trzykrotnemu procesowi mieszania w disolwerze przy prędkościach mieszania kolejno 2000 obr/min, 3000 obr/min i 5000 obr/min. Następnie do mieszanki dodawano utwardzacz aminowy i mieszano z prędkością 2000 obr/min. Całość prowadzona była w warunkach próżni.

Tak przygotowaną mieszankę nanoszono jako pierwszą warstwę na płasko-równoległych płytach polietylenowych oraz folii teflonowej. Następnie nakładano

warstwę tkaniny węglowej, która jest tkaniną szytą, dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 410 g/m² i pokrywano ją warstwą mieszanki ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. W następnym kroku nakładano 2 warstwy tkaniny aramidowej o splocie płóciennym (twill 2/2) i gramaturze 110 g/ m² wykonaną z włókna 42 tex przesycając je mieszanką z przykładu 1. Na powierzchnię tkaniny aramidowej nakładana jest mieszanka ze środkiem uniepalniającym i kulkami szklanymi wypełnionymi CO₂ o średnicy 30-115 μm i ciężarze 125 g/l. w ilości 2,5 % wag. względem użytej żywicy, którą poddano mieszanemu jak w przykładzie z wermikulitem. Warstwę mieszanki przykryto tkaniną szklaną, która jest tkaniną dwukierunkową (+45/-45°) o gramaturze 411 g/m², wytworzoną ze szkła typu E i przesączono ją mieszanką ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. Następnie nałożono 2 warstwy tkaniny bazaltowej o splocie płóciennym (twill) i gramaturze 380±25 g/m² przesycając ją mieszanką z przykładu 1. Na powierzchnię tkaniny bazaltowej nakładana jest mieszanka ze środkiem uniepalniającym i zmieloną łupiną orzecha laskowego w ilości 12,5 % wag. względem użytej żywicy, którą poddano mieszanemu jak w przykładzie 1. Warstwę mieszanki przykryto tkaniną lnianą o splocie prostym (plain 2/2) i gramaturze 500 g/m² oraz wykonane z włókna 400 tex, którą przesycono mieszanką ze środkiem uniepalniającym z przykładu 1. Tkaniny zostały pokryte następnie tkaniną delaminacyjną oraz oddychającą, a całość przykryto polimerowym workiem próżniowym, którego brzegi uszczelniono taśmą. Po uruchomieniu pompy próżniowej i odessaniu nadmiaru powietrza warstwy tkanin zostały przesycone żywicą. Przygotowane kompozyty pozostawiono w celu utwardzenia na 24 h, a po 4 dobach dotwardzano w temperaturze 70°C przez 3 godziny.

Dla poddanych uprzednio procesom klimatyzacji i cięcia próbek badawczych o zadanych wymiarach przeprowadzono następnie serię badań z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego oraz komory do badań dymotwórczości firmy FireTesting Technology Ltd.

Wyniki badania palności i dymotwórczości przeprowadzone zgodnie z ISO 5660-1 i ISO

5660-2:

Czas zapłonu (TTI) – 186 s (± 39),

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}) – 109 kW m² (± 22),

Maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (MAHRE) – 28 kW/m² (± 7),

Całkowite ciepło wydzielone (THR) – 30 MJ/m² (± 3),

Całkowita ilość dymu (TSR) – $984 \text{ m}^2/\text{m}^2 (\pm 123)$,

Powierzchnia ekstynkcji właściwej (SEA) – $375 \text{ m}^2/\text{kg} (\pm 33)$.

Wyniki badania emisji dymów przeprowadzonego zgodnie z ISO 5659-2:

Maksymalna gęstość optyczna dymów ($D_{s,\text{max}}$) – $67 (\pm 5)$,

Parametr VOF4 (VOF4) – $54 (\pm 4)$.