

VPLYV DREVNÉHO PRACHU NA HORENIE POLYMÉRU NA BÁZE EPOXIDOVEJ ŽIVICE

EFFECT OF WOOD DUST ON COMBUSTION OF EPOXY BASED POLYMER

PETER RANTUCH¹, JOZEF MARTINKA², IGOR WACHTER³,

Abstract – Synthetic polymer materials with the addition of natural ingredients have recently become more popular. The paper deals with their behavior under exposure to external heat flux. Epoxy resin based polymer samples were observed in both pure form and beech powder admixture. A cone calorimeter was used as a test device and the applied heat fluxes were $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ and $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Time to ignition of the samples, the heat release rate during their combustion as well as the amount of carbon dioxide and carbon monoxide released were monitored. The course of the measurement was divided into six phases: the pre-initiation phase, the initiation phase, the gradual increase in the combustion rate, the vigorous combustion phase, the less volatile combustion phase and the extinction phase. By comparing the obtained results, it can be concluded that the addition of wood dust mainly affects the maximum heat release rate and causes it to decrease.

Keywords – Epoxide resin, wood dust, burning, heat release rate, cone calorimeter

ÚVOD

Epoxidové živice boli prvý krát komerčne dostupné v roku 1946 a v súčasnosti sú používané v širokej škále priemyselných odvetví. Svoje uplatnenie nachádzajú tak v ochranných náteroch ako aj štruktúrnych aplikáciách ako sú lamináty a kompozity, náradie, výlisky, konštrukcie, či lepidlá. [1]

Možno ich definovať ako látky ktoré vo svojej molekule obsahujú dve alebo viacero α -epoxydových skupín, ktoré môžu reagovať za vzniku termosetového systému. Epoxidová skupina je reaktívna s veľkým počtom molekúl bez tvorby vedľajších produktov. [2]

Epoxidové živice je možné vzhľadom na ich tekutosť pred spolymerizovaním miešať s rôznymi plnivami ako sú nano- Al_2O_3 , nano-SiC [3], prírodný grafít, meď, hliník, oxid zinočnatý, nitrid bóru, oxid hlinitý, diamantový a strieborný prach [4] a pod. Týmto spôsobom sa dajú ovplyvniť rôzne vlastnosti výsledného produktu. Vplyv rozličných retardérov na kyslíkové číslo epoxidových živíc sledovali Martin a Price. Podľa ich výsledkov napríklad prídavok 20 % - 50 % in-

ertných plnív môže zvýšiť kyslíkové číslo do 40 % a 40 % - 60%-ný prídavok Al_2O_3 dokonca na dvojnásobok. [5]

Miešanie epoxydových živíc je tiež možné s prírodnými materiálmi. Sapuan, Harimi a Maleque popisujú použitie 5 % - 15 % prachu z rozdrvených šupín z kokosových orechov [6], Nurhayaty zase 1 % - 5 % vlákien z perovca [7] a Xu et al. 2,5 % - 10 % konopných vlákien. [8] Výnimkou nie je ani drevný prach. [9] Týmto spôsobom je možné zmeniť napríklad pevnosť a pružnosť [6 - 9], či tepelnú stabilitu [8] materiálu.

Drevo obsahuje z chemického hľadiska dve základné zložky: lignínovú (18% - 31%) a sacharidovú (65% - 75%). V oboch prípadoch sa jedná o komplexné, polymérne materiály. Okrem nich sa v dreve nachádzajú extraktívne látky a popol, ktoré tvoria 4-10%. [10] V prípade jeho prídania do epoxydovej živice možno ako už bolo spomínané zlepšiť niektoré jej mechanické vlastnosti, pričom v prípade tropického dreva sundi boli najlepšie vlastnosti dosiahnuté pri použití 10 % drevného prachu. [9]

¹ Peter Rantuch, Ing., PhD., Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská technická univerzita v Bratislave, peter.rantuch@stuba.sk

² Jozef Martinka, Doc., PhD., Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská technická univerzita v Bratislave, jozef.martinka@stuba.sk

³ Igor Wachter, Ing., PhD., Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská technická univerzita v Bratislave, igor.wachter@stuba.sk

1. MATERIÁL A METÓDY

Ako základný materiál na výrobu vzoriek bola použitá dvojzložková epoxidová živica predávaná pod komerčným názvom Epoxy 2002. Výrobca odporúča jej využitie na zalievanie stolov, výrobu transparentných odliatok, reklamných a dekoratívnych predmetov a pod. Je vhodná na odliatky do hrúbky 60 mm v jednej vrstve. [11] Jej hlavnou zložkou je oligomér 4,4-izopropylidendifenolu a 1-chlór-2,3-epoxypropánu a ako vytvrdzovadlo bol použitý polyoxypropyléndiamín. Zložky boli zmiešané v pomere 5:2.

Dubový drevný prach s veľkosťou častíc $< 90 \mu\text{m}$ bol vysušený počas 24 hodín pri teplote $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Následne bol zmiešaný s epoxidovou živicom. Z dôvodu odstránenia vzduchu zavedeného do zmesi miešaním bola táto vložená do vákuovej komory s tlakom 10 Pa na dobu 30 minút. Vytvrdzovanie prebiehalo pri teplote $80 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 48 hodín. Rozmery výsledných vzoriek boli $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, pričom ich hrúbka predstavovala 6 mm – 7 mm. Vizualne porovnanie vzorky čistého polyméru a kompozitu obsahujúceho drevo je na obrázku 1.



Obr. 1: Fotografia vzorky čistého polyméru (vpravo) a polyméru s prídavkom drevného prachu (vľavo)

Merania boli uskutočnené na kónickom kalorimetri FTT Cone Calorimeter. Základné vlastnosti vzoriek ako aj okolité podmienky počas merania sú uvedené v tabuľke 1. Označenie vzoriek pozostáva z označenia materiálu (P – polymér bez prídavku dreva, WPC – kompozit obsahujúci polymér a drevný prach) a číselného označenia externého tepelného toku v $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$, ktorému bola vzorka vystavená počas merania.

Tab. 1.: Charakteristika vzoriek a podmienky merania

Označenie vzorky	Základný polymér		Polymér s prídavkom drevného prachu	
	P 35	P 50	WPC 35	WPC 50
Hmotnosť [g]	73,13	71,90	68,68	66,96
Hrúbka [mm]	7	7	6	6
C-faktor	0,044885	0,044885	0,044885	0,044885
Teplota okolia	25	24	25	25

2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky boli vystavené externému tepelným tokom $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ a $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Priebiehy rýchlostí uvoľňovania tepla a produkcie CO a CO_2 sú znázornené na obrázkoch 3 – 5. Vo všetkých prípadoch sú krivky výrazne podobné, čo je dôsledok skutočnosti, že kónický kalorimeter využíva na výpočet rýchlosti uvoľňovania tepla metódu spotreby kyslíka. Keďže je pri horení dreva a plastov kyslík spotrebovávaný z veľkej časti na reakcie s uhlíkom, výťažok CO a CO_2 do značnej miery kopíruje množstvo spotrebovávaného kyslíka. Ostatné plynné produkty termooxidácie sú v porovnaní s oxidmi uhlíka zanedbateľné. [12, 13]

Z grafických priebehov je zrejmé, že vplyv externého tepelného toku na merané vzorky možno z časového hľadiska rozdeliť na 6 fáz:

Prediniciačná fáza

Tepelný tok dopadajúci na vzorku spôsobuje jej zahrievanie. Teplota povrchu narastá, avšak nedochádza k výraznému termickému rozkladu materiálu. Uvoľňované množstvo plynných produktov nepostačuje na iniciáciu plamenného horenia. Táto fáza je charakteristická prakticky nulovou rýchlosťou uvoľňovania tepla, množstvo produkovaných oxidov uhlíka je taktiež prakticky nemerateľné.

Iniciačná fáza.

Množstvo horľavých plynov uvoľňovaných zo vzorky presiahne dolnú medzu horľavosti. Ich zmes so

vzduchom je iniciovaná iskrovým iniciátorom. Vplyvom spätného sálenia plameňa výrazne vzrastie tepelný tok na povrch vzorky. Z hľadiska rýchlostí uvoľňovania tepla a tvorby oxidov uhlíka nastáva ich prudký nárast.

Fáza pozvoľného nárastu rýchlosti horenia

Horenie sa pomaly stáva výraznejším. Ohrev materiálu pokračuje, postupne dochádza k roztaveniu celého objemu vzorky a zvyšovaniu teploty taveniny. Fáza končí v momente, kedy je dosiahnutý var kvapalnej fáze. Rýchlosť uvoľňovania tepla narastá, rovnako ako rýchlosti uvoľňovania oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého.

Fáza prudkého horenia

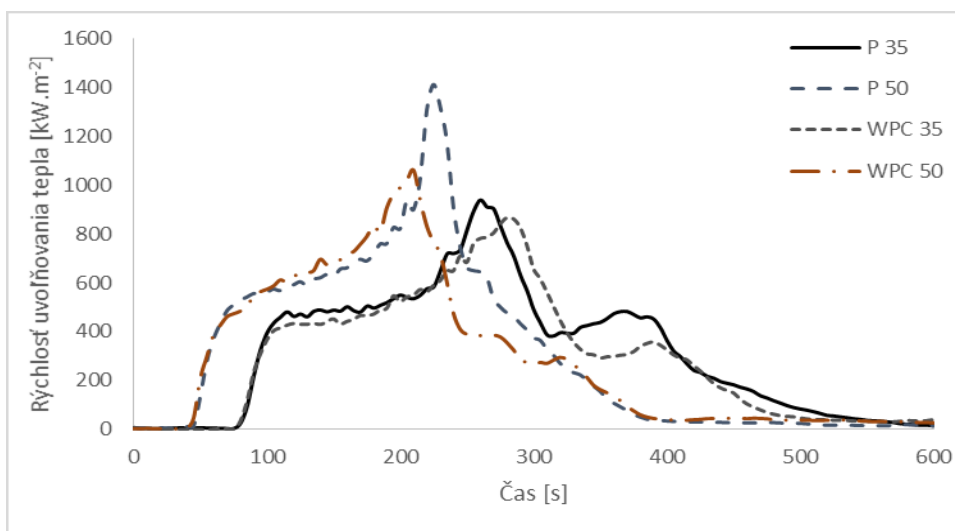
Po dosiahnutí varu nastáva prudké horenie vzorky. Rýchlosť uvoľňovania tepla, aj rýchlosti uvoľňovania oxidov uhlíka dosahujú ostré maximum.

Fáza horenia menej prchavých látok

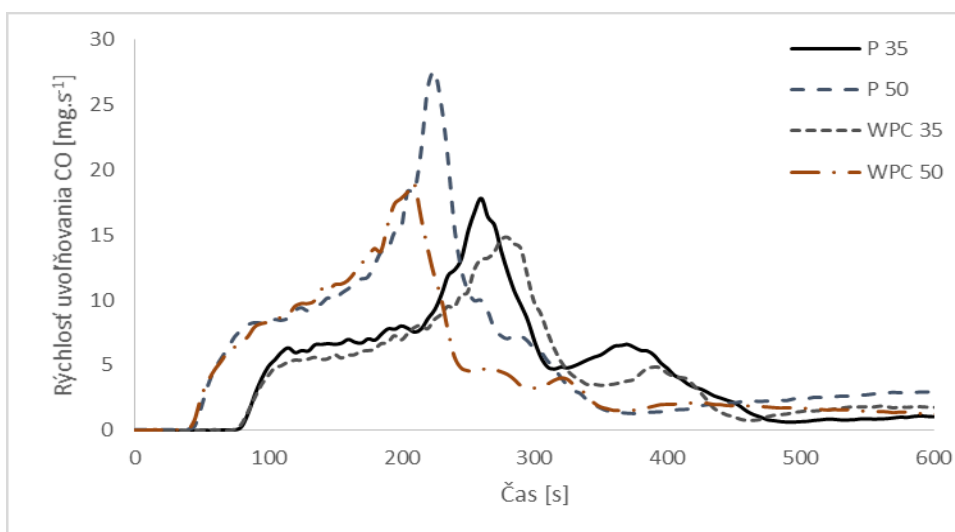
Horenie je menej intenzívne, avšak ešte nedochádza k ukončeniu plamenného horenia. Rýchlosť uvoľňovania tepla, rýchlosť tvorby CO a rýchlosť tvorby CO₂ sa stabilizujú a sú takmer konštantné, pričom ku koncu tejto fázy je viditeľné ich mierne lokálne maximum.

Fáza uhasínania

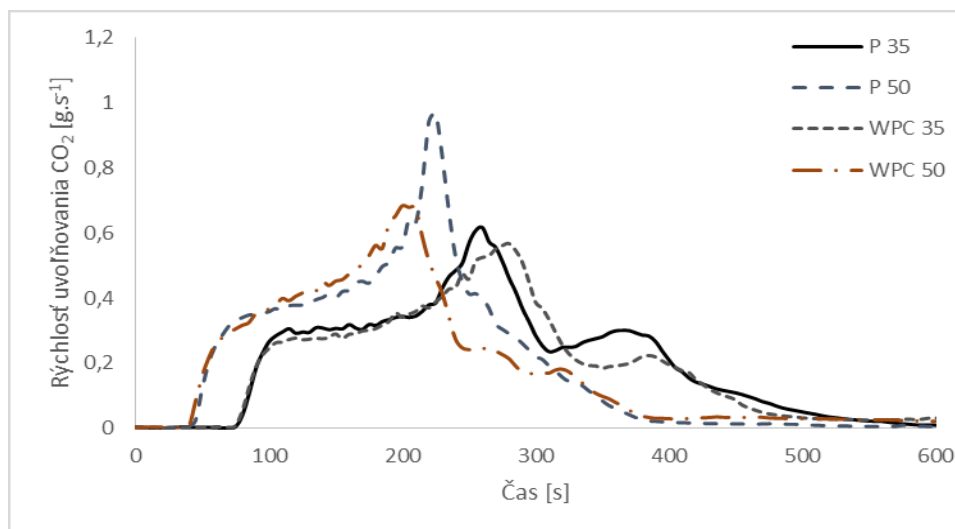
Materiál vzorky, predstavujúci pre proces horenia palivo, je spotrebovaný a dochádza k ukončeniu plamenného horenia. Koncentrácia oxidov uhlíka v spaliniach klesá a naopak narastá koncentrácia kyslíka, čo má za následok pokles rýchlosti uvoľňovania tepla.



Obr. 2: Časový priebeh rýchlostí uvoľňovania tepla



Obr. 3: Časový priebeh rýchlostí uvoľňovania oxidu uhoľnatého



Obr. 4: Časový priebeh rýchlostí uvoľňovania oxidu uhličitého

Zosumarizované výsledky meraní sú uvedené v tabuľke 2. Z hľadiska času do iniciácie nebol medzi porovnávanými vzorkami badateľný jasný rozdiel. Naopak čas do ukončenia horenia bol v prípade vzoriek obsahujúcich drevný prach v oboch prípadoch nižší. Ako je zrejme z tabuľky 1, vzorky čistého polyméru obsahovali tak z hľadiska objemu ako aj hmotnosti väčšie množstvo materiálu. Keďže je zvyšok po ukončení merania u oboch materiálov veľmi nízky, v prípade čistého polyméru horelo väčšie množstvo paliva.

V prípade maximálnej hodnoty rýchlosti uvoľňovania tepla je vplyv prídavku drevného prachu jasne viditeľný. Drevný prach pri oboch tepelných tokoch spôsobil zníženie maximálnych hodnôt rýchlosti uvoľňovania tepla, čo je zrejme spôsobené výrazne nižšími rýchlosťami uvoľňovania tepla pri horení dreva [14 - 18] v porovnaní s epoxidovým polymérom. V prípade času do iniciácie nebol jednoznačný vplyv drevného prachu pozorovaný. Celkové uvoľnené teplo z jednotky plochy je pri základnom polyméru vyššie, čo však môže byť pripísané predovšetkým už spomínanému rozdielu v hmotnosti vzoriek.

Tab. 2.: Charakteristika vzoriek a podmienky merania

	Čistý polymér		Polymér s prídavkom drevného prachu	
	35	50	35	50
Externý tepelný tok (kW.m^{-2})	35	50	35	50
Čas do iniciácie (s)	73	45	72	40
Čas do ukončenia horenia (s)	718	554	647	467
Zvyšok po 1800 s (%)	2,4	0	1,1	0
peak HRR (kW.m^{-2})	940	1416	868	1060
t peak HRR (s)	260	225	280	210
t peak MLR (s)	260	230	270	205
Total heat release (MJ.m^{-2})	197.7	189.5	185.6	176.1
MCE (%)	94.93	95.29	96.15	96.12

Napokon bola na základe množstva vyprodukovaných oxidov uhlíka vypočítaná modifikovaná účinnosť spaľovania Ferek et al. pre ňu uvádzajú vzťah [19]:

$$MCE = \frac{[C]_{CO_2}}{[C]_{CO} + [C]_{CO_2}}$$

, kde $[C]_{CO}$ je množstvo uhlíka v spalinách vo forme CO a $[C]_{CO_2}$ je množstvo uhlíka v spalinách vo forme CO₂.

Keďže pri reálnom horení vznikajú z uhlíka v palive okrem CO a CO₂ aj sadze a široká škála organických látok, je MCE vždy vyššie ako skutočná efektívnosť spaľovania. Pri meraní na kónickom kalorimetri však vďaka odsávaniu s prietokom 24 l.min⁻¹ dochádza k horeniu

ZÁVER

Na základe nameraných výsledkov je možné vyvodit' nasledovné závery:

1. Krivky rýchlosti uvoľňovania tepla ako aj rýchlosti uvoľňovania oxidov uhlíka majú pre testované polymérne materiály vyrobené z expoxidovej živice bez a s prídavkom drevného prachu veľmi podobný priebeh, ktorý možno rozdeliť na 6 fáz: prediniciačnú fázu, iniciačnú fázu, fázu pozvoľného nárastu rýchlosti horenia, fázu prudkého horenia, fázu horenia menej prchavých látok a fázu uhasinania.
2. Čas do iniciácie, čas dosiahnutia maximálnej rýchlosti uvoľňovania tepla a čas dosiahnutia maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku epoxidového polyméru sa nezdajú byť ovplyvnené prídavkom drevného prachu.
3. Maximálna hodnota rýchlosti uvoľňovania tepla z testovaných materiálov bola v prípade prídavku drevného prachu nižšia.
4. Modifikované účinnosti spaľovania vzoriek boli určené medzi 94,93 % a 96,15 %, čo zodpovedá plamennému horeniu, pričom pre polymér s prídavkom dreva boli hodnoty mierne vyššie.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0223

Táto práca bola podporovaná agentúrou KEGA pre projekt č. 030UMB-4/2017

pri dostatočnom prístupe vzduchu a tak je rozdiel medzi MCE a skutočnou efektívnosťou spaľovania nižší ako v prípade horenia v uzatvorenom priestore. Vypočítané výsledky sú uvedené v tabuľke 2. Amaral et al. určili pre spaľovanie biomasy MCE na veľmi podobnej úrovni - medzi 92,93 % a 95,64 % [20]. Youkeson, Griffith a Ward uvádzajú pre plamenné horenie biomasy hodnoty od 97,8 % do 99 % a pre bezplamenné horenie od 82,3 % do 87,9 %. [21] Vzhľadom na uvedenú skutočnosť možno poznamenať, že pri testovaní vzoriek epoxidového polyméru bez a s prídavkom drevného prachu prevláda plamenné horenie.

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] GANNON, John A. History and development of epoxy resins. In: High Performance Polymers: Their Origin and Development. Springer, Dordrecht, 1986. p. 299-307.
- [2] DUŠEK, Karel; BELL, James P. Epoxy resins and composites II. Springer-Verlag, 1986.
- [3] JIN, Fan-Long; PARK, Soo-Jin. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. Polymer degradation and stability, 2012, 97.11: 2148-2153.
- [4] FU, Yuan-Xiang, et al. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives. Applied Thermal Engineering, 2014, 66.1-2: 493-498.
- [5] MARTIN, F. J.; PRICE, K. R. Flammability of epoxy resins. Journal of Applied Polymer Science, 1968, 12.1: 143-158.
- [6] SAPUAN, S. M.; HARIMIAND, M.; MALEQUE, M. A. Mechanical properties of epoxy/coconut shell filler particle composites. Arabian Journal for Science and Engineering, 2003, 28.2: 171-182.
- [7] NURHAYATI, Alwiyah. Bending Properties of Elephant Grass Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites. Journal Of Natural Sciences And Mathematics Research, 2015, 1.1: 36-40.
- [8] XU, Yi-le, et al. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent. Materials Chemistry and Physics, 2018, 203: 293-301.
- [9] KUMAR, Rahul, et al. Study of mechanical properties of wood dust reinforced epoxy composite. Procedia materials science, 2014, 6: 551-556.
- [10] PETERSEN, Roger C. The chemical composition of wood. The chemistry of solid wood, 1984, 207: 57-126.
- [11] EPOXY s.r.o., EPOXY 2002, Transparentná zaliievacia/odlievacia epoxidová živica, Technický list, 2019
- [12] BOETTNER, Edward A.; BALL, Gwendolyn; WEISS, Benjamin. Analysis of the volatile combustion products of

- vinyl plastics. *Journal of applied polymer science*, 1969, 13.2: 377-391.
- [13] BRUNS, Emily A., et al. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15.5: 2825-2841.
- [14] ZACHAR, Martin; MARTINKA, J.; BALOG, K. Impact of oak wood ageing on the heat release rate and the yield of carbon monoxide during fire. *European Journal of Environmental and Safety Sciences*, 2014, 2.1: 1-4.
- [15] CHUNG, Y. J.; SPEARPOINT, M. Combustion properties of native Korean wood species. *International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes*, 2007, 9.3: 118-125.
- [16] WHITE, Robert H.; DIETENBERGER, Mark A. Cone calorimeter evaluation of wood products. In: *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials: held in Stamford, CT, June 6-9, 2004. Volume XV, Applications, research and industrial development, markets. Norwalk, CT: Business Communications Company, Inc., c2004: Pages 331-342. 2004.*
- [17] DE FREITAS ROCHA, Monique Amaro; LANDESMANN, Alexandre. Combustion properties of Brazilian natural wood species. *Fire and Materials*, 2016, 40.2: 219-228.
- [18] WOO, Tae-Young; JIN, Eui; CHUNG, Yeong-Jin. A Study on the Heat Hazard Assessment of Building Wood. *Fire Science and Engineering*, 2018, 32.5: 6-14.
- [19] FERREK, Ronald J., et al. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, 103.D24: 32107-32118.
- [20] AMARAL, Simone Simões, et al. Comparative study for hardwood and softwood forest biomass: chemical characterization, combustion phases and gas and particulate matter emissions. *Bioresource technology*, 2014, 164: 55-63.
- [21] YOKELSON, Robert J.; GRIFFITH, David WT; WARD, Darold E. Open-path Fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101.D15: 21067-21080.