MAREK KONECKI, MARZENA PÓŁKA^{*)}

Szkoła Główna Służby Pożarniczej ul. Słowackiego 52/54, 01-626 Warszawa

Analiza zasięgu widzialności w dymie powstałym w czasie spalania materiałów poliestrowych

Streszczenie — W artykule analizowano zmiany zasięgu widzialności w dymie powstałym w czasie rozkładu termicznego i spalania materiałów poliestrowych (PES) w układzie pomieszczenie–korytarz podczas I fazy rozwoju pożaru. Badano wpływ wartości gęstości zewnętrznego strumienia ciepła oraz środków ogniochronnych na przebieg zmian w czasie zasięgu widzialności w dymie i jako jednego z możliwych kryteriów oceny możliwości ewakuacji ludzi z budynków objętych pożarem użyto, czasów krytycznych redukcji zasięgu widzialności (tabela 3). Do materiałów poliestrowych zastosowano środki ogniochronne MoO₃ oraz Sb₂O₃ w ilości 14 % mas. Największą szybkość emisji dymu (*SEA*₅*r*) otrzymano w przypadku PES z dodatkiem 14 % mas. Sb₂O₃, mniejszą zaś w przypadku PES z 14 % mas. MoO₃ oraz PES niemodyfikowanego. Obliczenia redukcji zasięgu widzialności w modelowym układzie pomieszczenie–korytarz, wskazują na najszybszą redukcję zasięgu widzialności w dymie podczas spalania materiałów PES z 14 % mas. MoO₃.

Słowa kluczowe: zasięg widzialności w dymie, spalanie materiałów poliestrowych, powierzchnia ekstynkcji właściwej, czasy krytyczne bezpiecznej ewakuacji.

THE ANALYSIS OF VISIBILITY RANGE IN SMOKE GENERATED DURING COMBUSTION OF POLYESTER MATERIALS

Summary — The changes in visibility range in smoke generated during thermal decomposition and combustion of polyester materials (PES) in the model scheme: room–corridor (Fig. 1), during 1^{st} stage of a fire development, were analyzed. The effects of external heat flux density and flame-retardants on the course of changes of visibility range in smoke versus time (Fig. 5—8) were investigated. Critical time of visibility reduction (Table 3) has been used as one of possible criteria of assessment of possibility of people evacuation. MoO₃ or Sb₂O₃ were used as flame-retardants in amount of 14 wt. %. The largest average value of specific extinction area (*SEA*_{*st*}) of smoke was determined for PES containing 14 wt. % of Sb₂O₃ and lower for PES containing 14 wt. % of MoO₃ and unmodified one. The calculation of visibility range reduction in the model scheme: room–corridor indicated the fastest visibility range reduction in smoke for the combustion of PES containing 14 wt. % of MoO₃.

Key words: visibility range in smoke, combustion of polyester materials, specific extinction area, critical times of safe evacuation.

Ograniczenie zasięgu widzialności w dymie jest często pierwszym czynnikiem zagrożenia człowieka w czasie pożaru budynku, zanim jeszcze pojawi się oddziaływanie termiczne. Redukcja widzialności utrudnia lub uniemożliwia ewakuację ludzi z budynku. Zmniejszenie poczucia zagrożenia podnosi wydolność organizmu ludzkiego w środowisku objętym pożarem, co pozwala m.in. na uniknięcie paniki i podjęcie zorganizowanej, skutecznej akcji ratowniczo-gaśniczej. Zgodnie z danymi statystycznymi [1, 2], ponad 80 % wypadków śmiertelnych w czasie pożarów spowodowane jest zagrożeniem stwarzanym przez dym. Dym stanowi duże zagrożenie dla ludzi także z powodu zawartych w nim toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania. Synergiczne oddziaływanie wyżej wymienionych rodzajów zagrożeń jest trudne do opisu ilościowego [3, 4], z tego powodu wpływ zmiany widzialności w środowisku pomieszczeń budynku oraz zagrożenie produktami toksycznymi ludzi analizuje się zazwyczaj osobno [5].

Dotychczas badania emisji dymu w warunkach oddziaływania strumienia promieniowania cieplnego o zadanej wartości na materiały polimerowe naturalne i sztuczne prowadzono ograniczając się, w większości przypadków, do pomiaru gęstości optycznej dymu i wielkości pochodnych [5, 6]. Wyznaczano właściwości dymotwórcze materiałów w zależności od rodzaju spalania [7], stężenia tlenu [6, 8], temperatury rozkładu termicznego materiału [9], składu i budowy chemicznej materiału [8, 10] oraz podwyższonego ciśnienia [11].

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: mpolka@sgsp.edu.pl

Różnice w warunkach pomiaru, szczególnie odnoszące się do zmiennej ekspozycji cieplnej nie są uwzględniane, co powoduje iż wciąż mało jest publikacji naukowych analizujących w sposób komplementarny parametry dymotwórcze.

W niniejszym artykule przedstawiono szybkości redukcji widzialności w dymie generowanym podczas rozkładu termicznego i spalania wybranych materiałów, w modelowym układzie pomieszczenie–korytarz. Jako dane wejściowe do obliczeń zasięgu widzialności użyto parametrów określających właściwości dymotwórcze oraz szybkość spalania określoną przez szybkość ubytku masy próbki materiału, oznaczone w warunkach cieplnych występujących w I fazie pożaru (ASTM E 119) tj. gęstości strumienia promieniowania cieplnego 30 kW \cdot m⁻² i 50 kW \cdot m⁻².

O wyborze materiałów poliestrowych do badań zadecydowała powszechność ich stosowania do wykończenia i wyposażenia wnętrz budowlanych oraz w innych działach gospodarczych np. w przemyśle tekstylnym, samochodowym, elektronice. Materiał poliestrowy niemodyfikowany a także modyfikowany środkami ogniochronnymi badano w podanych wyżej ekspozycjach cieplnych o określonej wartości gestości strumienia ciepła. Przy założeniu jednostrefowego modelu wypełniania dymem oraz warunków maksymalnego zagrożenia ludzi obliczono zasięg widzialności w funkcji czasu w modelowym układzie pomieszczenie-korytarz. Przedstawiona praca jest kontynuacją badań własności dymotwórczych materiałów polimerowych i dynamiki redukcji widzialności w czasie pożarów budynków prowadzonych w Szkole Głównej Służby Pożarniczej [12-14].

SKŁADNIKI DYMU

Zgodnie z wymaganiami normy obowiązującej w Polsce [15], dym definiuje się jako "fazę produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów rozpraszającą światło, składającą się z cząstek, które stanowić mogą kropelki cieczy, fragmenty ciała stałego lub fragmenty ciała stałego oblepione cieczą lub substancją smolistą". Cząstki dymu są produktami niecałkowitego spalania tworzącymi się niezależnie od rodzaju spalania (płomieniowe, bezpłomieniowe), a mechanizm ich powstawania, rozkład wielkości i skład są różne [5].

Na ilość generowanego dymu ma wpływ głównie budowa chemiczna materiału. Właściwości dymotwórcze węglowodorów rosną w szeregu: *n*-alkany, izoalkany, alkeny, węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe, węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe. W podobny sposób właściwości te zależą od struktury polimerów węglowodorowych, w szczególności zaś od ilości i położenia wiązań podwójnych, rodzaju i umiejscowienia grup funkcyjnych oraz od trwałości wiązań łączących monomery. Związki ulegające rozkładowi termicznemu, któremu towarzyszy emisja skondensowanych struktur aromatycznych mają najsilniejsze własności dymotwórcze. Rozmywanie łańcuchów materiałów polimerowych pod wpływem ciepła w obecności tlenu jest wolnorodnikową reakcją łańcuchową, której towarzyszą reakcje równoległe. Heteroatomy (Cl, Br), które często są składnikami dodatków ogniouodparniających materiały polimerowe, dezaktywują wysokoenergetyczne rodniki obniżając energię układu w kierunku tworzenia skondensowanych struktur aromatycznych, co powoduje powstawanie dużych ilości sadzy.

Spośród antypirenów i jednocześnie supresantów dymu polecanych do wielu materiałów polimerowych na szczególną uwagę zasługują związki zawierające atomy metalu. Należą do nich m.in. wodorotlenki (np. wodorotlenek glinu), tlenki i sole (cynku, cyny, boru, niklu, bizmutu, molibdenu itp.) oraz kompleksy. Nierzadko spełniają one funkcję rozcieńczającą palną fazę lotną tworzącą się w czasie rozkładu termicznego bądź spalania materiału polimerowego. Ostatnio coraz większe zastosowanie jako skuteczne reaktywne lub addytywne środki ogniochronne i jednocześnie zmniejszające ilość wydzielanego dymu w wielu układach polimerowych znajdują organiczne i nieorganiczne związki fosforowe [16].

OPIS WŁAŚCIWOŚCI DYMOTWÓRCZYCH MATERIAŁÓW

Emisję dymu — parametr charakteryzujący tzw. właściwości dymotwórcze materiałów określa się głównie mierząc zmniejszenie natężenia wiązki światła przechodzącego przez ośrodek dyspersyjny. Do opisu właściwości dymotwórczych materiałów używane są różne parametry takie jak: właściwa i masowa gęstość optyczna, współczynnik osłabienia kontrastu i inne wielkości związane prostymi zależnościami z zasięgiem widzialności w dymie. Zasięg widzialności określany jest jako największa odległość z jakiej widziany jest w dymie dany obiekt [11]. Jest on funkcją właściwości optycznych dymu, rodzaju światła wysyłanego przez obserwowany obiekt (własne lub odbite), rodzaju oświetlenia ośrodka przez zewnętrzne źródła światła oraz kontrastu początkowego obiektu [11].

Do tej pory opracowano wiele statycznych (kumulacyjnych) oraz dynamicznych (przepływowych) metod badawczych analizujących właściwości dymotwórcze. Metody te różnią się sposobem rozprzestrzeniania dymu [17]. W pierwszych z nich dym wydzielany w czasie rozkładu termicznego i spalania materiałów (w promienniku, piecu lub/i płomieniu) jest kumulowany w zamkniętych komorach. W drugiej grupie metod dym przepływa przez obszar pomiarowy przy udziale dodatkowego strumienia gazu lub powietrza.

Podstawowym parametrem charakteryzującym emisję dymu w metodzie dynamicznej stosowanej w tzw. kalorymetrze stożkowym (*cone calorimeter*) jest powierzchnia ekstynkcji właściwej — *SEA* (*specific extinction area*), która jest określona zależnością [18]: ł

$$SEA = K_s \dot{V}_s \Delta m^{-1} t \tag{1}$$

gdzie: SEA $[m^2/kg]$ — efektywna, pochłaniająca światło powierzchnia cząstek dymu powstałych w czasie rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału, K_s $[m^{-1}]$ — współczynnik ekstynkcji określany z zależności Bougera—Lamberta—Beera $(I/I_0 = e^{-K_s L}, gdzie I/I_0$ oznacza stosunek natężenia światła po przejściu przez ośrodek zadymiony do natężenia początkowego, L jest drogą optyczną wiązki światła w dymie), $\dot{V}_s = dV_s / dt [m^3/s]$ — strumień objętościowy produktów rozkładu termicznego i spalania, Δm — ubytek masy próbki materiału, t — czas.

Wyznaczone wartości *SEA* i parametrów pochodnych dotyczące wielu materiałów, w tym materiałów impregnowanych ogniochronnie, mebli tapicerowanych i innych wyrobów podano w pracach [19–22].

Wielkość całkowitej emisji dymu określona parametrem *SEA* jest zależna głównie od emisji dymu i-tego rodzaju (y_{di}) i względnej szybkości zmian masy materiału (\dot{m}_w). Szybkość zmiany masy materiału jest związana z szybkością wydzielania ciepła przez jednostkę jego powierzchni oznaczanej jako *HRR* [kW/m²].

$$HRR = \dot{m}_A \cdot \Delta h_{ef} = \dot{m}_A \cdot \beta \cdot C_{sp}$$
(2)

gdzie: $\dot{m}_A = A^{-1} \cdot dm(t)/dt [kg/m^2 \cdot s] - zmiana masy próbki w czasie przypadająca na jednostkę powierzchni próbki,$ $<math>A [m^2] - powierzchnia próbki materiału, \Delta h_{ef} [k]/kg] - efektywne ciepło spalania, ciepło spalania uwzględniające efektywność spalania materiału, <math>\beta$ - współczynnik efektywności spalania określający ułamek masy materiału ulegający gazyfikacji, $C_{sp} [k]/kg] - ciepło spalania materiału.$

Zakładając uproszczony model aerozolu dymowego, w którym cząstki dymu mają kształt kul o jednorodnym rozkładzie w ośrodku gazowym oraz zaniedbując rozpraszanie wielokrotne wiązki światła otrzymuje się zależność wiążącą K_s z powierzchnią ekstynkcji właściwej [1, 4]:

$$K_s = \int_0^t \sum_i \frac{3b_i \cdot y_{di}}{4\pi r_i \rho_i} \cdot \dot{m}_w \cdot dt = \frac{V_k}{\Delta m} \cdot SEA$$
(3)

gdzie: \overline{b}_i — wielkość charakteryzująca właściwości optyczne cząsteczki dymu i-tego rodzaju, y_{di} — część ubytku masy przekształcająca się w danych warunkach rozkładu termicznego i spalania w cząsteczki dymu i-tego rodzaju, emisja dymu, r_i [m] — promień cząsteczki dymu i-tego rodzaju, $\rho_i [kg/m^3]$ gęstość cząsteczki dymu i-tego rodzaju, $m_w = m/m_p [1/s]$ względna szybkość zmian masy materiału w danych warunkach rozkładu termicznego i spalania, m = dm(t)/dt [kg/s] zmiana masy próbki w czasie, $m_p [kg]$ — masa początkowa materiału, $V_k [m^3]$ — objętość, w której zachodzi rozkład termiczny i spalanie materiału.

Prace doświadczalne Jina, Rasbasha i innych pozwoliły ustalić związek między współczynnikiem ekstynkcji K_s a zasięgiem widzialności Z w dymie [23— 26]:

$$Z = \frac{C}{K_s} \tag{4}$$

gdzie: C — stała charakteryzująca sposób świecenia obserwowanego przedmiotu w dymie (świecącą światłem własnym lub odbitym). Z równań (3) i (4) otrzymujemy wzór pozwalający obliczyć zasięg widzialności w funkcji czasu rozkładu termicznego i spalania materiału:

$$Z(t) = \frac{C \cdot V}{SEA \cdot \int_{0}^{t} \dot{m}dt}$$
(5)

gdzie: $V [m^3]$ — objętość pomieszczenia (układu pomieszczeń).

Wartości stałej *C* charakteryzującej przedmioty świecące światłem własnym wyznaczyli doświadczalnie Malhotra i Rasbash [24, 25] jako 5,8, Jin 8,0 [23] a Parnell i Butcher 5,75 [26], co jest zgodne z obliczeniami Sychy [11], który oszacował, że zależnie od oświetlenia ośrodka zadymionego C = 5,08-6,9. Przedmioty świecące światłem odbitym charakteryzuje mniejsza wartość stałej *C* wynosząca 2,3 [26] lub 3,0 [23]. Całka w mianowniku równania (5) oznacza całkowitą masę generowanych produktów rozkładu termicznego i spalania po czasie *t*.

Widzialność w dymie umożliwia poruszanie się w budynku objętym pożarem i znacznie łagodzi poczucie zagrożenia. Aby zdefiniować optymalne warunki bezpieczeństwa w czasie ewakuacji ludzi zdefiniowano wskaźnik ilościowy, tzw. krytyczny czas ewakuacji, po którym jeden z czynników zagrożenia pożarowego przekracza wartość niebezpieczną dla życia ludzkiego. Warunkiem bezpieczeństwa ludzi w czasie ewakuacji ze środowiska pożarowego jest spełnienie nierówności:

$$t_{kr} \ge t_{syg} + t_{pod} + t_d \tag{6}$$

gdzie: t_{kr} — czas osiągnięcia przez parametr pożaru wartości krytycznej, t_{syg} — czas zadziałania sygnalizacji pożarowej, t_{pod} — czas podjęcia ewakuacji przez ludzi, t_d — czas dotarcia ludzi w bezpieczne miejsce.

Czas krytyczny określa czas, po którym zasięg widzialności osiągnie wartość minimalną, poniżej której efektywna ewakuacja jest niemożliwa.

W tabeli 1 podano minimalne zasięgi widzialności umożliwiające bezpieczną ewakuację w przypadku, gdy budynek jest znany ewakuującym się lub gdy budynek jest nieznany [23].

T a b e l a 1. Minimalne zasięgi widzialności (*Z*) oraz obliczone współczynniki ekstynkcji (K_s) w przypadku dopuszczalnej gęstości optycznej dymu, umożliwiające bezpieczną ewakuację T a b l a 1. The minimal vicibility ranges (*Z*) and calculated atte-

T a ble 1. The minimal visibility ranges (Z) and calculated attenuation coefficients (K_s) for permissible optical density of smoke making the safe evacuation of people possible

Stopień znajomości budynku	<i>Z</i> , m	$K_{s}, {\rm m}^{-1}$
znany	3—5	0,4—0,7
nieznany	15—20	0,1

Według Rasbasha [25] zasięg widzialności wynoszący 10 m zapewnia efektywną ewakuację korytarzami budynku. W niniejszym artykule jako krytyczne zasięgi widzialności przyjęto 10 m w budynku znanym, a 3 m w budynku nieznanym. Nie uwzględniono w analizie skutku działania substancji drażniących oczy, które mogą spowodować zmniejszenie widzialności o 50— 95 % [23].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Materiały poliestrowe otrzymano z żywicy "Polimal 1033 APy" (Zakłady Chemiczne "Organika-Sarzyna" w Nowej Sarzynie) oraz modyfikowano tritlenkiem molibdenu (POCh SA Gliwice) lub tritlenkiem antymonu w ilości 14 % mas. w stosunku do podstawowej masy żywicy. Żywica poliestrowa zawierała 34 % mas. styrenu. Do utwardzenia modyfikowanych żywic poliestrowych w temperaturze pokojowej, jako inicjatora reakcji kopolimeryzacji użyto roztworu 40—50 % mas. wodoronadtlenku etylometyloketonu ("Luperox", producent — ATOFINA Polska Sp. z o.o., Warszawa) we ftalanie metylu. Jako przyspieszacza utwardzenia żywic użyto wodorotlenku kobaltu(II) (ok. 0,02 g przyspieszacza na 100 g alkidu).

Sposób przygotowania próbek

Do oznaczenia $SEA_{\acute{sr}}$ przygotowano po trzy próbki o wymiarach $100 \times 100 \times 8$ mm każdego rodzaju badanego wyrobu poliestrowego do obu wartości ekspozycji cieplnej. Przed przystąpieniem do badań próbki owijano folią aluminiową i osłaniano tylną ich część kocem ceramicznym w celu zminimalizowania strat ciepła. Tak przygotowane próbki umieszczano w komorze spalania kalorymetru stożkowego.



Rys. 1. *Schemat kalorymetru stożkowego Fig.* 1. *The scheme of cone calorimeter*

Metody badań

Badania szybkości wydzielania dymu przeprowadzono w kalorymetrze stożkowym (rys. 1) zgodnie z normą ISO 5660-2-93 [18], wykorzystując strumień ciepła o gęstości: 30 i 50 kW/m², inicjując reakcję spalania przez zapłon (obecność tzw. zewnętrznego płomienia), z poziomą orientacją próbek w stosunku do radiatora.

Badania cech pożarowych kształtek otrzymanych z nienasyconych żywic poliestrowych przeprowadzano w kalorymetrze stożkowym Cone 2 produkcji ATLAS Electric Devices Company Chicago, USA.

W celu wyznaczenia *SEA*_{śr} podczas spalania badanych próbek mierzono osłabienie natężenia wiązki światła laserowego, szybkość przepływu gazów spalinowych, szybkość ubytku masy próbki, a dodatkowo oznaczano średnią szybkość wydzielania ciepła *HRR*_{śr} (uśrednione po czasie badania).

Obliczanie zasięgu widzialności

Do obliczenia zasięgu widzialności w układzie pomieszczeń wykorzystano wartości *SEA*_{śr} poliestrów oraz ubytku masy podczas spalania, które wstawiono do równania (4) i otrzymano zależność:

$$Z(t) = \frac{C \cdot V}{SEA_{sr} \cdot \left[m_p - m(t)\right]}$$
(7)

Wartość *C* w przypadku przedmiotów świecących światłem własnym lub odbitym zgodnie z PN-EN 60695-6-1 [17] wynosi odpowiednio *C* = 8,0 i *C* = 3,0. Do obliczeń modelowych czasów osiągania wartości krytycznych przyjęto wartości *Z* równe 3 m i 10 m odpowiadające budynkowi znanemu i nieznanemu. Założono, że materiał poliestrowy o danej szybkości wydzielania dymu wyrażonej za pomocą parametru *SEA*_{śr} ulega spaleniu, przy zewnętrznych ekspozycjach ciepła takich sa-



Rys. 2. Schemat układu pomieszczenie–korytarz zastosowanego do obliczeń zasięgu widzialności w dymie powstałym w wyniku spalania materiałów poliestrowych

Fig. 2. The scheme: room — corridor applied to calculate the visibility range in smoke generated during combustion of poly-ester materials

mych jak w kalorymetrze stożkowym — 30 i 50 kW/m². Spalanie odbywa się w pomieszczeniu o objętości 26,25 m³, które połączone jest z zamkniętym korytarzem o objętości 150 m³ otwartymi drzwiami o wymiarach 2 m × 0,9 m (rys. 2). Wysokość pomieszczenia i korytarza wynosi 3 m. Powstające produkty rozkładu termicznego i spalania wchodzące w skład dymu, rozprzestrzeniają się z pomieszczenia do korytarza. Obliczenia wykonano przy założeniu, że dym jest jednorodny a procesy mieszania turbulentnego dymu z otaczającym powietrzem powodują jego homogenizację w całym modelowym układzie — pomieszczenie ze źródłem pożaru i korytarz.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań średniej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{sr}) oraz wartości SEA_{sr} , przedstawiono w tabeli 2. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zmiany masy próbek materiałów PES.

T a b e l a 2. Wartości średniej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{sr}) oraz SEA_{sr} uzyskane z kalorymetru stożkowego przy zewnętrznym strumieniu ciepła o gęstości 30 i 50 kW/m²

T a b l e 2. The average values of heat release rate (HRRs $_{sr}$) and SEAs $_{sr}$, determined by cone calorimeter, at external heat flux density 30 or 50 kW/m²

Nazwa materiału	Zewnętrzny strumień ciepła			
	30 kW/m^2		50 kW/m^2	
	HRR _{śr} kW/m ²	<i>SEA_{śr}</i> m²/kg	<i>HRR_{śr}</i> kW/m ²	<i>SEA_{śr}</i> m²/kg
PES	339,71	856,08	447,49	826,50
PES + 14 % mas. MoO ₃	204,08	858,63	343,66	1060,65
PES + 14 % mas. Sb_2O_3	199,81	1068,41	301,82	1160,14

T a b e l a 3. Wartości czasów krytycznych redukcji widzialności w dymie umożliwiających bezpieczną ewakuację uzyskanych podczas spalania materiałów poliestrowych w analizowanym układzie pomieszczenie-korytarz

T a b l e 3. The values of critical times of visibility reduction in smoke, making the safe evacuation possible, during polyester materials' combustion in the room-corridor scheme studied

	Czasy krytyczne redukcji widzialności, s				
Materiał badawczy	<i>C</i> = 8,0		<i>C</i> = 3,0		
	$Z_{kr}=3 \text{ m}$	$Z_{kr}=10 \text{ m}$	$Z_{kr}=3 \text{ m}$	$Z_{kr} = 10 \text{ m}$	
	Zewnętrzny strumień ciepła o gęstości — 30 kW/m ²				
PES niemodyfikowany	90	60	69	34	
PES + 14 % mas. MoO ₃	70	52	58	26	
$PES + 14 \ \% \ mas. \ Sb_2O_3$	84	48	60	24	
	Zewnętrzny strumień ciepła o gęstości — 50 kW/m ²				
PES niemodyfikowany	34	28	20	10	
PES + 14 % mas. MoO ₃	14	12	6	4	
PES + 14 % mas. Sb ₂ O ₃	28	22	16	6	

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na to, że wzrost gęstości strumienia cieplnego od 30 kW/m² do 50 kW/m² powoduje wzrost wartości $SEA_{\text{śr}}$ odnoszące się do materiałów poliestrowych modyfikowanych. Największą wartość SEAsr otrzymano w przypadku PES zawierającego tritlenek antymonu, a najmniejszą w przypadku niemodyfikowanego PES. Wprowadzenie antypirenów (Sb₂O₃ i MoO₃) do nienasyconej żywicy PES powoduje podwyższenie wartości SEAśr. W analizowanych ekspozycjach cieplnych mniej dymu wydziela materiał PES modyfikowany za pomocą MoO3, co jest prawdopodobnie związane z odmiennym mechanizmem działania obu stosowanych tlenków [13]. Zastosowane dodatki do polimeru zmieniły znacznie kinetykę i mechanizmy destrukcji modyfikowanych materiałów poliestrowych powodując przyspieszenie tworzenia się i emisji cząstek dymu. Na emisję dymu wpływa również szybkość spalania materiału, rosnąca ze wzrostem oddziałującego strumienia ciepła oraz mechanizm rozkładu termicznego prowadzące do powstawania produktów niecałkowitego spalania. Wartości HRRśr materiałów poliestrowych wyznaczone z zastosowaniem niższej wartości ekspozycji cieplnej — 30 kW/m² są o ok. 30—40 % mniejsze niż wartości otrzymane przy ekspozycji cieplnej — 50 kW/m². Wzrost gęstości strumienia promieniowania cieplnego padającego na badany materiał powoduje jego intensywniejszy rozkład termiczny, spalanie, a także wzrost szybkości wydzielania ciepła. Otrzymane wyniki HRR_{śr} wskazują na różnice w masowych szybkościach spalania badanych materiałów. Wzrost HRR_{śr} powoduje wzrost strumienia ciepła od płomienia do powierzchni materiału, co skutkuje szybszą emisją strumienia masy produktów rozkładu termicznego i spalania.

Zastosowanie gęstości strumienia ciepła wynoszącej 30 kW/m² sprawia, że początek rozkładu termicznego



Rys. 3. Zmiany masy próbki materiałów poliestrowych podczas ich spalania z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m²; 1 — PES niemodyfikowany, 2 — PES z 14 % mas. MoO_3 , 3 — PES z 14 % mas. Sb_2O_3

Fig. 3. The mass changes of polyester materials during the combustion at external heat flux density equal 30 kW/m²; 1 — unmodified PES, 2 — PES with 14 wt. % of MoO₃, 3 — PES with 14 wt. % of Sb₂O₃



Rys. 4. Zmiany masy próbki materiałów poliestrowych podczas ich spalania z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m²; oznaczenia krzywych jak na rys. 3 Fig. 4. The mass changes of polyester materials during the combustion at external heat flux density equal 50 kW/m²; denotations of curves as in Fig. 3

wszystkich badanych materiałów następuje po ok. 100 s od początku ogrzewania próbek (rys. 3). W czasie do 250 s materiał PES niemodyfikowany i PES zawierający MoO₃ wykazują podobny przebieg ubytku masy w czasie spalania. Po ok. 500 s materiał niemodyfikowany ulega całkowitemu spaleniu. Materiały PES modyfikowane za pomocą MoO₃ i Sb₂O₃ wykazują zbliżone wartości pozostałości popirolitycznej. Wyniki pomiaru pokazują, że dodatek MoO₃ powoduje wytwarzanie większej masy produktów lotnych w stosunku do materiału PES z Sb₂O₃. Zastosowanie strumienia ciepła o wyższej gęstości — 50 kW/m² (rys. 4) powoduje przyspieszenie początku rozkładu termicznego oraz zwiększenie szybkości ubytku masy materiałów PES.

Niezależnie od rodzaju badanego materiału w przypadku strumienia promieniowania cieplnego o gęstości 30 kW/m² (rys. 5 i 6) otrzymano w analizowanym układzie pomieszczeń większy zasięg widzialności obiektów



Rys. 5. Zasięg widzialności w funkcji czasu spalania materiałów poliestrowych z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m², C = 3,0; oznaczenia krzywych jak na rys. 3

Fig. 5. Visibility range versus combustion time for polyester materials, at external heat flux density equal 30 kW/m² and constant C = 3.0; denotations of curves as in Fig. 3



Rys. 6. Zasięg widzialności w funkcji czasu spalania materiałów poliestrowych z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 30 kW/m², C = 8,0; oznaczenia krzywych jak na rys. 3

Fig. 6. *Visibility range versus combustion time for polyester* materials, at external heat flux density equal 30 kW/m² and constant C = 8.0; denotations of curves as in Fig. 3

świecących światłem własnym (C = 8,0) niż odbitym (C = 3,0). Rozkład termiczny i spalanie materiałów modyfikowanych prowadzi, niezależnie od wartości stałej C, do szybszej redukcji zasięgu widzialności w porównaniu z materiałami niemodyfikowanymi. Oddziaływanie strumienia promieniowania cieplnego o gęstości 50 kW/m^2 (rys. 7 i 8), niezależnie od rodzaju materiału, powoduje szybszą redukcję zasięgu widzialności niż w przypadku ekspozycji 30 kW/m². Jednak ekspozycja cieplna 50 kW/m² pozwala zaobserwować większe zróżnicowanie przebiegu zmian zasięgu widzialności w czasie w zależności od rodzaju materiału (szczególnie w przypadku przy stałej C = 8,0). Wyższa gęstość strumienia cieplnego, podobnie jak niższa, daje większy zasięg widzialności przedmiotów świecących światłem własnym (C = 8,0) niż przedmiotów świecących światłem odbitym (C = 3,0) niezależnie od rodzaju materiału PES.



Rys. 7. Zasięg widzialności w funkcji czasu spalania materiałów poliestrowych z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m², C = 3,0; oznaczenia krzywych jak na rys. 3

Fig. 7. Visibility range versus combustion time for polyester materials, at external heat flux density equal 50 kW/m² and constant C = 3.0; denotations of curves as in Fig. 3



Rys. 8. Zasięg widzialności w funkcji czasu spalania materialów poliestrowych z zastosowaniem zewnętrznego strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m², C = 8,0; oznaczenia krzywych jak na rys. 3

Fig. 8. Visibility range versus combustion time for polyester materials, at external heat flux density equal 50 kW/m² and constant C = 8.0; denotations of curves as in Fig. 3

Wartości czasów krytycznych redukcji widzialności do 3 m i 10 m są funkcją przede wszystkim objętości pomieszczeń, składu chemicznego spalającego się materiału, szybkości emisji dymu, szybkości spalania materiału oraz warunków oświetlenia przedmiotów w pomieszczeniach.

Obliczenia dotyczące modelowego układu pomieszczenie-korytarz o objętości 176,25 m³ dały w wyniku krótkie czasy krytyczne obniżenia widzialności w pomieszczeniu, w którym mogą być spalane badane materiały poliestrowe. Modyfikowane PES charakteryzują się mniejszymi wartościami czasów krytycznych niż PES niemodyfikowane, a różnice te są większe w przypadku zewnętrznego strumienia ciepła 50 kW/m². Należy zwrócić uwagę, że w zastosowanym układzie modelowym czasy krytyczne obniżenia widzialności podczas spalania materiałów PES z dodatkiem MoO3 są zazwyczaj krótsze niż w przypadku PES z dodatkiem Sb₂O₃. Jest to relacja odwrotna w stosunku do analizy porównawczej wartości SEA_{śr} dotyczących tych materiałów. Jest to związane z tym, że parametry dymotwórcze np. SEA_{śr} opisują jedynie efekt zaciemnienia ośrodka wskutek rozkładu termicznego i spalania jednostki masy materiału bez uwzględnienia zmian szybkości spalania. Czasy krytyczne redukcji zasięgu widzialności do 3 i 10 m są w badanym układzie krótsze o ok. 20-40 % w przypadku zastosowania w tym obiekcie np. znaków ewakuacyjnych świecących światłem odbitym, dla których stała C wynosi 3,0.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w czasie wzrostu pożaru w I fazie jego trwania należy spodziewać się wzrostu szybkości emisji dymu wyrobów, w których skład wchodzą modyfikowane za pomocą MoO₃ i Sb₂O₃ materiały poliestrowe. Dodatki te będą w dużym stopniu decydowały o zagrożeniu powodowanym redukcją widzialności w obiektach zadymionych.

WNIOSKI

— Parametr SEA umożliwia analizę redukcji widzialności w dymie powstałym podczas rozkładu termicznego i/lub spalania materiałów polimerowych w układach pomieszczeń oraz umożliwia ocenę materiałów pod względem szybkości emisji dymu.

— Największą szybkość emisji dymu (SEA_{sr}) charakteryzującą dynamikę generacji dymu zaobserwowano w przypadku PES z 14 % mas. Sb₂O₃, mniejszą zaś w przypadku PES z 14 % mas. MoO₃ oraz PES niemodyfikowanego.

— Przejście z I do II fazy pożaru, symulowane w warunkach pomiaru oddziaływaniem strumienia ciepła o gęstości 50 kW/m² prowadzi do większych różnic w przebiegu zmian zasięgu widzialności w czasie zależnie od rodzaju zastosowanych materiałów PES niż wyniku ekspozycji — 30 kW/m², odpowiadającej I fazie rozwoju pożaru w pomieszczeniu.

— Obliczenia redukcji zasięgu widzialności w modelowym układzie pomieszczenie-korytarz wskazują, że najszybciej maleje zasięg widzialności w dymie powstałym w czasie spalania materiałów PES z 14 % mas. MoO₃. Czasy krytyczne redukcji widzialności odpowiadające tym materiałom są dwa razy krótsze niż w przypadku PES z 14 % mas. Sb₂O₃ oraz PES niemodyfikowanego.

— Wyniki obliczeń modelowych wskazują, że czasy krytyczne redukcji zasięgu widzialności są głównie funkcją: objętości pomieszczeń, składu chemicznego materiału ulegającego rozkładowi termicznemu i spalaniu, szybkości emisji dymu z materiału, masowej szybkości spalania i warunków oświetlenia przedmiotów znajdujących się w ośrodku zadymionym.

LITERATURA

- Sychta Z: "Badanie materiałów i kryteria oceny z punktu widzenia stwarzanego zagrożenia pożarowego", Politechnika Szczecińska, Prace Naukowe, 1985, str. 299.
- "Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis", American Institute of Chemical Engineers, Nowy Jork 1989.
- 3. Babrauskas S. V., Grayson S. J.: "Heat release in fire", Elsevier Applied Science, London 1992.
- Rasbash P. J., Dysdale D. D.: Fire Safety Journal 1982, 5, 77.
- Mulholland G. W.: "Smoke production and properties" w "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", NFPA, USA 1988.
- Ostman B. A.-L.: "Smoke and Soot" w "Heat Release in Fires", Elsevier Science Publ. Ltd., Nowy Jork 1992, str. 233—250.
- Drysdale D.: "An introduction to Fire Dynamics", John Wiley and Sons 1985.
- Tewarson A.: "Generation of Heat and Chemical Compounds in Fire", Section 1/Chapter 13 w "SFPE

Handbook of Fire Protection Engineering", NFPA, USA 1988.

- 9. Edgerley P. G., Pettett K.: *Fire and Materials* 1978, 1, 11.
- 10. Rasbash D. J., Drysdale D. D.: Fire Safety 1982, 5, 77.
- 11. Sychta Z.: Fire and Materials 1997, 21, 205.
- Konecki M.: Proceeding 1st International Scientific Conference, Technical University in Zvolen, 2002, str. 234–236.
- Półka M.: "Wpływ dodatków nieorganicznych na palność modyfikowanych materiałów poliestrowych", Rozprawa doktorska, Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Szczecin 2001.
- 14. Jaskółowski W.: Przemysł drzewny 2004, nr 7-8, 6.
- 15. PN-89/B-02856, "Ochrona przeciwpożarowa budynków. Metoda badania właściwości dymotwórczych materiałów".
- Aseeva R. M., Zaikov G. E.: "Combustion of Polymer Materials", Hanser Publ., Monachium, Vienna, Nowy Jork 1986.
- PN-EN 60695-6-1, "Badanie zagrożenia ogniowego". Część 6-1: "Nieprzezroczystość dymu. Wytyczne ogólne".

- ISO 5660-2-93, "Fire tests Reaction to fire", Part 2: "Smoke production (Cone calorimeter method)".
- 19. Friedman F. R.: Fire and Materials 1978, 2, 77.
- Mulholland G. W., Henzel V., Babrauskas V.: "The effect of scale on smoke emissions, in Fire Safety Science" Proceedings of the Second International Symposium, Tokio 1988, Hemisphere Publ. Corp., str. 347—357.
- Babrauskas V., Mulholland G. W.: "Smoke and soot data determinations in the cone calorimeter, in Mathematical Modelling of Fires", ASTM Special Technical Publication, STP 983, 1988, str. 83—104.
- Östman B. A., Tsantaridis L. D.: Fire Safety Journal 1991, 17, 27.
- 23. Jin T.: Journal of Fire and Flammability 1979, 9, 135.
- Malholtra H. L.: "Movement of smoke on escape routes, instrumentation and effect of smoke on visibility", Fire Research Notes No 651, 652 i 653, Fire Research Station, Borehamwood, W. Brytania 1967.
- 25. Rasbash D. J.: Engineers Journal 1951, **11**, 46.
- 26. Butcher E. G., Parnell A. C.: "Smoke Control in Fire Safety Design", E and F. N. Spon, Londyn 1979.

Otrzymano 21 II 2005 r.