

Ryszard Kozłowski¹, Krzysztof Bujnowicz², Bożena Mieleniak³, Alojzy Przepiera
Instytut Włókien Naturalnych, ul. Wojska Polskiego 71b, 60-630 Poznań

PŁYTOWE KOMPOZYTY WERMIKULITOWE JAKO BARIERY OGNIOWE

Materiały konstrukcyjne oraz materiały wyposażenia wnętrz należą do podstawowych zagrożeń budowlanych, które w warunkach pożarowych mogą stanowić materiał zapalny. Jako materiały okładzinowe i wypełniające przegrody pożarowe stosuje się różne kompozyty uodpornione na działanie ognia. Produkowane są w oparciu o mineralne środki wiążące, takie jak: cement, gips, wapno, krzemiany, magnezowe środki wiążące itp. W Instytucie Włókien Naturalnych w Zakładzie Kompozytów opracowano płytowe kompozyty okładzinowe oparte na spęcznionej frakcji wermikulitu powiązanej za pomocą płynnych mineralnych środków wiążących na bazie produktów polikondensacji krzemianów z borem, charakteryzujące się odpornością ogniewą na długotrwałe działanie temperatury 950°C. Przedstawione w referacie badania koncentrowały się na idei modyfikacji receptur wytwarzania płytowych kompozytów wermikulitowych w kierunku podwyższenia ich odporności ogniewej w temperaturach powyżej 1000°C. Efektywne rezultaty badań w tym zakresie uzyskano poprzez podwyższenie temperatury topnienia środka wiążącego oraz podwyższenie temperatury deformacji kompozytu, wprowadzając do receptury wytwarzania kompozytu składniki o wysokiej temperaturze topnienia i bardzo drobnym uziarnieniu. W wyniku prowadzonych prac uzyskano kompozyt ogniozaporowy odporny na długotrwałe działanie wysokich temperatur o gęstości na poziomie 360 kg/m³. Klasę odporności ogniewej EI 120 wg norm PN-EN 1363-1:2001 i PN-EN 1634-1:2002 spełnia on przy grubościach elementów 60±80 mm. Opracowany kompozyt ogniozaporowy może znaleźć zastosowanie jako wypełnienie przeciwpożarowych drzwi stalowych oraz przegród ogniozaporowych.

Słowa kluczowe: mineralny środek wiążący, wermikulit, kompozyt ogniozaporowe

FIRE BARRIER COMPOSITES BASED ON VERMICULITE

At the Institute of Natural Fibres, Department of Composites, facing composites based on exfoliated vermiculite were developed by using liquid mineral binding agents consisting of products of polycondensation of silicates and boron compounds. They have shown good fire retardant properties up to 950°C. Results of studies presented in this paper have concentrated upon modifying formulae for the manufacture of composite [2L+V] in order to reach fire proofing of the composite corresponding the class of EI 120. Advantageous results were obtained by increasing melting point of the binder [M-2L] by modifying its composition. Deformation temperature of the composite was increased also by increasing viscosity of pseudo-liquid phase formed during heating. The increase in viscosity was achieved due to the introduction of very fine particles of components of high melting points. Nine new formulae for the manufacture of composites were developed and modified composites were prepared according to them in laboratory conditions. Best results, as concerns deformation temperature of a composite (in range of 1050°C), were obtained in the case of the sample with alumina oxide. Two new formulae have been selected, according to which modified composites (in the form of solid and cellular boards) were prepared for the investigation of thermal insulating power. Figures 1-4 show clearly that thermal insulating of modified composites has been upgraded. Most advantageous formula variants were chosen for the manufacture of modified composites on a commercial scale. The products were intended for the investigation of thermal insulating power in CTO - Gdańsk, performed according to the PN-EN 1363-1 and PN-EN 1634-1 standards. It results from Figures 6-8 and Table 1 that fire resistance of EI 120 was achieved for one formula variant [LG+V+AL] and thickness 60 mm. Physical and mechanical properties of fire barrier composites are presented in Table 2. It results shows that the composites are characterized by relatively low density (about 360 kg/m³) and their expansion is negligible, which means that the composites almost do not change their dimensions after soaking in water. The composites can find application to the building industry as fire barrier divisions and as a filling material to fire doors.

Key words: mineral binding agent, vermiculite, fire barrier composite

WSTĘP

Materiały konstrukcyjne, a także palne materiały wyposażenia wnętrz, stanowią zazwyczaj podstawowe zagrożenie pożarowe. Z tych też powodów bierna ochrona przeciwpożarowa w budownictwie nabiera coraz większego znaczenia. Jako materiały okładzinowe i wypełniające przegrody pożarowe stosuje się różne typy płyt uodpornionych na ogień w klasach palności A1-A2-B (EN 13501-1:2002). Tego typu płyty oparte są na

spoiwach mineralnych, takich jak: cement, gips, wapno, krzemiany, spoiwa magnezowe.

W Zakładzie Kompozytów Instytutu Włókien Naturalnych od wielu lat prowadzone są badania dotyczące opracowania ognioodpornych kompozytów płytowych. Początkowo badania koncentrowały się na idei opracowania trudno zapalnych płyt cząstkowych z dodatkiem środków ograniczających palność w oparciu o żywice aminowe o obniżonym poziomie emisji formaldehydu.

¹ prof. dr, ² mgr, ³ mgr inż.

Następnie prowadzono badania w zakresie wytwarzania ognioodpornych kompozytów płytowych opartych na cząstkach lignocelulozowych (odpadach drzewnych, paździerzach) i wermikulicie. W trakcie tych badań określono wpływ różnych proporcji cząstek mineralnych i ich postaci fizycznej oraz cząstek lignocelulozowych na palność, a także właściwości fizykomechaniczne płyt cząstkowych. W wyniku prowadzonych prac opracowano technologie wytwarzania płyt cząstkowych trudno zapalnych oraz kompozytów płytowych niezapalnych z przeznaczeniem dla wyposażenia wnętrz budynków użyteczności publicznej.

Kolejne prace dotyczyły badań w zakresie opracowania niepalnych kompozytów płytowych.

W wyniku prowadzonych badań uzyskano kompozyt ogniozaporowy odporny na długotrwałe działanie wysokich temperatur w zakresie 900÷950°C, wytwarzany wg receptury 2L [FL+V], opartej na spęcznionej frakcji wermikulitu oraz płynnych mineralnych środkach wiążących. Zastosowany środek wiążący jest produktem polikondensacji roztworów wodnych poliboranów i polifosforanów, mocznika z krzemianami.

Kompozyty ogniozaporowe w zależności od przeznaczenia mogą być wzmacniane różnymi materiałami włóknistymi, w tym modyfikowanymi włóknami lignocelulozowymi lub wypełniane lekkimi niepalnymi substancjami obniżającymi gęstość kompozytów płytowych. Gęstość płyt ma szczególne znaczenie w przypadku materiałów wypełniających i okładzinowych, np.: przegród ogniowych, drzwi przeciwpożarowych itp.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedstawione w referacie badania koncentrowały się na idei modyfikacji receptur wytwarzania kompozytu wermikulitowego wytwarzanego wg receptury 2L [FL+V] w celu podwyższenia odporności na długotrwałe działanie temperatur od 1000 do 1100°C oraz uzyskania kompozytu ogniozaporowego w klasie odporności ogniowej EI 120 zgodnie z wymogami norm: PN-EN 1363-1:2001; PN-EN 1634-1:2002. Oznacza to, że uzyskany materiał przez dwie godziny zapobiega przedostawaniu się płomieni z jednej strefy do drugiej oraz ogranicza w tym czasie przepływ energii cieplnej, powstałej podczas pożaru pomiędzy strefą, w której powstał pożar, a strefą chronioną. Przykładowo dla drzwi przeciwpożarowych w klasie odporności ogniowej EI 120, zgodnie z cytowanymi normami, temperatura na powierzchni drzwi w strefie chronionej, po dwóch godzinach, punktowo nie może przekroczyć 180°C, a średnia 140°C.

Efektywne rezultaty badań uzyskano poprzez podwyższenie temperatury topnienia środka wiążącego w wyniku korekty jego składu. Między innymi zmieniono w recepturze zawartość krzemianów będących jed-

nym z głównych składników środka wiążącego oraz tlenków: boru i fosforu, które w wysokich temperaturach sprzyjały deformacji kompozytu.

Temperaturę deformacji kompozytu podniesiono również poprzez zwiększenie lepkości pozornej fazy ciekłej powstającej przy ogrzewaniu, wprowadzając do receptury wytwarzania kompozytu składniki o wysokiej temperaturze topnienia i bardzo drobnym uziarnieniu (w ilościach 5÷10%), w tym: mikronizowany kwarc, kaolin, glinę ogniotrwałą, tlenek glinu. Cząstki tych substancji rozproszone w fazie ciekłej podnoszą w znacznym stopniu lepkość pozorną takiej mieszaniny. Zastosowanie drobno zmielonego piasku kwarcowego oprócz podniesienia lepkości pozornej mieszaniny powoduje podniesienie temperatury topnienia krzemianu.

Opracowano 9 nowych receptur, wg których wytworzono w warunkach laboratoryjnych zmodyfikowane kompozyty. Kompozyty wykonano przez zmieszanie składników (wermikulit, środek wiążący, utwardzacz, dodatki podnoszące odporność na wysokie temperatury), a tak otrzymaną masę umieszczano w formie, prasowano na zimno w prasie hydraulicznej, rozformowywano, a po utwardzeniu suszono w temperaturze 80°C. Kompozyty komórkowe otrzymywano przez umieszczenie w formie rurek z tworzywa sztucznego, które usuwano po utwardzeniu kompozytu. Otrzymywano w ten sposób koliste kanały wzdłuż kompozytu.

Do utwardzania środka wiążącego zastosowanie znajduje fluorokrzemian sodu, dwuoctan glikolu etylenowego lub glikolu propylenowego. Różnica pomiędzy poszczególnymi utwardzaczami polega na szybkości utwardzania masy.

Temperaturę deformacji kompozytów badano w elektrycznym piecu gradientowym w zakresie temperatur 200÷1075°C. Próbkę kompozytu w kształcie beleczek o wymiarach 10x10x200 mm układano w specjalnych łódeczkach, które następnie wprowadzano do komory grzewczej pieca gradientowego w zadanych warunkach temperaturowych.

Korzystne zmiany zaobserwowano w przypadku próbek z dodatkiem 5% gliny ogniotrwałej. Natomiast najlepsze rezultaty, w odniesieniu do uzyskanej temperatury deformacji kompozytu, otrzymano w przypadku próbki z dodatkiem 5% drobnoziarnistego tlenku glinu. Dla tej próbki uzyskano temperaturę deformacji w granicach 1050°C.

W wyniku dokonanej oceny wyglądu kompozytów po wygrzewaniu przez 2 h w piecu gradientowym, w temperaturze od 200 do 1075°C sporządzono dwie nowe receptury, wg których w warunkach laboratoryjnych wykonano zmodyfikowane kompozyty wermikulitowe (w wersji płyt pełnych oraz komórkowych):

[3L+V+AI] kompozyt pełny: zmodyfikowana receptura wytwarzania środka wiążącego + wermikulit + tlenek glinu

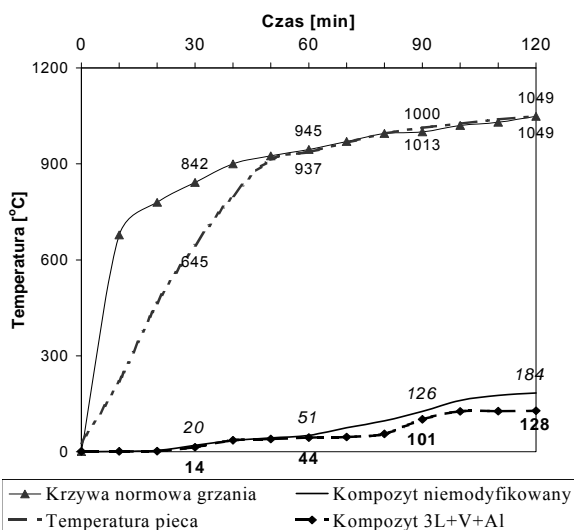
[LG+V+Al] kompozyt pełny: krzemiany sodu + wermikulit + tlenek glinu

[LG+V+Al+W] kompozyt komórkowy (wypełnienie wełna mineralna): krzemiany sodu + wermikulit + tlenek glinu

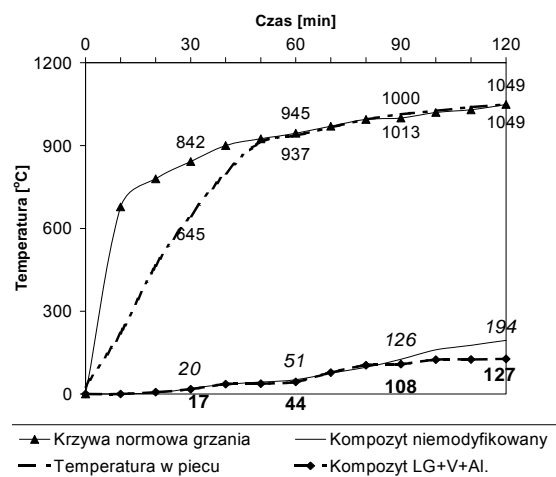
[LG+V+Al] kompozyt komórkowy (wewnętrzne koliste kanały): krzemiany sodu + wermikulit + tlenek glinu

Wstępne badania izolacyjności termicznej zmodyfikowanych kompozytów wykonano w piecu muflowym, symulując parametry krzywej wzorcowej w komorze pieca w oparciu o normę PN-90/B-02851- *Metoda badania odporności ogniowej elementów budynków*.

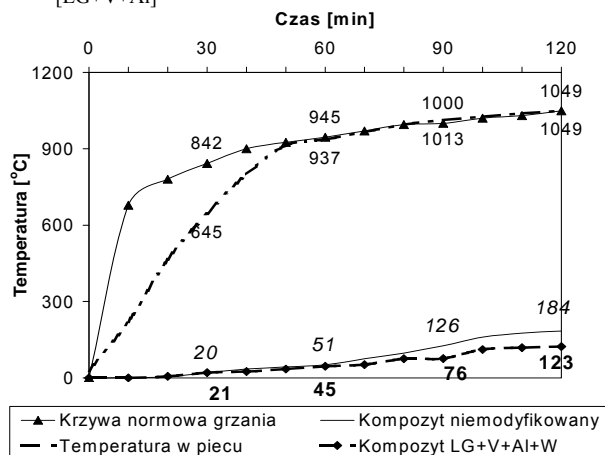
Wyniki badań izolacyjności termicznej kompozytów wykonanych według powyższych receptur przedstawiono na rysunkach 1-4. Dla porównania na wykresach wyznaczono również krzywą izolacyjności termicznej kompozytu niemodyfikowanego.



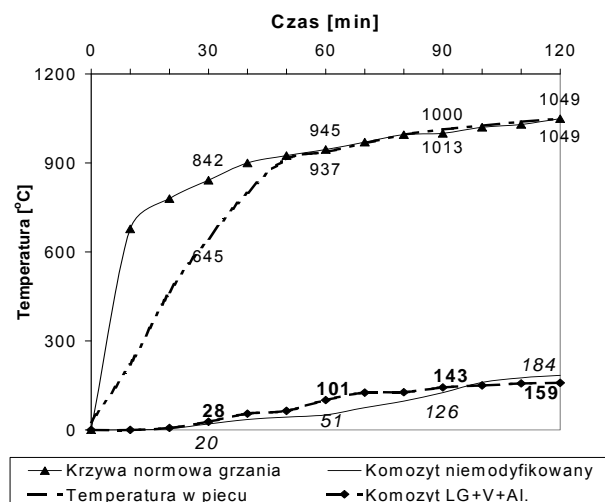
Rys. 1. Krzywa izolacyjności termicznej modyfikowanego kompozytu pełnego - receptura [3L+V+Al]
 Fig. 1. Thermal insulating curve of modified solid composite - formula [3L+V+Al]



Rys. 2. Krzywa izolacyjności termicznej modyfikowanego kompozytu pełnego - receptura [LG+V+Al]
 Fig. 2. Thermal insulating curve of modified solid composite - formula [LG+V+Al]



Rys. 3. Krzywa izolacyjności termicznej modyfikowanego kompozytu komórkowego (wypełnienie wełna mineralna) - receptura [LG+V+Al+W]
 Fig. 3. Thermal insulating curve of modified cellular composite (mineral wool filler) - formula [LG+V+Al+W]



Rys. 4. Krzywa izolacyjności termicznej modyfikowanego kompozytu komórkowego (wewnętrzne kanały koliste) - receptura [LG+V+Al]
 Fig. 4. Thermal insulating curve of modified cellular composite (circular channels inside) - formula [LG+V+Al]

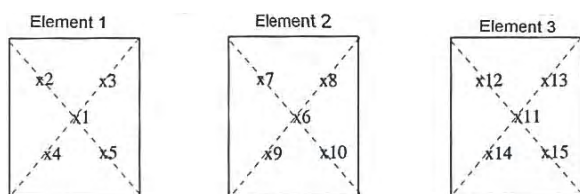
Z rysunków 1-4 wynika jednoznaczna poprawa parametrów izolacyjności termicznej zmodyfikowanych kompozytów. Dla poszczególnych próbek przyrosty temperatur po zewnętrznej stronie kompozytów w 120 minucie trwania testu kształtowały się na poziomie 123÷127°C (wartość dopuszczalna 180°C). Analogicznie dla tych samych kompozytów niemodyfikowanych wartości kształtowały się na poziomie 159÷184°C.

Uzyskane rezultaty badań izolacyjności termicznej w skali laboratoryjnej potwierdzono badaniami odporności ogniowej wg norm: PN-EN 1363-1; PN-EN 1634-1, wykonanymi w Centrum Techniki Okrętowej w Gdańsku. W tym celu wyprodukowano trzy rodza-

je kompozytów według zmodyfikowanych wariantów recepturowych:

- Nr 1 [3L+V+W+Al] zmodyfikowany środek wiążący 3L + wermikulit + wełna mineralna + tlenek glinu,
- Nr 2 [3L+V+Al] zmodyfikowany środek wiążący 3L + wermikulit + tlenek glinu,
- Nr 3 [LG+V+Al] krzemiany sodu + wermikulit + tlenek glinu.

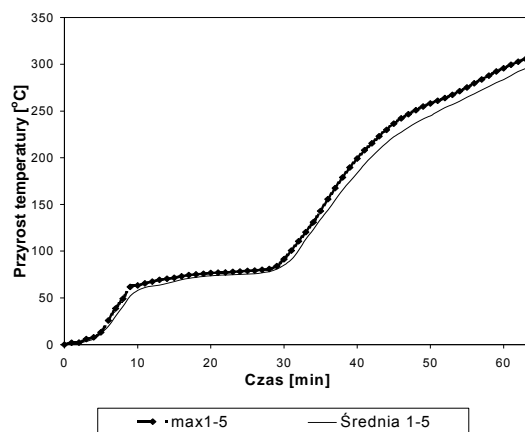
W próbie testowano 3 elementy oznaczone numerami 1-3. Przed rozpoczęciem próby ogniowej elementy osadzono w ścianie wykonanej z cegły ceramicznej o grubości 125 mm. Do pomiaru temperatury stosowano termoelementy powierzchniowe typu NiCr-Ni pokryte niepalną nakładką, połączone z miernikiem Datataker 605 z rozszerzeniem CEM i komputerem (rys. 5).



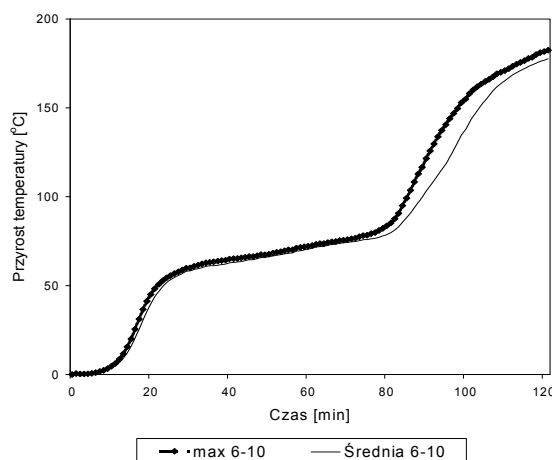
Rys. 5. Rozmieszczenie punktów pomiarowych na powierzchni badanych kompozytów (1-3)

Fig. 5. The location of measuring points in composites investigated (Nos. 1-3)

Przyrosty temperatur na nienagrzewanej powierzchni elementów przedstawiono na rysunkach 6-8. Natomiast w tabeli 1 zestawiono wartości czasu, dla których przyrosty temperatury osiągnęły stan graniczny izolacyjności ogniowej.



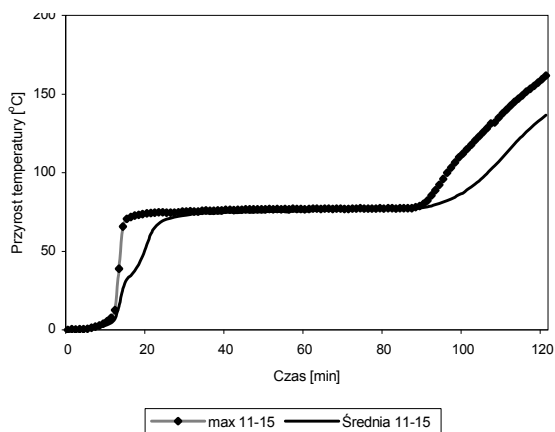
Rys. 6. Przyrost temperatury na nienagrzewanej powierzchni elementu 1
Fig. 6. Temperature rise on unheated surface of element No. 1.



Rys. 7. Przyrost temperatury na nienagrzewanej powierzchni elementu 2
Fig. 7. Temperature rise on unheated surface of element No. 2

TABELA 1. Graniczne przyrosty temperatur na nienagrzewanej powierzchni elementów kompozytowych
TABLE 1. Limiting temperature rise on unheated surfaces of elements of composites

Rodzaj kompozytu	Grubość elementu mm	Czas min	Przyrost temperatury w punktach ΔT , °C					ΔT średni w pkt. 1-5	ΔT max w pkt. 1-5
			1	2	3	4	5		
1 [3L+V+W+Al]	36	35,0	135,6	140,9	131,1	143,1	119,9	134,1	143,1
2 [3L+V+Al]	60	100,0	108,0	130,1	143,6	152,2	154,9	137,8	154,9
3 [LG+V+Al]		121,0	76,0	149,8	161,7	148,3	148,0	136,7	161,7



Rys. 8. Przyrost temperatury na nienagrzewanej powierzchni elementu 3
Fig. 8. Temperature rise on unheated surface of element No. 3

Z krzywych przedstawionych na rysunkach 6-8 oraz w tabeli 1 wynika, że odporność ogniową zgodną z klasą **EI 120** uzyskano dla płytkowego kompozytu wermikulitowego o grubości 60 mm dla wariantu recepturowego [LG+V+Al] oznaczonego numerem 3.

Uzyskane rezultaty poprawy izolacyjności termicznej zmodyfikowanych kompozytów w badaniach wstępnych oraz w ścianie ogniowej potwierdziły korzystny wpływ wprowadzonych zmian w składzie recepturowym środka wiążącego oraz kompozytu.

WŁAŚCIWOŚCI OGNIOPOROWYCH KOMPOZYTÓW PŁYTKOWYCH

Badaniom poddano kompozyty ogniozaporowe wytworzone wg receptury 3, [LG+V+Al], opartej na spęcznionej frakcji wermikulitu powiązanych za pomocą płynnych mineralnych środków wiążących, będących produktem polikondensacji krzemianów sodu z dodatkiem tlenku glinu. Właściwości fizykomechaniczne omawianych kompozytów ogniozaporowych przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Właściwości fizykomechaniczne kompozytów ognio- zaporowych

TABLE 2. Physical and mechanical properties of fire barrier composites

Parametr	Jednostka	Wartość średnia
Grubość	mm	58,90
Gęstość	kg/m	359,74
Palność	klasa	materiał niepalny
Współczynnik przewodzenia ciepła λ	W/(m · K)	0,1090
Spęcznienie: po 24 h	%	0,29
Wilgotność	%	9,96
Wytrzymałość na zginanie statyczne	MPa	0,3
Wytrzymałość na rozrywanie	MPa	0,11

Z tabeli 2 wynika, że gęstość płyt kompozytowych kształtuje się na poziomie 360 kg/m^3 . Na uwagę zasługuje parametr spęczniania na grubość, który wskazuje, że kompozyty po moczeniu w wodzie praktycznie nie zmieniają wymiarów.

WNIOSKI

1. Kompozyty wermikulitowe wytwarzane na bazie spęcznionej frakcji wermikulitu oraz płynnych mineralnych środków wiążących na bazie krzemianów sodu oraz tlenków glinu stanowią materiał płytkowy o wysokiej odporności ogniowej oraz dobrej izolacyjności termicznej.
2. Wytwarzanie kompozytów w wersji komórkowej umożliwia obniżenie gęstości, co w przypadku materiałów wypełniających ma istotne znaczenie.
3. Technologia wytwarzania kompozytów jest nieskomplikowana. Umożliwia produkowanie elementów płytkowych pełnych oraz o strukturze komórkowej z krawędziami prostymi i profilowanymi.
4. Właściwości fizykomechaniczne kompozytów ogniozaporowych zbliżone są do innych mineralnych kompozytów płytkowych.
5. Zakłada się, że ogniozaporowe kompozyty wermikulitowe po przeprowadzeniu szczegółowych badań znajdą zastosowanie jako materiały wypełniające w drzwiach przeciwpożarowych, w budownictwie jako przegrody ogniowe o długim czasie odporności ogniowej, a także w transporcie.

LITERATURA

- [1] Kozłowski R., Helwig M., Przepiera A., Miciukiewicz A., Flame-Retardant Composite Particleboards Based on By-Products of Fibrous Plants and Other Materials, eds. D.V. Plac-kett, E.A. Dunningham, Pacific Rim Bio-Based Composites, FRI Bulletin No. 177 Rotorua, New Zealand 1992, 320-325.
- [2] Kozłowski R., Helwig M., Przepiera A., Influence of Adhesives on the Properties of Composite Materials Based on Lignocellulosic Particles and Some Mineral Compounds, Wpływ środków wiążących na właściwości płyt kompozytowych na bazie cząstek lignocelulozowych i mineralnych, Natural Fibres - Włókna Naturalne 1995, XXXIX, 169-176.
- [3] Kozłowski R., Helwig M., Przepiera A., Light-Weight, Environmentally Friendly Fire Retardant Composite Boards for Panelling and Construction, ed. A.A. Moslemi, Inorganic-Bonded Wood and Fiber Composite Materials, vol. 4, Spokane 1995, 6-11.
- [4] Kozłowski R., Mieleniak B., Helwig M., Przepiera A., Flame Resistant Lignocellulosic-Mineral Composite Particleboards, Polymer Degradation and Stability, 64, Elsevier 1999, 523-528.
- [5] Kozłowski R., Helwig M., Przepiera A., Properties of Fire-Retardant Particleboards Glued with Adhesives on the Basis of Polycondensation Products of Polyborates and Polyphosphates of Urea with Silicates, Book of Abstracts of Technical Forum Presentations at 23rd International Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman, 4-6 April 1989, 11.
- [6] Kozłowski R., Mieleniak B., Helwig M., Influence of the Amount and Kind of Mineral Particles on the Properties of Flame Retardant Composite Particleboards, Proceedings of the Second Pacific Rim Bio-Based Composite Symposium, Vancouver, 6-9.11.1994, 109.
- [7] Kozłowski R., Helwig M., Fire Retardancy of Lignocellulosic Composites, Proceedings of the 9th Annual BBC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 1-3.06.1998, Stamford USA.
- [8] Kozłowski R., Mieleniak B., Helwig M., Fiedorow R., Unexfoliated and Exfoliated vermiculite as a Fire Barrier in lignocellulosic Particleboards, Proceedings of the 7th International Inorganic-Bonded wood and Fiber Composite Materials Conference 25-27 10. 2000, Sun Valley Resort Ketchum, Idaho.
- [9] Kozłowski R., Mieleniak B., Fiedorow R., The Lignocellulosic and Vermiculite Composite As Fire Barriers, Kompozyty z cząstek lignocelulozowych i wermikulitu jako bariery ogniowe, Kompozyty Composites, edited by Technical University of Lodz, 2002, 2, 3, 42-46.
- [10] Kozłowski R., Mieleniak B., Fiedorow R., Flammability and Thermal Insulation Properties of some Mineral Composites at Different Temperatures, 13th Annual BCC Conference on Flame Retardancy: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford May 2002.
- [11] PN-EN 1363-1:2001 Badania odporności ogniowej Cz. 1. Wymagania ogólne.
- [12] PN-EN 1634-1:2002 Badania odporności ogniowej zestawów drzwiowych i żaluzjowych, Cz. 1. Drzwi i żaluzje przeciwpożarowe.

Recenzent
Lech Czarnecki