

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**Διερεύνηση της αντιπυρικής δράσης και  
συνέργειας χημικών πρόσθετων σε  
φυσικά πολυμερή με αναλυτικές  
τεχνικές και πειράματα πεδίου**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ Χ. ΤΣΑΠΑΡΑ**

Χημικού Μηχανικού δ/χου ΕΜΠ

**Επιβλέπων: Σ. Λιοδάκης Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα 2014**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**

**Στυλιανός Λιοδάκης**, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Ευριπίδης Λόης**, Καθηγητής ΕΜΠ

**Νικόλαος Μαρκάτος**, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

**Στυλιανός Λιοδάκης**, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Ευριπίδης Λόης**, Καθηγητής ΕΜΠ

**Νικόλαος Μαρκάτος**, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

**Κωνσταντίνα Κόλλια**, Καθηγήτρια ΕΜΠ

**Στυλιανός Λιοδάκης**, Καθηγητής ΕΜΠ

**Αθηνά Παππά**, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

**Νικόλαος Τζαμτζής**, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

**Κωνσταντίνος Κορδάτος**, Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ

*«Δεν γνωρίζω τίποτα που να επαινεί περισσότερο τη δόξα των Ελλήνων  
όσο αυτά τα λόγια του Κικέρωνα:  
Θυμήσου, Κουίντιε, ότι διοικείς Έλληνες  
οι οποίοι εκπολίτισαν όλους τους λαούς  
διδάσκοντάς τους την πραότητα και την ανθρωπιά  
και σε αυτούς η Ρώμη οφείλει τα φώτα που κατέχει»*

Chateaubriand,  
*Itinéraire de Paris à Jérusalem* II, Pléiade

**Jacqueline de Romilly**  
της Γαλλικής Ακαδημίας

Ε Κ Τ Ω Ρ

εκδ. ΤΟ ΑΣΤΥ, Αθήνα 1998, σελ.78

## Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το διάστημα 2008-2013.

Για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, εφαρμόστηκαν και συνδυάστηκαν αναλυτικές και εργαστηριακές τεχνικές όπως και πειράματα πεδίου, με στόχο την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης και της μεταξύ τους συνέργειας χημικών πρόσθετων (χημικών επιβραδυντών), σε φυσικά πολυμερή (λιγνοκυτταρινούχα). Τα πειράματα πεδίου σχεδιάστηκαν με στόχο την μελέτη δασικών πυρκαγιών όπως επίσης και πυρκαγιών οικιστικής ξύλινης κατασκευής.

Από την παρούσα διατριβή προέκυψαν πέντε δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά, δυο παρουσιάσεις σε εθνικά συνέδρια και δυο συμμετοχές σε ημερίδες του Ε.Μ.Π.

Με ξεχωριστό τρόπο θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της προσπάθειάς μου ως υποψήφια διδάκτωρ:

- ❖ Τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Στυλιανό Λιοδάκη για την εμπιστοσύνη του να με εντάξει στην ερευνητική του ομάδα, την καθοδήγησή του και για όλες τις ευκαιρίες που μου προσέφερε το χρονικό διάστημα της παρουσίας μου στο εργαστήριο.
- ❖ Τους καθηγητές κ. Νικόλαο Μαρκάτο και κ. Ευριπίδη Λόη για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν ως μέλη τις τριμελούς εξεταστικής επιτροπής και τις συμβουλές τους.
- ❖ Τον κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, την κα. Αθηνά Παππά, τον κ. Νικόλαο Τζαμτζή και την κα. Κωνσταντίνα Κόλλια για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν ως μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.
- ❖ Τους συναδέλφους από το εργαστήριο Γιάννη Αντωνόπουλο, Τηλέμαχο Κακαρδάκη, Αντώνη Τσακιράκη, Μάγδα Τσουκαλά, Ελπίδα Ευθυμίου και Χαράλαμπο Μιχαλόπουλο για την άψογη συνεργασία και την αμέριστη βοήθειά τους, όλο αυτό το χρονικό διάστημα.
- ❖ Τον διδάκτορα και αξιωματικό του Πυροσβεστικού Σώματος κ. Διονύση Βορίση για την καθοδήγηση, υποστήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές και τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε από την αρχή της διδακτορικής μου

διατριβής. Επίσης, θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Ηρακλή Αγιοβλασίτη για την βοήθεια και την συνεργασία του σε κρίσιμες φάσεις αυτής της προσπάθειας.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον διδάκτορα Δημήτρη Μπακιρτζή, για την καθοδήγηση, την ηθική συμπαράσταση, τον διαρκή προβληματισμό για την αναζήτηση της γνώσης και της αλήθειας που μου ενέπνευσε και τις αμέτρητες ώρες που αφιέρωσε στη συνεργασία μας. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά του θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

## Εισαγωγή

Κάθε χρόνο εκδηλώνονται μεγάλες καταστροφές από πυρκαγιές που κατακαίουν δασικές εκτάσεις και απειλούν οικιστικές περιοχές. Αυτός είναι ο λόγος που η επιστημονική έρευνα έχει οδηγηθεί στην ανάπτυξη χημικών επιβραδυντικών συστημάτων για την αντιμετώπισή τους. Στόχος είναι η συνεχής βελτίωση των επιβραδυντικών συστημάτων ώστε να γίνονται πιο αποδοτικά, εύκολα στην εφαρμογή τους, φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους.

Οι δασικές ύλες κατατάσσονται στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (φυσικά πολυμερή) τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη ευφλεκτικότητα. Η σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευσή τους αλλά σε γενικές γραμμές αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη. Ειδικότερα η κυτταρίνη συνιστά το μεγαλύτερο σε αφθονία φυσικό πολυμερές διότι αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό όλων των φυτικών ιστών.

Ένας από τους τρόπους αντιμετώπισης μιας πυρκαγιάς είναι η χρήση χημικών επιβραδυντικών ουσιών. Στόχος τους είναι να επιβραδύνουν και τελικά να καταστείλουν την εξάπλωσή της. Προστίθενται στο νερό και εφαρμόζονται με εναέρια μέσα ή επώμιους πυροσβεστήρες. Οι χημικοί επιβραδυντές δρουν είτε με κάποιον φυσικό μηχανισμό (π.χ. ψύξη, αραίωση των καύσιμων αερίων) είτε με χημικό μηχανισμό (π.χ. αντίδραση στην στερεή φάση). Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους καθώς και το κόστος αγοράς τους.

Η θερμική ανάλυση (Thermal Analysis) αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας ενός χημικού επιβραδυντή, παρέχοντας διάφορα κριτήρια για τον σκοπό αυτό, όπως το στερεό υπόλειμμα, τη θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός διάσπασης γίνεται μέγιστος, τον ρυθμό απώλειας μάζας κτλ. Μέχρι τώρα τα κριτήρια αυτά της θερμικής ανάλυσης εφαρμόζονταν μεμονωμένα. Η πρόκληση ήταν να συνδυαστούν με μια συλλογιστική και να εκφράσουν με ενιαίο τρόπο την αποτελεσματικότητα ενός χημικού επιβραδυντή. Βασιζόμενοι στη βιβλιογραφία και σε παλαιότερες διδακτορικές διατριβές καθώς και σε ένα μεγάλο όγκο πειραμάτων θερμικής ανάλυσης, καταλήξαμε στην εισαγωγή μιας μεθόδου αξιολόγησης που συνδυάζει όλες τις παραπάνω παραμέτρους για τον καθορισμό ενός αξιόπιστου δείκτη επιβράδυνσης μιας ουσίας.

Παρόλο που η θερμική ανάλυση, όπως και όλες οι αναλυτικές τεχνικές (μικρή κλίμακα), δίνουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα ενός επιβραδυντικού υλικού, υπάρχει ανάγκη σύνδεσης με πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας (μεσαία και μεγάλη). Στη μεσαία κλίμακα ανήκουν εργαστηριακές δοκιμές (lab-scale tests) όπως η μέθοδος ελαχίστου οξυγόνου (LOI) και στη μεγάλη κλίμακα ανήκουν πειράματα πεδίου (field experiments). Σε ένα πείραμα πεδίου οι συνθήκες και οι ποσότητες των δειγμάτων προσομοιάζουν πραγματικές συνθήκες πυρκαγιάς. Από την άλλη όμως, ο χρόνος σχεδιασμού και το κόστος είναι αποτρεπτικά για συχνή υλοποίησή τους και σε αυτό το σημείο έγκειται η ανάγκη σύνδεσης των αποτελεσμάτων με αυτά της θερμικής ανάλυσης.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ζήτημα της συνέργειας, δηλαδή της βελτίωσης της αποτελεσματικότητας ενός συστήματος χημικών επιβραδυντών. Αυτή η βελτίωση μπορεί να οφείλεται για παράδειγμα στον συνδυασμό των διαφορετικών μηχανισμών δράσης κάθε επιβραδυντή, στην ενίσχυση κάποιου κοινού μηχανισμού κτλ. Σε συνδυασμό με τα προηγούμενα, ιδιαίτερη έμφαση μπορεί να δοθεί στην αξιολόγηση της συνέργειας με αναλυτικές τεχνικές (π.χ. θερμική ανάλυση), με πειράματα πεδίου, αλλά και με μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

## Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνήθηκε η επιβραδυντική και συνεργιστική δράση διάφορων χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μικρής και μεσαίας κλίμακας στον πρώτο και στον δεύτερο πειραματικό κύκλο και μεγάλης κλίμακας (πειράματα πεδίου) στον τρίτο πειραματικό κύκλο.

Στον πρώτο κύκλο εργασιών διερευνήθηκε με τις μεθόδους της θερμικής ανάλυσης (TG/DTG) και με φασματοσκοπία υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (FTIR-ATR) η επίδραση του φωσφορικού διαμμωνίου ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ή DAP) στη θερμική διάσπαση της δασικής ύλης (φυσικό πολυμερές) *Olea europaea* (ελιά). Η συγκέντρωση του DAP ήταν 15% w/w. Προκειμένου να εξεταστεί αν το DAP έχει χημική (chemical effect) ή προσθετική επίδραση (additive effect) στην *Olea europaea* κατασκευάστηκε μια θεωρητική καμπύλη και συγκρίθηκε με την TGA καμπύλη της *Olea europaea* που έχει επεξεργαστεί με 15% DAP (πειραματική). Ακόμη, τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διασπάσεων της *Olea europaea* από τη θερμική ανάλυση, εξετάστηκαν με FTIR-ATR. Και από τις δυο μεθόδους επιβεβαιώθηκε η χημική επίδραση του DAP.

Επίσης εξετάστηκε η επιβραδυντική δράση τεσσάρων χημικών ουσιών στο ίδιο φυσικό πολυμερές με μια μέθοδο αξιολόγησης που στηρίζεται στη μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων που λαμβάνονται από τη θερμική ανάλυση (DTG). Οι χημικοί επιβραδυντές που επιλέχθηκαν ήταν οι: φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), θειικό αμμώνιο ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ή AS), όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ) και βρωμιούχο αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) ήδη γνωστοί για την επιβραδυντική τους δράση. Η αξιολόγηση των επιβραδυντών πραγματοποιήθηκε με μια νεοεισαγόμενη μέθοδο που στηρίζεται στη μαθηματική επεξεργασία δεδομένων που προέρχονται από τη διαφορική θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTG). Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στη μέθοδο αυτή για τον καθορισμό της επιβραδυντικής απόδοσης είναι: το βάθος της κύριας κορυφής (της κυτταρίνης), η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή, το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση και η συνολική απώλεια μάζας. Η παραπάνω μέθοδος αξιολόγησης αντιπαραβλήθηκε με το κριτήριο του στερεού υπολείμματος και τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου RLOI.



Με βάση αυτήν τη μέθοδο αξιολόγησης οι επιβραδυντές κατατάχθηκαν σύμφωνα με την επιβραδυντική τους απόδοση. Ακόμη, η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό μιας ζώνης βέλτιστων συγκεντρώσεων για κάθε επιβραδυντή (optimum concentration zone % w/w) όπως και για μια τιμή βέλτιστης συγκέντρωσης (optimum concentration value % w/w).

Εφόσον η μέθοδος εφαρμοζόμενη σε σύστημα ενός επιβραδυντή έδωσε αξιόπιστα αποτελέσματα, στην επόμενη φάση οδηγήσαμε σε διμερή επιβραδυντικά συστήματα και διερεύνηση της πιθανής συνέργειας μεταξύ των επιβραδυντών των συστημάτων αυτών. Οι χημικοί επιβραδυντές που εξετάστηκαν ήταν αυτοί της πρώτης φάσης. Στους συνδυασμούς ανά δυο μεταξύ DAP, AS και  $\text{NH}_4\text{Br}$  παρατηρήθηκε συνέργεια, ενώ στους συνδυασμούς του  $\text{NaHCO}_3$  με τους υπόλοιπους επιβραδυντές παρατηρήθηκε ανταγωνισμός. Τέλος λαμβάνοντας υπόψη και οικονομικά κριτήρια προέκυψαν οι πιο συμφέρουσες λύσεις, μεταξύ των επιβραδυντών και των μιγμάτων τους.

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο προτάθηκε ο συνδυασμός δυο επιβραδυντικών υλικών, διερευνήθηκε η μεταξύ τους συνέργεια και αξιολογήθηκε η επιβραδυντική δράση του μίγματος αυτού σε ξύλο. Τα υλικά αυτά ήταν α) το πολυακρυλικό νάτριο  $[(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-)_n]$  το οποίο με προσθήκη νερού μετατρέπεται σε gel και β) το εμπορικό μίγμα των ορυκτών υδρομαγνησίτη  $[\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$  –χουντίτη  $[\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4]$  γνωστό με την ονομασία Securoc. Ως φυσικό πολυμερές επιλέχθηκε ξύλο *Pinus sylvestris* (δασική πεύκη). Αρχικά, για λόγους σύγκρισης, εφαρμόστηκαν τα παραπάνω επιβραδυντικά υλικά μεμονωμένα καθώς και ο ήδη γνωστός για την αποτελεσματικότητά του χημικός επιβραδυντής DAP.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα πεδίου. Στο πρώτο διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα της επιβραδυντικής δράσης του μίγματος gel-ορυκτού σε δοκίμια ξύλου *Pinus sylvestris*, σε συνθήκες που αναπτύχθηκαν στο εσωτερικό καιγόμενου ξύλινου οικίσκου. Προετοιμάστηκαν δέκα δοκίμια, δύο εμποτίστηκαν με απιονισμένο νερό τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες, δύο εμποτίστηκαν με DAP, δύο με Securoc, δύο με πολυακρυλικό νάτριο και δύο με μίγμα πολυακρυλικού νατρίου-Securoc. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν το ένα δίπλα στο άλλο σε ίσες αποστάσεις στο πάτωμα του οικίσκου και εκτέθηκαν ομοιόμορφα στην φωτιά που αναπτύχθηκε στο εσωτερικό του. Μετά τη θερμική καταπόνηση του

οικίσκου στη φωτιά για 45 λεπτά, προσδιορίστηκε με ζύγιση του στερεού υπολείμματος, ποιο δοκίμιο φάνηκε πιο ανθεκτικό δηλαδή ποιος επιβραδυντής έδρασε αποτελεσματικότερα.

Τόσο από τη θερμική ανάλυση, όσο και από το πείραμα πεδίου προέκυψε το συμπέρασμα πως υπάρχει συνέργεια μεταξύ gel και των ορυκτών υδρομαγνησίτη-χουντίτη, η οποία οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης του κάθε επιβραδυντικού υλικού. Αν ληφθεί υπόψη πως και τα δυο υλικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον και πιο οικονομικά σε σχέση με εμπορικούς χημικούς επιβραδυντές, το μίγμα gel-ορυκτών μπορεί να θεωρηθεί ως μια καινούρια πρόταση στον τομέα της επιβράδυνσης φυσικών πολυμερών.

Στο δεύτερο πείραμα πεδίου έγινε προσομοίωση δασικής πυρκαγιάς σε μια έκταση 36m<sup>2</sup> καλυμμένη με δασική ύλη (κομμένα ξηραμένα κλαριά) και παρουσιάστηκε η επιβραδυντική δράση των υλικών DAP και Securoc. Οι δασικές ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πεύκο (*Pinus halepensis*), πουρνάρι (*Quercus Coccifera*) και ελιά (*Olea europaea*). Η έκταση χωρίστηκε σε τρεις ζώνες, στην πρώτη δεν εφαρμόστηκε κάποιος επιβραδυντής (ζώνη μάρτυρας), στη δεύτερη εφαρμόστηκε DAP και στην τρίτη DAP και Securoc. Μακροσκοπικά εκτιμήθηκε το ύψος της φλόγας κατά τη διάρκεια του πειράματος και πώς αυτό επηρεάστηκε από την παρουσία των επιβραδυντικών υλικών. Το μέγιστο ύψος της φλόγας στη ζώνη μάρτυρα έφτασε τα 9m, ενώ στις ζώνες με τα επιβραδυντικά υλικά 4-4,5m. Επίσης η καύση διατηρήθηκε για τριπλάσιο χρόνο στις ζώνες στις οποίες είχαν εφαρμοστεί τα επιβραδυντικά υλικά. Φαίνεται λοιπόν πως οι επιβραδυντές μείωσαν δραματικά τον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας (Heat Release Rate, HRR).

## Abstract

In the present PhD thesis the fire retardancy of various chemical additives and their synergistic effects on natural polymers were studied.

At the first part of experiments, the effect of DAP ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) as fire retardant on the thermal degradation of the lignocellulosic material *Olea europaea* was investigated employing thermal analysis (TG/DTG) and infrared spectroscopy-attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Olea europaea* was treated with DAP 15% w/w. Using the TGA curves of DAP and *Olea europaea* (pristine) respectively, a calculated curve has arisen and was compared to the measured one. Also, mass residues obtained at characteristic temperatures of the polymer's thermal decomposition were examined by FTIR-ATR. From both methods, it was verified that DAP has a chemical and not an additive effect on *Olea europaea*.

Also, the impact of four well known fire retardants on combustion of a lignocellulosic material was evaluated employing a mathematical routine based on calculations of thermal analysis (DTG). The fire retardants used ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (DAP), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (AS), NaHCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Br), were inorganic salts, with demonstrated fire retardancy effects for forest species. The forest fuel examined was *Olea europaea*. A mathematical method based on the DTG curve for the assessment of the relative efficiency of a fire retardant on a natural polymer has been proposed. The parameters comprising the formula were: i) the depth of the main peak, ii) the main decomposition peak temperature, iii) the temperature range of the DTG curve and iv) the area above the curve (mass loss). The results were related to the mass residue criterion and the RLOI, which are commonly used for the assessment of a fire retardant effectiveness.

This method was used for a comparative ranking of the impact of fire retardants on the natural polymer matrix. It was also used for the determination of an optimum concentration zone (% w/w) and an optimum efficiency concentration value (% w/w).

The method was employed for the evaluation of fire retardant systems (multiple additives), a case where synergy or antagonistic effects may be observed. In order to investigate the potential synergistic effects of the fire retardants with each other on *Olea europaea*, they were combined in systems two by two. The combinations of DAP, AS and NH<sub>4</sub>Br display a synergy of action (i.e. the effectiveness of each one

was enhanced in the presence of the other fire retardant), whereas the combinations of  $\text{NaHCO}_3$  with the other fire retardants displayed antagonism. Taking into account financial criteria, the best economic outcomes were proposed among the fire retardants and their mixtures.

At the second part of experiments, the effectiveness of a new fire retardant mixture, which consists of a short-term (gel) and a long-term (carbonate mineral) fire retardant was assessed. Its thermal degradation behavior was examined on *Pinus sylvestris* L. wood and compared to three known fire retardant products alone: DAP, sodium polyacrylate (gel) and huntite/hydromagnesite in a commercial form (Securoc). Thermal analysis (TG/DTG) was employed for accurate screening of the samples' flammability properties.

At the third part of experiments, two field experiments were carried out. At the first one the effectiveness of the mixture gel-minerals on wooden blocks *Pinus sylvestris* was assessed under conditions developed in the interior of a wooden hovel set in fire. The wooden blocks were treated for comparison with DAP, sodium polyacrylate (gel) and the minerals huntite/hydromagnesite. The wooden samples were carefully placed at specific positions on the centre of the floor of the wooden construction which was constantly monitored. After the extinguishment of the fire, the *char* was removed from the half-burnt blocks. The remaining wood from each block was weighed. Thus, the mass residue (%) of every block was calculated. The mixture increasing the mass residue more than the other fire retardants, exhibited the best fire-retardant performance.

According to the results from thermal analysis and the field experiment, the proposed mixture of a gel (sodium polyacrylate) and a carbonate mineral (huntite/hydromagnesite) leads to improved fire retarding efficiency for wooden materials by combining water insulation and chemical retardation, thus exhibiting a synergistic effect. Taking in account, that a) they are not harmful to the environment and b) they are economically advantageous compared to commercial forest fire retardant products, the mixture can be considered as a new proposal to the field of fire retardancy on natural polymers.

At the second large scale test, the effectiveness of different fire retardants (DAP and Securoc) was evaluated through a field experiment simulating a forest fire. An area of  $36\text{m}^2$  was covered with dry branches of *Pinus halepensis*, *Quercus Coccifera* and *Olea*

*europaea*. The area was divided in three zones, the first one was not treated with a fire retardant (pristine zone), the second one was treated with DAP and the third one with DAP and Securoc. Macroscopically, the height of the flame was estimated during the experiment and how it was affected by the fire retardants. The maximum height of the flames at the pristine zone reached 9m while at the zones treated with the fire retardants reached 4-4,5m. Moreover, flames were observed at the treated zones with the fire retardants for a time period three times as long the time period at the pristine zone. It is obvious that the fire retardants reduced the heat release rate (HRR) dramatically.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	ii
Εισαγωγή .....	iv
Περίληψη .....	vi
Abstract.....	ix
Περιεχόμενα.....	xii
Ακρωνύμια.....	xvi
Εικόνες.....	xviii
Σχήματα .....	xix
Πίνακες.....	xxi
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1. Φυσικά Πολυμερή.....	1
1.1. Γενικά.....	1
1.2. Κυτταρίνη.....	3
1.2.1. Γενικά .....	3
1.2.2. Δομή.....	3
1.2.3. Θερμική Διάσπαση Κυτταρίνης .....	4
1.3. Ημικυτταρίνες.....	6
1.3.1. Γενικά .....	6
1.3.2. Δομή.....	7
1.3.3. Θερμική Διάσπαση Ημικυτταρινών .....	7
1.4. Λιγνίνη .....	8
1.4.1. Γενικά .....	8
1.4.2. Δομή.....	9
1.4.3. Θερμική Διάσπαση Λιγνίνης.....	10
2. Φωτιά και καύση .....	12
2.1. Γενικά.....	12
2.2. Κατηγοριοποίηση φωτιάς σε τέσσερα φαινόμενα.....	13
2.2.1. Φλόγες Διάχυσης.....	13
2.2.2. Πυράκτωση.....	14
2.2.3. Αυθόρμητη Καύση (Ανάφλεξη).....	15
2.2.4. Προανεμιγμένες Φλόγες.....	15
2.3. Ανάφλεξη στερεών καυσίμων .....	15

3. Συμπεριφορά πολυμερών κατά την Θερμική τους Διάσπαση .....	16
3.1. Γενικά.....	16
3.2. Χημικοί Μηχανισμοί κατά την Θερμική Διάσπαση των Φυσικών Πολυμερών .....	20
3.3. Φυσικά Πολυμερή και Θερμογόνος Δύναμη .....	20
4. Επιβράδυνση .....	21
4.1. Γενικά.....	21
4.2. Φυσικοί μηχανισμοί επιβράδυνσης.....	22
4.3. Χημικοί μηχανισμοί επιβράδυνσης.....	22
4.4. Επιβραδυντές.....	23
4.4.1. Γενικά .....	23
4.4.2. Ανόργανα Γενικά.....	24
4.4.3. Μεταλλικές ενώσεις (ή Μεταλλικά υδροξείδια) .....	24
4.4.4. Ορυκτά ανθρακικά άλατα .....	25
4.4.5. Οξείδια του βορίου .....	27
4.4.6. Ενώσεις αλογόνων.....	27
4.4.7. Επιβραδυντές με βάση τον φώσφορο .....	28
4.4.8. Θειϊκές Ενώσεις.....	32
4.4.9. Ανθρακικές Ενώσεις.....	32
4.4.10. Άλλες Κατηγορίες Επιβραδυντικών .....	35
5. Συνέργεια .....	35
5.1. Γενικά.....	35
5.2. Συνέργεια και μηχανικές ιδιότητες .....	37
5.3. Συνέργεια και Περιβάλλον .....	38
5.4. Συνέργεια και βέλτιστο σημείο (optimal synergy) .....	39
5.5. Συνέργεια και υλικά χωρίς επιβραδυντική δράση .....	39
5.6. Συνέργεια και Ανταγωνισμός .....	40
5.7. Συνέργεια και Φυσικά Πολυμερή.....	41
5.8. Συνέργεια και μέθοδοι ανάλυσης .....	42
6. Αναλυτικοί Τρόποι Διερεύνησης Θερμικής Συμπεριφοράς.....	43
6.1. Θερμοαναλυτικές Τεχνικές .....	43
6.2. Μέθοδος Ελαχίστου Οξυγόνου (LOI).....	45
6.2.1. Relative Limiting Oxygen Index (RLOI) .....	46
6.3. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (Infrared spectroscopy-IR) .....	46

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	47
7. Συσκευές .....	48
7.1. Θερμοζυγός .....	48
7.2. Συσκευή δοκιμασιών δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI) .....	48
7.3. Φασματόμετρο .....	49
7.4. Μύλος Άλεσης .....	50
7.5. Μηχανικά Κόσκινα .....	50
7.6. Θάλαμος Εγκλιματισμού .....	51
7.7. Χειροκίνητη Υδραυλική Πρέσα .....	51
7.7. Αναλυτικός Ζυγός .....	51
8. Υλικά .....	52
8.1. <i>Olea europaea</i> .....	52
8.1.1. Γενικά .....	52
8.1.2. Χημική Σύσταση .....	53
8.2. <i>Pinus sylvestris L.</i> .....	54
8.2.1. Γενικά .....	54
8.2.2. Χημική Σύσταση .....	54
<b>A΄ Κύκλος Εργασιών</b> .....	55
9. Διερεύνηση της επίδρασης του DAP στο φύλλωμα της <i>Olea europaea</i> .....	56
9.1. Εισαγωγή .....	56
9.2. Πειραματικό .....	56
9.3. Συμπεράσματα .....	64
10. Θερμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δράσης χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή - εισαγωγή μαθηματικού τύπου. ....	65
10.1. Εισαγωγή .....	65
10.2. Πειραματικό Μέρος .....	67
10.3. Συμπεράσματα .....	73
11. Θερμική ανάλυση και εφαρμογή του μαθηματικού τύπου για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ χημικών επιβραδυντών. ....	74
11.1. Εισαγωγή .....	74
11.2. Πειραματικό Μέρος .....	74
11.3. Συμπεράσματα .....	91
<b>B΄ Κύκλος Εργασιών</b> .....	92



12. Εφαρμογή θερμικής ανάλυσης για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο <i>Pinus sylvestris</i> L. ....	93
12.1. Εισαγωγή .....	93
12.2. Πειραματικό Μέρος .....	94
12.3. Συμπεράσματα .....	99
<b>Γ' Κύκλος Εργασιών</b> .....	100
13. Πείραμα πεδίου για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο <i>Pinus sylvestris</i> L. ....	101
13.1. Εισαγωγή .....	101
13.2. Πειραματικό Μέρος .....	102
13.3. Συμπεράσματα .....	108
14. Πείραμα πεδίου προσομοίωσης δασικής πυρκαγιάς για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών. ....	109
14.1. Εισαγωγή .....	109
14.2. Πειραματικό Μέρος .....	111
14.3. Συμπεράσματα .....	121
15. Συμπεράσματα.....	122
15.1. Επιμέρους Συμπεράσματα.....	122
15.2. Γενικά Συμπεράσματα.....	126
16. Προοπτικές.....	128
Βιβλιογραφία .....	129
Παραρτήματα.....	141
Παράρτημα Α: Συντακτικοί τύποι και φυσικοχημικές ιδιότητες χημικών επιβραδυντικών ουσιών. ....	141
Παράρτημα Β: Τιμή αγοράς χημικών επιβραδυντών .....	145
Παράρτημα Γ: Ευρωκώδικας 5 .....	146
Παράρτημα Δ: Δημοσιευμένο έργο.....	148
Άρθρα σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με σύστημα κριτών (peer reviewed journals)	
• Assessment of the impact of fire retardants on the combustion of natural polymers employing DTG and LOI	
• Thermal analysis of <i>Pinus sylvestris</i> L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants	
• ATR investigation of the mass residue from the pyrolysis of fire retarded lignocellulosic materials	
• Forest Fire Retardancy Evaluation of Carbonate Minerals Using DTG and LOI	
• How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI	

## **Ακρωνύμια**

<b>APP</b>	Ammonium PolyPhosphate Πολυφωσφορικό Αμμώνιο
<b>AS</b>	Ammonium Sulphate Θειϊκό Αμμώνιο
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials Αμερικανική Ένωση για τις Δοκιμές και τα Υλικά
<b>ATH</b>	Υδροξείδιο του Αργιλίου
<b>CR</b>	Securoc C10 (ορυκτό)
<b>CRW</b>	Securoc-wood Ξύλο επεξεργασμένο με Securoc
<b>DAP</b>	Diammonium Phosphate Μονόξινο Φωσφορικό Διαμμώνιο
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry Διαφορική Θερμιδομετρική Σάρωση
<b>DTA</b>	Differential Thermal Analysis Διαφορική Θερμική Ανάλυση
<b>DTG</b>	Differential ThermoGravimetry Διαφορική Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση
<b>DW</b>	DAP-wood Ξύλο επεξεργασμένο με DAP
<b>E</b>	Efficiency Αποτελεσματικότητα
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectrometry Φασματοσκοπία υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier
<b>FTIR-ATR</b>	Attenuated Total Reflectance Φασματοσκοπία Υπερύθρου Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης
<b>GCRW</b>	Gel-CR-wood Ξύλο επεξεργασμένο με μίγμα gel-Securoc

<b>GW</b>	Gel-wood Ξύλο επεξεργασμένο με gel
<b>HRR</b>	Heat Release Rate Ρυθμός Έκλυσης Θερμότητας
<b>HX</b>	Υδραλογόνα
<b>IFR</b>	Intumescent Flame Retardant Επιβραδυντές Φλόγας Θερμικά Διογκούμενοι
<b>LG</b>	Λεβογλυκοζάνη
<b>LOI</b>	Limiting Oxygen Index Δείκτης Ελαχίστου Οξυγόνου
<b>MAP</b>	Monoammonium Phosphate Δισόξινο Φωσφορικό Μονοαμμώνιο
<b>MDH</b>	Υδροξείδιο του Μαγνησίου
<b>m.r.</b>	Mass residue Υπόλειμμα μάζας
<b>O.e.</b>	<i>Olea europaea</i>
<b>PP</b>	Πολυπροπυλένιο
<b>RLOI</b>	Relative Limiting Oxygen Index Σχετικός Δείκτης Ελαχίστου Οξυγόνου
<b>SDTA</b>	Scanning Differential Thermal Analysis Διαφορική Θερμική Ανάλυση Σάρωσης
<b>TG</b>	Thermogravimetry Θερμοβαρυμετρία
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analysis Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση
<b>UW</b>	Untreated wood Ξύλο μη επεξεργασμένο με επιβραδυντή

## Εικόνες

<b>Εικόνα 1.</b> Θερμοζυγός Mettler Toledo μοντέλου TGA/SDTA 851e.....	48
<b>Εικόνα 2.</b> Συσκευή LOI.....	48
<b>Εικόνα 3.</b> a) Κεντρική μονάδα IR και b) Δειγματοφορέας.....	50
<b>Εικόνα 4.</b> Καλλιεργήσιμη έκταση με <i>O.e.</i> , δέντρο και κλαδί με φύλλα και καρπούς της.....	52
<b>Εικόνα 5.</b> a) <i>Pinus sylvestris</i> το δέντρο, b) κορμός δέντρου <i>Pinus sylvestris</i> και c) ξύλο έτοιμο για χρήση σε διάφορες κατασκευές.....	54
<b>Εικόνα 6.</b> a) νερό, b) gel, c) gel με DAP, d) νερό με ορυκτό and e) gel με ορυκτό.....	94
<b>Εικόνα 7.</b> Οικίσκος με προδιαγραφές του Ευρωκώδικα 5 (EN 1995-1-2), a) Κάτοψη, και b) Πλάγια όψη.....	103
<b>Εικόνα 8.</b> Ξύλινες ράβδοι για την προσομοίωση φορτίου.....	103
<b>Εικόνα 9.</b> Έναυση του κινητού πυροθερμικού φορτίου.....	103
<b>Εικόνα 10.</b> Οικίσκος κατά την διάρκεια της καύσης στο εσωτερικό του, a) Πλάγια άποψη, b) Μπροστινή άποψη.....	104
<b>Εικόνα 11.</b> Οικίσκος μετά την κατάσβεση της φωτιάς, a) Μπροστινή εξωτερική άποψη, b) Εσωτερικό.....	104
<b>Εικόνα 12.</b> Τα δοκίμια τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο σε ίσες αποστάσεις στο πάτωμα του οικίσκου μαζί με δυο θερμοστοιχεία.....	106
<b>Εικόνα 13.</b> a1) Ξύλινα δοκίμια UW πριν και a2) μετά την καύση τους στον οικίσκο, b1) Ξύλινα δοκίμια GCRW πριν και b2) μετά την καύση τους στον οικίσκο.....	106
<b>Εικόνα 14.</b> Κατασκευή για τη μελέτη των παραγόμενων αερίων από την καύση των πολυμερών του εργαστηρίου FireSERT.....	110
<b>Εικόνα 15.</b> Ζώνες με επιβραδυντικά υλικά και διαστάσεις πυράντοχων φραχτών.....	111
<b>Εικόνα 16.</b> Έναρξη και διάδοση φλόγας σε διάφορες χρονικές στιγμές.....	114

## Σχήματα

<b>Σχήμα 1.</b> DSC καμπύλες πυρόλυσης ημικυτταρινών, κυτταρίνης και λιγνίνης.....	2
<b>Σχήμα 2.</b> Τυπικό φάσμα FTIR των αέριων προϊόντων πυρόλυσης ημικυτταρινών.....	3
<b>Σχήμα 3.</b> (a) Συντακτικός τύπος της β-D-γλυκόζης, (b) Συντακτικός τύπος 2 ενωμένων μονομερών που δείχνει τον β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό.....	4
<b>Σχήμα 4.</b> Το πρώτο βήμα της θερμόλυσης της κυτταρίνης.....	4
<b>Σχήμα 5.</b> Σχηματισμός λεβογλυκοζάνης.....	5
<b>Σχήμα 6.</b> Σχηματισμός υδρολυμένης κυτταρίνης.....	5
<b>Σχήμα 7.</b> Εικονική παράσταση της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης.....	6
<b>Σχήμα 8.</b> a) είδος ξυλάνης, b) είδος μαννάνης (όπου R: H ή αιθυλομάδα).....	7
<b>Σχήμα 9.</b> TG, DTG γραφήματα λιγνοκυτταρινούχων υλικών με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου και ρυθμό ροής 120 ml/min.....	8
<b>Σχήμα 10.</b> Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης.....	9
<b>Σχήμα 11.</b> Σημαντικοί δεσμοί στο πολυμερές της λιγνίνης: (A) β-O-4, (B) 5-5, (C) α-O-4, (D) β-5, (E) β-β, (F) 4-O-5 και (G) β-1.....	10
<b>Σχήμα 12.</b> Σημαντικότερα προϊόντα πυρόλυσης λιγνίνης: (A) γουαϊακόλη, (B) μέθυλο γουαϊακόλη, (Γ) συρινγκόλη, (D) μέθυλο συρινγκόλη, (E) βανιλίνη, (F) συρινγκαλδεύδη, (G) βίνυλο συρινγκόλη, (H) βίνυλο γουαϊακόλη, (I) φαινόλη.....	11
<b>Σχήμα 13.</b> a) Το τρίγωνο και b) το τετράεδρο της καύσης.....	13
<b>Σχήμα 14.</b> Σχηματική αναπαράσταση μιας φλόγας διάχυσης.....	14
<b>Σχήμα 15.</b> Σχηματική παράσταση της πυράκτωσης.....	14
<b>Σχήμα 16.</b> Σχηματική παράσταση της ανάφλεξης στερεών.....	16
<b>Σχήμα 17.</b> Επανατροφοδότηση ενέργειας απαιτούμενη για την διατήρηση της καύσης.....	18
<b>Σχήμα 18.</b> TGA και DTG καμπύλες της <i>O.e.</i> σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	57
<b>Σχήμα 19.</b> TGA και DTG καμπύλες της κυτταρίνης σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	57
<b>Σχήμα 20.</b> DTG καμπύλες της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία με 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	58
<b>Σχήμα 21.</b> Θεωρητική και πειραματική TG καμπύλες που επιδεικνύουν την χημική επίδραση του DAP 15% στην <i>O.e.</i> ....	58
<b>Σχήμα 22.</b> Φάσμα ATR του DAP στους 25°C και του στερεού υπολειμμάτος του στους 150 και 170°C.....	59
<b>Σχήμα 23.</b> TGA και DTG καμπύλες του DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	60
<b>Σχήμα 24.</b> Φάσματα ATR της <i>O.e.</i> στους 25°C και των στερεών υπολειμμάτων που έχουν ληφθεί στους 180, 260, 320, 400, 500 και 600°C.....	61
<b>Σχήμα 25.</b> Φάσματα ATR της <i>O.e.</i> επεξεργασμένης με DAP 15% στους 25°C και των στερεών υπολειμμάτων που έχουν ληφθεί στους 180, 260, 320, 400, 500 και 600°C.....	62
<b>Σχήμα 26.</b> Φάσματα ATR της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP 15% στους 25°C και των αντίστοιχων στερεών υπολειμμάτων στους 600°C.....	63
<b>Σχήμα 27.</b> Σχηματική απεικόνιση της περιοχής της DTG καμπύλης από όπου λαμβάνεται η τιμή του ολοκληρώματος.....	65
<b>Σχήμα 28.</b> DTG καμπύλες της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία της με τέσσερις (4) διαφορετικούς χημικούς επιβραδυντές, σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	68
<b>Σχήμα 29.</b> TG καμπύλες της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία της με τέσσερις (4) διαφορετικούς χημικούς επιβραδυντές σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	69
<b>Σχήμα 30.</b> DTG καμπύλες της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία της με 5, 10 και 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	70
<b>Σχήμα 31.</b> TGA καμπύλες της <i>O.e.</i> πριν και μετά την επεξεργασία της με 5, 10 και 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	71
<b>Σχήμα 32.</b> Προσδιορισμός βέλτιστης συγκέντρωσης με βάση τις τιμές της αποτελεσματικότητας <i>E</i> που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο αξιολόγησης.....	72
<b>Σχήμα 33.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.S.1 σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ).....	76

<b>Σχήμα 34.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, NH <sub>4</sub> Br και του μίγματός τους .....	78
<b>Σχήμα 35.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.S.2.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ). .....	79
<b>Σχήμα 36.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> προς το αντίστοιχο κόστος αγοράς των AS, NH <sub>4</sub> Br και του μίγματός τους .....	80
<b>Σχήμα 37.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.S.3.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ). .....	81
<b>Σχήμα 38.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, AS και του μίγματός τους .....	83
<b>Σχήμα 39.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.A.1.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ). .....	84
<b>Σχήμα 40.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, NaHCO <sub>3</sub> και του μίγματός τους .....	85
<b>Σχήμα 41.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.A.2.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ). .....	86
<b>Σχήμα. 42.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> των AS, NaHCO <sub>3</sub> και του μίγματός τους, προς την αντίστοιχη τιμή.....	88
<b>Σχήμα. 43.</b> DTG καμπύλες της ομάδας G.A.3.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N <sub>2</sub> ). .....	89
<b>Σχήμα. 44.</b> Ο λόγος της αποτελεσματικότητας <i>E</i> προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των NH <sub>4</sub> Br, NaHCO <sub>3</sub> και του μίγματός τους. ....	90
<b>Σχήμα. 45.</b> DTG καμπύλες του <i>Pinus sylvestris</i> (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10% w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα. ....	96
<b>Σχήμα. 46.</b> DTG καμπύλες του <i>Pinus sylvestris</i> (wet samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10%w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα. ....	97
<b>Σχήμα. 47.</b> TG καμπύλες του <i>Pinus sylvestris</i> (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10%w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα. ....	98
<b>Σχήμα. 48.</b> TG καμπύλες του <i>Pinus sylvestris</i> (wet samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10%w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα. ....	98
<b>Σχήμα. 49.</b> Θερμοκρασία κοντά στα δοκίμια όπως καταγράφηκε από θερμοστοιχείο. ....	105
<b>Σχήμα. 50.</b> Στερεό υπόλειμμα μάζας του δοκιμίου μάρτυρα και των επεξεργασμένων δοκιμίων με gel, ορυκτό και το μίγμα τους. ....	107
<b>Σχήμα. 51.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας μετά την έναρξη της φλόγας σε κάθε μια από τις τρεις ζώνες.....	115
<b>Σχήμα.52.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην 1 <sup>η</sup> ζώνη.....	116
<b>Σχήμα.53.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στη 2 <sup>η</sup> ζώνη.....	117
<b>Σχήμα. 54.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην 3 <sup>η</sup> ζώνη.....	118
<b>Σχήμα.55.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην 1 <sup>η</sup> ζώνη.....	118
<b>Σχήμα. 56.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στη 2 <sup>η</sup> ζώνη.....	119
<b>Σχήμα. 57.</b> Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην τρίτη ζώνη.....	119
<b>Σχήμα. 58.</b> Συνολική ενέργεια που απελευθερώνεται στις τρεις ζώνες.....	120

## Πίνακες

<b>Πίνακας 1.</b> Επιβραδυντές ανόργανων ενώσεων αλογόνων (Inorganic Halide Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.....	28
<b>Πίνακας 2.</b> Επιβραδυντές φωσφορικών αμμωνιόντων (Ammonium Phosphate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.....	30
<b>Πίνακας 3.</b> Επιβραδυντέςθειικών ενώσεων (Sulphate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.....	32
<b>Πίνακας 4.</b> Επιβραδυντές ανθρακικών ενώσεων (Carbonate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.....	33
<b>Πίνακας 5.</b> Τιμές LOI διαφόρων υλικών.....	46
<b>Πίνακας 6.</b> Χημική σύσταση του ξύλου της <i>O.e.</i> ....	53
<b>Πίνακας 7.</b> Στοιχειακή ανάλυση του ξύλου της <i>O.e.</i> ....	53
<b>Πίνακας 8.</b> Χημική σύσταση φύλλων <i>O.e.</i> .....	53
<b>Πίνακας 9.</b> Χημική σύσταση του ξύλου του <i>Pinus sylvestris</i> .....	54
<b>Πίνακας 10.</b> Κορυφές ATR φάσματος της <i>O.e.</i> και του στερεού της υπολείμματος σε διάφορες θερμοκρασίες, πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP, σε διάφορα μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	63
<b>Πίνακας 11.</b> Παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στις περιπτώσεις του κριτηρίου του στερεού υπολείμματος και της μεθόδου αξιολόγησης. ....	66
<b>Πίνακας 12.</b> Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών χημικών επιβραδυντών στην <i>O.e.</i> με βάση την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	68
<b>Πίνακας 13.</b> Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στην <i>O.e.</i> με βάση την τιμή του στερεού υπολείμματος στους $600^{\circ}\text{C}$ . ....	69
<b>Πίνακας 14.</b> Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στην <i>O.e.</i> με βάση την τιμή του RLOI. ....	70
<b>Πίνακας 15.</b> Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας του DAP με βάση την τιμή συγκέντρωσής του στην <i>O.e.</i> αξιοποιώντας την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	71
<b>Πίνακας 16.</b> Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων του DAP στην <i>O.e.</i> με βάση την τιμή του στερεού υπολείμματος στους $600^{\circ}\text{C}$ . ....	72
<b>Πίνακας 17.</b> Ομαδοποίηση δειγμάτων. ....	75
<b>Πίνακας 18.</b> Συνέργεια μεταξύ DAP και $\text{NH}_4\text{Br}$ , σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	76
<b>Πίνακας 19.</b> Συνέργεια μεταξύ DAP και $\text{NH}_4\text{Br}$ σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. ....	77
<b>Πίνακας 20.</b> Συνέργεια μεταξύ AS και $\text{NH}_4\text{Br}$ , σύμφωνα με την προτεινόμενη μαθηματική επεξεργασία.....	79
<b>Πίνακας 21.</b> Συνέργεια μεταξύ AS και $\text{NH}_4\text{Br}$ σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. ....	80
<b>Πίνακας 22.</b> Συνέργεια μεταξύ DAP και AS σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.....	82
<b>Πίνακας 23.</b> Προσθετική σχέση μεταξύ DAP και AS σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.....	82
<b>Πίνακας 24.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ DAP και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	84
<b>Πίνακας 25.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ DAP και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. ....	85
<b>Πίνακας 26.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ AS και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	87
<b>Πίνακας 27.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ AS και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. ....	87
<b>Πίνακας 28.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ $\text{NH}_4\text{Br}$ και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης. ....	89
<b>Πίνακας 29.</b> Ανταγωνισμός μεταξύ $\text{NH}_4\text{Br}$ και $\text{NaHCO}_3$ σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. ....	90
<b>Πίνακας 30.</b> Ομάδες Επεξεργασίας ξύλου με διάφορους επιβραδυντές. ....	95
<b>Πίνακας 31.</b> Θερμοκρασίες onset ( $^{\circ}\text{C}$ ) των DTG γραφημάτων <i>Pinus sylvestris</i> (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία των δειγμάτων με επιβραδυντές. ....	97
<b>Πίνακας 32.</b> Ποσοστό κατακράτησης (%) κάθε επιβραδυντικού υλικού στο <i>Pinus sylvestris</i> L.....	105

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. Φυσικά Πολυμερή

### 1.1. Γενικά

Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους. Μια κατηγοριοποίηση είναι αυτή σε φυσικά (natural) και συνθετικά (synthetic) πολυμερή. Ανάμεσα στα πιο σημαντικά φυσικά πολυμερή είναι και η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν και με βάση την χημική τους δομή, η οποία αποτελεί και μια ένδειξη της χημικής τους συμπεριφοράς, συμπεριλαμβανομένης της συμπεριφοράς τους στη φωτιά και της τάσης τους να παράγουν καπνό όταν καίγονται. Έτσι, διακρίνονται πολυμερή χωρίς ετεροάτομα στην αλυσίδα και πολυμερή που περιέχουν οξυγόνο ή άζωτο ή κάποιο αλογόνο. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών με οξυγόνο στην πολυμερική τους αλυσίδα [1].

Η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες είναι μακρομόρια σακχάρων, ενώ η λιγνίνη έχει αρωματικό χαρακτήρα και η βασική της μονάδα είναι το φαινυλοπροπάνιο. Η σύνθεση και η αναλογία αυτών των ενώσεων στα φυτικά κύτταρα διαφέρουν στα διάφορα φυτά και δέντρα, όπως επίσης και στο ίδιο το φυτό, ανάλογα με την ηλικία, τις συνθήκες ανάπτυξης και άλλους παράγοντες [2-3].

Συνήθως, η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη αποτελούν το 40–50%, 20–40% και 10–40% των δασικών υλών, αντίστοιχα [4]. Η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη ανήκουν στις μακρομοριακές ενώσεις που δομούν το ξύλο. Υπάρχουν και μικρομοριακές ενώσεις στο ξύλο και στα φυτά και δέντρα γενικότερα που όμως δεν αποτελούν δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων και διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες ουσίες. Οι οργανικές (ταννίνες, έλαια, κηροί κτλ.) λέγονται και εκχυλίσμα (extractives) και βρίσκονται σε ποσοστό 5-20%, ενώ οι ανόργανες ουσίες (κυρίως άλατα και οξείδια Ca, K, Mg, Mn, Na κτλ) σε ποσοστό 0,2-1% [5].

Η απόδοση σε αέρια προϊόντα και τα δεδομένα από την κινητική των αντιδράσεων υποδεικνύουν ότι η θερμική διάσπαση του ξύλου μπορεί να θεωρηθεί ως η υπερκάλυψη των μηχανισμών διάσπασης των μεμονωμένων συστατικών του. Η πυρόλυση ξεκινά με την απώλεια της υγρασίας<sup>1</sup> και ακολουθούν η διάσπαση των ημικυτταρινών (200 με 315°C), της κυτταρίνης (240 με 350°C) και τέλος της λιγνίνης (280 με 500°C) [6-7].

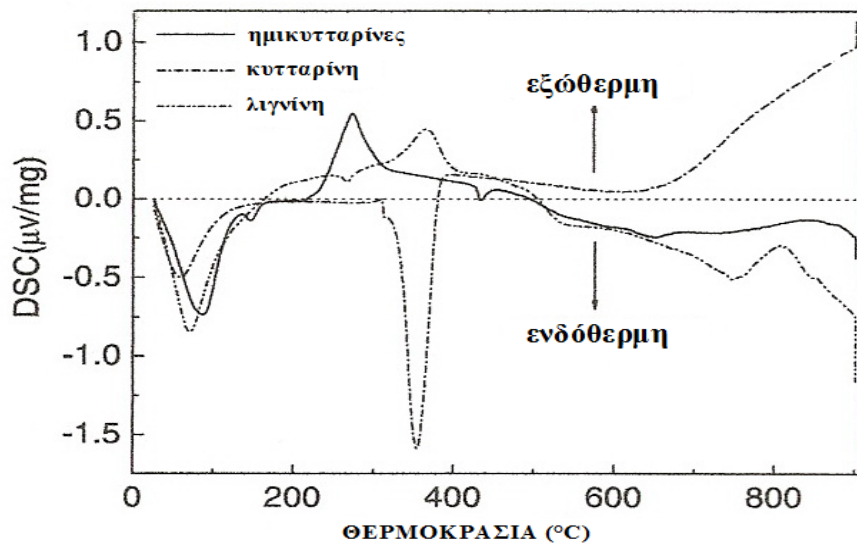
---

<sup>1</sup> Στα κυτταρινούχα υλικά, η θέρμανση συνοδεύεται πάντα από μια ημι-φυσική διαδικασία, την εκρόφηση του προσροφημένου νερού. Καθώς το νερό είναι και φυσικά και χημικά προσροφημένο, η



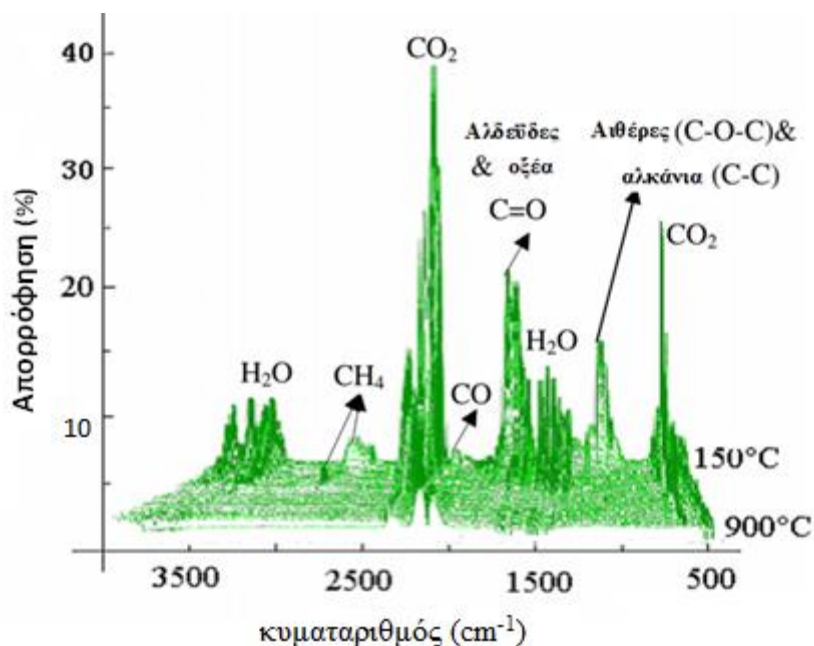
Η διάσπαση της λιγνίνης είναι αυτή που συνεισφέρει σημαντικά στην απόδοση του συνολικού στερεού υπολείμματος [4,8]. Όπως προκύπτει και από τις θερμοκρασίες διάσπασης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, η λιγνίνη είναι το πιο σταθερό συστατικό κατά τη θερμική επεξεργασία του ξύλου [9].

Από την άποψη ενεργειακών μεταβολών η πυρόλυση της κυτταρίνης συμπεριφέρεται διαφορετικά από αυτή των ημικυτταρινών και της λιγνίνης [6]. Συγκεκριμένα, η πυρόλυση της κυτταρίνης είναι ενδόθερμη, ενώ των άλλων είναι εξώθερμη (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. DSC καμπύλες πυρόλυσης ημικυτταρινών, κυτταρίνης και λιγνίνης.

Ωστόσο, τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης είναι παρόμοια και στις τρεις παραπάνω ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  και κάποιων πτητικών οργανικών (Σχήμα 2). Από τις ημικυτταρίνες αποδίδεται περισσότερο  $\text{CO}_2$ , από την κυτταρίνη περισσότερο  $\text{CO}$  και από την λιγνίνη περισσότερο  $\text{CH}_4$  [6].



Σχήμα 2. Τυπικό φάσμα FTIR των αέριων προϊόντων πυρόλυσης ημικυτταρινών.

## 1.2. Κυτταρίνη

### 1.2.1. Γενικά

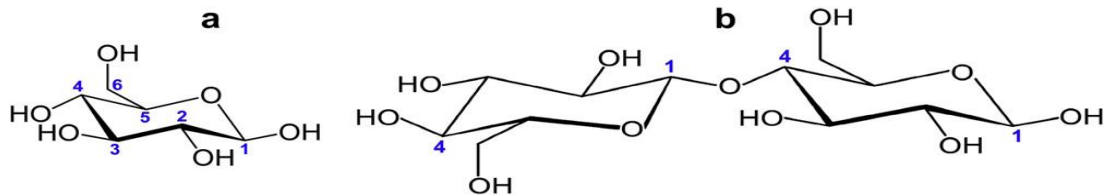
Η κυτταρίνη (cellulose) συνιστά το μεγαλύτερο σε σπουδαιότητα και αφθονία φυσικό πολυμερές. Είναι το κύριο συστατικό του ξύλου και των φυτών αποτελώντας προσεγγιστικά το 45% του ξηρού βάρους του ξύλου, ενώ το βαμβάκι είναι σχεδόν καθαρή κυτταρίνη. Στην ουσία η κυτταρίνη είναι το κύριο δομικό συστατικό όλων των φυτικών ιστών και ινών και αν κάποιος μπορούσε να απεικονίσει τον όγκο των φυτών στη γη, θα γινόταν αμέσως εμφανές πως η μεγαλύτερη διαδικασία πολυμερισμού πραγματοποιείται από την φύση.

Η κυτταρίνη περιέχεται ή χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για μια ευρεία οικογένεια πολυμερών, τα κυτταρινούχα πολυμερή (cellulosics). Οι ιδιότητες αυτών των πολυμερών (cellulose nitrate, cellophane, celluloid, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate phthalate, cellulose acetate propionate, cellulose triacetate, ethyl cellulose κ.ά.) καλύπτουν ένα πολύ ευρύ πεδίο αλλά μπορούν να συνοψισθούν σε διαύγεια, στιλπνότητα, σκληρότητα και ευελιξία κατά την επεξεργασία τους [10].

### 1.2.2. Δομή

Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές (πολυσακχαρίτης), με στοιχειώδη μονάδα (μονοσάκχαρο) την β-D-γλυκόζη, της οποίας ο εμπειρικός τύπος είναι  $H(C_6H_{10}O_5)_nOH$ , όπου  $n$  ο αριθμός των μονομερών, από 200 μέχρι ~10.000 και οι αντίστοιχες μοριακές μάζες 32.400 μέχρι ~1.600.000 [11]. Τα μονοσάκχαρα είναι

ενωμένα μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς (Σχήμα 3). Έτσι σχηματίζονται μακριές αλυσίδες (μικροϊνίδια) οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις Van der Waals [12]. Η κυτταρίνη μπορεί να εμφανίζεται με κρυσταλλική μορφή αλλά ταυτόχρονα μπορεί να υπάρχει ένα ποσοστό μη οργανωμένων αλυσίδων κυτταρίνης που να σχηματίζουν άμορφες περιοχές.

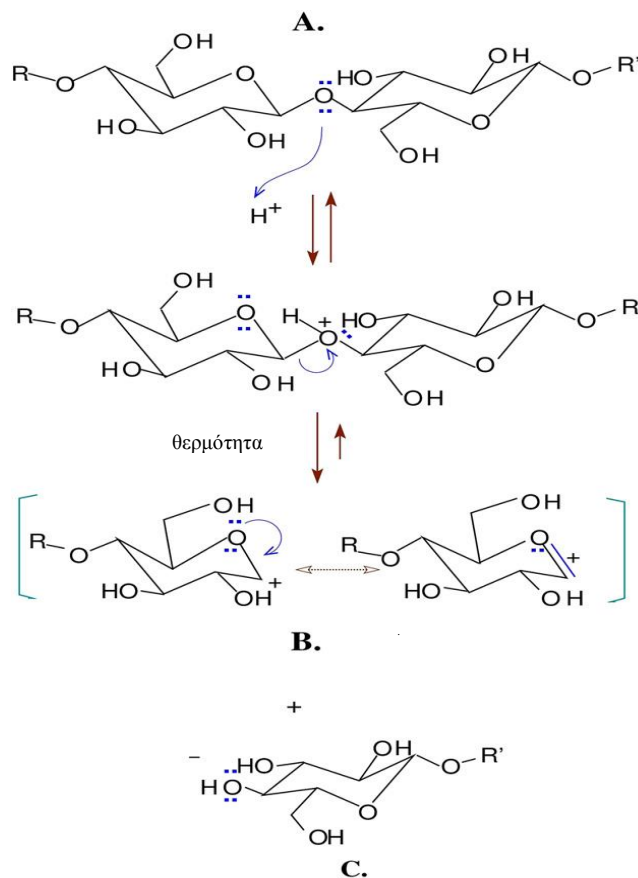


Σχήμα 3. (a) Συντακτικός τύπος της β-D-γλυκόζης, (b) Συντακτικός τύπος 2 ενωμένων μονομερών που δείχνει τον β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό.

Η κυτταρίνη εμφανίζεται στη φύση συνήθως συνδεδεμένη με άλλες φυτικές ενώσεις κάτι που μπορεί να επηρεάζει τη θερμική της συμπεριφορά [2].

### 1.2.3. Θερμική Διάσπαση Κυτταρίνης

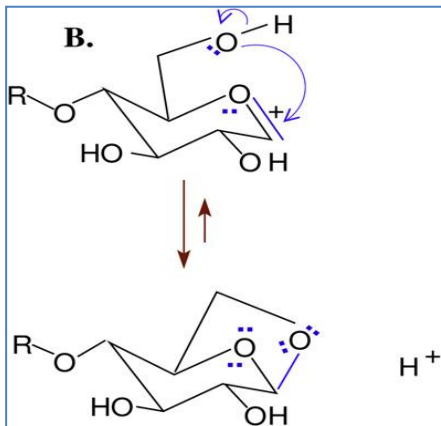
Όταν η κυτταρίνη θερμαίνεται, η παγιδευμένη υγρασία εξατμίζεται και ακολουθεί θερμόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων. Αυτή η μείωση του βαθμού πολυμερισμού ξεκινά γύρω στους 250°C [11].



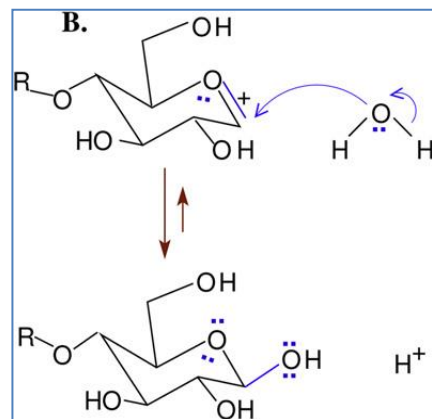
Το πρώτο βήμα της θερμόλυσης της κυτταρίνης απεικονίζεται στο Σχήμα 4. Τα προϊόντα είναι το καρβοκατιόν **B** (παριστάνεται μέσα σε αγκύλες, ένα τέχνασμα για τα χημικά είδη που δεν μπορούν να παρουσιαστούν με μια χημική δομή), το οποίο είναι ένα υβριδικό μόριο δυο δομών και το κομμάτι της πολυμερικής αλυσίδας **C** που προέκυψε από τον αποπολυμερισμό, το οποίο είναι σχετικά αδρανές. Το καρβοκατιόν **B** είναι ένα πολύ σταθερό ενδιάμεσο προϊόν και με σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής.

Σχήμα 4. Το πρώτο βήμα της θερμόλυσης της κυτταρίνης.

Το **B** μπορεί να λάβει μέρος σε ανταγωνιστικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα να σχηματισθούν διαφορετικά προϊόντα. Η επικράτηση ανάμεσα στις αντιδράσεις αυτές εξαρτάται από το τοπικό μικρο-περιβάλλον. Αν αυτό είναι θερμό, ξηρό και με μεγάλη ενέργεια (energetic), το πιθανότερο σενάριο είναι η ενδομοριακή κυκλοποίηση του **B** με ταυτόχρονη απελευθέρωση λεβογλυκοζάνης<sup>2</sup> ( $C_6H_{10}O_5$ ) στην αέρια φάση (Σχήμα 5). Αν το περιβάλλον έχει λιγότερη ενέργεια, είναι ψυχρότερο και πιο υγρό, το πιθανότερο είναι ένα μόριο νερού να προσκολληθεί στο θετικά φορτισμένο κέντρο του **B**, σχηματίζοντας ένα νήμα υδρολυμένης κυτταρίνης με την οποία αρχίζει να σχηματίζεται το καρβουνώδες στερεό υπόλειμμα (*char*) (Σχήμα 6).



Σχήμα 5. Σχηματισμός λεβογλυκοζάνης.



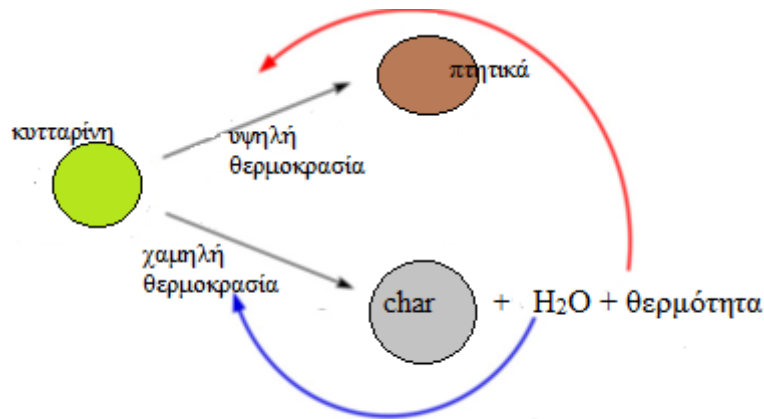
Σχήμα 6. Σχηματισμός υδρολυμένης κυτταρίνης.

Η μετατροπή της κυτταρίνης σε λεβογλυκοζάνη<sup>3</sup> είναι ενδόθερμο φαινόμενο και μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα από τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: μηχανισμός ελευθέρων ριζών (*free-radical mechanism*), ενδιάμεσης παραγωγής γλυκόζης (*glucose intermediate mechanism*) και ο πιο πιθανός, μηχανισμός άκρου αλυσίδας λεβογλυκοζάνης (*LG chain-end mechanism*) [13]. Απαιτεί περίπου  $300 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  παραχθείσας λεβογλυκοζάνης ή  $48,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $220\text{-}240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Η δημιουργία καρβουνώδους υπολείμματος είναι αρκετά εξώθερμη, ελευθερώνοντας  $1\text{-}2 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε  $136\text{-}272 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης σε πυρολυτικές συνθήκες έχει υπολογισθεί σε  $110\text{-}200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, τιμή που είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη του σχηματισμού λεβογλυκοζάνης.

<sup>2</sup> Η λεβογλυκοζάνη είναι σε αέρια μορφή στη θερμοκρασία που ξεκινούν να κάνουν την εμφάνισή τους τα εύφλεκτα αέρια από την θέρμανση της κυτταρίνης (*volatilization*) ( $330\text{-}350^\circ\text{C}$ ). Το σημείο βρασμού της, το οποίο δεν μπορεί να προκύψει άμεσα, αφού η λεβογλυκοζάνη τείνει να διασπαστεί πριν το σημείο ζέσης της, υπολογίζεται να είναι γύρω στους  $300^\circ\text{C}$ . Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι σε στερεή μορφή και συχνά χαρακτηρίζεται ως πηκτώδες υπόλειμμα (*tar*) λόγω της κολλώδους φύσης της. Από την λεβογλυκοζάνη σχηματίζονται ακόμα διάφορα άνυδρα πολυμερισμένα προϊόντα τα οποία μετατρέπονται και αυτά με την σειρά τους σε καρβουνώδες υπόλειμμα (*charring*) [11].

<sup>3</sup> Η απόδοση σε λεβογλυκοζάνη από τη διάσπαση της κυτταρίνης εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες: μέγεθος δείγματος, μορφή υποδοχέα (κλειστός ή ανοιχτός), είδος φέροντος αερίου και ρυθμός θέρμανσης. Η αύξηση του μεγέθους του δείγματος οδηγεί σε μείωση της παραγόμενης λεβογλυκοζάνης. Μείωση παρατηρείται ακόμη με τον περιορισμό απαγωγής των παραγόμενων αερίων (κλειστός υποδοχέας), με την αντικατάσταση του ηλίου με άζωτο ως διοχετευόμενου αερίου καθώς και με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης [142].

Η δημιουργία του καρβουνώδους υπολείμματος συντηρεί την καύση, αφού η θερμότητα που παράγεται παρέχεται στην αντίδραση σχηματισμού των εύφλεκτων αερίων (Σχήμα 7) [11].



Σχήμα 7. Εικονική παράσταση της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης.

Η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης [8]. Σε πολύ υψηλούς ρυθμούς δεν σχηματίζεται καθόλου στερεό υπόλειμμα. Από την άλλη μεριά, προθέρμανση του δείγματος γύρω στους 240°C οδηγεί σε 30% στερεό υπόλειμμα. Αυτό οφείλεται τόσο στις σημαντικές αντιδράσεις αφυδάτωσης που πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, όσο και στην αυξημένη δυνατότητα επαναπολυμερισμού της λεβογλυκοζάνης κάτι που συμβαίνει σε χαμηλούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά την περίπτωση σχηματισμού λεβογλυκοζάνης αξίζει να σημειωθεί πως 1) η λεβογλυκοζάνη που σχηματίζεται είναι σε υγρή μορφή, 2) η εξάτμιση και ο πολυμερισμός της λεβογλυκοζάνης είναι δυο παράλληλες ανταγωνιστικές διαδικασίες, 3) από τον πολυμερισμό της λεβογλυκοζάνης προκύπτουν ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες. Οι ολιγοσακχαρίτες μπορούν να πολυμεριστούν περαιτέρω προς σχηματισμό πολυσακχαριτών ή να αποπολυμεριστούν προς παραγωγή νερού, διοξειδίου του άνθρακα, φουρφουράλης, φουράνης και οξικού οξέος. Οι πολυσακχαρίτες αποπολυμερίζονται και παράγονται τα ίδια προϊόντα με την περίπτωση των ολιγοσακχαριτών ή οδηγούνται στον σχηματισμό καρβουνώδους υπολείμματος (*char*) [14].

### 1.3. Ημικυτταρίνες

#### 1.3.1. Γενικά

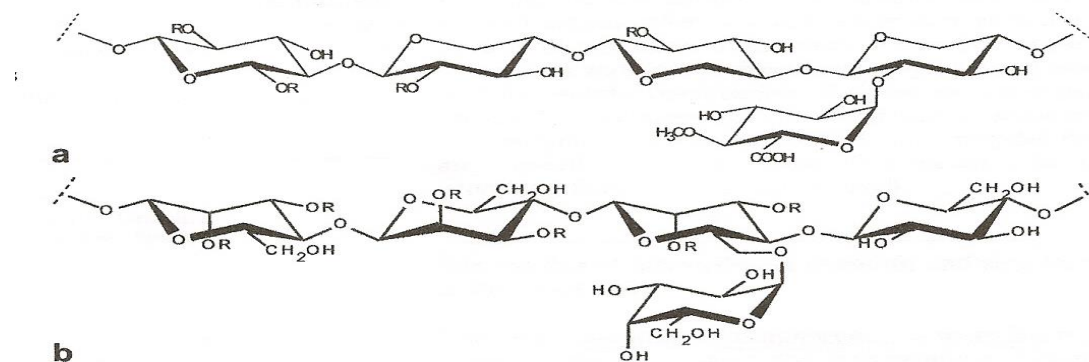
Οι ημικυτταρίνες έχουν σημαντική βιολογική σημασία διότι μειώνουν την χοληστερίνη του αίματος και προλαμβάνουν τον καρκίνο του παχέος εντέρου. Επίσης παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον γιατί χρησιμοποιούνται για την παραγωγή

υψηλής αξίας χημικών ουσιών (π.χ. η ξυλιτόλη και η φουρφουράλη) και για την σύνθεση θερμοπλαστικών παραγώγων της ξυλάνης [15].

### 1.3.2. Δομή

Οι ημικυτταρίνες είναι ένα σύνθετο μίγμα πολυσακχαριτών που συγκροτούν μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Με την κυτταρίνη συνδέονται με φυσική ανάμιξη, ενώ με τη λιγνίνη με ομοιοπολικούς δεσμούς (κυρίως με  $\alpha$ -βένζυλοαιθερικό δεσμό) [15]. Αυτοί οι δεσμοί εμποδίζουν την απελευθέρωση των ημικυτταρινών από τα κυτταρικά τοιχώματα.

Οι ημικυτταρίνες συνιστούν το 25-30% του συνολικού ξηρού βάρους του ξύλου. Έχουν μικρότερη μοριακή μάζα από την κυτταρίνη. Τα μονοσάκχαρα που τις δομούν είναι D-ξυλόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη, D-γλυκόζη, L-αραβινόζη και D-ουρονικά οξέα. Τα μονοσάκχαρα ενώνονται μεταξύ τους με  $\beta$ -1,4- και περιστασιακά με  $\beta$ -1,3-γλυκοσιδικούς δεσμούς [2]. Οι ημικυτταρίνες διακρίνονται κυρίως σε ξυλάνες και μαννάνες (Σχήμα 8). Πολλοί ερευνητές θεωρούν τις ξυλάνες αντιπροσωπευτικές των ημικυτταρινών και μελετούν αυτών τη θερμική διάσπαση [4].

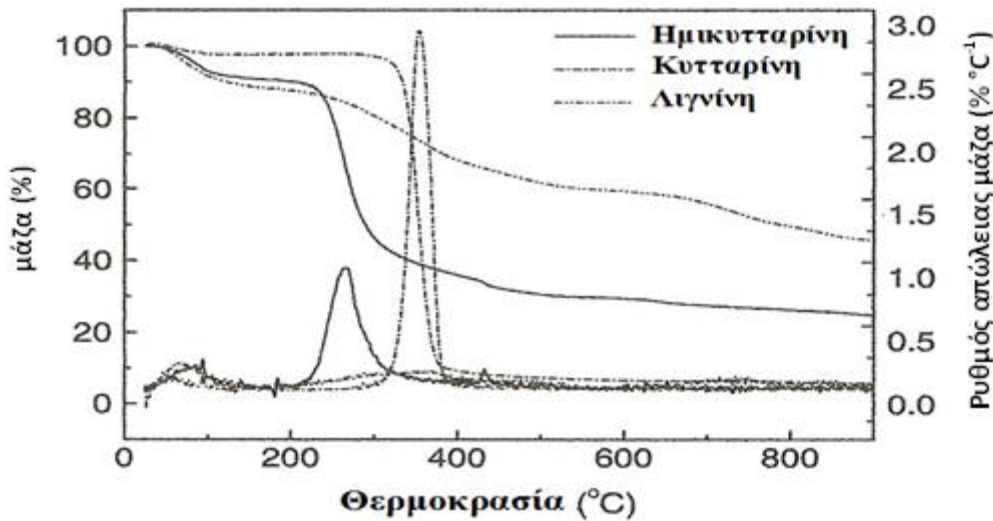


Σχήμα 8.α) είδος ξυλάνης, β) είδος μαννάνης (όπου R: H ή αιθυλομάδα).

Η δομή των ημικυτταρινών περιγράφεται σε διάφορες εργασίες. Η κύρια διαφορά με την κυτταρίνη που το μακρομόριό της είναι γραμμικό, είναι πως τα μακρομόρια των ημικυτταρινών φέρουν διακλαδώσεις ή πλευρικές ομάδες. Επίσης πάλι σε αντίθεση με την κυτταρίνη υδρολύονται εύκολα [2].

### 1.3.3. Θερμική Διάσπαση Ημικυτταρινών

Κατά τη θερμική διάσπαση των ημικυτταρινών παρατηρούνται τέσσερα στάδια. Στο πρώτο (40-200°C) περίπου 10% της μάζας χάνεται κάτι που αποδίδεται στην απώλεια της υγρασίας. Η κύρια απώλεια μάζας παρατηρείται στο θερμοκρασιακό εύρος 200-400°C. Μάλιστα το 50% της απώλειας της μάζας απαντάται γύρω στους 300°C. Η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 400-560°C αποδίδεται στη διάσπαση των εύφλεκτων συστατικών. Στο τελευταίο στάδιο (>560°C) διασπάται το υπόλειμμα μάζας (*char residue*) που είχε σχηματιστεί σε προηγούμενο στάδιο (Σχήμα 9) [15].



Σχήμα 9. TG, DTG γραφήματα λιγνοκυτταρινούχων υλικών με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου και ρυθμό ροής 120 ml/min .

## 1.4. Λιγνίνη

### 1.4.1. Γενικά

Η λιγνίνη είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο συστατικό της φυτικής βιομάζας μετά την κυτταρίνη. Σε αντίθεση όμως με την κυτταρίνη, δεν απαντάται σε όλα τα φυτικά είδη. Επίσης, δε βρίσκεται ελεύθερη στη φύση, αλλά πάντα μαζί με κυτταρίνη και ημικυτταρίνες. Η βιολογική εναπόθεσή της στα κυτταρικά τοιχώματα γίνεται μετά τον σχηματισμό και εναπόθεση των πολυσακχαριτών και αποτελεί το τελευταίο στάδιο ανάπτυξης των κυττάρων του ξύλου [16].

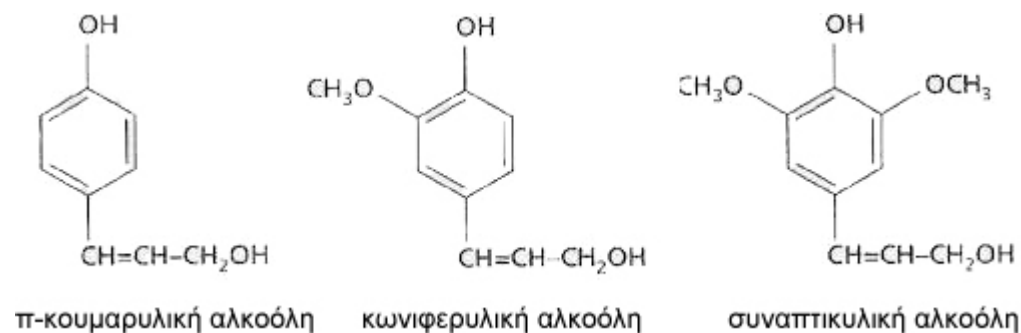
Ο βιολογικός προορισμός της λιγνίνης στα φυτά είναι η ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της ανθεκτικότητας των κυτταρικών τους τοιχωμάτων. Μαζί με τις ημικυτταρίνες αποτελεί το πληρωτικό υλικό μέσα στο οποίο βρίσκονται τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης με τρόπο ώστε το σύμπλοκο κυτταρίνη-λιγνίνη-ημικυτταρίνες να σχηματίζει ένα ισχυρό μηχανικά υλικό. Με τη βοήθεια της λιγνίνης τα κύτταρα παύουν να έχουν ελαστικότητα και παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε τάσεις και εφελκυσμούς [17].

Ο ρόλος της λιγνίνης στη χημική βιομηχανία μπορεί να είναι σημαντικός, διότι η χημική δομή της υποδηλώνει πως θα μπορούσε να είναι μια καλή πηγή πολύτιμων χημικών ενώσεων αν διασπώταν σε πιο μικρές μονάδες. Επίσης η λιγνίνη έχει μελετηθεί και για την επιβραδυντική της δράση στην καύση πολυμερών, όπως το πολυπροπυλένιο, επιδεικνύοντας μάλιστα και καλή συνεργιστική δράση με διάφορες

ουσίες, όπως το φωσφορικό αμμώνιο [18-19]. Η επιβραδυντική της δράση οφείλεται στην αρωματική δομή της χάρη στην οποία η απόδοση σε καρβουνώδες υπόλειμμα (*char*) είναι αρκετά υψηλή ακόμα και στους 900°C (35-38%) [19]. Την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση της λιγνίνης στηρίζουν οι μεγάλες ποσότητες λιγνίνης που παραμένουν σήμερα αχρησιμοποίητες ως υπολείμματα χημικής παραγωγής χαρτοπολτού και σακχάρων [20].

#### 1.4.2. Δομή

Η λιγνίνη [20] είναι ένα συμπολυμερές από τρία διαφορετικά μονομερή φαινυλοπροπανίου, τα οποία είναι η π-κουμαρυλική αλκοόλη, η κωνιφερυλική αλκοόλη και η συναπτικυλική αλκοόλη (Σχήμα 10). Η περοξιδόζη και η λακόζη τα οποία είναι φυτικά ένζυμα, προκαλούν ενζυματική αφυδρογόνωση των φαινολικών OH των πρόδρομων αυτών της λιγνίνης απλούστερων ενώσεων και οδηγούν στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Ο πολυμερισμός των μονομερών της λιγνίνης ξεκινά με την σύνδεση δυο ριζών που σχηματίζουν έτσι ένα διμερές. Στη συνέχεια περαιτέρω σύνδεση ριζών από μονομερή με ρίζες διμερών, τριμερών και ολιγομερών γενικά, καταλήγει σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα μεγάλου βαθμού πολυμερισμού.

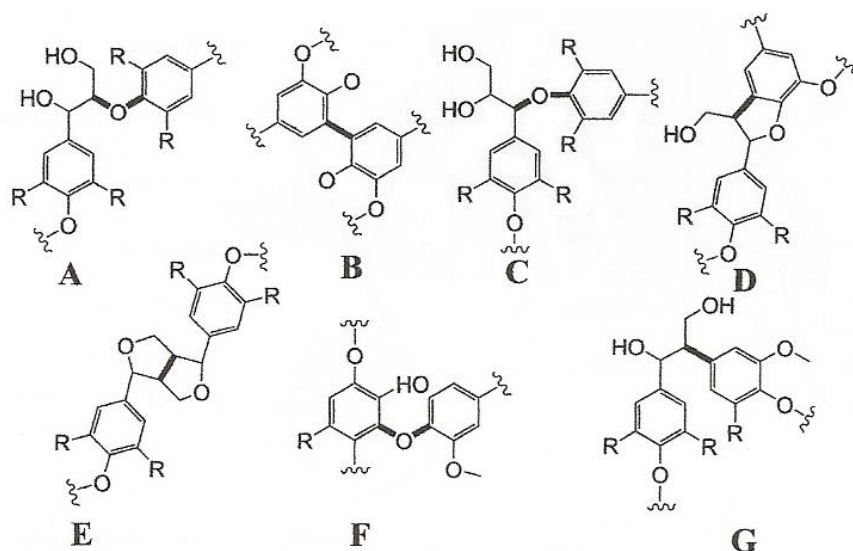


Σχήμα 10. Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης.

Η ακριβής δομή της λιγνίνης στην εγγενή μορφή της στα φυτά δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη, καθώς έρευνες έχουν δείξει πως η δομή της τροποποιείται κατά τη διάρκεια της απομόνωσής της με διάφορες μεθόδους (π.χ. διαλυτοποίηση κυτταρίνης και ημικυτταρινών αφήνοντας τη λιγνίνη ως αδιάλυτο υπόλειμμα). Η χημική σύσταση της λιγνίνης διαφέρει από φυτό σε φυτό, από δέντρο σε δέντρο και ακόμα στα διάφορα μέρη του ίδιου δέντρου [16].

Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών στο μακρομόριο της λιγνίνης ανήκουν σε μια μεγάλη ποικιλία κυρίως αιθερικών δεσμών αλλά και δεσμών άνθρακα. Παρόλο που η αναλογία αυτών των δεσμών διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του φυτού κτλ συνήθως περισσότερο από τα δυο τρίτα των δεσμών είναι αιθερικοί δεσμοί και μάλιστα ο συνηθέστερος είναι ο β-O-4 αιθερικός δεσμός. Άλλοι σημαντικοί δεσμοί που υπάρχουν στη λιγνίνη παριστάνονται στο Σχήμα 11.





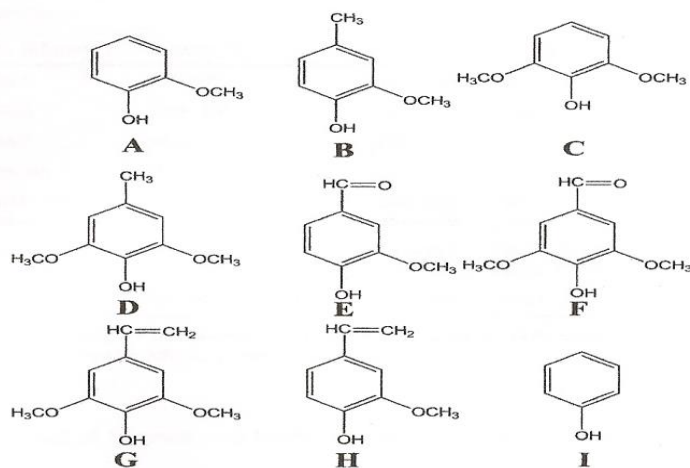
Σχήμα 11. Σημαντικοί δεσμοί στο πολυμερές της λιγνίνης: (A)  $\beta$ -O-4, (B) 5-5, (C)  $\alpha$ -O-4, (D)  $\beta$ -5, (E)  $\beta$ - $\beta$ , (F) 4-O-5 και (G)  $\beta$ -1.

Οι λειτουργικές ομάδες της λιγνίνης που είναι σημαντικές για τις διάφορες αντιδράσεις της είναι η ομάδα των μεθοξυλίων, φαινολικά και αλειφατικά υδροξύλια, η βενζυλική αλκοόλη και καρβονυλικές ομάδες.

#### 1.4.3. Θερμική Διάσπαση Λιγνίνης

Η αύξηση της θερμοκρασίας πέρα από κάποιο όριο προκαλεί διάσπαση της λιγνίνης σε πιο απλά μόρια. Όσο εντονότερες είναι οι συνθήκες (θερμοκρασία, διάρκεια θέρμανσης) τόσο πιο απλές και μικρότερης μοριακής μάζας είναι οι ενώσεις που προκύπτουν μετά τη διάσπαση [21].

Η πυρόλυση της λιγνίνης είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η πρώτη ύλη, ο ρυθμός θέρμανσης, η θερμοκρασία αντίδρασης κτλ. Τα πιο σημαντικά προϊόντα από την πυρόλυση της λιγνίνης περιλαμβάνουν αέριους υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, πτητικά υγρά (μεθανόλη, ακετόνη και ακεταλδεύδη), μονολιγνίνες, μονοφαινόλες (φαινόλη, γουαϊακόλη, συρινγκόλη και κατεχόλη). Οι κυριότερες αρωματικές ενώσεις (μονομερή) που προκύπτουν από την πυρόλυση απεικονίζονται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12. Σημαντικότερα προϊόντα πυρόλυσης λιγνίνης: (A) γουαϊακόλη, (B) μέθυλο γουαϊακόλη, (Γ) συρινγκόλη, (D) μέθυλο συρινγκόλη, (E) βανιλίνη, (F) συρινγκαλδεΐδη, (G) βίνυλο συρινγκόλη, (H) βίνυλο γουαϊακόλη, (I) φαινόλη.

Ένα μέρος της λιγνίνης μετατρέπεται σε καρβουνώδες υπόλειμμα (*char*). Η απόδοση σε καρβουνώδες υπόλειμμα είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης.

Η πυρόλυση της λιγνίνης καλύπτει ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος σε σχέση με αυτήν της κυτταρίνης [6]. Η θερμική της αποικοδόμηση ξεκινά σε χαμηλές θερμοκρασίες με το σπάσιμο ασθενέστερων δεσμών και συνεχίζει και σε υψηλότερες θερμοκρασίες με τους πιο ισχυρούς δεσμούς. Σε υψηλές θερμοκρασίες (>500°C) ο αρωματικός δακτύλιος διασπάται και ακολουθεί συμπύκνωση με ταυτόχρονη απελευθέρωση υδρογόνου. Σε θερμοκρασίες γύρω στους 120-300°C τα προϊόντα που ελευθερώνονται είναι το μυρμηκικό οξύ, η φορμαλδεΐδη, CO<sub>2</sub>, CO και νερό.

Η διάσπαση της ομάδας των OH των ενωμένων με β ή γ-C σε αλειφατική θέση της αλυσίδας απελευθερώνει νερό, ενώ η διάσπαση των β-γ-C δεσμών σε αλκυλική θέση της αλυσίδας ελευθερώνει φορμαλδεΐδη. Οι αιθερικοί δεσμοί (α ή β-O-4) είναι σχετικά εύκολο να διασπαστούν, ενώ οι αιθερικοί δεσμοί σε γ-C είναι σχετικά πιο ανθεκτικοί. Πιο ανθεκτικοί ακόμα σε θερμική διάσπαση είναι οι δεσμοί των μεθοξυλίων.

## 2. Φωτιά και καύση

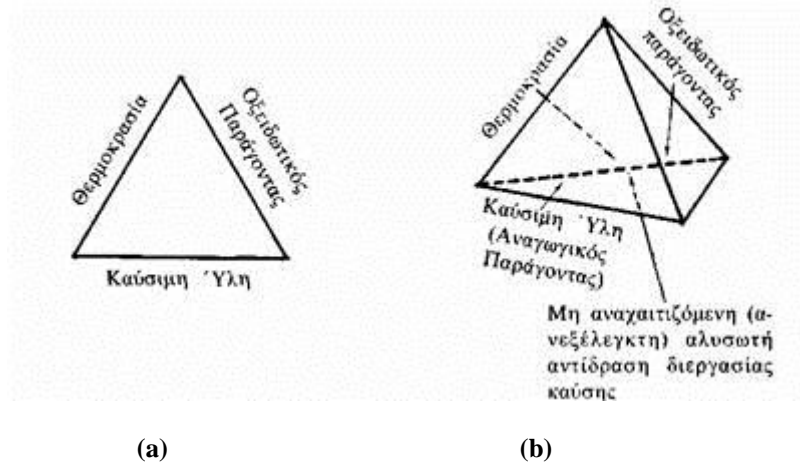
### 2.1. Γενικά

Η φωτιά (*fire*) και η καύση (*combustion*) είναι παρεμφερείς όροι και η διαφοροποίησή τους έγκειται, σύμφωνα με συμβατικούς κανόνες, στο γεγονός ότι η φωτιά δεν είναι ελεγχόμενη, σε αντίθεση με την καύση. Η προσπάθεια ελέγχου μιας φωτιάς γίνεται μέσω της εφαρμογής νερού και επιβραδυντικών μέσων και δεν έχει σχέση με την ελεγχόμενη καύση μέσα σε κάποιον κλίβανο ή μηχανή εσωτερικής καύσης.

Η φωτιά ως χημική αντίδραση συνοδεύεται από την εκπομπή λάμψης και ενέργειας σε ικανό βαθμό ώστε να γίνεται αντιληπτή. Βέβαια, η λάμψη δεν είναι αναγκαία συνθήκη καθώς υπάρχουν παραδείγματα απουσίας της, όπως αυτό του σχηματισμού του νερού από την καύση υδρογόνου με οξυγόνο. Εδώ, παρόλο που παράγονται σημαντικά ποσά ενέργειας, δεν παρατηρείται φλόγα. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις, μια φωτιά γίνεται εμφανής από τη φλόγα της [22].

Με απόλυτα επιστημονικούς όρους, η καύση είναι μια χημική αντίδραση που περιλαμβάνει ένα καύσιμο και ένα οξειδωτικό, συνήθως το οξυγόνο του αέρα. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό και ο σχηματισμός σκουριάς και το κιτρίνισμα των φύλλων μιας εφημερίδας ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία αντιδράσεων. Όμως σε αυτές τις περιπτώσεις παρόλο που υπάρχει απελευθέρωση ενέργειας ο ρυθμός απελευθέρωσης είναι εξαιρετικά αργός και ως εκ τούτου δεν ανήκουν σε αυτή την κατηγορία αντιδράσεων. Μάλιστα είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας ανά μονάδα όγκου καυσίμου που καθορίζει αν μια αντίδραση θα θεωρηθεί ως καύση και όχι το μέγεθος της φλόγας. Ο ρυθμός αυτός μπορεί να κυμανθεί από  $10^3$  έως  $10^{10}$  kW/m<sup>3</sup> και η θερμοκρασία στη ζώνη αντίδρασης (*reaction zone*) μπορεί να αγγίξει τους 2000°C για αέρια καύσιμα και 1000°C για στερεά καύσιμα (*smoldering*).

Το τρίγωνο της καύσης απεικονίζεται στο Σχήμα 13a. Τούτο συγκροτείται από το **καύσιμο** που μέσω αντίδρασης με το **οξυγόνο** (οξειδωτικός παράγοντας) απελευθερώνει **ενέργεια** (θερμότητα) και διάφορες χημικές ενώσεις. Η ενέργεια με την μορφή θερμότητας συντηρεί την παραγωγή καυσίμων αερίων ή τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η χημική αντίδραση. Αν απομακρυνθεί το καύσιμο ή το οξυγόνο ή μειωθεί η ενέργεια με κάποιο επιβραδυντικό μέσο, η καύση δεν μπορεί να συντηρηθεί. Σύμφωνα με νεώτερες θεωρίες και αντιλήψεις, στην πυρκαγιά παίζουν ρόλο και μηχανισμοί αλυσιδωτών αντιδράσεων, οπότε προκύπτει το λεγόμενο «τετράεδρο» της καύσης Σχήμα 13b.



Σχήμα 13. α)Το τρίγωνο και β)το τετράεδρο της καύσης.

## 2.2. Κατηγοριοποίηση φωτιάς σε τέσσερα φαινόμενα

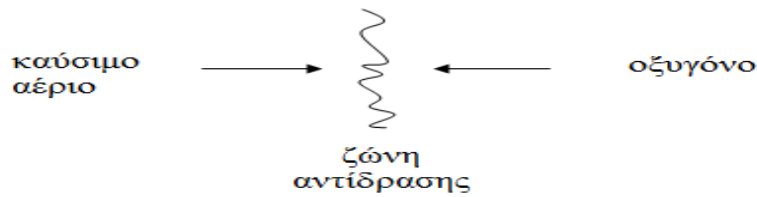
Η φωτιά μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερα διαφορετικά φαινόμενα:

1. Φλόγες Διάχυσης (*Diffusion flames*)
2. Πυράκτωση (*Smoldering*)
3. Αυθόρμητη Καύση (*Spontaneous combustion*)
4. Φλόγες Προανάμιξης (*Premixed flames*)

Οι φλόγες διάχυσης αντιπροσωπεύουν την επικρατέστερη περίπτωση. Είναι οι δασικές πυρκαγιές, η φωτιά σε ένα κτίριο ή στο αναμμένο σπίρτο. Η πυράκτωση μπορεί να γεννήσει φλόγες διάχυσης ή να προκληθεί στο τέλος τους. Χαρακτηρίζεται από τη λάμψη (*glowing*) που κυριαρχεί όπως στο καρβουνιασμένο κούτσουρο μετά τις φλόγες. Η αυθόρμητη καύση είναι η ολοκλήρωση και εκδήλωση (*incubation*) μιας χημικής αντίδρασης που οδηγεί σε πυράκτωση ή φλόγες διάχυσης. Οι φλόγες προανάμιξης αντιπροσωπεύουν τη διαδικασία της ελεγχόμενης καύσης, όπως για παράδειγμα μέσα σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης [22].

### 2.2.1. Φλόγες Διάχυσης

Στη φλόγα διάχυσης (*diffusion flame*) το αέριο καύσιμο και το οξυγόνο μεταφέρονται στη ζώνη αντίδρασης λόγω διαφοράς συγκέντρωσης. Αυτή η διαδικασία μεταφοράς καλείται διάχυση (*diffusion*) και διέπεται από τον νόμο του Fick. Σύμφωνα με τον νόμο του Fick, μια ουσία κινείται από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς μια χαμηλής συγκέντρωσης μέσα στο μίγμα των αερίων, ακριβώς όπως μια σταγόνα μελάνι διαχέεται μέσα σε ένα ποτήρι νερό δίνοντας σε όλο το διάλυμα το ίδιο χρώμα. Το οξυγόνο του αέρα θα κινηθεί προς τη φλόγα όπου η συγκέντρωσή του είναι μηδενική λόγω της κατανάλωσής του από την αντίδραση. Το αέριο καύσιμο μεταφέρεται από την άλλη μεριά της φλόγας με την ίδια διαδικασία. Τα καυσαέρια διαχέονται πέρα από τη φλόγα και προς τις δυο κατευθύνσεις. Αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα 14.



Σχήμα 14. Σχηματική αναπαράσταση μιας φλόγας διάχυσης.

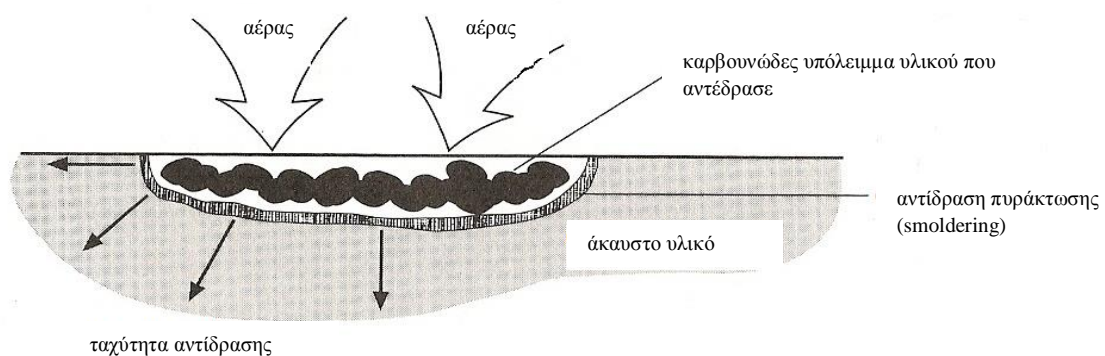
Οι περισσότερες καύσεις στη φύση που έχουν φλόγα ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία [22].

### 2.2.2. Πυράκτωση

Η πυράκτωση (*smoldering*) είναι μια σχετικά αργή αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου του αέρα και ενός στερεού καυσίμου. Πραγματοποιείται στην επιφάνεια του στερεού όπου παρατηρείται λάμψη (*glowing*) και συμβαίνει απανθράκωση (*charring*). Η πυράκτωση είναι ενδεικτικό φαινόμενο θερμοκρασιών υψηλότερων των 1000°C και μπορεί να επανέλθει σε καύση με φλόγα λόγω κάποιας φόρτισης, συνήθως μιας αύξησης της ροής του αέρα πάνω από το καύσιμο.

Η πυράκτωση απαντάται κυρίως σε πορώδη υλικά. Απαντάται επίσης και σε στερεά καύσιμα θαμμένα κάτω από το έδαφος, όπως είναι για παράδειγμα οι ρίζες των δέντρων σε ένα δάσος. Απαιτείται αέρας αλλά όχι πολύς αφού η διαδικασία είναι βραδεία. Το οξυγόνο του αέρα [5] διαχέεται μέσα στους πόρους του υλικού και σχηματίζεται μια ζώνη αντίδρασης λάμψης (*glowing*) ακόμα και αν αυτή η λάμψη δεν είναι ορατή εξωτερικά του υλικού. Αυτά τα πορώδη υλικά είναι κακοί αγωγοί θερμότητας (καλά θερμομονωτικά) και ως εκ τούτου, παρόλο που η αντίδραση της καύσης είναι αργή, η θερμότητα που παρακρατείται στη ζώνη αντίδρασης είναι αρκετή για να διατηρεί τη θερμοκρασία σε υψηλά επίπεδα και να συντηρείται έτσι η αντίδραση.

Η πυράκτωση σχηματικά παριστάνεται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Σχηματική παράσταση της πυράκτωσης.

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες αλλά γενικά είναι της τάξης των  $10^{-2}$  με  $10^{-3}$  cm/s. Σε αυτήν τη διαδικασία παράγεται ιδιαιτέρως μονοξείδιο του άνθρακα [22].

### 2.2.3. Αυθόρμητη Καύση (Ανάφλεξη)

Η αυθόρμητη καύση ή ανάφλεξη (*spontaneous combustion* ή *ignition*) μπορεί να ξεκινήσει με μια απλή οξείδωση του καυσίμου που εκτίθεται στον αέρα. Η χημική αντίδραση είναι σχετικά αργή, τόσο που η καύση ως διεργασία να μη γίνεται αντιληπτή ή να βρίσκεται σε κατάσταση αργής πυράκτωσης (*low smoldering*). Η απελευθέρωση ενέργειας λόγω της χημικής αντίδρασης ανταγωνίζεται με την ικανότητα του καυσίμου να χάνει θερμότητα προς τον περιβάλλοντα χώρο. Αν δεν χαθεί αρκετή ενέργεια, η θερμοκρασία του καυσίμου μπορεί να αυξηθεί με αποτέλεσμα να προκληθεί μια ταχύτερη χημική αντίδραση. Αυτή η αντίδραση οδηγεί σε μια «θερμική έξοδο» (*thermal runaway*) με κατάληξη καύση με φλόγα (*flaming combustion*) ή πυράκτωση (*smoldering*). Η όλη διαδικασία από την αρχή μέχρι τη φλόγα μπορεί να διαρκέσει ώρες ή ακόμα και ημέρες. Απαιτεί ένα κρίσιμο συνδυασμό περιβαλλοντικών και θερμικών συνθηκών για να γίνει πιθανή [22].

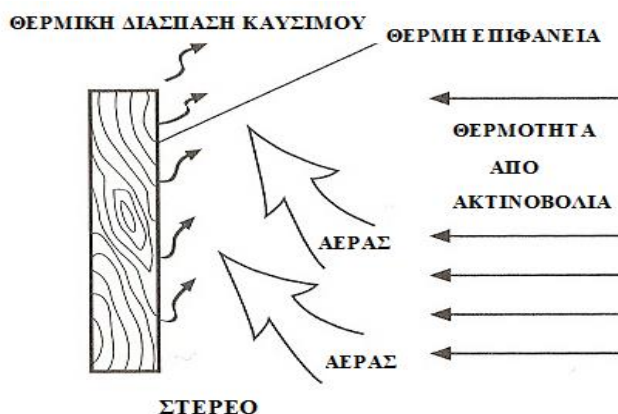
### 2.2.4. Προανεμιγμένες Φλόγες

Στις προανεμιγμένες φλόγες (*premixed flames*) το αέριο καύσιμο και ο αέρας (ή οξυγόνο) πριν την ανάφλεξη έχουν αναμιχθεί. Τα αέρια καύσιμα αναφλέγονται μέσα σε καθορισμένα όρια συγκέντρωσης του καυσίμου. Για κάθε αέριο καύσιμο στον αέρα, υπάρχει ένα κάτω όριο αναφλεξιμότητας (*lower* ή *lean*) και ένα άνω όριο (*upper* ή *rich*) [23]. Αυτά τα όρια μεταβάλλονται ελάχιστα με τη θερμοκρασία. Σε μια θερμοκρασία υψηλή αρκετά το μίγμα καυσίμου-αέρα μπορεί να αναφλεγεί μόνο του. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το φαινόμενο αυτό της αυθόρμητης ανάφλεξης συμβαίνει λέγεται θερμοκρασία αυτανάφλεξης (*autoignition temperature*).

## 2.3. Ανάφλεξη στερεών καυσίμων

Η ανάφλεξη (*ignition*) διακρίνεται σε πιλοτική ανάφλεξη (*piloted ignition*) και αυτανάφλεξη (*autoignition*). Η πρώτη είναι η διαδικασία της έναρξης και διάδοσης της φλόγας σε συστήματα προανάμιξης του καυσίμου. Η πιλοτική ανάφλεξη συμβαίνει στο χαμηλό όριο (*lower flammable limit*), δηλαδή σε αυτήν τη συγκέντρωση καυσίμου που επιτρέπει την εμφάνιση φλόγας με μια μικρή σπίθα (*pilot*). Αντίθετα, η αυτανάφλεξη συμβαίνει χωρίς κάποια σπίθα ή οποιαδήποτε πηγή φλόγας. Το καύσιμο πρέπει ακόμα να βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος συγκέντρωσης και η κινητική των χημικών αντιδράσεων πρέπει να υπερβαίνει την

ικανότητα του μίγματος να χάνει θερμότητα. Και οι δυο τύποι ανάφλεξης συμβαίνουν με πανομοιότυπο τρόπο στα στερεά καύσιμα, σύμφωνα με το Σχήμα 16.



Σχήμα 16. Σχηματική παράσταση της ανάφλεξης στερεών.

Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία πιλοτικής ανάφλεξης [22]. Για παράδειγμα στο ξύλο η πιλοτική ανάφλεξη συμβαίνει όταν η θερμοκρασία στην επιφάνειά του είναι 300-400°C, ενώ η ίδια επιφάνεια πρέπει να θερμανθεί μέχρι τους 600°C για να προκύψει αυτανάφλεξη [5].

### 3. Συμπεριφορά πολυμερών κατά την Θερμική τους Διάσπαση

#### 3.1. Γενικά

Τα στερεά πολυμερή υποβάλλονται τόσο σε φυσικές όσο και σε χημικές μεταβολές όταν εφαρμόζεται σε αυτά θερμότητα, κάτι που συνήθως καταλήγει σε ανεπιθύμητες αλλαγές των ιδιοτήτων τους. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει σαφής διάκριση μεταξύ των όρων «θερμική διάσπαση» (*thermal decomposition*) και «θερμική υποβάθμιση» (*thermal degradation*). Σύμφωνα με ορισμούς ASTM, ο πρώτος όρος αναφέρεται σε μια διαδικασία εκτενούς χημικά μεταβολής ενός υλικού λόγω θερμότητας, ενώ ο δεύτερος σε μια διαδικασία κατά την οποία η θερμότητα ή η αυξημένη θερμοκρασία σε ένα υλικό προκαλεί κάποια απώλεια των φυσικών ή μηχανικών ιδιοτήτων του. Όσον αφορά την καύση, αυτό που ενδιαφέρει είναι η θερμική διάσπαση ενός πολυμερούς, η οποία εξετάζεται μέσω χημικής και φυσικής σκοπιάς. Από χημικής σκοπιάς ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι χημικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία εύφλεκτων πτητικών. Από φυσικής σκοπιάς ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ρόλος του καρβουνώδους υπολείμματος (*char*<sup>4</sup>), γιατί μπορεί με αξιοσημείωτο τρόπο να μεταβάλλει τη διάσπαση του υλικού [8].

<sup>4</sup> Ο ρυθμός σχηματισμού καρβουνώδους υπολείμματος στο ξύλο έχει βρεθεί πως είναι ανάλογος της ροής θερμότητας λόγω ακτινοβολίας που προσκρούει στην επιφάνεια. Για μια τυπική ροή των 30 kW/m<sup>2</sup>, που μπορεί να υφίσταται λόγω μιας φλόγας, ο μέσος ρυθμός σχηματισμού καρβουνώδους υπολείμματος, θα ήταν γύρω στα 0,6 mm/min [5].

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως παρόλο που η δημιουργία καρβουνώδους υπολείμματος είναι χημική διεργασία (1 άτομο υδρογόνου αντιστοιχεί σε 5 ή 6 άτομα άνθρακα που είναι διατεταγμένα σε εξαμελείς δακτυλίους-πολυκυκλική δομή [5]), η αξία αυτής έγκειται στις φυσικές ιδιότητες του καρβουνώδους υπολείμματος. Προφανώς, αν το υλικό απομένει στην στερεή φάση ως καρβουνώδες υπόλειμμα, λιγότερα εύφλεκτα αέρια εκλύονται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης. Πιο σημαντικό όμως είναι πως το απομένον καρβουνώδες υπόλειμμα μπορεί να είναι ένα χαμηλής πυκνότητας υλικό και ένα εμπόδιο μεταξύ της πηγής θερμότητας και του αρχικού πολυμερούς. Ως τέτοιο, η ροή θερμότητας προς το υλικό μειώνεται καθώς το στρώμα του *char* γίνεται πιο πυκνό, με αποτέλεσμα να μειώνεται και ο ρυθμός διάσπασης του πολυμερούς, κάτι που είναι ανάλογο με τις ιδιότητες του καρβουνώδους υπολείμματος (πυκνότητα, συνέχεια, συνοχή, προσκόλληση, αντοχή στην οξειδωση, θερμικές μονωτικές ιδιότητες και διαπερατότητα). Αν η πηγή θερμότητας είναι η ενέργεια από την καύση των πτητικών αερίων, όχι μόνο θα μειωθεί η ροή θερμότητας προς το υλικό αλλά θα μειωθεί γενικά η θερμότητα. Δυστυχώς όμως, ο σχηματισμός καρβουνώδους υπολείμματος δεν είναι πάντοτε μια διεργασία μονάχα με πλεονεκτήματα. Η αφλεκτική καύση (*solid-phase combustion*) του *char* μπορεί να προκαλέσει ή και να διατηρήσει την πυράκτωση (*smoldering combustion*). Έτσι ενισχύοντας την τάση για απανθράκωση (*charring*) ενός υλικού, η καύση με φλόγα (*flaming combustion*) μπορεί να μειώνεται, αλλά ίσως με το τίμημα της δημιουργίας πηγής για πυράκτωση που ειδάλλως δεν θα υπήρχε [8].

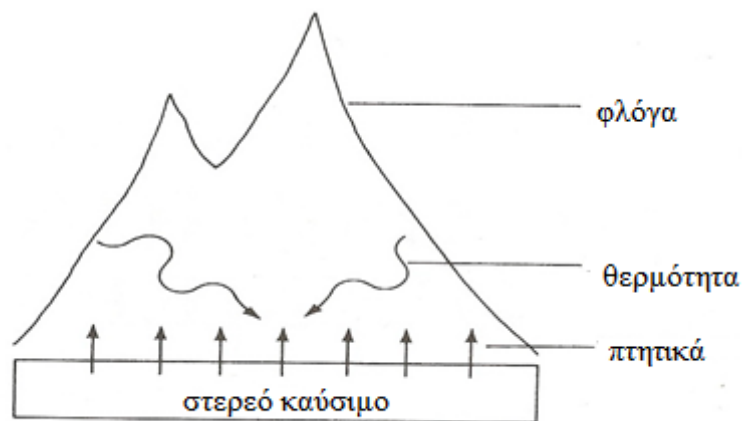
Η αντίδραση της καύσης εμπεριέχει δυο παράγοντες: την καύσιμη ύλη (αναγωγικό μέσο) και ένα μέσο οξειδωσης που γενικά είναι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η όλη διαδικασία ξεκινά με την αύξηση της θερμοκρασίας του καυσίμου (πολυμερούς) λόγω μιας εξωτερικής πηγής θερμότητας, σε τέτοιο βαθμό που προκαλεί σπάσιμο των χημικών δεσμών του πολυμερούς. Από τη θερμική διάσπαση τα πτητικά αέρια που παράγονται, διαχέονται μέσα στον αέρα και δημιουργούν ένα εύφλεκτο μίγμα. Αυτό το μίγμα αναφλέγεται όταν φτάσει τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης του, ελευθερώνοντας θερμότητα. Εναλλακτικά, μπορεί να αναφλεγεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία (*flash point*) αν προκληθεί αντίδραση από μια εξωτερική πηγή υψηλής ενέργειας, όπως φλόγα, σπίθα κτλ [24].

Βέβαια πρέπει να σημειωθεί πως η μετατροπή ενός στερεού πολυμερούς σε αέριο είναι γενικά ένα πολύ πιο σύνθετο φαινόμενο σε σχέση με αυτήν ενός εύφλεκτου υγρού. Για τα περισσότερα εύφλεκτα υγρά η μετατροπή τους σε αέρια είναι απλά εξάτμιση. Το υγρό εξατμίζεται με τέτοιον ρυθμό ώστε να διατηρείται η τάση ατμών πάνω από την επιφάνεια του υγρού. Στην περίπτωση των πολυμερών όμως, το υλικό στην αρχική του μορφή είναι μη πτητικό και τα μακρομόρια πρέπει να σπάσουν σε μικρότερα μόρια που να μπορούν να εξατμιστούν. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ένα πολυμερές διασπάται σε μια ποικιλία από διάφορες μικρότερες μοριακές αλυσίδες τα οποία αποτελούν διαφορετικές χημικές ενώσεις. Ως εκ τούτου, κάθε μόριο έχει διαφορετική τάση ατμών. Η ελαφρότερη από τις μοριακές αλυσίδες θα εξατμιστεί αμέσως μετά τον σχηματισμό της, ενώ οι άλλες βαρύτερες θα



παραμένουν στην στερεή φάση για κάποιο χρόνο. Στη διάρκεια αυτού του χρόνου, μπορεί και αυτές να υποστούν περαιτέρω διάσπαση σε πιο ελαφριές μοριακές αλυσίδες, οι οποίες και εξατμίζονται ευκολότερα. Μερικά πολυμερή διασπώνται εντελώς και κανένα εμφανές στερεό υπόλειμμα δεν παραμένει. Συχνότερα όμως, δε μετατρέπεται όλο το αρχικό υλικό σε καύσιμα αέρια παρά απομένει ως στερεό υπόλειμμα όπως έχει προηγουμένα αναφερθεί [8].

Η διάρκεια ζωής του κύκλου της καύσης εξαρτάται από την ποσότητα της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση του αέριου μίγματος που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση του πολυμερούς. Όταν η ποσότητα αυτή είναι επαρκής, μέρος της επανατροφοδοτεί με ενέργεια το πολυμερές και νέα θερμική διάσπαση στη στερεή φάση προκαλεί την παραγωγή περισσότερων εύφλεκτων μιγμάτων [8]. Μέσα από αυτήν την επαναλαμβανόμενη διαδικασία, η καύση διατηρείται (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Επανατροφοδότηση ενέργειας απαιτούμενη για τη διατήρηση της καύσης.

Γενικά, το φαινόμενο της καύσης είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις και φαινόμενα μεταφοράς στη στερεή φάση, την αέρια και αυτή της διεπιφάνειας. Η θέρμανση του πολυμερούς μπορεί να προκαλείται είτε από κάποια εξωτερική πηγή θερμότητας λόγω ακτινοβολίας, αγωγής ή συναγωγής, είτε από κάποια χημική διαδικασία μέσα στο ίδιο το υλικό όπως οξείδωση κτλ. Στα πολυμερή, το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί καύση εξαρτάται από τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού. Για παράδειγμα κατά την διάρκεια θέρμανσης ενός θερμοπλαστικού (semi-crystalline thermoplastic), αυτό μαλακώνει, λιώνει και στάζει. Η ενέργεια που αποθηκεύεται από το πολυμερές στην διάρκεια των παραπάνω διαδικασιών εξαρτάται από τη θερμοχωρητικότητα, την ενθαλπία τήξης και την κρυσταλλικότητα. Έτσι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε ένα τέτοιο υλικό δεν εξαρτάται μόνο από τον ρυθμό θέρμανσης, αλλά και από την ειδική θερμότητα και τη θερμική του αγωγιμότητα. Αντίθετα, στην περίπτωση ενός άμορφου θερμοπλαστικού, λόγω απουσίας σημείου τήξης, η θέρμανση του υλικού οδηγεί κατευθείαν στη διάσπασή του.

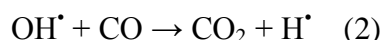
Η θερμική διάσπαση ενός πολυμερούς είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο και η ενέργεια που παρέχεται στο σύστημα πρέπει να είναι υψηλότερη από την ενέργεια των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων (200-400 kJ/mol για τα περισσότερα C-C πολυμερή). Ο μηχανισμός διάσπασης εξαρτάται ιδιαίτερα από τους ασθενέστερους δεσμούς και από την παρουσία ή όχι οξυγόνου στη στερεή και την αέρια φάση. Γενικά μπορεί να ειπωθεί πως η θερμική διάσπαση είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού της δράσης της θερμότητας και του οξυγόνου. Ως εκ τούτου μπορεί να διαφοροποιηθεί σε μη-οξειδωτική θερμική διάσπαση (*non-oxidizing thermal decomposition*) και σε οξειδωτική (*oxidizing thermal decomposition*).

Η μη οξειδωτική θερμική διάσπαση ξεκινά με κατάτμηση της πολυμερικής αλυσίδας υπό την επίδραση μονάχα της θερμοκρασίας (πυρόλυση). Αυτή η κατάτμηση συνίσταται από διάφορους βαθμούς αποπολυμερισμού και εξαρτάται από την παρουσία ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα, από αδύναμους δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας και ειδικότερα στο τέλος αυτής κτλ.

Η κατάτμηση της αλυσίδας απαντάται με δυο τρόπους:

- με τη δημιουργία ελευθέρων ριζών ( $R_1-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH_2^\bullet + \bullet CH_2-R_2$ ). Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση δεν σταματά σε αυτό το στάδιο γιατί αυτές οι ρίζες ξεκινούν μια αλυσιδωτή αντίδραση σε οξειδωτικές και μη συνθήκες.
- με τη μεταφορά ατόμων υδρογόνου και τον σχηματισμό δυο μορίων που περιέχουν από έναν διπλό δεσμό άνθρακα ( $R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH=CH_2 + CH_3-R_2$ ).

Στην οξειδωτική θερμική διάσπαση, το πολυμερές αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διάφορων προϊόντων μικρής μοριακής μάζας, όπως καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες κτλ. και τον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών  $H^\bullet$  και  $OH^\bullet$  που χαρακτηρίζονται από μεγάλη δραστηριότητα [24]. Συγκεκριμένα οι ρίζες  $H^\bullet$  και  $OH^\bullet$  [25] είναι πολύ σημαντικές για τη συντήρηση της καύσης. Η ρίζα  $H^\bullet$  είναι υπεύθυνη για τις αλυσιδωτές αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών στη φλόγα [αντίδραση (1)], ενώ η ρίζα  $OH^\bullet$  για την οξείδωση του CO σε CO<sub>2</sub> [αντίδραση (2)], η οποία είναι μια αρκετά εξώθερμη αντίδραση, υπεύθυνη στο μεγαλύτερο ποσοστό για την παραγωγή θερμότητας από τη φλόγα.



Κάποιοι ερευνητές [26] εισηγούνται ότι σε θερμοκρασίες καύσης πάνω από 300°C τα πολυμερή διασπώνται μέσω της μη οξειδωτικής θερμικής διάσπασης. Σε αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός της πυρόλυσης είναι πολύ ταχύτερος από τη διάχυση του οξυγόνου στην στερεή φάση. Έτσι οξείδωση υπάρχει μόνο στην αέρια φάση λόγω της παρουσίας ενώσεων μικρής μοριακής μάζας οι οποίες παράγονται από τη θερμική διάσπαση. Τα αέρια που σχηματίστηκαν από την πυρόλυση αναμιγνύονται με το

οξυγόνο κοντά στην επιφάνεια του πολυμερούς, δημιουργούν ελεύθερες ρίζες και αναφλέγονται. Αυτή η ανάφλεξη μπορεί να προκληθεί από μια εξωτερική φλόγα (*flash-ignition*) ή να προκύψει όταν η θερμοκρασία είναι ικανοποιητικά υψηλή (*self-ignition*). Η ανάφλεξη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και ιδιαίτερα από τη συγκέντρωση οξυγόνου.

Κατά τη διάρκεια όλων αυτών των σταδίων της καύσης παρατηρείται ανάπτυξη σημαντικής ετερογένειας στο υλικό. Η δομή αλλάζει βαθμιαία προς το εσωτερικό, λόγω της αλληλεπίδρασης με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, τη διάχυση προς τα έξω των δραστικών ελευθέρων ριζών και την ταυτόχρονη διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας. Διάφορες ζώνες λοιπόν στο εσωτερικό του υλικού μπορούν να προσδιοριστούν [24].

### 3.2. Χημικοί Μηχανισμοί κατά την Θερμική Διάσπαση των Φυσικών Πολυμερών

Ο πιο συνήθης μηχανισμός κατά τη θερμική διάσπαση των φυσικών πολυμερών περιλαμβάνει τη διάσπαση δεσμών μέσα στην πολυμερική αλυσίδα. Αυτές οι τομές της αλυσίδας μπορεί να απαντώνται στο τέλος της πολυμερικής αλυσίδας ή σε κάποιο τυχαίο σημείο μέσα σε αυτή. Οι τομές στο τέλος της αλυσίδας (*end-chain scissions*) έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μονομερών (*unzipping*). Οι τυχαίες τομές (*random-chain scissions*) καταλήγουν στη δημιουργία μονομερών και oligομερών (πολυμερή με δέκα ή λιγότερα μονομερή) καθώς και στη δημιουργία διάφορων άλλων χημικών ενώσεων. Η απόδοση σε πτητικά προϊόντα στηρίζεται στη σχετική πτητικότητα των σχηματιζόμενων μορίων.

Μια άλλη αντίδραση στην κεντρική αλυσίδα περιλαμβάνει την απομάκρυνση κάποιου υποκαταστάτη και έπειτα τη δημιουργία δεσμών ανάμεσα σε γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες (*cross-linking*). Αυτή η διαδικασία είναι πολύ σημαντική στη δημιουργία καρβουνώδους υπολείμματος, καθώς δημιουργείται μια δομή με μεγαλύτερη μοριακή μάζα λιγότερο πτητική [8].

### 3.3. Φυσικά Πολυμερή και Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη της καύσιμης δασικής ύλης εξαρτάται κυρίως από τη σύστασή της και την περιεχόμενη υγρασία. Η παρεχόμενη από τα διάφορα δασικά είδη θερμότητα υπολογίζεται κατά μέσο όρο σε  $4500 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$  [27], αν και διαφέρει από είδος σε είδος και για το ξύλο των περισσότερων δασικών ειδών κυμαίνεται σε  $4050\text{--}4700 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$  [28].

Η θερμογόνος δύναμη της καύσιμης δασικής ύλης στους  $400^\circ\text{C}$  δίδεται κατά προσέγγιση από την ακόλουθη σχέση [29]:

$$H = 3850a_k + 5860a_l + 7220a_e$$

όπου,

$H$ : η θερμογόνος δύναμη σε kcal/kg και

$a_k, a_l, a_e$ : το ποσοστό (σε δεκαδική μορφή) κυτταρίνης, λιγνίνης και εκχυλισμάτων, αντίστοιχα.

Η θερμογόνος δύναμη της καύσιμης δασικής ύλης εξαρτάται κυρίως από την:

(α) **Σύσταση της δασικής ύλης.** Η θερμογόνος δύναμη της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι  $4100\text{--}4350 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ , της λιγνίνης  $6100\text{--}6550 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ , των εκχυλισμάτων  $4100\text{--}9150 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$  [16] και των ρητινών  $8500\text{--}9100 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$  [30].

(β) **Περιεχόμενη υγρασία της δασικής ύλης.** Η επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας στη θερμογόνο δύναμη<sup>5</sup> δίδεται από την ακόλουθη σχέση :

$$H = a - 0.15Y\%$$

όπου,

$H$ : η θερμογόνος δύναμη σε cal/g

$a$ : σταθερά εξαρτώμενη από το είδος του καιγόμενου υλικού (κατά μέσο όρο  $4500 \text{ cal/g}$ ) και

$Y\%$ : η επί τοις εκατό περιεχόμενη υγρασία στα καύσιμα.

## 4. Επιβράδυνση

### 4.1. Γενικά

Στόχος των επιβραδυντικών συστημάτων είναι να περιορίσουν ή και αν είναι δυνατόν να διακόψουν τη διαδικασία της καύσης των πολυμερών που περιγράφηκε νωρίτερα. Δρουν είτε φυσικά (π.χ. με ψύξη, αραίωση των καυσίμων αερίων που παράγονται κατά την πυρόλυση), είτε χημικά (αντίδραση στην αέρια φάση ή στην στερεή). Οι χημικοί επιβραδυντές παρεμβαίνουν σε ένα τουλάχιστον από τα διαφορετικά στάδια της καύσης και συγκεκριμένα:

α) στη θέρμανση του εύφλεκτου υποστρώματος -πολυμερούς,

β) στη θερμική διάσπαση που ακολουθεί,

γ) στην ανάφλεξη των εύφλεκτων αερίων που παράγονται και

<sup>5</sup> Παρομοίως η περιεχόμενη υγρασία έχει μελετηθεί και ως προς την επίδρασή της σε άλλα χαρακτηριστικά της φωτιάς. Οι H.Anderson και R.Rothermel [138] εξέτασαν την επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας δασικής ύλης στον ρυθμό διάδοσης της φλόγας χωρίς την παρουσία αέρα και βρήκαν πως υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στα δυο. Συγκεκριμένα αύξηση της υγρασίας συνεπάγεται μείωση του ρυθμού διάδοσης όπως προκύπτει και από τον τύπο:

$$R_o = a - b Y\%$$

όπου,

$R_o$ : ο ρυθμός διάδοσης φλόγας (ft/min)

$a, b$ : σταθερές εξαρτώμενες από το είδος της δασικής ύλης (π.χ.  $a=1,12, b=0,051$  για την λευκή πεύκη).

δ) στη διατήρηση και διάδοση της θερμικής διάσπασης [31].

## 4.2. Φυσικοί μηχανισμοί επιβράδυνσης

Η ενδόθερμη διάσπαση κάποιων επιβραδυντών προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας του συστήματος λόγω κατανάλωσης θερμότητας (*heat sink*). Αυτή η μείωση μπορεί να είναι αρκετή ώστε να αποφευχθεί η θερμοκρασία ανάφλεξης του πολυμερούς. Σε αυτή την κατηγορία μπορούν να αναφερθούν το ένυδρο οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) και το υδροξείδιο του μαγνησίου τα οποία αρχίζουν να απελευθερώνουν ατμούς νερού περίπου στους  $200^\circ\text{C}$  και  $300^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα.

Ένα άλλος μηχανισμός είναι με τη διάσπαση του επιβραδυντή οπότε και τα αδρανή αέρια που ελευθερώνονται ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  κτλ) αραιώνουν τα καύσιμα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση του πολυμερούς και μειώνεται η πιθανότητα ανάφλεξης (μηχανισμός στην αέρια φάση).

Επίσης κάποιοι επιβραδυντές οδηγούν στη δημιουργία ενός προστατευτικού στερεού στρώματος ανάμεσα στην αέρια φάση, όπου συμβαίνει η καύση, και στη στερεή φάση όπου πραγματοποιείται η θερμική αποικοδόμηση [31]. Ένα τέτοιο προστατευτικό στρώμα περιορίζει τη μεταφορά μάζας από και προς το υλικό. Έτσι τα καύσιμα αέρια διαχωρίζονται φυσικά από το οξυγόνο και προλαμβάνεται η ανάφλεξη [24].

## 4.3. Χημικοί μηχανισμοί επιβράδυνσης

Επιβράδυνση μέσω τροποποίησης του μηχανισμού καύσης με χημικό τρόπο μπορεί να συμβεί είτε στην αέρια, είτε στη στερεή φάση. Ο μηχανισμός των αλυσιδωτών αντιδράσεων μέσω ελευθέρων ριζών, μπορεί να παρεμποδιστεί με τη χρήση χημικών επιβραδυντών που ελευθερώνουν συγκεκριμένες ρίζες (όπως για παράδειγμα  $\text{Cl}^\bullet$  και  $\text{Br}^\bullet$ ) στην αέρια φάση. Αυτές οι ρίζες αντιδρώντας με τις πολύ δραστικές ελεύθερες ρίζες  $\text{H}^\bullet$  και  $\text{OH}^\bullet$ , σχηματίζουν λιγότερο δραστικά ή ακόμα και αδρανή στην καύση μόρια. Μια τέτοια τροποποίηση σε αυτό το κομμάτι της καύσης οδηγεί σε σημαντική μείωση της εκλύομενης θερμότητας, άρα και της θερμοκρασίας, κάτι που συνεπαγωγικά οδηγεί στη μείωση των παραγόμενων αερίων καύσης.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί και ένας άλλος μηχανισμός, που παρατηρείται μετά την ανάφλεξη και με τον οποίο μειώνεται ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας προς την επιφάνεια του καιγόμενου υποστρώματος, γνωστός ως «φαινόμενο περιτείχισης» (*wall effect*). Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, από τη διάσπαση ενός χημικού επιβραδυντή σχηματίζονται αιωρούμενα σωματίδια σε εκείνη τη ζώνη που προηγείται της ζώνης αντίδρασης (*preflame zone*), τα οποία παρέχουν μια επιφάνεια που μετριάξει την ενέργεια της θερμικής ακτινοβολίας από τη ζώνη αντίδρασης (*reaction zone*). Αυτό το φαινόμενο, οδηγεί στην αύξηση σχηματισμού των ριζών  $\text{HO}_2^\bullet$ , αντί των πιο δραστικών ριζών  $\text{OH}^\bullet$  [31].

Στη στερεή φάση (*condensed*), υπάρχουν δυο πιθανοί τύποι χημικών αντιδράσεων που μπορούν να προκληθούν από κάποιους χημικούς επιβραδυντές. Πρώτον, ένας

επιβραδυντής μπορεί να επιταχύνει τη διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων. Σε αυτή την περίπτωση, το πολυμερές απομακρύνεται από την περιοχή της φλόγας στάγδην (αφορά συνθετικά πολυμερή). Εναλλακτικά, ένας επιβραδυντής μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ενός καρβουνώδους στρώματος (ή θερμικά διαστέλλοντος φράγματος<sup>6</sup>) ή υαλώδους στρώματος στην επιφάνεια του πολυμερούς, με χημική μετατροπή των αποσυντιθέμενων πολυμερικών αλυσίδων. Το καρβουνώδες στρώμα λόγω της μικρής θερμικής αγωγιμότητας παίζει το ρόλο θερμικού φράγματος (*thermal barrier*) ανάμεσα στην αέρια και τη στερεή φάση, εμποδίζοντας τη μεταφορά θερμότητας και μάζας από και προς το υλικό [24]. Το υαλώδες στρώμα λόγω υψηλής ανακλαστικότητας απωθεί τη θερμική ακτινοβολία από την εξωτερική πηγή θέρμανσης προς το υπόστρωμα εμποδίζοντας την εκτενή διάσπασή του. Η επίδραση ενός επιβραδυντή στη θερμική διάσπαση ενός πολυμερούς μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των εύφλεκτων αερίων. Αυτό επιτυγχάνεται με την προώθηση της δημιουργίας καρβουνώδους στρώματος, μέσω της αφυδρογόνωσης ή αφυδάτωσης, έναντι της παραγωγής εύφλεκτων αερίων υδρογονανθράκων [31].

## 4.4. Επιβραδυντές

### 4.4.1. Γενικά

Η αποτελεσματική αντιστοίχιση των θερμοκρασιών διάσπασης του εύφλεκτου υποστρώματος και της επιβραδυντικής ουσίας, έχει θεωρηθεί ως ένα από τα κλειδιά για την επιβράδυνση της καύσης [31]. Είναι σημαντικό η επιβραδυντική ουσία να διασπάται νωρίτερα από το εύφλεκτο υπόστρωμα (δες π.χ. [19]).

Ένα καλύτερο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί με τον συνδυασμό δυο επιβραδυντικών ουσιών. Αυτές επιλέγονται έτσι ώστε η μια ουσία να αρχίσει να διασπάται περίπου 60 με 75°C χαμηλότερα από τη θερμοκρασία στην οποία το εύφλεκτο υπόστρωμα αρχίζει να διασπάται και να χάνει βάρος. Η δεύτερη επιβραδυντική ουσία επιλέγεται ώστε να αρχίζει να διασπάται σε θερμοκρασιακή περιοχή που το υπόστρωμα έχει χάσει περίπου το 50% της μάζας του και έχει φθάσει τον μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας. Κατά αυτόν τον τρόπο η συγκέντρωση του πρώτου επιβραδυντή στην αέρια φάση είναι σχετικά υψηλή και κοντινή με τη συγκέντρωση των καύσιμων αερίων του υποστρώματος που διασπάται [31].

Οι ανόργανοι επιβραδυντές δεν εξατμίζονται απλώς αλλά διασπώνται, στις περισσότερες περιπτώσεις ενδόθερμα, αποδίδοντας μη εύφλεκτα αέρια, όπως CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HBr, HCl κτλ. Τα τελικά προϊόντα διάσπασης αλάτων με οξυανιόντα είναι

<sup>6</sup> Οι επιβραδυντικές ουσίες που οδηγούν μετά τη θέρμανση στον σχηματισμό θερμικά διογκούμενου φράγματος (*expanded*) γύρω από το υλικό-υπόστρωμα, προστατεύοντάς το από τη μεταφορά θερμότητας και μάζας από και προς αυτό, άρα και από τη διάδοση της καύσης είναι γνωστά ως IFRs (*Intumescent Flame Retardants*) [68,75]. Η διαφορά του φράγματος αυτού από το καρβουνώδες υπόλειμμα του TGA είναι ότι ο σχηματισμός του πρώτου γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δεν έχει πλήρως πυρολυθεί και ο ρυθμός σχηματισμού του είναι υψηλός [73].

σχεδόν πάντα ένα αέριο και ένα οξείδιο που παραμένει. Για να είναι ένα τέτοιο ανόργανο άλας αποτελεσματικός επιβραδυντής πρέπει η διάσπασή του αυτή να πραγματοποιείται στη σωστή θερμοκρασία, αντίστοιχη με αυτή του υποστρώματος. Για τα κοινά πολυμερή αυτή η θερμοκρασία κυμαίνεται από τους 150 μέχρι τους 400°C.

Η επιλογή ενός ανόργανου άλατος εξαρτάται κυρίως από τη φύση του κατιόντος γιατί από αυτό εξαρτάται η θερμική του σταθερότητα. Για παράδειγμα η χαμηλή θερμική σταθερότητα του αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ) κάνει ιδανική την επιλογή του ως κατιόν. Αντίθετα, τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, για παράδειγμα, σχηματίζουν ιοντικά άλατα πολύ μεγάλης θερμικής σταθερότητας. Τα άλατα των μετάλλων μετάπτωσης στα οποία η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στο κατιόν και το ανιόν είναι μικρή, είναι δυνητικά οι καλύτερες ενώσεις για προστασία των πολυμερών έναντι στη φωτιά [31].

#### 4.4.2. Ανόργανα Γενικά

Οποιοδήποτε ανόργανο υλικό πλήρωσης, ακόμα και αδρανές, μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά των πολυμερών κατά τη θερμική τους διάσπαση για διάφορους λόγους όπως:

- μειώνουν την περιεκτικότητα σε καύσιμα προϊόντα
- τροποποιούν τη θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών
- αλλάζουν το ιξώδες των πολυμερών (δεν αφορά φυσικά/δασικά πολυμερή)

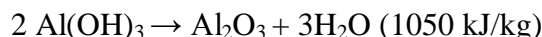
Όλες αυτές οι ενέργειες έχουν έμμεσες επιπτώσεις στη συμπεριφορά των πολυμερών απέναντι στη φωτιά.

Παρόλα αυτά, ορισμένες μόνο ανόργανες ουσίες χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντικά, λόγω της συμπεριφοράς τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά που πιο συχνά χρησιμοποιούνται είναι τα υδροξείδια μετάλλων (ειδικά του αλουμινίου και του μαγνησίου), ορυκτά ανθρακικά άλατα, οξείδια του βορίου, ενώσεις του φωσφόρου, θειικά και ανθρακικά άλατα. Ταυτόχρονα με τις προαναφερόμενες επιδράσεις, η επιβραδυντική ικανότητα αυτών των ανόργανων ενώσεων οφείλεται και σε μια άμεση φυσική δράση. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, αυτά τα υλικά διασπώνται ενδόθερμα και ως εκ τούτου απορροφούν ενέργεια. Επίσης εκλύουν αέρια μη αναφλέξιμα ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) τα οποία αραιώνουν το αέριο μίγμα εύφλεκτων-αέρα. Μπορούν ακόμα να προωθήσουν τον σχηματισμό ενός προστατευτικού κεραμικού ή υαλώδους φράγματος [24].

#### 4.4.3. Μεταλλικές ενώσεις (ή Μεταλλικά υδροξείδια)

Οι δυο πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεταλλικές ενώσεις ως επιβραδυντές είναι το υδροξείδιο του αργιλίου (ATH) και το υδροξείδιο του μαγνησίου (MDH).

Η ενδόθερμη διάσπαση του ATH πραγματοποιείται μεταξύ 180°C και 200°C και οδηγεί στον σχηματισμό νερού και αλούμινας:

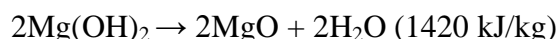


Αυτή η αντίδραση έχει τις παρακάτω επιπτώσεις στην καύση ενός πολυμερούς:

- απορροφά 1050kJ/kg ATH, που σημαίνει ψύξη του πολυμερούς
- το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σχηματίζει ένα θερμικά μονωτικό προστατευτικό στρώμα
- τα εκλυόμενα αέρια ( $\text{H}_2\text{O}$ ) αραιώνουν τα καύσιμα αέρια και σχηματίζουν ένα προστατευτικό αέριο στρώμα
- το ATH μειώνει την κορυφή του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας (Heat Release Rate) στο Θερμιδόμετρο κώνου (Cone calorimeter) ενδεικτικό πιο ήπιας καύσης και ελαττώνει την παραγωγή καπνού [32].

Ωστόσο, η επιβραδυντική ικανότητά του εκδηλώνεται μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις [24].

Το MDH χρησιμοποιείται ευρέως ως επιβραδυντής φλόγας και καταστολέας καπνού σε πολυμερή. Αρχίζει και διασπάται ενδόθερμα στους 300°C. Ο μηχανισμός δράσης του στηρίζεται στην θερμότητα που απορροφάται από τη θερμική του διάσπαση σύμφωνα με την αντίδραση:



Όπως και στην περίπτωση του ATH, ο υδρατμός ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ) που απελευθερώνεται αραιώνει τα καύσιμα αέρια και το  $\text{MgO}$  σχηματίζει προστατευτικό καρβουνώδες στρώμα. Όμως το MDH έχει υψηλότερο κόστος από το ATH [33].

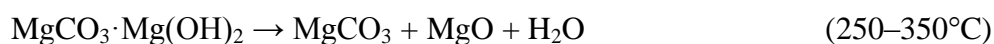
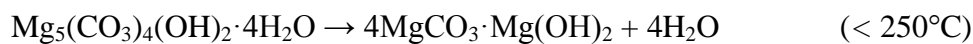
#### 4.4.4. Ορυκτά ανθρακικά άλατα

Όλα τα ανθρακικά άλατα απελευθερώνουν  $\text{CO}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά μόνο τα ανθρακικά άλατα μαγνησίου και ασβεστίου διασπώνται σε θερμοκρασίες κάτω των 1000°C.

Παρόλο που τα υδροξείδια των ανθρακικών αλάτων δε χρησιμοποιούνται ευρέως, όπως άλλοι συμβατικοί επιβραδυντές, παραμένουν εναλλακτική επιλογή των μεταλλικών υδροξειδίων. Εκτός από το νερό που σχηματίζεται, το φυσικό ανθρακικό άλας μαγνησίου (μαγνησίτης) και το ανθρακικό άλας υδροξειδίου του μαγνησίου (υδρομαγνησίτης) διασπώνται ενδόθερμα με ταυτόχρονη έκλυση  $\text{CO}_2$ . Έκλυση  $\text{CO}_2$  πραγματοποιείται και από τη διάσπαση του ορυκτού χουντίτη.

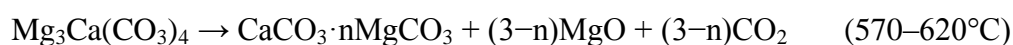
Η θερμική διάσπαση του υδρομαγνησίτη ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αυτά περιλαμβάνουν την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού, την αποϋδροξυλίωση (διάσπαση του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  σε  $\text{MgO}$ ) και την αφαίρεση ανθρακικών αλάτων (διάσπαση του  $\text{MgCO}_3$  σε  $\text{MgO}$ ), όπως περιγράφονται παρακάτω [34-36]:



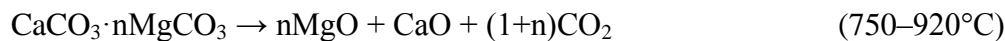


Ο υδρομαγνησίτης απελευθερώνει νερό και διοξείδιο του άνθρακα σε μια πιο ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή σε σχέση με τα ATH και MDH. Δηλαδή, ενώ τα ATH και MDH έχουν ως θερμοκρασίες απελευθέρωσης του νερού τις 180-200°C και 300-340°C, αντίστοιχα, ο υδρομαγνησίτης δίνει και νερό και CO<sub>2</sub> στους 200 με 550°C, πράγμα που υποδηλώνει πως μπορεί να παρουσιάζει ίδια και ακόμα καλύτερη επιβραδυντική δράση από αυτά.

Ο χουντίτης διασπάται σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις [37]:



(το n μεταβάλλεται από 0,2 σε 0,05 με αύξηση της θερμοκρασίας)



( $n \leq 0,05$ )

Επιπλέον, οι διασπάσεις των MgCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub> (προϊόντα θερμικής διάσπασης του υδρομαγνησίτη και του χουντίτη) είναι και αυτές ενδόθερμες και επιφέρουν επιπρόσθετη μείωση στη θερμοκρασία της φλόγας.

Ένα μίγμα υδρομαγνησίτη και χουντίτη διασπάται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, που αρχίζει περίπου από τους 220°C και ολοκληρώνεται γύρω στους 900°C. Κατά τη διάρκεια αυτών των διασπάσεων 54% περίπου της συνολικής μάζας του μίγματος απελευθερώνεται ως CO<sub>2</sub> και νερό. Η απώλεια αυτή της μάζας κυμαίνεται ελαφρώς ανάλογα με την αναλογία των δυο ορυκτών στο μίγμα. Ακόμα κάθε διάσπαση, όπως προκύπτει από την TG ανάλυση, συνοδεύεται από μια ενδόθερμη δράση που μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με DSC. Η συνολική θερμότητα από τις διασπάσεις που είναι γύρω στα 1000 J/g εξαρτάται και πάλι από την αναλογία των υλικών. Αυτές οι ενδόθερμες διασπάσεις σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, που συνοδεύονται από έκλυση CO<sub>2</sub> και νερού είναι που έκαναν το μίγμα υδρομαγνησίτη/χουντίτη ενδιαφέρον για εφαρμογές επιβράδυνσης φωτιάς [38].

Τα ορυκτά υδρομαγνησίτης, χουντίτης και μίγματά τους έχουν εξετασθεί για την επιβραδυντική τους δράση σε διάφορα δασικά είδη (*Pinus halepensis*, *Cistus incanus*, *Phillyrea latifolia*) με θερμική ανάλυση, LOI (limiting oxygen) και εργαστηριακή δοκιμασία διάδοσης φλόγας. Από τη θερμική ανάλυση προκύπτει πως τα ορυκτά μειώνουν το ρυθμό της πυρόλυσης και αυξάνουν το στερεό υπόλειμμα. Μάλιστα σε σύγκριση με εμπορικά επιβραδυντικά (Phos-Chek D 75-F) και με κοινά (DAP, MAP, AS) φαίνεται πως τα ορυκτά επηρεάζουν κυρίως την διάσπαση της λιγνίνης ενώ τα δεύτερα της κυτταρίνης. Σύμφωνα με το LOI αυξάνουν το χρόνο πιλοτικής

ανάφλεξης και σύμφωνα με τη δοκιμασία διάδοσης φλόγας μειώνουν τον ρυθμό διάδοσης φλόγας, το ύψος και την έντασή της [39-41].

#### 4.4.5. Οξείδια του βορίου

Τα οξείδια του βορίου (όπως  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ) είναι μια άλλη οικογένεια ανόργανων ενώσεων με επιβραδυντικές ιδιότητες. Η ενδόθερμη διάσπασή τους (503 kJ/kg) ανάμεσα στους 290 και 450°C απελευθερώνει νερό, βορικό οξύ και οξείδιο του βορίου ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Το  $\text{B}_2\text{O}_3$  που σχηματίζεται μαλακώνει στους 350°C και ρέει πάνω από τους 500°C οδηγώντας στη δημιουργία ενός προστατευτικού υαλώδους στρώματος. Στην περίπτωση πολυμερών που περιέχουν άτομα οξυγόνου, η παρουσία του βορικού οξέως προκαλεί αφυδάτωση που οδηγεί στη δημιουργία καρβουνώδους στρώματος [24].

#### 4.4.6. Ενώσεις αλογόνων

Για να είναι αποτελεσματικός ένας επιβραδυντής που περιέχει αλογόνο πρέπει το αλογόνο να απελευθερώνεται με τη μορφή ελεύθερης ρίζας, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με αυτό της διάσπασης του πολυμερούς ή σε χαμηλότερες από αυτό θερμοκρασίες [42]. Θεωρητικά, υπάρχουν τέσσερις τάξεις χημικών ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επιβραδυντές φωτιάς: αυτοί που περιέχουν φθόριο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο και χωρίζονται σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις.

Όλες οι ανόργανες ενώσεις αλογόνων που αναφέρονται παρακάτω (Πίνακας 1) είναι υγροσκοπικές κάτι που εντείνει την επιβραδυντική τους δράση. Για παράδειγμα στο ξύλο που επεξεργάζεται με  $\text{ZnCl}_2$  μεγάλης συγκέντρωσης παρατηρείται αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας κατά 3 έως 5%. Αυτή η αύξηση της υγρασίας στο υπόστρωμα χωρίς αμφιβολία επιβραδύνει τον ρυθμό καύσης του.

Πάντως ο πιο σημαντικός μηχανισμός επιβράδυνσης των ενώσεων αυτών οφείλεται στην απελευθέρωση υδραλογόνων (HX), τα οποία δρουν ως παγίδες των ελευθέρων ριζών  $\text{H}^\bullet$  και  $\text{OH}^\bullet$ , μειώνοντας έτσι την επέκταση της θερμικής διάσπασης.

Σύμφωνα με TGA και DTA αναλύσεις των  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$  [43] και στις δυο ενώσεις πρώτα παρατηρείται εξάχνωση (στους 200°C και 250°C, αντίστοιχα) και ακολουθεί η διάσπασή τους σε αμμωνία και το αντίστοιχο υδραλογόνο.

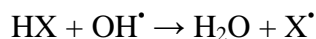
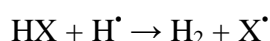
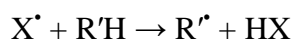
Με την ψύξη, οι ατμοί τους επανενώνονται και σχηματίζουν τα στερεά  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Παράλληλα με τη δράση της  $\text{NH}_3$  και των  $\text{HCl}$  και  $\text{HBr}$  στην αέρια φάση, τα στερεά  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$  ενδέχεται να μειώσουν την ενέργεια από τη φλόγα λόγω του φαινομένου περιτείχισης (wall-effect) [31].

Πίνακας 1. Επιβραδυντές ανόργανων ενώσεων αλογόνων (Inorganic Halide Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	Εύφλεκτο υπόστρωμα
Χλωριούχο αμμώνιο	NH <sub>4</sub> Cl	Πολυεστέρες κτλ
Βρωμιούχο αμμώνιο	NH <sub>4</sub> Br	Ξύλο κτλ
Χλωριούχο μαγνήσιο	MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Χαρτί
Χλωριούχο αργίλιο	AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ξύλο
Χλωριούχο ασβέστιο	CaCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Ξύλο
Χλωριούχος ψευδάργυρος	ZnCl <sub>2</sub>	Ξύλο

Οι οργανικές ενώσεις φθορίου είναι θερμικά πιο σταθερές από τα περισσότερα πολυμερή και δεν απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες σε κοντινή ή μικρότερη θερμοκρασία από αυτή της διάσπασης των πολυμερών [44]. Αντιθέτως, οι οργανικές ενώσεις ιωδίου έχουν πολύ μικρή θερμική σταθερότητα. Επιπροσθέτως, το φθόριο και το ιώδιο έχουν υψηλότερο κόστος από το χλώριο και το βρώμιο. Οι παραπάνω λόγοι έχουν περιορίσει την ανάπτυξη επιβραδυντικών συστημάτων που θα στηρίζονται σε οργανικές ενώσεις φθορίου και ιωδίου [25].

Το βρώμιο και το χλώριο, λόγω της μικρής ενέργειας των δεσμών τους με τα άτομα άνθρακα, εύκολα απελευθερώνονται ως ρίζες και παίρνουν μέρος στη διαδικασία διάσπασης των πολυμερών, ειδικά στον μηχανισμό ελευθέρων ριζών στην αέρια φάση. Οι ρίζες των αλογόνων δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες H<sup>•</sup> και OH<sup>•</sup>:



Το HX ως μη εύφλεκτο μπορεί να έχει μια φυσική επίδραση στη διαδικασία της καύσης (προστατευτικό αέριο στρώμα, αραίωση καύσιμων αερίων). Επίσης μπορεί να καταλύει την οξειδωση στη στερεή φάση και τα προϊόντα της οξειδωσης να τείνουν στη δημιουργία ενός στερεού προστατευτικού στρώματος.

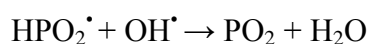
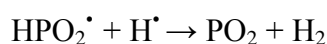
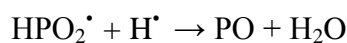
#### 4.4.7. Επιβραδυντές με βάση τον φώσφορο

Η ποικιλία των επιβραδυντών με βάση τον φώσφορο είναι πολύ μεγάλη και περιλαμβάνει 1) στοιχειακό ερυθρό φώσφορο, 2) ανόργανες φωσφορικές ενώσεις, 3) πολλές οργανικές ενώσεις με βάση τον φώσφορο και 4) χλωροοργανικές φωσφορικές ενώσεις [25]. Παρόλο που πολλοί φωσφορούχοι επιβραδυντές επιδεικνύουν τις ίδιες

γενικές αρχές δράσης, κάθε κατηγορία που αναφέρθηκε παραπάνω παρουσιάζει ιδιαιτερότητες και διαφορετικό βαθμό αποτελεσματικότητας. Επίσης η επιβραδυντική ικανότητα δεν είναι γραμμική συνάρτηση του περιεχόμενου φωσφόρου στην ένωση [31]. Οι φωσφορούχες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ως πρόσθετα όσο και να ενσωματωθούν στην πολυμερική αλυσίδα κατά τη σύνθεσή της και δρουν και στη στερεή και στην αέρια φάση.

Είναι γενικά αποδεκτό πως οι φωσφορούχοι επιβραδυντές είναι σημαντικά πιο αποτελεσματικοί σε πολυμερή που περιέχουν οξυγόνο ή άζωτο, όπως κυτταρίνη, πολυεστέρες κτλ. Η επιβράδυνση της καύσης στην κυτταρίνη έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό κάτι που βοήθησε στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης των φωσφορούχων επιβραδυντών με τα πολυμερή που περιέχουν υδροξυλομάδες [45]. Στη στερεή φάση, οι φωσφορούχοι επιβραδυντές με τη μορφή οξέων που προέρχονται από τη διάσπαση αλάτων φωσφορικού αμμωνίου αντιδρούν με τις υδροξυλομάδες της κυτταρίνης [46]. Κατά την περαιτέρω θέρμανση, η φωσφορυλιωμένη κυτταρίνη υφίσταται θερμική διάσπαση και μια σημαντική ποσότητα καρβουνώδους υπολείμματος σχηματίζεται. Κάποιες ενώσεις που περιέχουν άζωτο, όπως η ουρία και η μελαμίνη, επιταχύνουν τη φωσφορυλίωση της κυτταρίνης μέσω του σχηματισμού ενός φωσφορο-αζωτούχου ενδιάμεσου, και έτσι συνεργούν στην επιβραδυντική δράση του φωσφόρου [47]. Η συνέργεια φωσφόρου-αζώτου δεν είναι ένα γενικό φαινόμενο αλλά εξαρτάται από τη χημική δομή των φωσφορούχων και αζωτούχων επιβραδυντικών ενώσεων αλλά και από τη δομή του πολυμερούς.

Επίσης, οι φωσφορούχες ενώσεις μπορούν να εξατμιστούν στην αέρια φάση σχηματίζοντας ενεργές ελεύθερες ρίζες οι οποίες δεσμεύουν τις ρίζες  $H^\bullet$  και  $OH^\bullet$  [25]. Οι πιο άφθονες ρίζες στη φλόγα σε φθίνουσα σειρά σημαντικότητας είναι οι  $HPO_2^\bullet$ ,  $PO^\bullet$ ,  $PO_2^\bullet$  και  $HPO^\bullet$ . Οι πτητικές φωσφορούχες ενώσεις είναι ανάμεσα στους πιο αποτελεσματικούς αναστολείς καύσης διότι οι προαναφερθέντες ρίζες είναι κατά μέσο όρο πέντε φορές πιο αποτελεσματικές από τις βρωμιούχες ρίζες και δέκα φορές από τις χλωριούχες ρίζες [48]. Μερικά παραδείγματα δέσμευσης ελευθέρων ριζών με τη συμμετοχή των  $HPO_2^\bullet$  και  $PO^\bullet$  φαίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις (στις αντιδράσεις που αφορούν το  $PO^\bullet$  χρειάζεται και μια τρίτη ένωση, M):



Σήμερα, μια μεγάλη ποικιλία ανόργανων ενώσεων του φωσφόρου βρίσκουν εφαρμογή ως επιβραδυντές σε διάφορους τομείς. Μια λίστα αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 [31].

Πίνακας 2. Επιβραδυντές φωσφορικών αμμωνιόντων (Ammonium Phosphate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	Εύφλεκτο υπόστρωμα
<b>Φωσφορικό Διαμμώνιο (DAP)</b>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Ξύλο Χαρτί Υφάσματα κτλ
<b>Φωσφορικό Μονοαμμώνιο (MAP)</b>	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Ξύλο Χαρτί Υφάσματα Πολυμερή φορμαλδεΐδης Καουτσούκ κτλ
<b>Πολυφωσφορικό Αμμώνιο</b>	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	Ξύλο Πολυεστέρες κτλ
<b>Εξαφθοροφωσφορικό Αμμώνιο</b>	$\text{NH}_4\text{PF}_6$	Πολυστυρένιο

Γύρω στους 200°C το  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  αντιδρά με την κυτταρίνη και σχηματίζεται φωσφορική κυτταρίνη (*cellulose phosphate*) που είναι προστατευτική για το εύλεκτο υπόστρωμα έναντι της καύσης. Επίσης τα φωσφορικά οξέα που σχηματίζονται μεταβάλλουν την πορεία της πυρόλυσης της κυτταρίνης επιταχύνοντας τον σχηματισμό στοιχειακού άνθρακα μέσω ενός μηχανισμού καρβονικών ιόντων. Αυτό στηρίζεται και στο γεγονός ότι η παρουσία ενώσεων φωσφορικού αμμωνίου, κατά την καύση της κυτταρίνης αποδίδει περισσότερο καρβουνώδες υπόλειμμα με αντίστοιχη μείωση της ποσότητας του εύφλεκτου πηκτώδους υπολείμματος (*tar*) [31]. Ακόμα, οι φωσφορικές ενώσεις (phosphates) εμποδίζουν τη δημιουργία λεβογλυκοζάνης κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης κάτι που είναι σημαντικό, αφού η λεβογλυκοζάνη οδηγεί σε σχηματισμό εύφλεκτου πηκτώδους υπολείμματος (*tar*). Ουσιαστικά ο σχηματισμός λεβογλυκοζάνης αντικαθίσταται από τον σχηματισμό λεβογλυκοζενόνης, αντίδραση που οφείλεται στα φωσφορικά οξέα. Όσον αφορά τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2$ ) παρατηρείται πως τα φωσφορικά οξέα μειώνουν σημαντικά τη θερμοκρασία παραγωγής τους και προωθούν τον σχηματισμό  $\text{H}_2$  έναντι των  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CH}_4$  [49].

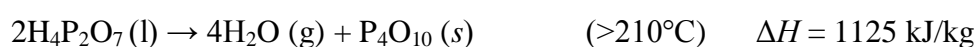
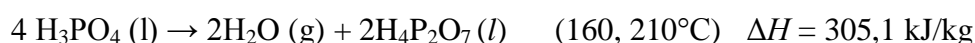
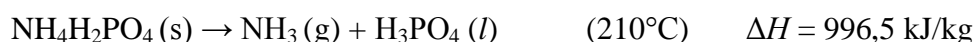
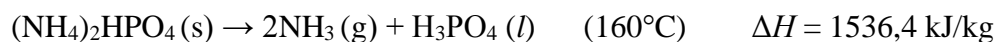
Παρά ορισμένα μειονεκτήματα, οι ενώσεις των φωσφορικών αμμωνίων έχουν τη μεγαλύτερη εμπορική επιτυχία σε σχέση με τις άλλες ανόργανες φωσφορικές ενώσεις που έχουν επιδείξει κάποια δυναμική ως χημικοί επιβραδυντές. Και βέβαια να σημειωθεί ότι η μεγαλύτερη χρήση τους έχει γίνει στις Η.Π.Α και στον Καναδά για την αντιμετώπιση δασικών πυρκαγιών.

Αλλα παραδείγματα ανόργανων φωσφορικών ενώσεων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως επιβραδυντικές ουσίες και πιο συγκεκριμένα για το ξύλο είναι:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (sodium orthophosphate),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (calcium orthophosphate),  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (zinc orthophosphate),  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monozinc phosphate) κτλ [31].

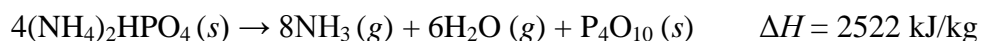
#### 4.4.7.1. DAP

Η επιβραδυντική ικανότητα του DAP έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές τόσο σε συνθετικά όσο και σε φυσικά πολυμερή [12, 50-59].

Αντιδράσεις Διάσπασης [60]:



Εν συντομία, σε θερμοκρασίες ανάμεσα σε 160°C και 210°C απελευθερώνεται αμμωνία με ταυτόχρονο σχηματισμό φωσφορικού οξέος. Στη συνέχεια με τη θέρμανση αποβάλλεται νερό και το φωσφορικό οξύ δίνει τη θέση του στο πυροφωσφορικό οξύ ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) το οποίο με αργό ρυθμό διασπάται απελευθερώνοντας νερό και σχηματίζοντας ένα οξειδίο του φωσφόρου. Το οξειδίο σχηματίζοντας μια κολλώδη επικάλυψη παρεμποδίζει την αγωγή θερμότητας και το οξυγόνο. Η θερμική διάσπαση του DAP είναι ενδόθερμο φαινόμενο και συνολικά περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση:

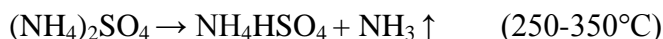


Οι C.di Blasi et al. [61] έδειξαν πως στο ξύλο (ξύλο ελάτης) το ποσοστό της συγκέντρωση του DAP επηρεάζει τον μηχανισμό θερμικής διάσπασης. Οι διαφορές παρατηρούνται ανάμεσα σε τρεις περιοχές συγκέντρωσης: i) 0-2, ii) 2-10 και iii) >10%. Στην πρώτη περιοχή, δηλαδή για χαμηλές συγκεντρώσεις του DAP, ο σχηματισμός λεβογλυκοζάνης γίνεται μέγιστος εις βάρος του σχηματισμού υδροξυακεταλδεύδης, οξικού οξέος, υδροξυπροπανόνης και άλλων υδρογονανθράκων (των οποίων οι αποδόσεις είναι μέγιστες σε μη επεξεργασμένο ξύλο με επιβραδυντή). Στη δεύτερη περιοχή μεγιστοποιείται η ποσότητα λεβογλυκοζενόνης εις βάρος της λεβογλυκοζάνης. Ακόμα η απόδοση σε φουράνια είναι υψηλότερη σε σχέση με το ανεπεξέργαστο ξύλο. Στην τρίτη περιοχή με συγκεντρώσεις του DAP μεγαλύτερες του 10%, παρατηρείται μια απότομη μείωση στην παραγωγή των εύφλεκτων οργανικών ενώσεων ως αποτέλεσμα των επιπρόσθετων μεταβολών που επιβάλλει το DAP στη θερμική διάσπαση του ξύλου.

#### 4.4.8. Θειϊκές Ενώσεις

Οι θειϊκές ενώσεις είναι ανάμεσα στις πιο παλιές χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ως επιβραδυντές φωτιάς και ειδικά για κυτταρινούχα υλικά όπως υφάσματα. Σήμερα, το θειϊκό αμμώνιο  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , βρίσκεται τη μεγαλύτερη εφαρμογή και μάλιστα πάλι σε κυτταρινούχα υλικά, όπως το ξύλο και το χαρτί.

Το θειϊκό αμμώνιο ενεργεί στη στερεή φάση. Αρχίζει να διασπάται ενδόθερμα πάνω από τους  $250^\circ\text{C}$ , χάνοντας  $\text{NH}_3$ :



Το όξινο θειϊκό αμμώνιο που σχηματίζεται λιώνει και έπειτα διασπάται δίνοντας επίσης αμμωνία:



Το θειϊκό οξύ που σχηματίζεται συμμετέχει, όπως λίγο πολύ και το  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , αλλάζοντας την πορεία της θερμικής διάσπασης των κυτταρινούχων υλικών. Σε θερμοκρασίες πάνω από  $200^\circ\text{C}$ , το  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  αντιδρά με την κυτταρίνη σχηματίζοντας θειϊκή κυτταρίνη (*cellulose sulphate*) [31].

Άλλες θειϊκές ενώσεις γνωστές για την επιβραδυντική τους δράση παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

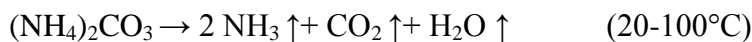
Πίνακας 3. Επιβραδυντές θειϊκών ενώσεων (Sulphate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	Εύφλεκτο υπόστρωμα
Ένδρο θειικό αργίλιο	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Χαρτί
Στυπτηρία $\text{NH}_4\text{-Al}$	$\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Χαρτί polyesters
Στυπτηρία $\text{K- Al}$	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Χαρτί Πολυεστέρες
Ένδρος θειικός χαλκός	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ξύλο
Ένδρο θειικό μαγνήσιο	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Κυτταρινούχα υφάσματα

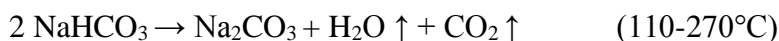
#### 4.4.9. Ανθρακικές Ενώσεις

Είναι λίγα τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα με επιτυχή χρήση ως επιβραδυντές σε πολυμερή. Παρόλα αυτά το όξινο ανθρακικό νάτριο, το όξινο ανθρακικό κάλιο καθώς και το ανθρακικό αμμώνιο έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε πυροσβεστήρες ξηράς σκόνης. Αυτές οι ενώσεις διασπώνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηριστικά το ανθρακικό αμμώνιο αρχίζει να διασπάται στους  $20^\circ\text{C}$  και ο μέγιστος ρυθμός διάσπασής του είναι στους  $75^\circ\text{C}$  όπως προκύπτει από

TGA-DTA αναλύσεις. Κατά τη διάρκεια της διάσπασης παρατηρείται και μερική εξάχνωση. Τα προϊόντα της διάσπασης είναι αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα και νερό:



Τα όξινα ανθρακικά άλατα διασπώνται θερμικά σε ανθρακικά άλατα, νερό και διοξείδιο του άνθρακα, όπως παρακάτω:



Το ανθρακικό νάτριο είναι πολύ σταθερό θερμικά για να επιδείξει κάποια επιβραδυντική ιδιότητα.

Η βιβλιογραφία περιέχει πολλές αναφορές πάνω στην επιβραδυντική δράση διάφορων ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων, όπως περιγράφεται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Επιβραδυντές ανθρακικών ενώσεων (Carbonate Fire Retardants) και πεδία εφαρμογής τους.

Ένωση	Χημικός Τύπος	Εύφλεκτο Υπόστρωμα
Ανθρακικό αμμώνιο	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Υποστρώματα χρωμάτων
Ένυδρο ανθρακικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Υποστρώματα χρωμάτων
Ανθρακικό κάλιο	$\text{K}_2\text{CO}_3$	ξύλο, υποστρώματα χρωμάτων
Όξινο ανθρακικό νάτριο	$\text{NaHCO}_3$	ξύλο, υποστρώματα χρωμάτων
Όξινο ανθρακικό κάλιο	$\text{KHCO}_3$	ξύλο

Η συμπεριφορά του  $\text{KHCO}_3$  ως επιβραδυντής σε κυτταρινούχα υλικά έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Έχει βρεθεί πως μειώνει τη θερμοκρασία πυρόλυσης της κυτταρίνης και αυξάνει την απόδοση σε στερεό υπόλειμμα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο τρόπους. Το  $\text{KHCO}_3$  μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης και στις δυο περιπτώσεις. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως μειώνει την θερμοκρασία διάσπασης και στη λιγνίνη και το ξύλο [31].

#### 4.4.9.1. Όξινο ανθρακικό νάτριο

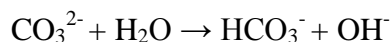
Το όξινο ανθρακικό νάτριο δρα στην αέρια φάση. Όταν διασπάται, το  $\text{CO}_2$  που παράγεται αλλοιώνει τη συμπεριφορά των πτητικών ενώσεων που παράγονται κατά την πυρόλυση του πολυμερούς. Αυτό επιτυγχάνεται με:

1. Την αραίωση του εύφλεκτου μίγματος αέρα και πτητικών με διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά τη διάσπαση του  $\text{NaHCO}_3$ .



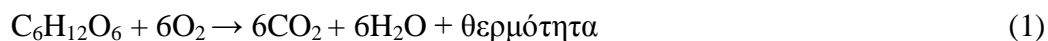
2. Την παρεμπόδιση του μηχανισμού ελευθέρων ριζών στη φλόγα, μέσω ενώσεων που εκλύει ο χημικός επιβραδυντής.

Υπάρχουν δύο μηχανισμοί που εξηγούν τη συμπεριφορά του  $\text{NaHCO}_3$ . Σύμφωνα με τον πρώτο, τα ανθρακικά άλατα διασπώνται κατά τη πυρόλυση, και στη συνέχεια υδρολύονται από το παραγόμενο νερό, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα υδροξείδια, σύμφωνα με τη θεωρία ηλεκτρονίων του Lewis, προκαλούν αφυδάτωση του μορίου της κυτταρίνης σχηματίζοντας καρβονίοντα. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα αναμειγνύεται με το μίγμα αέρα – πτητικών, αραιώνοντας το, επιβραδύνοντας τη διαδικασία καύσης.

Ο δεύτερος μηχανισμός που εξηγεί την επιβραδυντική δράση του όξινου ανθρακικού νατρίου είναι ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



κατά την καύση της κυτταρίνης παράγεται νερό, το οποίο διασπάται σε ελεύθερες ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές δεσμεύονται από το καυστικό νάτριο (αντιδράσεις 4,5,6). Στην αντίδραση 7 παράγεται οξείδιο του νατρίου, οπότε επαναλαμβάνονται οι αντιδράσεις 4 έως 7. Αποτέλεσμα αυτού είναι η παραγωγή θερμοδυναμικά σταθερών προϊόντων, τα οποία επεμβαίνουν και σταματούν την αλυσιδωτή αντίδραση της καύσης.

Οι D. Bakirtzis et al. [62] διερεύνησαν την επίδραση του όξινου ανθρακικού νατρίου στην πυρόλυση και καύση κοινών δασικών ειδών στη Μεσόγειο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη  $\text{NaHCO}_3$  στις δασικές ύλες μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης της πυρόλυσης. Επίσης, αυξήθηκε η καθυστέρηση στο χρόνο ανάφλεξης και η διάρκεια της καύσης.

#### 4.4.10. Άλλες Κατηγορίες Επιβραδυντικών

Υπάρχουν κάποια επιβραδυντικά υλικά, γνωστά ως επιβραδυντικά βραχείας δράσης<sup>7</sup> τα οποία είναι ουσίες που κάνουν το νερό παχύρρευστο, ώστε να κολλά και να παραμένει επάνω στις επιφάνειες. Τα υλικά αυτά γνωστά και ως πηκτικά (ή gel) έχουν αντίστοιχα αποτελέσματα με τα επιβραδυντικά μακράς δράσης, αλλά για πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα διότι η αποτελεσματικότητά τους σταματά με την εξάτμιση του νερού. Είναι κατάλληλα για την προσβολή κατά μέτωπο μιας πυρκαγιάς και για τον ραντισμό της μη καμένης ύλης [63].

Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων που μετά την προσθήκη σε αυτά νερού προκύπτει gel, είναι τα πολυακρυλικό νάτριο  $[(-CH_2-CH(COONa)-)_n]$  και πολυακρυλικό κάλιο  $[(-CH_2-CH(COOK)-)_n]$ . Μπορούν να απορροφήσουν νερό 300-400 φορές τη μάζα τους. Ο πιο επιθυμητός βαθμός πολυμερισμού τους είναι 400.000-600.000. Επίσης και οι δυο ουσίες δεν είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον [64]. Μάλιστα έχουν και άλλες χρήσεις, όπως πρόσθετα σε γλάστρες και στο χώμα για μεγαλύτερη συγκράτηση του νερού κτλ.

## 5. Συνέργεια

### 5.1. Γενικά

Γενικά οι επιβραδυντές εφαρμόζονται για να μειώσουν τον κίνδυνο έναρξης και διάδοσης μιας πυρκαγιάς. Όσον αφορά τα πολυμερή οι επιβραδυντές έχουν στόχο να αυξήσουν τον χρόνο ανάφλεξης τους, να μειώσουν τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας και να αποτρέψουν την παραγωγή εύφλεκτων αερίων. Για να επιτευχθεί μεγάλη επιβράδυνση, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν συστήματα επιβραδυντών που θα στηρίζονται στον συνδυασμό δυο τουλάχιστον διαφορετικών υλικών. Η έννοια της συνέργειας σχετίζεται με την ενίσχυση της επίδοσης μειγμάτων από δυο ή περισσότερα επιβραδυντικά. Με μαθηματικό τρόπο η συνέργεια μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$I > x I_A + y I_B$$

όπου **I**: η ικανότητα επιβράδυνσης του μίγματος (συνδυασμού) δύο πρόσθετων **A** και **B** με συνολική περιεκτικότητα **C**, **I<sub>A</sub>**, **I<sub>B</sub>**: η ικανότητα επιβράδυνσης των **A** και **B** αντίστοιχα και **x**, **y**: το ποσοστό συμμετοχής των **A** και **B** αντίστοιχα στο μίγμα ( $x+y=1$ ). Σε αντίθετη περίπτωση που η σχέση είναι:

$$I < x I_A + y I_B$$

παρατηρείται ανταγωνισμός μεταξύ των υλικών.

<sup>7</sup> Όσον αφορά τις δασικές πυρκαγιές οι επιβραδυντές μπορούν να χωριστούν σε δυο βασικές κατηγορίες: μακράς και βραχείας δράσης. Οι πρώτοι είναι ουσίες οι οποίες ριπτόμενες στη δασική ύλη δρουν και μετά την εξάτμιση του νερού. Αντίθετα στους δεύτερους η δράση συνδέεται με το νερό και απουσία του δεν παρατηρείται κάποια επίδραση στην φωτιά.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιβράδυνση μπορεί να επιτευχθεί μέσω κάποιων χημικών ή/και φυσικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην αέρια ή στη στερεή φάση. Η συνέργεια μπορεί να οφείλεται:

A) στην **ενίσχυση ενός μόνο μηχανισμού** από τον συνδυασμό υλικών των οποίων η δράση σχετίζεται με αυτόν (για παράδειγμα νανοϋλικά και επιβραδυντές φωσφόρου που δρουν και οι δυο στη στερεή φάση [24]),

B) στον **συνδυασμό μηχανισμών** (π.χ. ένας δρα στη στερεή φάση και ένας στην αέρια φάση [65]),

Γ) στην **αντίδραση μεταξύ δυο υλικών** από την οποία προκύπτει νέο με επιβραδυντική δράση [18].

Ως παράδειγμα στην πρώτη περίπτωση μπορεί να αναφερθεί η συνεργιστική δράση τεσσάρων διαφορετικών ενώσεων του βορίου (ZnB, BPO<sub>4</sub>, BSi και LaB) σε IFR σύστημα πολυπροπενίου με πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP) και πενταερυθριτόλη. Οι ενώσεις βορίου ενισχύουν τον μηχανισμό για τη δημιουργία καρβουνώδους υπολείμματος (*char*) [66].

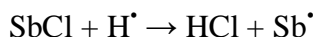
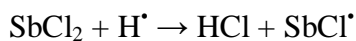
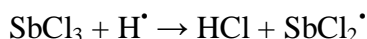
Σχετικά με τη δεύτερη περίπτωση συνέργεια μπορεί να επιτευχθεί συνδυάζοντας τη δράση στην αέρια φάση αλογονούχων προσθέτων με τη δράση στη στερεή φάση προσθέτων με βάση τον φώσφορο. Βελτιωμένα επιβραδυντικά αποτελέσματα μπορούν να προκύψουν έτσι από μίγματα τέτοιων προσθέτων ή από ουσίες που περιέχουν στο μόριό τους ομάδες φωσφόρου και αλογόνων [67]. Πράγματι, οι ενώσεις αλογονούχου φωσφόρου είναι άριστες «παγίδες» ελευθέρων ριζών, καλύτερες από τα υδραλογόνα (HX), ικανές να δράσουν με περισσότερες ρίζες αφού ο δεσμός P-X είναι πιο αδύναμος από τον C-X. Επιπροσθέτως, ο φώσφορος που περιέχεται σε αυτές τις ενώσεις μπορεί να δράσει στη στερεή φάση προωθώντας τη δημιουργία προστατευτικού καρβουνώδους στρώματος.

Στον συνδυασμό μηχανισμών μπορεί ακόμα να αναφερθεί ως παράδειγμα η περίπτωση του φωσφορικού τριαιθυλεστέρα (triethylphosphate, TEP) και του γραφίτη που εφαρμόστηκαν ως επιβραδυντικά στην πολυουρεθάνη. Όπως μελετήθηκε από τους M.Modesti et al. [68] προέκυψε πως το TEP λόγω του φωσφόρου που περιέχει δρα τόσο στη στερεή όσο και στην αέρια φάση και ο γραφίτης σχηματίζοντας ένα πιο συμπαγές στερεό υπόλειμμα δρα στη στερεή φάση.

Ως παράδειγμα στην τρίτη περίπτωση ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των J.Jang et al. [69] πάνω στη συνέργεια μεταξύ τριοξειδίου του αντιμονίου (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και μιας οργανικής ένωσης που περιέχει αλογόνο (αιθυλενοπενταβρωμοδιφαινυλαιθέριο ή Saytex 8010) σε σύστημα πολυπροπυλενίου-ιλύος χαρτιού (*paper sludge*). Το σύστημα πολυπροπυλενίου και ιλύος χάρτου αυξάνει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, μειώνει το κόστος του, συνεισφέρει στην ανακύκλωση της ιλύος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευαστικό υλικό. Όντας όμως ιδιαίτερα εύφλεκτο χρίζει κατεργασίας ώστε να βελτιωθεί η θερμική του αντοχή. Το Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μόνο του

παρουσιάζει πολύ μικρή επιβραδυντική δράση αλλά σε συνδυασμό με το Saytex παρουσιάζεται συνέργεια. Αυτό αποδίδεται στη μεταξύ τους αντίδραση προς παραγωγή βρωμιούχου αντιμονίου ( $\text{SbBr}_3$ ) το οποίο αραιώνει τα εύφλεκτα αέρια και λειτουργεί ως ασπίδα παρεμπόδισης του οξυγόνου από το σύστημα του πολυπροπυλενίου.

Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι αυτό των αλογονούχων προσθέτων, των οποίων η επιβραδυντική δράση παρατηρείται στην αέρια φάση και μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη οξειδίου του αντιμονίου ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Το  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  αντιδρά με τα οξέα  $\text{HCl}$  ή  $\text{HBr}$  που προκύπτουν από τα αλογονούχα πρόσθετα και σχηματίζονται όξινα αλογονίδια αντιμονίου, τα οποία όντας πολύ βαρύτερα από τα προαναφερθέντα οξέα, παρατείνουν την παρουσία τους στη φλόγα. Επίσης οδηγούν στον σχηματισμό  $\text{SbCl}_3$  ή  $\text{SbBr}_3$  τα οποία αντιδρούν με δραστικές ρίζες όπως το  $\text{H}^\bullet$  μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους:



## 5.2. Συνέργεια και μηχανικές ιδιότητες

Δεδομένου ότι τα πολυμερή καίγονται πολύ εύκολα, προκύπτει η ανάγκη για βελτίωση της θερμικής αντοχής τους. Το ζήτημα όμως δεν είναι μονοδιάστατο με την έννοια ότι ενδιαφέρον δεν έχει μόνο η βελτίωση μιας και μόνο ιδιότητας ενός υλικού και πιο συγκεκριμένα της θερμικής του αντοχής αλλά και η διατήρηση ή αν είναι δυνατόν, ακόμα και η βελτίωση και άλλων ιδιοτήτων, όπως είναι η μηχανική αντοχή. Σε αυτό το θέμα καλείται να δώσει τις βέλτιστες απαντήσεις η συνέργεια.

Σε αυτό το πλαίσιο εργάστηκαν και οι G. Chigwada et al. [70], οι οποίοι μελέτησαν σε συστήματα πολυμερισμένου στυρενίου με και χωρίς την παρουσία πηλού (clay), τη συνέργεια μεταξύ επιβραδυντών με φώσφορο και αυτών των υλικών. Οι επιβραδυντές σαφώς βελτίωσαν τη θερμική αντοχή του πολυμερούς, ταυτόχρονα όμως έγινε εμφανής και αλλοίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Η παρουσία του πηλού στο σύστημα είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση τόσο της θερμικής αλλά και της μηχανικής του αντοχής.

Οι A. de Chirico et al. [19] επίσης εξέτασαν τη λιγνίνη ως επιβραδυντή φωτιάς στο πολυπροπυλένιο (PP) και τη συνέργεια λιγνίνης με φωσφορικές ενώσεις και υδροξείδιο του αργιλίου. Τα αποτελέσματα της συνέργειας ήταν αύξηση της θερμοκρασίας διάσπασης του πολυμερούς, αύξηση του στερεού υπολείμματος, μείωση του ρυθμού απώλειας θερμότητας και μάζας, ενώ ταυτόχρονα οι μηχανικές ιδιότητές του δεν επηρεάστηκαν. Οι μηχανικές ιδιότητες βέβαια δεν επηρεάζονται μέχρι μια μέγιστη συγκέντρωση της λιγνίνης στο μίγμα PP/λιγνίνη.

Οι G. Huang et al. [71] διερεύνησαν την επιβραδυντική δράση συνδυασμού θερμικά διογκούμενου επιβραδυντή/νανοσωλήνων άνθρακα/γραφίτη στο πολυπροπυλένιο (PP). Σύμφωνα με τις μεθόδους της θερμικής ανάλυσης (TGA), του ελαχίστου οξυγόνου (LOI) και του θερμιδόμετρου κώνου (Cone calorimeter) η θερμική αντοχή του πολυπροπυλενίου βελτιώθηκε χάρη στη συνέργεια μεταξύ των παραπάνω υλικών. Σημαντική παρατήρηση είναι πως παράλληλα βελτιώθηκε και η μηχανική αντοχή του συστήματος.

Υπάρχει βέβαια και περίπτωση, λόγω συνέργειας να βελτιώνεται στον επιθυμητό βαθμό η θερμική αντοχή ενός υλικού αλλά ταυτόχρονα οι φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες να επιδέχονται μια ελαφριά επιβάρυνση [68]. Τότε πρέπει να συνεκτιμηθούν και άλλοι παράγοντες όπως περιβαλλοντικοί, οικονομικό κόστος κτλ.

### 5.3. Συνέργεια και Περιβάλλον

Το ζήτημα της διερεύνησης της συνέργειας επιβάλλεται γιατί υπάρχουν επιβραδυντικά υλικά πολύ αποτελεσματικά αλλά ταυτόχρονα και τοξικά για το περιβάλλον. Για παράδειγμα κατά τη διάρκεια καύσης ή πυρόλυσης πολυμερών στα οποία έχουν προστεθεί αλογονούχοι επιβραδυντές<sup>8</sup> παράγονται τοξικά αέρια και καπνός<sup>9</sup> [72]. Για αυτόν τον λόγο τόσο η Ευρωπαϊκή Κοινότητα όσο και οι ΗΠΑ εκφράζουν ανησυχίες για τη χρήση τέτοιων χημικών επιβραδυντών και βάσει σχετικής νομοθεσίας έχει περιοριστεί η χρήση τους για λόγους ασφαλείας [73]. Η απάντηση που προσπαθεί να δώσει η συνέργεια σε αυτό το ζήτημα είναι ο συνδυασμός υλικών που θα παρουσιάζουν ίδια και καλύτερη δράση, χωρίς τα ανεπιθύμητα για το περιβάλλον αποτελέσματα.

Την αντικατάσταση αλογονούχων επιβραδυντών με  $Al(OH)_3$ , σε σύστημα πολυμερών με βάση το πολυαιθυλένιο διερεύνησαν οι P. Wei et al. [74]. Το μεγάλο ποσοστό όμως  $Al(OH)_3$  που απαιτείται είναι επιζήμιο για τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς. Τα αποτελέσματα από προσθήκη  $SiO_2$  επέδειξαν συνέργεια μεταξύ  $SiO_2$  και του  $Al(OH)_3$ . Πράγματι αυξήθηκε η τιμή LOI και μειώθηκαν ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ο ρυθμός απώλειας μάζας. Στη στερεή φάση παρατηρήθηκε δημιουργία ενός σταθερού θερμικού φράγματος και αύξηση του στερεού υπολείμματος.

Στην ίδια κατεύθυνση εργάστηκαν και οι Z. Han et al. [75] οι οποίοι αντικατέστησαν τους τοξικούς για το περιβάλλον αλογονούχους επιβραδυντές, με έναν θερμικά διογκούμενο (IFR) και το APP (πολυφωσφορικό αμμώνιο) στο πολυαιθυλένιο.

<sup>8</sup> Στην περίπτωση των MCI, συνυπάρχει η δημιουργία διοξινών, οι οποίες παρατηρούνται σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες.

<sup>9</sup> Από κάποιους ερευνητές έχει χρησιμοποιηθεί ο λόγος  $CO/CO_2$  που αντικατοπτρίζει την έκταση της τέλει καύσης, θεωρώντας πως όσο πιο μεγάλος είναι αυτός ο λόγος τόσο πιο ατελής είναι η καύση και τόσο μεγαλύτερη είναι η τοξικότητα του αέριου προϊόντος καύσης [68].

Καθώς αυτοί οι επιβραδυντές, αν και απαλλαγμένοι από αλογόνα και αρκετά αποτελεσματικοί γενικά, παρουσιάζουν περιορισμένη επιβραδυντική δράση στη συγκεκριμένη περίπτωση, προστέθηκε γραφίτης. Παρατηρήθηκε ιδιαίτερη συνέργεια μεταξύ γραφίτη και IFR καθώς αυξήθηκε αρκετά η τιμή LOI. Η θερμική ανάλυση έδειξε πως η παρουσία του γραφίτη προκαλεί τη δημιουργία ενός πιο σταθερού θερμικού φράγματος.

#### 5.4. Συνέργεια και βέλτιστο σημείο (optimal synergy)

Σχετικά με τη συνέργεια υπάρχει ο προβληματισμός αναζήτησης της συγκέντρωσης και της αναλογίας των υλικών στην οποία αυτή γίνεται βέλτιστη (*optimal synergy*).

Ο E.S.Lee [76] χρησιμοποίησε συνδυαστικά το DAP με το TBBA (tetrabromobisphenol-A) σε ύφασμα από 50% βαμβάκι - 50% πολυεστέρα. Με τη μέθοδο του LOI γίνεται εμφανής η συνέργεια μεταξύ DAP και TBBA. Όταν μάλιστα βρίσκονται σε ίση αναλογία (1:1) ο δείκτης LOI παίρνει τη μέγιστη τιμή πράγμα που σημαίνει ότι σε αυτήν την αναλογία η συνέργεια είναι μέγιστη.

Πέρα όμως από την εύρεση ενός βέλτιστου σημείου σε περιπτώσεις που η προσθήκη επιβραδυντικών ουσιών επιφέρει ούτως ή άλλως μόνο θετικά αποτελέσματα, υπάρχει και το ζήτημα του αρνητικού αποτελέσματος αν η προσθήκη κάποιου υλικού υπερβεί κάποιο όριο. Φαίνεται τελικά πως η συνέργεια πολλές φορές υπάρχει μέσα σε κάποια όρια όσον αφορά το ποσοστό της συγκέντρωσης της επιβραδυντικής ουσίας, πέραν των οποίων επέρχεται αρνητικό αποτέλεσμα είτε στην επιβραδυντική δράση, είτε σε άλλες ιδιότητες, όπως μηχανικές κτλ [77].

Οι P.Weí et al. [78] χρησιμοποιώντας τη θερμική ανάλυση (TGA) συνδυαστικά με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου (LOI) διερεύνησαν την επίδραση του φυσικού γραφίτη και ενός εργαστηριακά τροποποιημένου, σε συστήματα πολυπροπυλενίου και APP (πολυφωσφορικό αμμώνιο). Το APP αν και αποτελεσματικός χημικός επιβραδυντής επιδέχεται βελτίωση αν συνδυαστεί με πρόσθετα όπως ο γραφίτης. Πράγματι το στερεό υπόλειμμα και η θερμοκρασία στην οποία χάνεται το 50% του υλικού (*mid-point*) αυξήθηκαν μετά την προσθήκη γραφίτη στο σύστημα πολυπροπυλενίου-APP. Η συνεχής όμως προσθήκη του δε βελτιώνει το αποτέλεσμα αλλά επιφέρει αντίθετα αποτελέσματα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με τη μέθοδο LOI. Μάλιστα η ποσότητα γραφίτη στην οποία παρατηρείται η μέγιστη συνέργεια είναι η ίδια και για τις δυο μεθόδους.

#### 5.5. Συνέργεια και υλικά χωρίς επιβραδυντική δράση

Για να υπάρχει συνέργεια μεταξύ δυο ή περισσοτέρων υλικών πρέπει το αποτέλεσμα από τον συνδυασμό τους να είναι καλύτερο από αυτό του κάθε υλικού χωριστά. Αυτό δε σημαίνει πως συνέργεια πρέπει να αναζητείται μόνο ανάμεσα σε υλικά με αποδεδειγμένη επιβραδυντική δράση. Είναι δυνατόν, μόνο ο συνδυασμός των υλικών να παρουσιάζει επιβραδυντική δράση. Ακόμα κάποιο μπορεί να δρα ως καταλύτης.

Παράδειγμα αποτελούν τα ανόργανα υλικά όταν συμμετέχουν ως πρόσθετα σε συστήματα πολυμερών με IFRs. Χωρίς να είναι απαραίτητο να επηρεάζουν τον μηχανισμό διάσπασης του πολυμερούς αν προστεθούν μόνα τους σε αυτό, ως πρόσθετα των IFRs ενισχύουν τη θεωρία του θερμικού φράγματος.

Οι H. Demir et al. [79] διερεύνησαν με τις μεθόδους της θερμικής ανάλυσης και LOI τη συνέργεια μεταξύ φυσικού ζεόλιθου και των χημικών επιβραδυντών APP και πενταερυθριτόλη στο πολυπροπυλένιο. Το APP δε μεταβάλλει την τιμή ελαχίστου οξυγόνου του πολυπροπενίου, που σημαίνει πως δεν επηρεάζει την ευφλεκτικότητα του, ενώ η πενταερυθριτόλη και ο ζεόλιθος τη μειώνουν κίολας. Ο συνδυασμός όμως των APP και πενταερυθριτόλης αυξάνει την τιμή του ελάχιστου οξυγόνου φανερώνοντας τη μεταξύ τους συνέργεια. Προσθήκη έπειτα μικρών ποσοτήτων ζεόλιθου (1, 2 και 5%w/w) αυξάνει ακόμα περισσότερο την τιμή LOI, ενώ όταν το ποσοστό του ζεόλιθου φτάνει το 10% το αποτέλεσμα είναι αρνητικό. Σύμφωνα με τη θερμική ανάλυση ο ζεόλιθος δρα ως καταλύτης. Διατηρεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες το καρβουνώδες υπόλειμμα το οποίο παίζει το ρόλο του φυσικού φράγματος μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης, μειώνοντας τη μεταξύ τους μεταφορά μάζας και ενέργειας.

Μια μικρή ποσότητα ενός υλικού λοιπόν συνδυασμένη με κάποιο άλλο είναι ικανή να προσφέρει πολλαπλά οφέλη.

## 5.6. Συνέργεια και Ανταγωνισμός

Ο ανταγωνισμός μεταξύ χημικών επιβραδυντών αποτελεί έναν σημαντικό όρο στη χημεία των επιβραδυντών καύσης. Ο ανταγωνισμός είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο κατά το οποίο ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων χημικών επιβραδυντών έχει μειωμένη επιβραδυντική δράση έναντι του αθροίσματος της δράσης του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά. Η γνώση όμως πιθανού ανταγωνισμού μεταξύ κάποιων επιβραδυντών επιτρέπει να αποκλειστούν πιθανοί συνδυασμοί των επιβραδυντών αυτών σε συγκεκριμένα υλικά.

Το 1996 οι C.Gerard et al. [80] μελέτησαν πιθανή συνέργεια μεταξύ α) CNT (carbon nanotubes-νανοσωλήνες άνθρακα) και β) OMPOSS (octamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane), με APP σε επόξυ ρητίνη. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (HRR) συναρτήσκει του χρόνου απεκάλυψε συνέργεια μεταξύ APP και OMPOSS (μείωση του HRR σε σχέση με το HRR κάθε υλικού χωριστά), ενώ αντιθέτως απεκάλυψε ανταγωνισμό μεταξύ APP και CNT (αύξηση του HRR). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με τα κριτήρια του στερεού υπολείμματος και του χρόνου ανάφλεξης.

Ακόμα οι A. Castrovinci et al. [81] παρατήρησαν ανταγωνιστική δράση μεταξύ APP και  $Al(OH)_3$  σε συμπολυμερές βουταδιενίου – στυρενίου. Η επιβραδυντική δράση του APP οφείλεται στον σχηματισμό μίας ανόργανης προστατευτικής επιφάνειας πάνω στο υλικό. Η προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας υδροξειδίου του αργιλίου οδηγεί στο σχηματισμό κεραμικών, κρυσταλλικών και θερμικά σταθερών σωματιδίων

στην επιφάνεια του πολυμερούς. Τα σωματίδια αυτά διαταράζουν την ομοιογένεια και μειώνουν την αποτελεσματικότητα της προστατευτικής επικάλυψης του πολυφωσφορικού αμμωνίου. Επίσης ο σχηματισμός των κρυσταλλικών αυτών σωματιδίων σημαίνει ότι δεσμεύεται ο φώσφορος που απαιτείται για τη δημιουργία της προστατευτικής επικάλυψης.

### 5.7. Συνέργεια και Φυσικά Πολυμερή

Η συνέργεια επιβραδυντικών υλικών για την αντιμετώπιση της φωτιάς έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και στα φυσικά πολυμερή.

Στο ξύλο της φλαμουριάς οι Q.Wang et al. [82], εφάρμοσαν ως επιβραδυντικά υλικά το βορικό οξύ και το φωσφορική γουανυλουρία (guanylurea phosphate) και παρατήρησαν συνεργιστική δράση μεταξύ τους. Αυτή οφείλεται πρώτον στους διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης του κάθε υλικού και δεύτερον στο γεγονός ότι η δράση κάθε υλικού πραγματοποιείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Οι E.D.Tomak et al. [83] παρατήρησαν συνεργιστική δράση μεταξύ του βορικού οξέος και του βόρακα (ένυδρο βορικό νάτριο,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) στο ξύλο πεύκου (*Pinus sylvestris* L.). Ο βόρακας μειώνει τη διάδοση της φλόγας αλλά δεν επιδρά στην πυράκτωση (*smoldering* ή *glowing combustion*). Από την άλλη, το βορικό οξύ καταστέλλει την πυράκτωση (*smoldering* ή *glowing combustion*), αλλά επιδρά ελάχιστα στη διάδοση της φλόγας. Επίσης το βορικό ιόν ενισχύει τον σχηματισμό CO και μειώνει τον σχηματισμό CO<sub>2</sub>, ενώ τα ιόντα νατρίου μειώνουν το CO και αυξάνουν το CO<sub>2</sub>.

Συνέργεια έχει παρατηρηθεί ακόμη μεταξύ του βορικού οξέος και ένωσης που περιέχει άζωτο (2,4,6-tri[(2-hydroxy-3-trimethyl-ammonium)propyl]-1,3,5-triazine chloride) από τους K. Xie et al. [84] σε βαμβακερό ύφασμα. Η συνεργιστική δράση μεταξύ των δυο ουσιών στο φυσικό πολυμερές εκτιμήθηκε με τη μέθοδο του ελαχίστου οξυγόνου (LOI).

Από τους J.Jiang et al. [85] σε ξύλο λεύκας εφαρμόστηκαν φωσφορικό οξύ, πενταερυθριτόλη και ουρία ως επιβραδυντές που συνέθεσαν ένα θερμικά διογκούμενο σύστημα (*Intumescent*). Η αυξημένη επιβραδυντική δράση του συστήματος σε σχέση με τη δράση του φωσφορικού οξέος αποδίδεται στη συνέργεια μεταξύ P-N<sup>10</sup>. Η συνέργεια P-N έχει μελετηθεί και στη λευκή πεύκη [86]. Ο συγκεκριμένος συνδυασμός επιδεικνύει συνέργεια χάρη στην ικανότητα του αζώτου να ενισχύει την καταλυτική δράση του φωσφόρου κατά την οποία προωθείται ο

<sup>10</sup> Η συνέργεια μεταξύ P-N επιβραδυντικών συστημάτων στα πολυμερή έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες τρεις δεκαετίες [88,143]. Οι Sunghyun Nam et al. [144] μελέτησαν τη συνέργεια φωσφόρου – αζώτου σε βαμβακερά υφάσματα με DAP και ουρία (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO. Οι Sabyasachi Gaan et al. [145] μελέτησαν την επίδραση τριών ενώσεων αζώτου: (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, (H<sub>2</sub>NC(=NH)NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και ρητίνη μελαμίνης (οργανική ένωση που περιέχει στο μόριό της άζωτο) στην επιβραδυντική ικανότητα πολυμερούς που περιείχε στο μόριο του φώσφορο (TPB). Οι Junfeng Xiao et al. [146] μελέτησαν την πιθανή συνέργεια μεταξύ μελαμίνης και φωσφορικού τριφαινυλίου (TPP) σε τερεφθαλικό πολυβουτυλένιο (PBT).



σχηματισμός στερεού υπολείμματος (*char*) έναντι του σχηματισμού λεβογλυκοζάνης [87].

Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποιοι συγγραφείς αναφέρονται στη συνέργεια μεταξύ φωσφόρου και αζώτου όταν αυτά αποτελούν στοιχεία μιας και μόνο χημική ένωσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι γνωστοί χημικοί επιβραδυντές λιγνοκυτταρινούχων υλικών φωσφορικό μονοαμμώνιο (MAP) και φωσφορικό διαμμώνιο (DAP) [61].

Οι J. Alongi et al. [88] εφάρμοσαν την παρακάτω εξίσωση για την εκτίμηση της πιθανής συνέργειας ή της προσθετικής σχέσης μεταξύ επιβραδυντικών υλικών σε βαμβακερό ύφασμα, όπου *SE* (synergistic effectiveness) η συνεργιστική αποτελεσματικότητα:

$$SE = \frac{(Fp)_{fr+s} - (Fp)_p}{((Fp)_{fr} - (Fp)_p) + ((Fp)_s - (Fp)_p)}$$

όπου (*Fp*) είναι μια παράμετρος ευφλεκτικότητας (*flammability parameter*), (*Fp*)<sub>p</sub> η παράμετρος για το πολυμερές, (*Fp*)<sub>fr</sub> η παράμετρος για το πολυμερές που έχει επεξεργαστεί με κάποιον επιβραδυντή, (*Fp*)<sub>s</sub> για το πολυμερές που έχει επεξεργαστεί με το υλικό που επιφέρει συνέργεια στο σύστημα (*synergist*) και (*Fp*)<sub>fr+s</sub> για όλο το σύστημα του πολυμερούς με τον επιβραδυντή και το υλικό συνέργειας. Αυτή η σχέση επιτρέπει την απευθείας ποσοτική εκτίμηση της συνέργειας μεταξύ διαφορετικών χημικών επιβραδυντών. Όταν *SE* > 1 υπάρχει συνέργεια μεταξύ των επιβραδυντικών υλικών, όταν 0 < *SE* < 1 η σχέση τους είναι προσθετική ενώ όταν *SE* < 0 υπάρχει ανταγωνισμός. Με την παραπάνω σχέση εκτιμήθηκε λοιπόν η συνέργεια μεταξύ ενισχυμένων με φώσφορο επενδύσεων πυριτίου σε βαμβακερό ύφασμα και επιβραδυντικών υλικών που περιέχουν άζωτο (μελαμίνη και ουρία).

## 5.8. Συνέργεια και μέθοδοι ανάλυσης

Η θερμική ανάλυση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο εκτίμησης του βαθμού της συνέργειας. Πολλοί ερευνητές έχουν εισάγει τον προβληματισμό που αφορά την διαφοροποίηση της πειραματικής από τη θεωρητική καμπύλη της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά τους τόσο μεγαλύτερη είναι και η χημική συνέργεια μεταξύ των ουσιών [75,77,81-82].

Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της συνέργειας κάποιων υλικών πάνω στη θερμική συμπεριφορά ενός άλλου υλικού είναι οι TGA και Θερμιδόμετρο Κώνου (Cone calorimeter). Οι παράμετροι του TGA που μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας είναι η θερμοκρασία στην οποία έχει μειωθεί κατά 10% η ποσότητα του δείγματος, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται 50% απώλεια του δείγματος (*mid-point*) και το υπόλειμμα μάζας στους

600°C (*char*). Στο Θερμιδόμετρο κώνου (Cone calorimeter) παρατηρείται ότι η συνέργεια επιβραδυντών και νανοϋλικών προκαλεί μείωση του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ( $\text{kw/m}^2$ ) [70].

Οι Ping Wei et al. [74] διερεύνησαν με τις μεθόδους της θερμικής ανάλυσης (TGA), του θερμιδόμετρου κώνου (Cone calorimeter) και ελαχίστου οξυγόνου (LOI) την συνέργεια μεταξύ  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}(\text{OH})_3$  σε σύστημα πολυμερών με βάση το πολυαιθυλένιο. Το  $\text{Al}(\text{OH})_3$  είναι ένας επιβραδυντής που χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει άλλους επιβλαβείς για το περιβάλλον αλογονούχους. Όμως η μεγάλη ποσότητα που απαιτείται αλλοιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Η προσθήκη  $\text{SiO}_2$  αυξάνει την τιμή LOI, μειώνει τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας (HRR) και τον ρυθμό απώλειας μάζας σύμφωνα με το θερμιδόμετρο κώνου. Επίσης, η θερμική ανάλυση δείχνει πως η συνεργιστική δράση του  $\text{SiO}_2$  με το  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , παρουσιάζεται στη στερεή φάση οδηγώντας στη δημιουργία ενός πιο σταθερού θερμικού φράγματος και στην αύξηση του στερεού υπολείμματος.

## 6. Αναλυτικοί Τρόποι Διερεύνησης Θερμικής Συμπεριφοράς

### 6.1. Θερμοανλυτικές Τεχνικές

Μέχρι σήμερα, η πιο συνηθισμένη μέθοδος για τη διερεύνηση της θερμικής διάσπασης είναι η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis/TGA). Στα πειράματα TGA, το δείγμα (σε mg) μπορεί να υποβάλλεται άμεσα στην επιθυμητή θερμοκρασία (ισοθερμοκρασιακή παρακολούθηση συναρτήσει του χρόνου [18]) και η μάζα (βάρος) του δείγματος να παρακολουθείται κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης. Είναι όμως αδύνατο στην πράξη να έρθει ένα δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία, χωρίς προηγουμένως να συμβούν σημαντικές διασπάσεις. Για αυτό το λόγο είναι σύνηθες το δείγμα να υποβάλλεται σε πρόγραμμα γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας με προκαθορισμένο ρυθμό αύξησης. Θα ήταν επιθυμητό τα αποτελέσματα των δυο παραπάνω μεθόδων θερμοπρογραμματισμού να συνέπιπταν. Στην πραγματικότητα αυτό δεν είναι εφικτό διότι το θερμογράφημα (καμπύλη θερμικής διάσπασης συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου) από μια μη-ισοθερμοκρασιακή μέθοδο εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης που επιλέγεται. Αυτή η εξάρτηση της θερμικής διάσπασης από τον ρυθμό θέρμανσης οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός της θερμικής διάσπασης δεν είναι μόνο συναρτήσει της θερμοκρασίας, αλλά και του ποσού και της φύσης της θερμικής διεργασίας που έχει προηγηθεί. Ως ρυθμός επιλέγονται συνήθως οι  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  και είναι κοινός για πολλούς ερευνητές<sup>11</sup> [89]. Επιλέγεται αυτός ο ρυθμός διεξαγωγής των πειραμάτων διότι αν και

<sup>11</sup> Στα φυσικά πολυμερή έχει κατά κόρον χρησιμοποιηθεί ως ρυθμός θέρμανσης οι  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  [100, 102, 137, 140], αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι ρυθμοί θέρμανσης, όπως για παράδειγμα  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  [12],  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  [7],  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  [135],  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  [139] και  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  [51, 55] ή διαφορετικοί ρυθμοί στο ίδιο υλικό για λόγους σύγκρισης [136].

δεν είναι αντιπροσωπευτικός πραγματικών συνθηκών φωτιάς, όντας σχετικά χαμηλός έχει ως αποτέλεσμα αφενός να επιτυγχάνεται υψηλή ανάλυση του θερμοκρασιακού προφίλ (weight loss pattern) και να μην αλληλεπικαλύπτονται διασπάσεις και αφετέρου να μην υπάρχει μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του περιβάλλοντα χώρου [90]. Η χρήση ενός κοινού ρυθμού (10°C/min) είναι απαραίτητη πρώτον για να υπάρχει μια συνοχή μεταξύ των διαφόρων τεχνικών και δεύτερον για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα διαφορετικών εργασιών-ερευνητών πάνω σε ένα θέμα έρευνας (ίδιες πειραματικές συνθήκες) [91].

Πολλές φορές είναι χρήσιμο ένα πείραμα να πραγματοποιείται σε τμήματα (segments) δηλαδή διαφορετικές μεθόδους θερμοπρογραμματισμού που ακολουθεί η μια την άλλη. Σε κάθε τμήμα μπορεί να διαφέρει i) ο ρυθμός θέρμανσης (γραμμική αύξηση θερμοκρασίας, ισοθερμοκρασιακή παρακολούθηση συναρτήσεως του χρόνου, αύξηση θερμοκρασίας με άλματα κτλ), ii) το είδος του αερίου (purge gas) που μπορεί να είναι αδρανές (He, Ar, N<sub>2</sub>) ή δραστικό (O<sub>2</sub> ή αέρας) και iii) η ροή του αερίου [92- 93].

Τα κριτήρια της TGA που χρησιμοποιούνται είναι: η θερμοκρασία στην οποία έχει χαθεί το 10% του βάρους, η θερμοκρασία στην οποία έχει χαθεί το 50% του βάρους (*mid-point*) [70], η θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός διάσπασης είναι μέγιστος και το υπόλειμμα μάζας σε διάφορες θερμοκρασίες [94].

Υπάρχουν λόγοι για τους οποίους η σχετικότητα των θερμοβαρυμετρικών αναλύσεων με την συμπεριφορά της φωτιάς μπορεί να αμφισβητηθεί, με κυριότερους τον ρυθμό θέρμανσης, την ποσότητα του υλικού και την έλλειψη θερμικής ανατροφοδότησης (*heat feedback*). Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι ρυθμοί 10 έως 100°C/s είναι συνήθεις σε περιπτώσεις φωτιάς, αλλά είναι πολύ σπάνιοι στη θερμική ανάλυση. Από την άλλη, χαμηλοί ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας μπορούν να απαντηθούν και σε πραγματικές φωτιές. Πιο σημαντικό όμως είναι το γεγονός ότι η θερμική ανάλυση δεν μπορεί να προσομοιώσει πραγματικές συνθήκες φωτιάς, λόγω του μικρού δείγματος που χρησιμοποιείται σε σχέση με τις μεγάλες ποσότητες που καίγονται στην πραγματικότητα και ως εκ τούτου της μεταφοράς ενέργειας στα υλικά που διασπώνται με διαφορετικούς ρυθμούς. Παρόλα αυτά, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία διάσπασης, με την προϋπόθεση βέβαια να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή τους για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς της φωτιάς [8].

Η **Διαφορική Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση** (Differential Thermogravimetric Analysis/DTG) δεν αποτελεί διαφορετική μέθοδο από την TGA, απλά η DTG καμπύλη είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους και παριστάνει τον ρυθμό απώλειας βάρους (ρυθμός απώλειας βάρους συναρτήσεως της θερμοκρασίας ή του χρόνου). Η χρησιμότητά της είναι μεγάλη καθώς είναι ο καλύτερος δείκτης τόσο των θερμοκρασιών στις οποίες τα διάφορα στάδια της θερμικής διάσπασης παίρνουν μέρος, όσο και της σειράς με την οποία συμβαίνουν [8].

Στη **Διαφορική Θερμική Ανάλυση** (Differential Thermal Analysis/DTA), ένα δείγμα και ένα αδρανές υλικό αναφοράς με περίπου την ίδια θερμοχωρητικότητα, υποβάλλονται και τα δυο στο ίδιο ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η θερμοκρασία του δείγματος και η θερμοκρασία του υλικού αναφοράς μετρώνται και συγκρίνονται. Αν η αντίδραση της θερμικής διάσπασης είναι ενδόθερμο φαινόμενο, τότε η θερμοκρασία του δείγματος θα υστερεί ως προς τη θερμοκρασία αναφοράς, ενώ αν είναι εξώθερμη η θερμοκρασία του δείγματος θα υπερέχει. Το σύνηθες είναι το δείγμα να τοποθετείται σε ένα χωνευτήριο και το χωνευτήριο να χρησιμοποιείται ως αναφορά.

Είναι συμφέρον, ένα όργανο να κάνει ταυτόχρονα μετρήσεις TGA, DTG και DTA. Έτσι προσδιορίζονται την ίδια στιγμή το ποσό του πολυμερούς που διασπάται, οι ρυθμοί των σταδίων διάσπασης και το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται ή απορροφάται σε κάθε στάδιο. Επίσης οι θερμοανλυτικές τεχνικές μπορούν να συνδυαστούν και με άλλες τεχνικές για την ανάλυση των εκλυόμενων αερίων. Οι πιο χαρακτηριστικές συνδυασμένες τεχνικές [92] είναι οι συνδυασμοί θερμοβαρυμετρίας και φασματομετρίας μάζας (TG-MS) [95] και θερμοβαρυμετρίας με υπέρυθη φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (TG-FTIR) [96].

Μια άλλη μέθοδος που αποδίδει ποσοτικά αποτελέσματα πιο εύκολα από την DTA είναι η **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης** (Differential Scanning Calorimetry/DSC). Εδώ, υπολογίζεται η διαφορά ροής θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το σύστημα καλιμπράρεται με υλικά (όπως εύτηκτα άλατα) με πολύ καλά καθορισμένες θερμοκρασίες τήξης [8].

## 6.2. Μέθοδος Ελαχίστου Οξυγόνου (LOI)

Ένας απλός τρόπος μελέτης της ευφλεκτότητας ενός στερεού είναι η μέθοδος ελαχίστου οξυγόνου, ASTM D 2863 [97]. Σε αυτήν τη μέθοδο εφαρμόζεται πιλοτική φλόγα στην κορυφή του δείγματος που είναι κάθετα τοποθετημένο σε ένα θάλαμο ελέγχου της συγκέντρωσης οξυγόνου-αζώτου. Η αναλογία του οξυγόνου μειώνεται μέχρι το σημείο που η φλόγα δε συντηρείται πια. Σε αυτό το σημείο το ποσοστό του οξυγόνου λέγεται *limiting oxygen index* (LOI). Δυστυχώς τα αποτελέσματα της μεθόδου δεν σχετίζονται άμεσα με άλλους σημαντικούς δείκτες ευφλεκτότητας, όπως ο ρυθμός διάδοσης φλόγας. Είναι όμως αναμενόμενο ένα τόσο πολύπλοκο φαινόμενο, όπως η φωτιά, να μην μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως από έναν και μόνο δείκτη μιας μικρής κλίμακας δοκιμασίας (small-scale test). Παρόλα αυτά, η μέθοδος LOI δίνει μια γενική ιδέα για τη σχετική ευφλεκτότητα των υλικών μεταξύ τους. Η προσθήκη χημικών επιβραδυντών γενικά αυξάνει την τιμή LOI. Οι τιμές LOI μερικών πολυμερών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5) [5].

Πίνακας 5. Τιμές LOI διαφόρων υλικών.

Υλικό	LOI
Nylon	20,1-26,0
ABS	18,3-18,8
Κυτταρίνη	19,0
Ξύλο (οξιά)	20,5
Ξύλο (δρυς)	23,0
Μαλλί	23,8
Teflon	95

### 6.2.1. Relative Limiting Oxygen Index (RLOI)

Το 2008 οι S.Liodakis et al. [98] χρησιμοποίησαν μία εναλλακτική μέθοδο για τη μέτρηση της ευφλεκτότητας δασικών υλών, τη μέθοδο Σχετικού Δείκτη Ελαχίστου Οξυγόνου (Relative Limiting Oxygen Index /RLOI). Η μέθοδος αυτή δεν υπακούει στα διεθνή πρότυπα ASTM D 2863. Κατά τη μέθοδο αυτή τα δείγματα παρασκευάζονται σε μορφή ταμπλέτας (παστίλια), και εισάγονται στο θάλαμο της συσκευής LOI. Δίνεται τότε φλόγα στο δείγμα για 20 δευτερόλεπτα. Ο σχετικός δείκτης οξυγόνου ορίζεται ως η ελάχιστη συγκέντρωση οξυγόνου στην οποία παρατηρείται συνεχόμενη καύση με φλόγα και καύση ολόκληρης της παστίλιας.

### 6.3. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (Infrared spectroscopy-IR)

Η διερεύνηση της θερμικής διάσπασης των πολυμερών έχει συχνά γίνει με την **Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)**. Κάθε κορυφή σε ένα φάσμα IR αποδίδεται σε έναν συγκεκριμένο χημικό δεσμό ο οποίος απορροφά ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας στο υπέρυθρο φάσμα ακτινοβολίας. Βάσει αυτής της παρατήρησης προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με την δομή (χημικοί δεσμοί) του προς εξέταση δείγματος. Έπειτα από μια θερμική επεξεργασία ενός πολυμερούς, αυτό μπορεί να αναλυθεί με IR και να παρατηρηθούν οι μεταβολές στο υλικό (διασπάσεις χημικών δεσμών ή δημιουργία νέων). Παραλλαγές της μεθόδου είναι η **Φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier** (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) και η **Φασματοσκοπία Υπερύθρου Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης** (Attenuated Total Reflectance /ATR) [99].

Η επιβραδυντική δράση διάφορων υλικών τόσο με IR [100], όσο και με FTIR [94,101] έχει μελετηθεί στο ξύλο και στη λιγνίνη [102].

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Α΄ Κύκλος Εργασιών

- Διερεύνηση της επίδρασης του **DAP** στο φύλλωμα της *Olea europaea*.
- Θερμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δράσης χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή - **εισαγωγή μαθηματικού τύπου**.
- Θερμική ανάλυση και εφαρμογή του μαθηματικού τύπου για τη διερεύνηση της **συνέργειας** μεταξύ χημικών επιβραδυντών.

### Β΄ Κύκλος Εργασιών

- Εφαρμογή θερμικής ανάλυσης για την **αξιολόγηση** της επιβραδυντικής δράσης **μίγματος gel-ορυκτού** πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.

### Γ΄ Κύκλος Εργασιών

- **Πείραμα πεδίου** για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.
- **Πείραμα πεδίου προσομοίωσης** δασικής πυρκαγιάς για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών

## 7. Συσκευές

### 7.1. Θερμοζυγός

Για τη διεξαγωγή πειραμάτων θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Mettler Toledo μοντέλου TGA/SDTA 851e συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και κατάλληλο λογισμικό για επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.



Εικόνα 1. Θερμοζυγός Mettler Toledo μοντέλου TGA/SDTA 851e.

### 7.2. Συσκευή δοκιμασιών δείκτη ελαχίστου οξυγόνου (LOI)

Η συσκευή LOI, όπως σχεδιάστηκε από τους Fenimore και Martin [97], αποτελείται από τρία βασικά μέρη: ροόμετρα και βαλβίδες που ελέγχουν τη σύσταση του μίγματος οξυγόνου και αζώτου καθώς και τον ρυθμό ροής τους, ένα θάλαμο ξήρασης πληρωμένο με silica gel μέσα από τον οποίο περνά το μίγμα και ένα θάλαμο όπου πραγματοποιείται η καύση του δείγματος. Για τη διεξαγωγή των δοκιμασιών ελάχιστου δείκτη οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε θάλαμος LOI της εταιρείας Dynisco (Εικόνα 2) ο οποίος αποτελείται από:



Εικόνα 2. Συσκευή LOI.

- Θάλαμος καύσης: Πρόκειται για γυάλινο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 75 – 100 mm, ύψους 450 – 500 mm και πάχους 3 mm με αντοχή στη θέρμανση.
- Θάλαμος ξήρασης: Βρίσκεται στη βάση του θαλάμου καύσης και χρησιμοποιείται για ανάμιξη και ομοιόμορφη κατανομή του εισαγόμενου μίγματος αερίου  $N_2$  και  $O_2$ . Για το σκοπό αυτό περιέχει γυάλινες σφαίρες διαμέτρου 3 – 5 mm.

- Δειγματοφορέας και συνδετήρες στήριξης δείγματος: Χρησιμοποιείται μεταλλικό στήριγμα με πτυσσόμενο άνοιγμα κατάλληλο για δείγματα διαφόρων διαστάσεων. Η στήριξη υποβοηθάται από μικρούς μεταλλικούς συνδετήρες που στερεώνουν το δείγμα στη βάση και το κρατούν κάθετα στο κέντρο της στήλης.
- Παροχές αερίου: Πρόκειται για δύο φιάλες N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> (με περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 0,1%) συνδεδεμένες στεγανά με υποδοχείς της συσκευής.
- Ροόμετρα ελέγχου παροχής αερίων και έλεγχος συσκευής: Στη συσκευή είναι προσαρμοσμένα δύο ροόμετρα ελέγχου της παροχής των αερίων μέσα από το θάλαμο καύσης. Η ροή των αερίων από τις φιάλες τους ρυθμίζεται από τις βαλβίδες των φιαλών στα  $40 \pm 2$  mm/s στους  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  και για τα δύο αέρια.
- Βαλβίδες ελέγχου συγκέντρωσης των αερίων: Χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της συγκέντρωσης του μίγματος N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> σε κάθε πείραμα.
- Φλόγα ανάφλεξης: Πρόκειται για πιλοτική φλόγα από σωλήνα φυσικού αερίου εσωτερικής διαμέτρου  $2 \pm 1$  mm και μήκους 40 mm.
- Χρονόμετρο και χάρακας: Το χρονόμετρο μετρά περιόδους μέχρι 5 min με ακρίβεια  $\pm 0,5$  s.
- Απαγωγός καπνού: Υπάρχει απαγωγός ώστε να αφαιρείται ο καπνός από την καπνοδόχο, χωρίς να μεταβάλλεται το ποσοστό ροής αερίου ή οι θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης.
- Συρμάτινο δίχτυ: Βρίσκεται στην βάση του θαλάμου καύσης και κατακρατά τις στάχτες από την καύση των δειγμάτων για να μην εισέρχονται στον θάλαμο ανάμιξης του μίγματος αερίων N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

### 7.3. Φασματόμετρο

Το φασματόμετρο μετασχηματισμού Φουριέ (FT-IR) είναι συμβατό με κυψελίδες υγρών δειγμάτων, φορείς δισκίων KBr κ.ο.κ. Επιπλέον δέχεται και σύστημα για τεχνική ολικής ανάκλασης (ATR) με το οποίο μπορούν να αναλυθούν με μεγάλη ακρίβεια στερεά και υγρά χωρίς τη χρήση κυψελίδων ή δισκίων KBr.

Στη συγκεκριμένη μελέτη Φασματοσκοπίας Υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Jasco FT-IR 4200 ATR PRO 410-S, με Κρύσταλλος Ge (4000-700 cm<sup>-1</sup>). Η ανάλυση (resolution) ήταν 4cm<sup>-1</sup> και ο αριθμός των επαναλήψεων  $\nu$  (accumulation) ήταν 50.





Εικόνα 3. a) Κεντρική μονάδα IR και b) Δειγματοφορέας.

Στο FT-IR φασματοόμετρο πρέπει πρώτα να ληφθεί τυφλό φάσμα χωρίς δείγμα και κατόπιν λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος. Αυτή η διαδικασία οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω ευαισθησίας του FT-IR ακόμα και ο αέρας δίνει κορυφές. Έτσι το πραγματικό φάσμα του δείγματος προκύπτει από το φάσμα του δείγματος μείον το τυφλό. Επιπλέον, κάθε φάσμα είναι ο μέσος όρος  $n$  επαναλήψεων. Έτσι το τελικό φάσμα είναι η αφαίρεση ενός  $n$  μέσου όρου επαναλήψεων του τυφλού από ένα  $n$  μέσο όρο επαναλήψεων του δείγματος. Ο  $n$  αριθμός μπορεί να επιλεγεί από τον χρήστη και αυξάνει την ακρίβεια ενός φάσματος, αλλά παράλληλα και τον χρόνο σάρωσης. Οι πολλαπλές σαρώσεις είναι απαραίτητες γιατί η εκπομπή από την πηγή φωτός του οργάνου δεν είναι συνεχής. Η πηγή του οργάνου εκπέμπει φώς και άρα υπάρχουν μικρές αυξομειώσεις της ενέργειας που εκπέμπεται που επηρεάζουν το φάσμα, άρα λαμβάνονται πολλαπλά φάσματα με μικρές αυξομειώσεις. Από αυτόν τον μέσο όρο επιτυγχάνεται η μέγιστη μαθηματική ακρίβεια των φασμάτων.

#### 7.4. Μύλος Άλεσης

Η δασική ύλη λειοτριβείται σε μύλο άλεσης ο οποίος είναι μοντέλο MF 10 basic IKA WERKE. Ο μύλος αποτελείται από ρώτορα υψηλής ταχύτητας που γυρνά μέσα σε ένα κυλινδρικό κέλυφος (ζώνη άλεσης) και ο άξονάς του είναι οριζόντιος. Στη ζώνη άλεσης ο περιστρεφόμενος οδοντωτός κύλινδρος λειοτριβεί τη δασική ύλη καθώς αυτή έρχεται σε επαφή και με τα τοιχώματα του μύλου. Πριν την έξοδο η λειοτριβημένη δασική ύλη περνά από κόσκινο οπών διαμέτρου 250  $\mu\text{m}$  [103].

#### 7.5. Μηχανικά Κόσκινα

Μετά την άλεση της δασικής ύλης είναι απαραίτητη η συλλογή δειγμάτων ίδιας κοκκομετρίας για συγκρίσιμα πειραματικά αποτελέσματα. Η κοσκίνιση είναι η απλούστερη μέθοδος διαχωρισμού δειγμάτων κατά μέγεθος.

Τα κόσκινα τοποθετούνται πάνω σε ένα τάρακτρο (δονητή) που δίνει κατακόρυφη κίνηση μαζί με οριζόντια δόνηση. Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πρότυπα

τυποποιημένα κατά DIN 4188 και πιο συγκεκριμένα, εκείνα με άνοιγμα οπών μεγέθους 100 και 200  $\mu\text{m}$ .

Τα κόσκινα έχουν κυλινδρικό σχήμα εσωτερικής διαμέτρου 20 cm και ύψους 6 cm και προσαρμόζονται επ' αλλήλων κατά σειρά ελαττούμενου μεγέθους οπών προκειμένου να σχηματιστεί στήλη κοσκίνων. Το δείγμα τοποθετείται στο ανώτερο κόσκινο και δεδομένου ότι το πέρασμα του ενός κόσκινου είναι η τροφοδοσία για το επόμενο, με μηχανική παλινδρομική κίνηση επιτυγχάνεται διαχωρισμός.

Η διεργασία της κοσκίνισης εκτελέστηκε αυτόματα από ηλεκτροκίνητο αυτόματο τάρακτρο της γερμανικής εταιρείας Fritsch επί 30 λεπτά και με ένταση 7 από διατιθέμενη κλίμακα 1–10 [103].

### **7.6. Θάλαμος Εγκλιματισμού**

Το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας της δασικής ύλης είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την πορεία της καύσης και για να είναι συγκρίσιμα τα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει το ποσοστό αυτό να παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο από τις επικρατούσες εργαστηριακές κλιματικές συνθήκες. Για αυτόν τον λόγο τα δείγματα πριν εξεταστούν τοποθετούνται σε έναν ειδικό χώρο, τον θάλαμο εγκλιματισμού (conditioning box) και διατηρούνται εκεί για τουλάχιστον 24 ώρες. Ο θάλαμος εγκλιματισμού είναι ειδικός θάλαμος διαστάσεων μήκους 48 cm, πλάτους 40 cm και ύψους 47 cm μέσα στον είναι σταθερές τόσο η θερμοκρασία (32,5°C), όσο και η σχετική υγρασία (12,5%). Η υγρασία των δειγμάτων είναι σταθερή και περίπου 2,8%<sup>12</sup>. Λεπτομερής περιγραφή της κατασκευής του θαλάμου εγκλιματισμού καθώς και του τρόπου λειτουργίας του δίνονται στη βιβλιογραφία [104].

### **7.7. Χειροκίνητη Υδραυλική Πρέσα**

Στα πειράματα RLOI και FTIR-ATR εξετάστηκαν δείγματα σε μορφή παστίλιας. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση χειροκίνητης υδραυλικής πρέσας Specac, με δυνατότητα μέγιστης πίεσης τους 15 ton.

### **7.7. Αναλυτικός Ζυγός**

Για τη διεξαγωγή των ζυγίσεων χρησιμοποιήθηκε ζυγός της εταιρείας SARTORIUS GmbH Göttingen, μοντέλο τύπου 2842 με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων και μέγιστο βάρος ζύγισης τα 160 g.

---

<sup>12</sup> Η υγρασία αυτή θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει την υγρασία “νεκρού” υλικού σε μία πολύ θερμή και ξερή ημέρα του καλοκαιριού [104].

## 8.Υλικά

### 8.1. *Olea europaea*

#### 8.1.1. Γενικά

Το φυσικό πολυμερές που επιλέχθηκε να μελετηθεί ως προς τη θερμική του συμπεριφορά, αλλά και να εξεταστεί η επίδραση διαφόρων χημικών επιβραδυντικών σε αυτό είναι η *Olea europaea* (*O.e.*), η κοινώς γνωστή σε όλους ελιά. Όντας ανθεκτική στην ξηρασία συναντάται ευρέως σε περιοχές με μεσογειακό κλίμα οι οποίες ως γνωστόν πλήττονται πολύ συχνά από δασικές πυρκαγιές. Άλλο χαρακτηριστικό της είναι η αντοχή που παρουσιάζει σε σύγκριση με άλλα δέντρα στην αλμυρότητα του νερού. Στην Ελλάδα η ελιά κατέχει θέση εξέχουσας οικονομικής σημασίας, καθώς το ελαιόλαδο που ετησίως παράγεται από αυτήν εξάγεται σε μεγάλες ποσότητες. Αλλά και γενικότερα σε όλη την περιοχή της Μεσογείου αξίζει να σημειωθεί πως παράγεται το 97% της παγκόσμιας παραγωγής λαδιού [105]. Το ενδιαφέρον γύρω από την *Olea europaea* οφείλεται ακόμα και στις μεγάλες αμιγείς καλλιέργειες στις οποίες συναντάται στον ελλαδικό χώρο.



Εικόνα 4. Καλλιεργήσιμη έκταση με *O.e.*, δέντρο και κλαδί με φύλλα και καρπούς της.

### 8.1.2. Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση του ξύλου [106] της *O.e.* περιγράφεται στον Πίνακα 6 και η στοιχειακή του ανάλυση στον Πίνακα 7 [107].

**Πίνακας 6. Χημική σύσταση του ξύλου της *O.e.***

Συστατικό	Ποσοστό %
Εκχυλίσμα	5,06
Λιγνίνη	26,5
Siringyl/guaiacil	2,0
Κυτταρίνη	42,9
Ξυλόζη	16,3
Γαλακτόζη	1,7
Μανόζη	1,8
Αραβινόζη	3,3
Ουρονικά οξέα	2,1
Acetic groups	2,5

**Πίνακας 7. Στοιχειακή ανάλυση του ξύλου της *O.e.***

<i>O.e.</i>	C	H	N	S	O	Ash
%	53,56	7,68	0,18	MA	36,64	1,94

MA: μη ανιχνεύσιμα γιατί η συγκέντρωση είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης (0,01 wt.%).

Τα φύλλα της *O.e.* πέρα από ημικυτταρίνες, κυτταρίνη και λιγνίνη περιέχουν και κάποια άλλα συστατικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

**Πίνακας 8. Χημική σύσταση φύλλων *O.e.* [108].**

Συστατικά	Παραδείγματα
Μονοτερπένια	Ελαιοροπαίνη
Τριτερπένια	Ολεανολικό οξύ Μασλινικό οξύ κτλ
Φλαβονοειδή	Λουτεολίνη Ρουτίνη κτλ
Χαλκόνες	Ολιβίνη κτλ
Φαινολικά οξέα	Κουμανικό οξύ Φερουλικό οξύ Βανιλλικό οξύ κτλ
Κουμαρίνες	Σκοπολετίνη κτλ

## 8.2. *Pinus sylvestris* L.

### 8.2.1. Γενικά

Η δασική πεύκη (*Pinus sylvestris*) είναι ένα πολύ σημαντικό δέντρο στη δασοκομία. Το ξύλο της αποτελεί πρώτη ύλη για χαρτοπολτό και ξυλεία για πολλές κατασκευές. Το ξύλο έχει χρώμα ανοικτό καφέ προς κόκκινο-καφέ, πυκνότητα γύρω στα 350 kg/m<sup>3</sup> (εξαρτάται από τις συνθήκες ανάπτυξής του), πορώδες περίπου 60% και υγρασία κορεσμού γύρω στο 1,60 kg/kg.



Εικόνα 5. a) *Pinus sylvestris* το δέντρο, b) κορμός δέντρου *Pinus sylvestris* και c) ξύλο έτοιμο για χρήση σε διάφορες κατασκευές.

### 8.2.2. Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση του ξύλου του *Pinus sylvestris* παρουσιάζεται στον Πίνακα 9 [109].

Πίνακας 9. Χημική σύσταση του ξύλου του *Pinus sylvestris*.

Συστατικό	Ποσοστό %
Εκχυλίσμα	5,6
Λιγνίνη	44,9
Κυτταρίνη	25,4
Ξυλόζη	3,5
Γαλακτόζη	3,2
Μανόζη	4,0
Αραβινόζη	4,2
Ουρονικά οξέα	0,3

## Α΄ Κύκλος Εργασιών

- Διερεύνηση της επίδρασης του DAP στο φύλλωμα της *Olea europaea*.
- Θερμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δράσης χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή - εισαγωγή μαθηματικού τύπου.
- Θερμική ανάλυση και εφαρμογή του μαθηματικού τύπου για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ χημικών επιβραδυντών.

## 9. Διερεύνηση της επίδρασης του DAP στο φύλλωμα της *Olea europaea*

### 9.1. Εισαγωγή

Έχει παρατηρηθεί πως σε δασικά είδη των οποίων το θερμοκρασιακό προφίλ διάσπασης στη θερμοβαρυμετρία (TG) χαρακτηρίζεται από διασπάσεις που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια, η επίδραση των χημικών επιβραδυντών είναι χημική (chemical effect) και όχι προσθετική (additive effect) [62]. Για αυτόν τον λόγο επιλέχθηκε η *O.e.*, πέρα βέβαια και από την εξέχουσα θέση της ανάμεσα σε άλλα δασικά λόγω της αφθονίας της στη Μεσόγειο και της οικονομικής της σημασίας. Παρακάτω εξετάζεται με τις μεθόδους της θερμικής ανάλυσης (TG/DTG) και με φασματοσκοπία υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (FTIR-ATR) η επίδραση του DAP στη θερμική διάσπασή της.

### 9.2. Πειραματικό

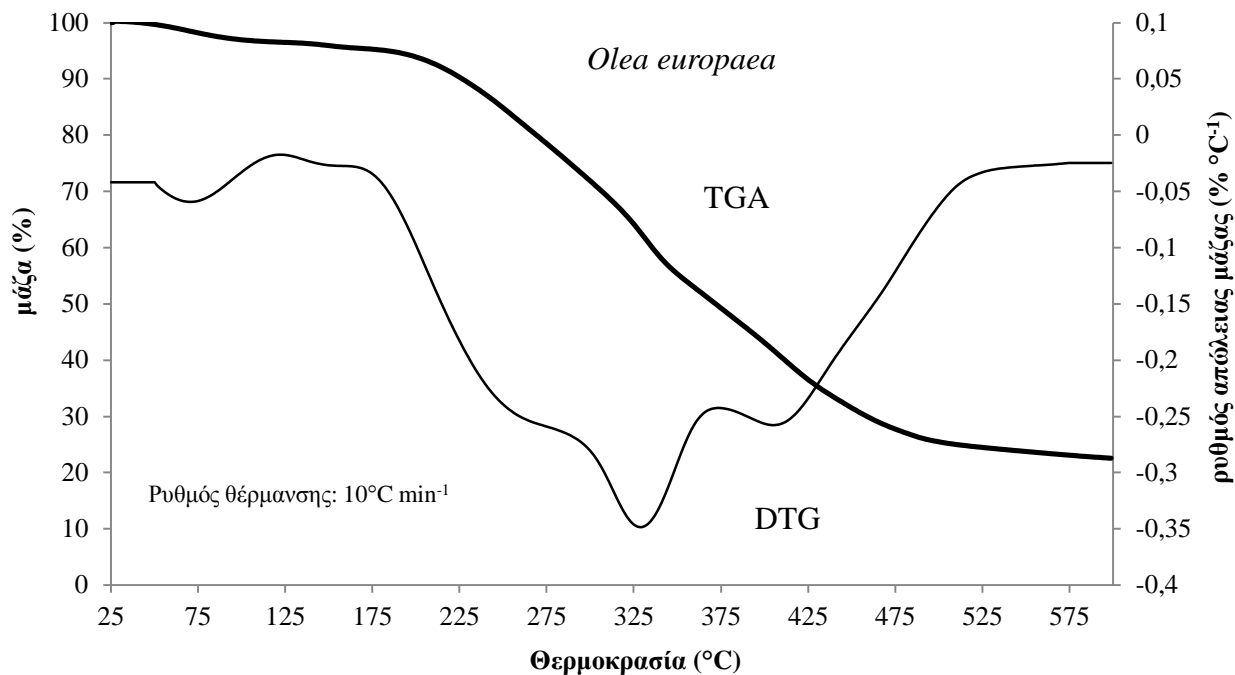
#### 9.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα δείγματα της δασικής ύλης *Olea europaea* επεξεργασμένα με τον χημικό επιβραδυντή παρασκευάστηκαν με ανάμιξη σκόνης του φυλλώματος της δασικής ύλης (διάμετρος κόκκων μεταξύ 100–200 μm) με επιβραδυντή που εφαρμόστηκε σε συγκέντρωση 15% w/w. Η ομοιογένεια των δειγμάτων επιτεύχθηκε με την προσθήκη μικρής ποσότητας απιονισμένου νερού στο μίγμα δασικής ύλης- επιβραδυντή και με καλή ανάδευση. Τα δείγματα έπειτα τοποθετούνταν στο πυριαντήριο σε χαμηλή θερμοκρασία μέχρι την απώλεια του νερού από το δείγμα. Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα δείγματα τοποθετούνταν για τουλάχιστον 24 h στο θάλαμο εγκλιματισμού, ώστε να περιέχουν την ελάχιστη ποσότητα υγρασίας (2,8%) [110].

#### 9.2.2. Αποτελέσματα

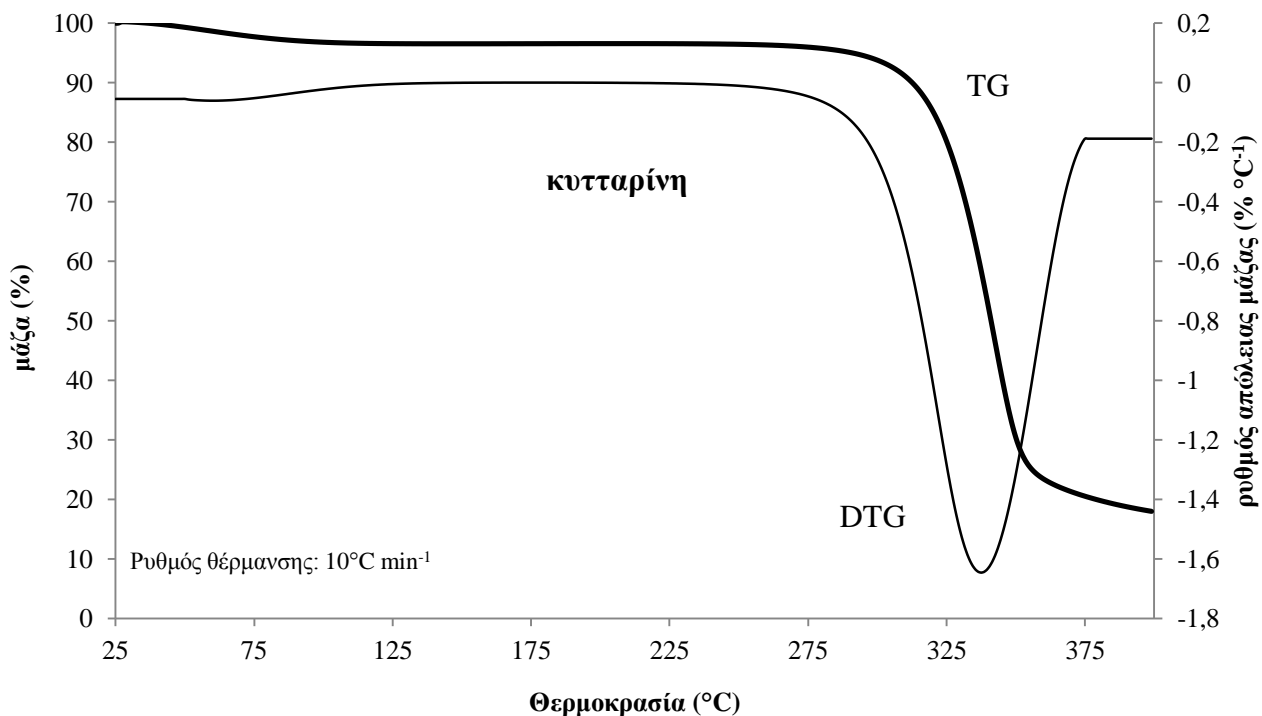
Στο Σχήμα 18 περιγράφεται η θερμική διάσπαση της *O.e.* Στην DTG καμπύλη διακρίνονται πέντε περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται σημαντική απώλεια μάζας. Η πρώτη είναι <100°C και αντιστοιχεί στην απώλεια της περιεχόμενης υγρασίας. Η δεύτερη περιοχή μεταξύ 120-160°C αποδίδεται στην απώλεια εύφλεκτων ενώσεων. Ακολουθεί η διάσπαση των ημικυτταρινών στους 200-280°C, η διάσπαση της κυτταρίνης γύρω στους 280-350°C και τελευταία η διάσπαση της λιγνίνης γύρω στους 370-450°C [111-112].

Να σημειωθεί ότι στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (διάφορα δασικά είδη) οι περιοχές διασπάσεων που έχουν αναφερθεί είναι : i) <100°C όπου παρατηρείται απώλεια υγρασίας, ii) 200–280°C όπου πραγματοποιείται η διάσπαση των ημικυτταρινών, iii) 320-370°C όπου διασπάται η κυτταρίνη και τέλος iv) 370–550°C όπου διασπάται η λιγνίνη με κάθε δασικό είδος να παρουσιάζει το δικό του ξεχωριστό θερμοκρασιακό προφίλ διάσπασης [54].



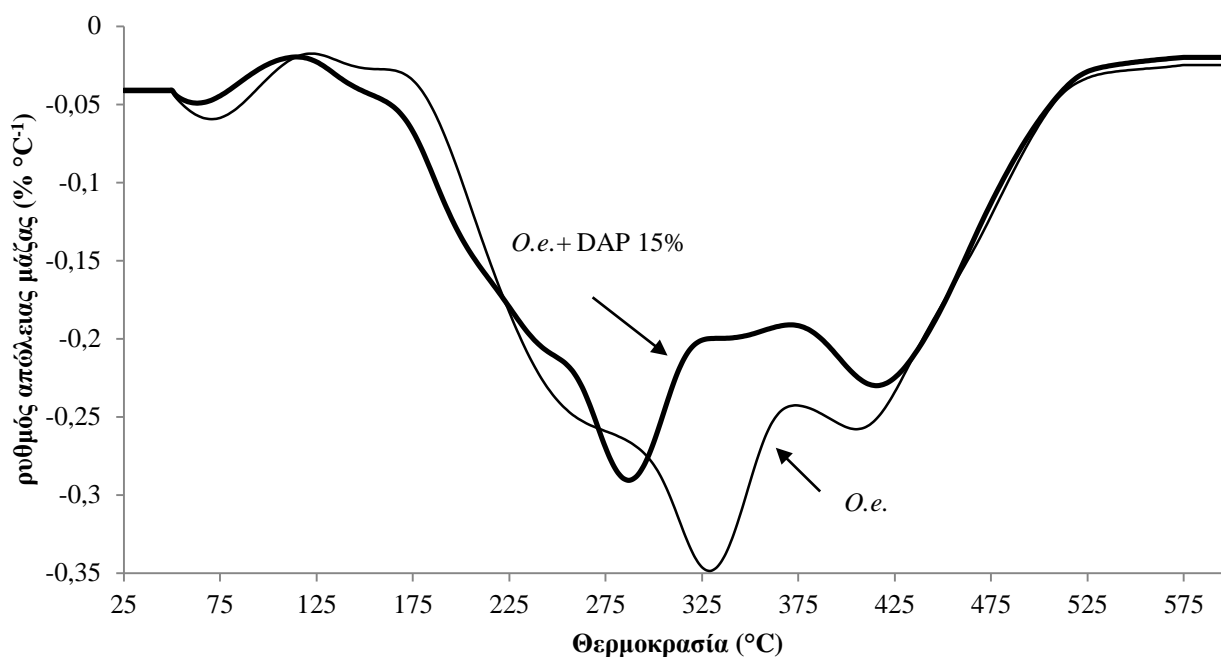
Σχήμα 18. TGA και DTG καμπύλες της *O.e.* σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Η κορυφή στους 325°C μπορεί να επιβεβαιωθεί πως αποδίδεται στη διάσπαση της κυτταρίνης μετά από σύγκριση με την DTG καμπύλη της καθαρής κυτταρίνης (Σχήμα 19).



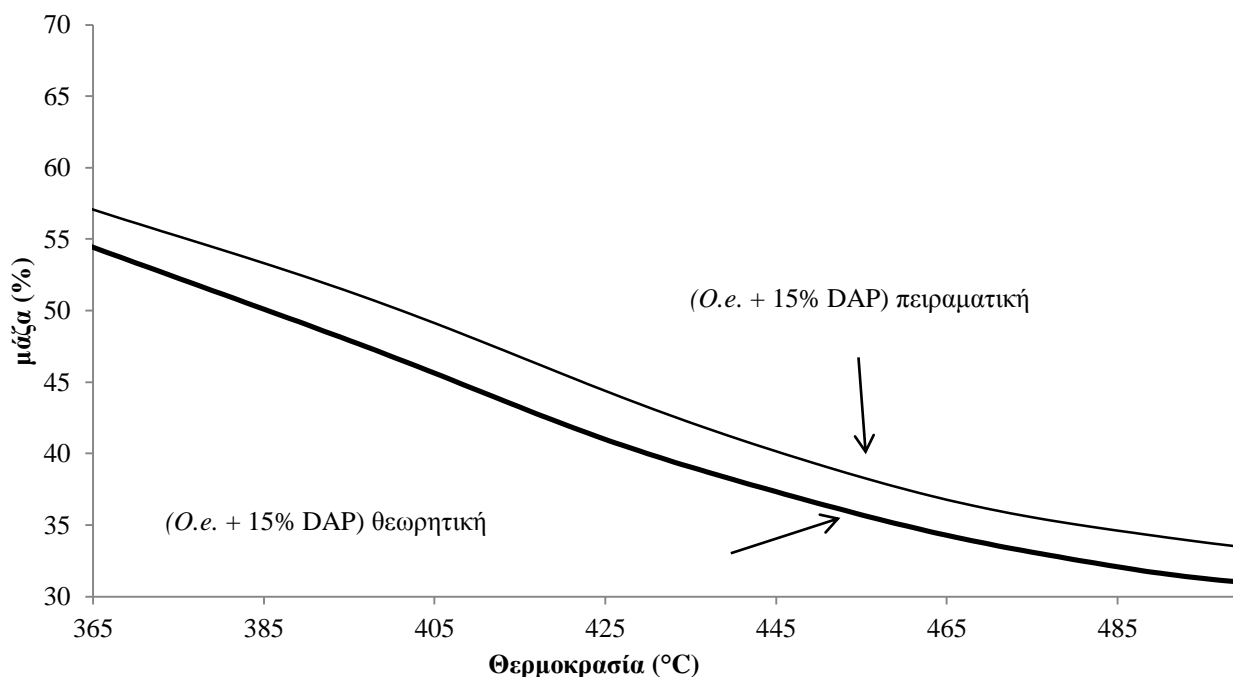
Σχήμα 19. TGA και DTG καμπύλες της κυτταρίνης σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).





Σχήμα 20. DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία με 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου ( $N_2$ ).

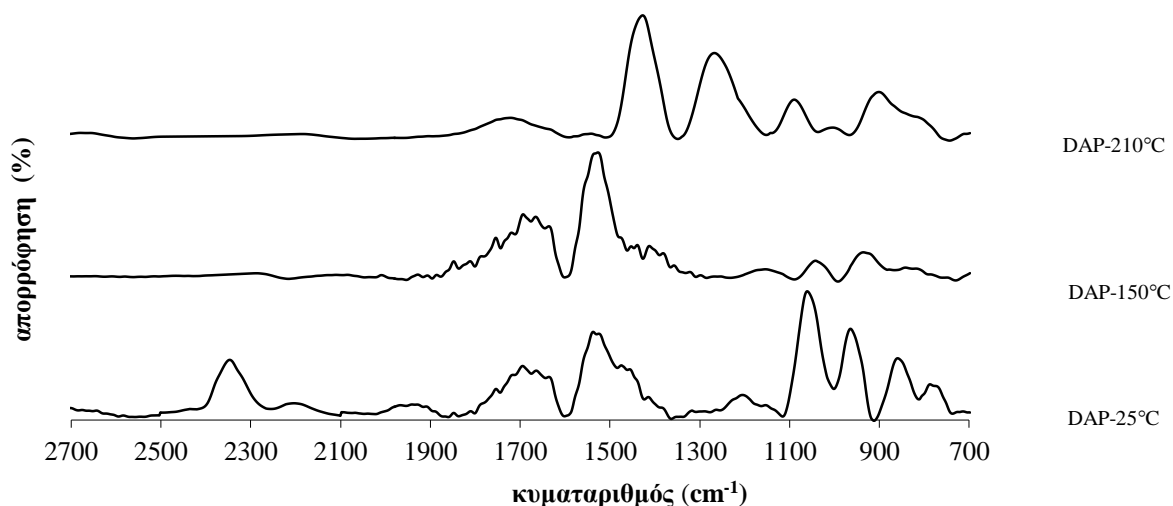
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 20 το DAP (15% w/w) μετατοπίζει το θερμοκρασιακό προφίλ της *O.e.* σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στη διάσπαση της κυτταρίνης μετατοπίζεται από τους 330°C στους 280°C, δηλαδή 50°C χαμηλότερα και ο ρυθμός απώλειας μάζας, μειώνεται από 0,35 σε 0,28%.



Σχήμα 21. Θεωρητική και πειραματική TG καμπύλες που επιδεικνύουν την χημική επίδραση του DAP 15% στην *O.e.*

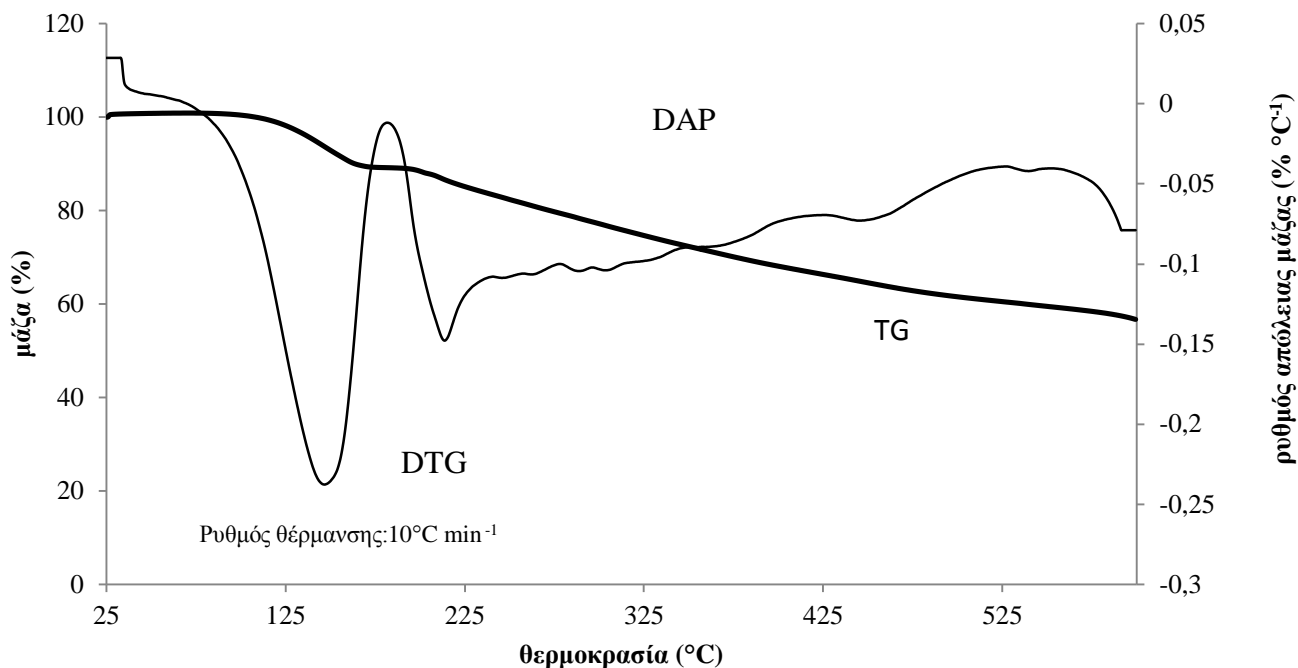
Προκειμένου να εξεταστεί αν το DAP έχει χημική ή προσθετική επίδραση στην *O.e.* κατασκευάστηκε μια άλλη καμπύλη, η θεωρητική (Σχήμα 21) και συγκρίθηκε με την TGA καμπύλη της *O.e.* που έχει επεξεργαστεί με 15% DAP (πειραματική). Η θεωρητική καμπύλη προέκυψε πολλαπλασιάζοντας την TGA καμπύλη της *O.e.* με 0,85 και την TGA καμπύλη του DAP με 0,15 και τέλος προσθέτοντας τα δυο προηγούμενα αποτελέσματα ( $0,85 \times \text{TG curve}_{O.e.}^{25-500^\circ\text{C}} + 0,15 \times \text{TG curve}_{\text{DAP}}^{25-500^\circ\text{C}}$ ).

Στο Σχήμα 21 παρατηρείται διαφορά μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής καμπύλης όσον αφορά το στερεό υπόλειμμα στους 500°C. Αυτό αποδίδεται στη χημική επίδραση, δεδομένου ότι το αποτέλεσμα από τον συνδυασμό της ελιάς και του επιβραδυντή είναι καλύτερο (μικρότερο στερεό υπόλειμμα) από το άθροισμα των δυο υλικών μετρημένων στο TG χωριστά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ του επιβραδυντικού πρόσθετου και των λιγνοκυτταρινούχων υλικών της *O.e.*



Σχήμα 22. Φάσμα ATR του DAP στους 25°C και του στερεού υπολείμματός του στους 150 και 170°C.

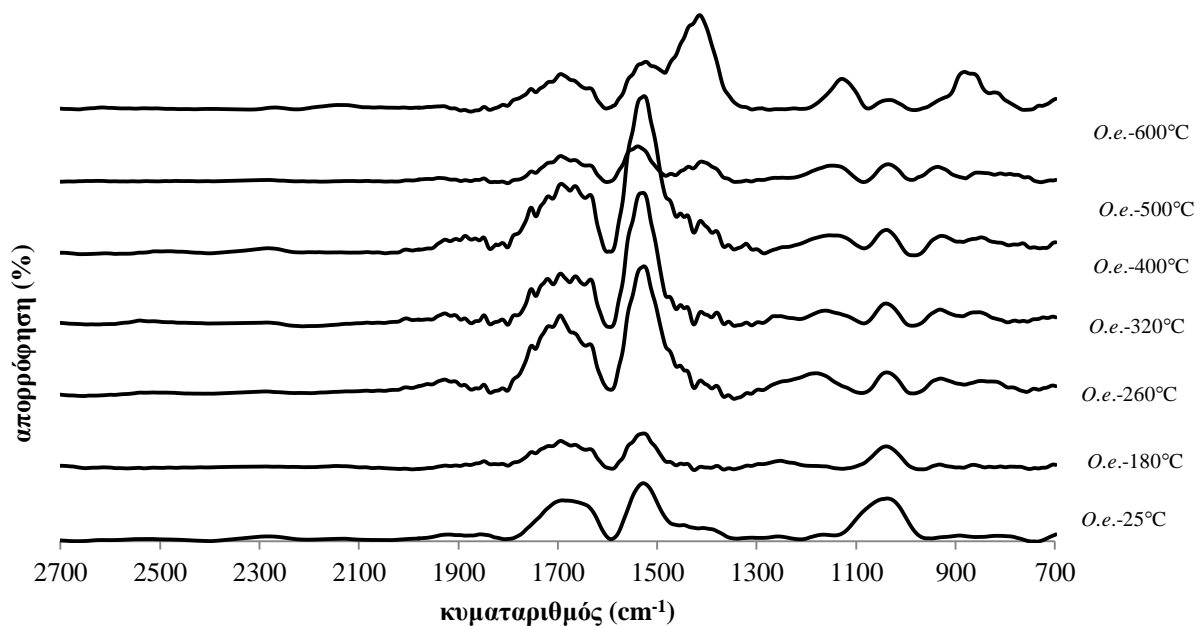
Ο συνδυασμός των μεθόδων FTIR-ATR και TG χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της επίδρασης του DAP στην *O.e.* Πριν εξεταστούν όμως τα δείγματα της *O.e.*, ήταν απαραίτητη η εξέταση με ATR του DAP στους 25°C και των στερεών υπολειμμάτων που προκύπτουν από την πυρόλυσή του στους 150 και 210°C αντίστοιχα. Αυτές οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν με βάση τις αντιδράσεις διάσπασής του (Σχήμα 23).



Σχήμα 23. TGA και DTG καμπύλες του DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

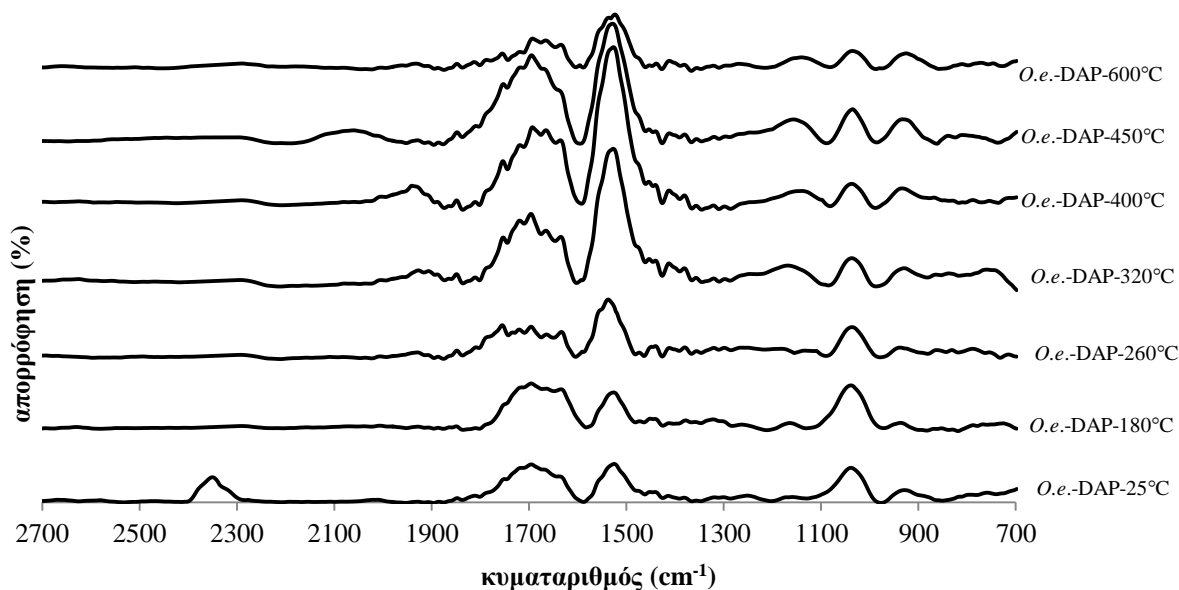
Έπειτα τα στερεά υπολείμματα σε επιλεγμένες θερμοκρασίες της καθαρής δασικής ύλης και της επεξεργασμένης με DAP, λαμβάνονται από τον θερμοζυγό και αναλύονται με FTIR-ATR (Σχήμα 24 και Σχήμα 25, αντίστοιχα). Οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν με βάση την DTG καμπύλη (Σχήμα 18) σε διαφορετικά στάδια της θερμικής διάσπασης της *O.e.* και ήταν οι 25, 180, 260, 320, 400, 500 και 600°C. Οι ίδιες θερμοκρασίες επιλέχθηκαν και για την *O.e.* επεξεργασμένη με DAP για λόγους σύγκρισης.

Η χημική ή προσθετική επίδραση του DAP στην *O.e.* διερευνάται με τη σύγκριση ανάμεσα στα φάσματα ATR του DAP (Σχήμα 22) και τα φάσματα ATR της *O.e.* επεξεργασμένης με DAP (Σχήμα 25). Μερικά από τα μήκη κύματος απορρόφησης του DAP στους 25°C (2350 και 950 cm<sup>-1</sup>) παρατηρούνται και στο φάσμα του δείγματος *O.e.*+DAP 15% στην ίδια θερμοκρασία. Αυτό ήταν αναμενόμενο γιατί δε συντελείται κάποια αντίδραση μεταξύ των υλικών σε αυτή τη θερμοκρασία. Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες δεν υπάρχει κάποια εμφανής κορυφή που να αποδίδεται στο DAP κάτι που οφείλεται στην αλληλεπίδραση του επιβραδυντή με τη δασική ύλη. Διαπιστώνεται έτσι η χημική δράση του DAP κατά τη θερμική διάσπαση του φυσικού πολυμερούς *O.e.* (Σχήμα 22, Σχήμα 24 και Σχήμα 25).



Σχήμα 24. Φάσματα ATR της *O.e.* στους 25°C και των στερεών υπολειμμάτων που έχουν ληφθεί στους 180, 260, 320, 400, 500 και 600°C.

Οι κυματαριθμοί στο Σχήμα 24 που αποδίδονται στις ημικυτταρίνες είναι οι 1160 και 1735  $\text{cm}^{-1}$ , στην κυτταρίνη είναι οι 900, 1313 και 1363  $\text{cm}^{-1}$  και στη λιγνίνη οι 1040, 1270, 1455 και 1519  $\text{cm}^{-1}$  [9,113-114]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι χαρακτηριστικές κορυφές σε αυτές τις συχνότητες σταδιακά εξαφανίζονται κάτι που οφείλεται στη διάσπαση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Μάλιστα οι κορυφές που αποδίδονται στις ημικυτταρίνες και στην κυτταρίνη χάνονται από τα φάσματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που αρχίζουν να χάνονται οι κορυφές της λιγνίνης (Σχήμα 24, Πίνακας 10). Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης και τις DTG καμπύλες της *O.e.* (Σχήμα 18) σύμφωνα με τις οποίες η σειρά διάσπασης είναι: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη και τέλος λιγνίνη. Αναλυτικότερα, η κορυφή με κυματαριθμό 1160  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται στις ημικυτταρίνες δεν εμφανίζεται στους 180°C και η κορυφή με 1735  $\text{cm}^{-1}$  δεν εμφανίζεται πλέον στους 320°C. Πράγματι, η διάσπαση των ημικυτταρινών σύμφωνα με τη θερμική ανάλυση παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-315°C. Οι κορυφές με 900 και 1363  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στην κυτταρίνη δεν υπάρχουν στους 260°C. Σύμφωνα με τη θερμική ανάλυση η διάσπαση της κυτταρίνης ξεκινά στους 240°C. Η κορυφή με κυματαριθμό 1040  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη λιγνίνη και δεν εμφανίζεται στους 500°C, αυτή με 1270  $\text{cm}^{-1}$  δεν εμφανίζεται στους 400°C και αυτή με 1519  $\text{cm}^{-1}$  δεν εμφανίζεται στους 600°C. Αυτά συμφωνούν με το θερμοκρασιακό εύρος της θερμικής διάσπασης της λιγνίνης (280-500°C) [6-7].

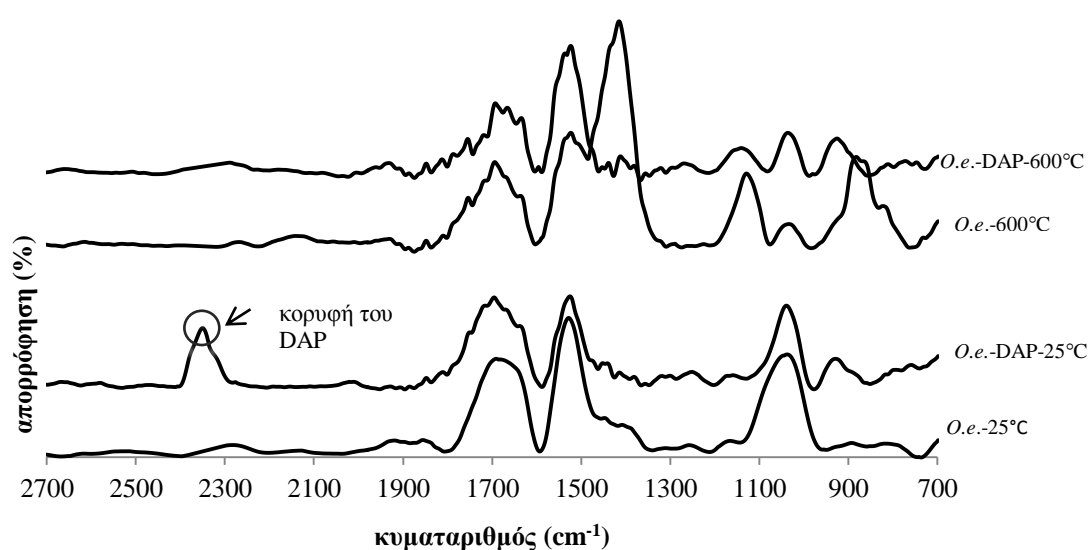


Σχήμα 25. Φάσματα ATR της *O.e.* επεξεργασμένης με DAP 15% στους 25°C και των στερεών υπολειμμάτων που έχουν ληφθεί στους 180, 260, 320, 400, 500 και 600°C .

Με τη σύγκριση ανάμεσα στα Σχήματα 24 και 25 προκύπτουν συμπεράσματα για την επίδραση του DAP στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά της *O.e.* Η χαρακτηριστική κορυφή των ημικυτταρινών με κυματαριθμό  $1160\text{ cm}^{-1}$  διατηρείται παρουσία του DAP μέχρι τους  $180^\circ\text{C}$  και η κορυφή με  $1735\text{ cm}^{-1}$  διατηρείται από τους 260 μέχρι τους  $500^\circ\text{C}$ . Ομοίως η χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στην κυτταρίνη με κυματαριθμό  $900\text{ cm}^{-1}$  διατηρείται μέχρι τους  $180^\circ\text{C}$ , αυτή με  $1313\text{ cm}^{-1}$  διατηρείται από τους 180 μέχρι τους  $400^\circ\text{C}$  και αυτή με  $1363\text{ cm}^{-1}$  διατηρείται από τους 25 μέχρι τους  $600^\circ\text{C}$ . Τέλος, τις χαρακτηριστικές κορυφές της λιγνίνης με κυματαριθμούς 1040, 1270 και  $1519\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες είναι ανιχνεύσιμες μέχρι τις θερμοκρασίες 400, 320 και  $500^\circ\text{C}$  αντίστοιχα, το DAP τις διατηρεί μέχρι τους  $600^\circ\text{C}$  (Πίνακας 10).

Πίνακας 10. Κορυφές ATR φάσματος της *O.e.* και του στερεού της υπολείμματος σε διάφορες θερμοκρασίες, πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP, σε διάφορα μήκη κύματος ( $\text{cm}^{-1}$ ).

		<i>Olea europaea</i>														
		25°C		180°C		260°C		320°C		400°C		500°C		600°C		
$\text{cm}^{-1}$		καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	καθαρή	με DAP	
900		•	•	---	•	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	κυτταρίνη
1040		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	---	•	---	•	λγνίνη
1160		•	•	---	•	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	ημικυτταρίνες
1270		•	•	•	•	•	•	•	•	---	•	---	•	---	•	λγνίνη
1313		•	•	•	•	---	•	---	•	---	•	---	•	---	---	κυτταρίνη
1363		•	•	---	•	---	•	---	•	---	•	---	•	---	•	κυτταρίνη
1417		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	C-H def.
1455		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	λγνίνη
1519		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	---	•	λγνίνη
1735		•	•	•	•	•	•	---	•	---	•	---	•	---	---	ημικυτταρίνες
2881		•	•	•	•	---	•	---	•	---	•	---	•	---	---	C-H str.
3351		•	•	---	•	---	•	---	---	---	---	---	---	---	---	O-H str.



Σχήμα 26. Φάσματα ATR της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP 15% στους 25°C και των αντίστοιχων στερεών υπολειμμάτων στους 600°C.

Στο Σχήμα 26 η χημική επίδραση του DAP στην *O.e.* γίνεται πιο εμφανής συγκρίνοντας τα φάσματα ATR των στερεών υπολειμμάτων της *O.e.* στους 600°C πριν και μετά την επεξεργασία με DAP. Πράγματι το DAP αλλάζει τελείως το προφίλ του φάσματος της *O.e.* στους 600°C.

### 9.3. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο διερευνήθηκε η επιβραδυντική δράση του DAP στο φυσικό πολυμερές *Olea europaea*, με τη χρήση των μεθόδων TGA και FTIR-ATR.

Προκειμένου να εξεταστεί αν το DAP έχει χημική (chemical effect) ή προσθετική επίδραση (additive effect) στην *Olea europaea* κατασκευάστηκε μια θεωρητική TGA καμπύλη και συγκρίθηκε με την πειραματική TGA καμπύλη της *Olea europaea* που έχει επεξεργαστεί με DAP. Η θεωρητική καμπύλη προέκυψε πολλαπλασιάζοντας την TGA καμπύλη της *Olea europaea* και την TGA καμπύλη του DAP με τη συγκέντρωση του κάθε υλικού στο μίγμα *Olea europaea*-DAP και τέλος προσθέτοντας τα δυο προηγούμενα αποτελέσματα. Οι δυο καμπύλες δε συμπίπτουν άρα δεν πρόκειται για προσθετική επίδραση αλλά για χημική.

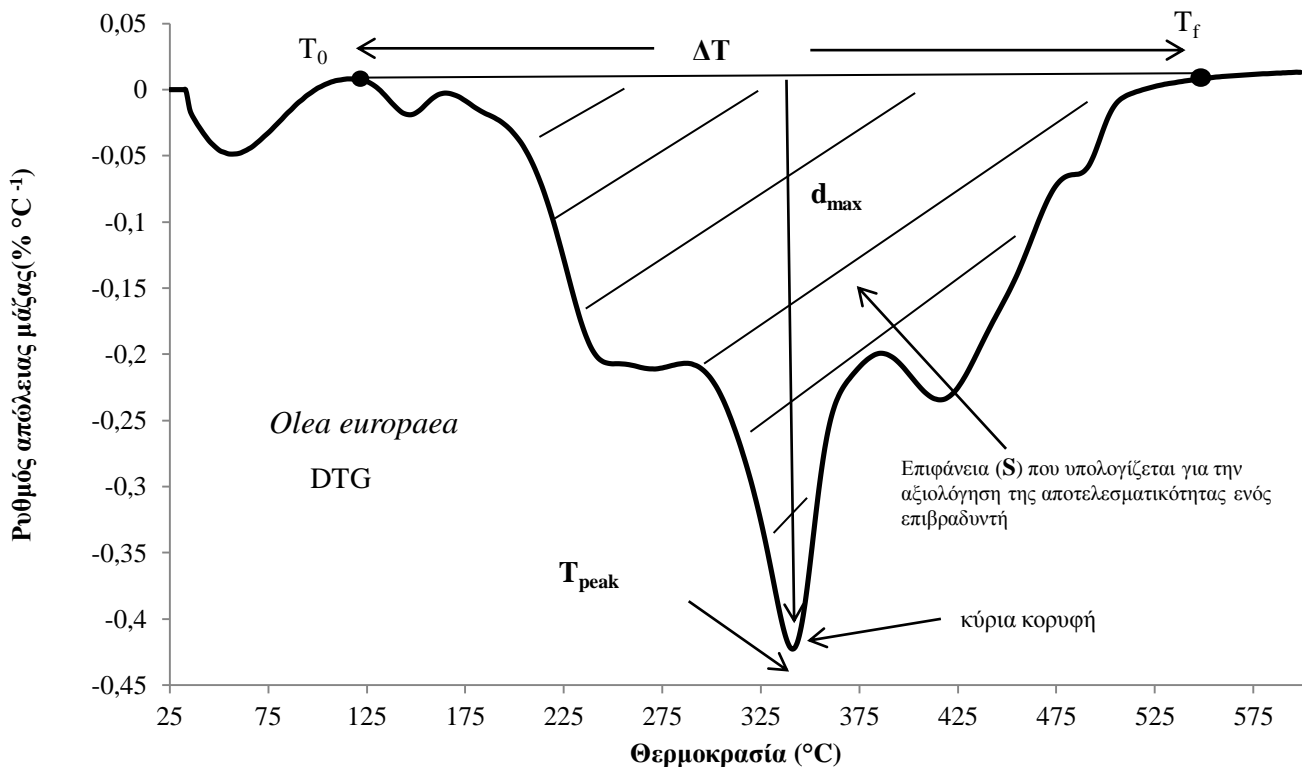
Τα στερεά υπολείμματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες διασπάσεων της *Olea europaea* που προκύπτουν από τον θερμοζυγό αναλύθηκαν με FTIR-ATR. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ATR φασμάτων που αποδίδονται στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (ημικυτταρίνες, κυτταρίνη και λιγνίνη) εξακολουθούν να εμφανίζονται στα φάσματα της *Olea europaea* σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσία του DAP. Αυτό σημαίνει πως τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παρουσία του DAP διασπώνται πιο δύσκολα.

Ο συνδυασμός των TGA και FTIR-ATR αποδεικνύεται χρήσιμο εργαλείο για την διερεύνηση της επίδρασης ενός χημικού επιβραδυντή στη θερμική διάσπαση ενός φυσικού πολυμερούς.

## 10. Θερμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δράσης χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή - εισαγωγή μαθηματικού τύπου.

### 10.1. Εισαγωγή

Η θερμική ανάλυση είναι όπως έχει ήδη ειπωθεί πολύ σημαντική για τη μελέτη της επίδρασης μιας επιβραδυντικής ουσίας σε ένα λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Όσον αφορά συγκεκριμένα τη μελέτη με διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (DTG) οι μεταβολές που παρατηρούνται στην DTG καμπύλη λόγω της δράσης του επιβραδυντή είναι οι παρακάτω: i) στις κορυφές διάσπασης μειώνεται το βάθος κάτι που σημαίνει πως ο ρυθμός απώλειας μάζας στα αντίστοιχα σημεία ελαττώνεται, ii) το θερμοκρασιακό προφίλ μετατοπίζεται πιο αριστερά και κατ'επέκταση τα παραγόμενα αέρια από την πυρόλυση αρχίζουν να εκπέμπονται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες [54], iii) το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο συμβαίνει η πυρόλυση διευρύνεται και iv) η επιφάνεια των κορυφών των DTG διαγραμμάτων (Σχήμα 27), η οποία παριστάνει την απώλεια μάζας και μπορεί να υπολογισθεί από το ορισμένο ολοκλήρωμα από  $T_0$  έως  $T_f$ , ελαττώνεται.



Σχήμα 27. Σχηματική απεικόνιση της περιοχής της DTG καμπύλης από όπου λαμβάνεται η τιμή του ολοκληρώματος.



Μέχρι τώρα τα παραπάνω κριτήρια εφαρμόζονταν μεμονωμένα. Ενδιαφέρον παρουσίαζε η σκέψη τα κριτήρια αυτά να συνδυαστούν με μια συλλογιστική και να εκφράσουν με ενιαίο τρόπο την αποτελεσματικότητα ενός χημικού επιβραδυντή. Προτάθηκε για αυτό μια μέθοδος αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας επιβραδυντικών ουσιών, που στηρίζεται στη μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν από τη διαφορική θερμοβαρυστρική ανάλυση (DTG) (Πίνακας 11). Το στερεό υπόλειμμα έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές και θεωρείται αξιόπιστο κριτήριο της θερμικής ανάλυσης για την αξιολόγηση ενός χημικού επιβραδυντή [115-118].

**Πίνακας 11. Παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στις περιπτώσεις του κριτηρίου του στερεού υπολείμματος και της μεθόδου αξιολόγησης.**

Παράγοντες από DTG	Κριτήριο στερεού υπολείμματος	Μέθοδος αξιολόγησης
m.r. (στερεό υπόλειμμα)	√	√ (*)
$d_{max}$	-	√
$T_{peak}$	-	√
$\Delta T$	-	√

\* το στερεό υπόλειμμα συνδέεται με το S που αντιπροσωπεύει την απώλεια μάζας με τη σχέση:  $m.r.(%) = 100 - S(%)$ .

Έτσι επινοήθηκε μια μαθηματική εξίσωση βασισμένη στην DTG καμπύλη, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας ενός επιβραδυντή σε ένα φυσικό πολυμερές. Η προτεινόμενη μαθηματική σχέση δίνεται παρακάτω:

$$A = \frac{1}{d_{max}} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta T}{T_{peak}} \quad (^\circ\text{C mg}^{-2}) \quad (1)$$

όπου  $d_{max}$  το βάθος της κύριας κορυφής (της κυτταρίνης<sup>13</sup>) ( $\text{mg } ^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $T_{peak}$  η θερμοκρασία διάσπασης της κυτταρίνης ( $^\circ\text{C}$ ),  $\Delta T (= T_f - T_o)$  το θερμοκρασιακό εύρος της DTG καμπύλης ( $^\circ\text{C}$ ) και S το εμβαδόν επιφάνειας της DTG καμπύλης (mg) (Σχ).

Η επιφάνεια S μπορεί να υπολογισθεί από το ολοκλήρωμα:

$$\int_{T_o}^{T_f} \text{DTG curve}_{f.s.} dT \quad (\text{mg}) \quad (2)$$

το οποίο εκφράζει το εμβαδόν της επιφάνειας της DTG καμπύλης μεταξύ δυο θερμοκρασιών  $T_o$  και  $T_f$  για ένα δασικό είδος (forest species) και από το

$$\int_{T_o}^{T_f} \text{DTG curve}_{f.s.+F.R.} dT \quad (\text{mg}) \quad (3)$$

<sup>13</sup> Ενώ όλα τα συστατικά (λιγνοκυτταρινούχα, ανόργανα, εκχυλίσματα κτλ) παίζουν ρόλο στη θερμική διάσπαση, η κυτταρίνη έχει εξέχοντα ρόλο στην χημεία της καύσης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (ξύλο κτλ) [11,83]. Επιπλέον καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό ανάμεσα στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά που εμπεριέχονται στο δασικό είδος. Οπότε ως κύρια κορυφή θεωρείται η κορυφή διάσπασης της κυτταρίνης.

το οποίο εκφράζει το εμβαδόν της επιφάνειας της DTG καμπύλης μεταξύ δυο θερμοκρασιών  $T_o$  και  $T_f$  για ένα δασικό είδος μετά την επεξεργασία του με κάποιον επιβραδυντή.

Αν  $A_{f.s.}$  θεωρηθεί το αποτέλεσμα του τύπου για το δασικό είδος και  $A_{F.R.}$  θεωρηθεί το αποτέλεσμα του τύπου για το δασικό είδος επεξεργασμένο με έναν επιβραδυντή, τότε η αποτελεσματικότητα (efficiency,  $E$ ) του επιβραδυντή μπορεί να υπολογισθεί από τον τύπο:

$$E = (A_{F.R.} - A_{f.s.}) / A_{f.s.} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $E$  τόσο μεγαλύτερη είναι και η αποτελεσματικότητα του επιβραδυντή. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί πως η μέθοδος αυτή βοηθά για τη συγκριτική κατάταξη των χημικών επιβραδυντών και δεν είναι ένα απόλυτο μέτρο της αποτελεσματικότητάς τους. Επιπλέον, είναι κατάλληλη για την αξιολόγηση επιβραδυντικών πάνω στο ίδιο φυσικό πολυμερές (δασική ύλη).

## 10.2. Πειραματικό Μέρος

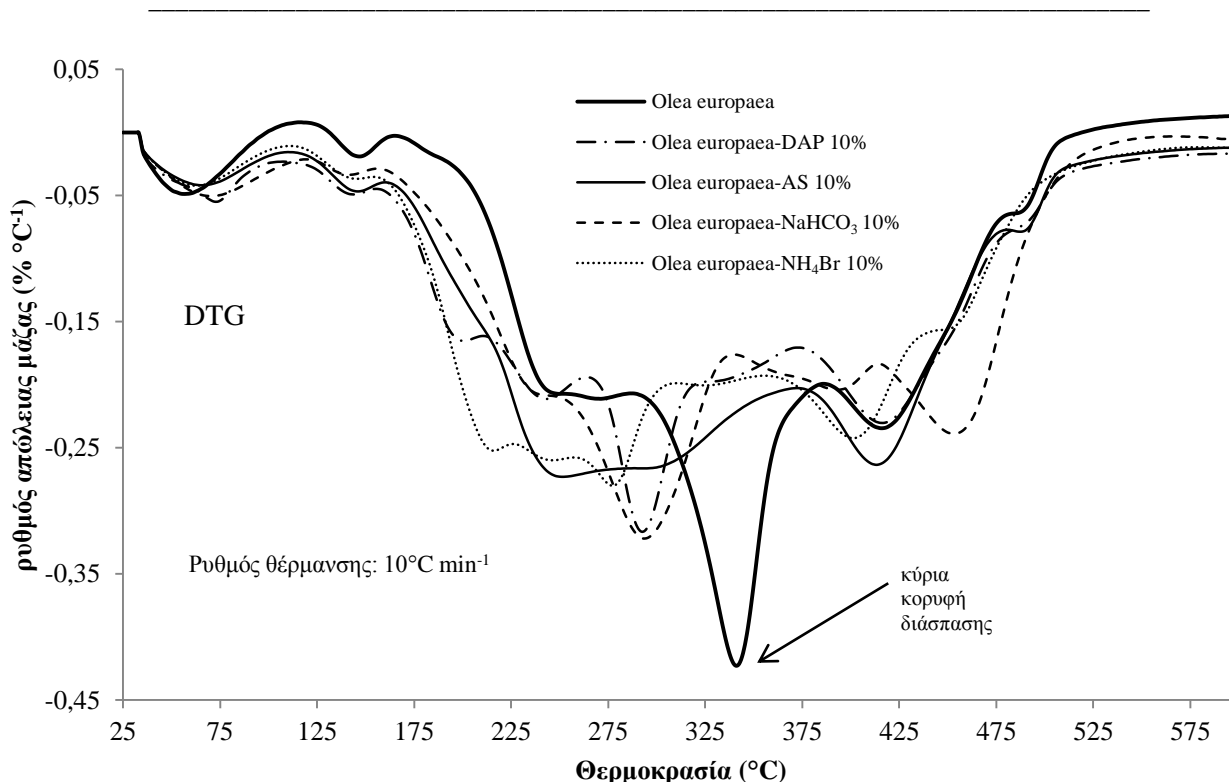
### 10.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων που προορίζονται για τη θερμική ανάλυση έγινε ακριβώς όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 9.2.1.

Για τις δοκιμασίες ελαχίστου σχετικού δείκτη οξυγόνου (RLOI), χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές παστίλιες ύψους 1,5 mm και διαμέτρου 19 mm, οι οποίες παρασκευάστηκαν από τα παραπάνω δείγματα (Ενότητα 6.2.1.). Κάθε παστίλια παρασκευάστηκε από 0,5 g δείγματος στην υδραυλική πρέσα υπό πίεση 8 ton. Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, οι παστίλιες τοποθετούνταν για τουλάχιστον 24 h στον θάλαμο εγκλιματισμού.

### 10.2.2. Αποτελέσματα

Το πρώτο βήμα ήταν η εκτίμηση της επιβραδυντικής δράσης διαφορετικών επιβραδυντών στην ίδια ύλη και με την ίδια συγκέντρωση. Για τον σκοπό αυτόν επιλέχθηκαν τέσσερις επιβραδυντές (DAP, AS,  $\text{NaHCO}_3$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) και εξετάστηκε η δράση τους στη δασική ύλη *Olea europaea* (*O.e.*) σε συγκέντρωση 10% w/w. Οι σχετικές DTG καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 28.



Σχήμα 28. DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με τέσσερις (4) διαφορετικούς χημικούς επιβραδυντές σε ατμόσφαιρα αζώτου ( $N_2$ ).

Τα αποτελέσματα σύμφωνα με τη μαθηματική επεξεργασία που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάζονται στον Πίνακα 12. Το  $NH_4Br$  επέδειξε την καλύτερη επιβραδυντική συμπεριφορά, έχοντας τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ( $E$ ) (93 %). Ακολουθεί το DAP με 91%, το AS με 87% και τελευταίο είναι το  $NaHCO_3$  με 75%. Αυτή η σειρά με βάση την αποδοτικότητα δεν πρέπει να θεωρηθεί δεδομένη για κάθε υλικό. Οι χημικές αντιδράσεις ανάμεσα στην καύσιμη ύλη (δασικό είδος) με τους χημικούς επιβραδυντές επηρεάζουν αυτήν τη σειρά. Για αυτόν τον λόγο η προτεινόμενη μέθοδος αξιολόγησης μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη για την κατάταξη των επιβραδυντών για ένα συγκεκριμένο δασικό είδος.

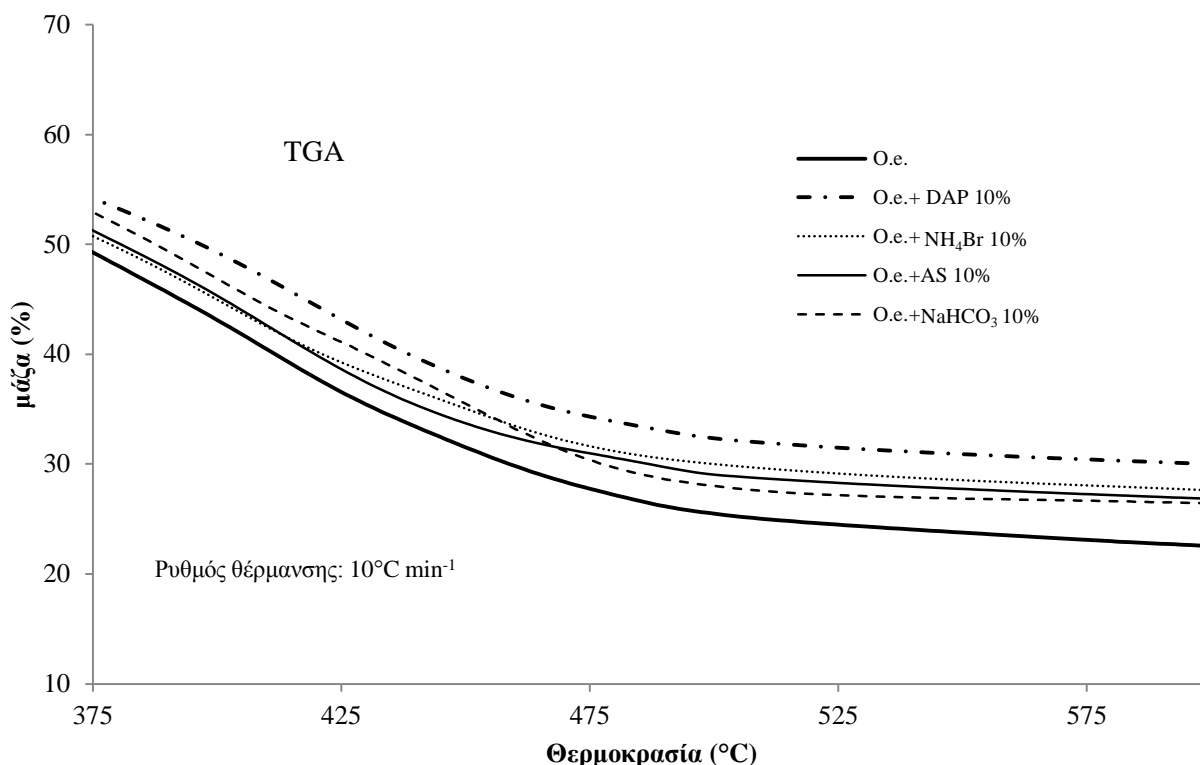
Πίνακας 12. Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών χημικών επιβραδυντών στην *O.e.* με βάση την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

Υλικά	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	$d_{max}$ ( $mg\ ^{\circ}C^{-1}$ )	S (mg)	$T_{peak}$ ( $^{\circ}C$ )	A ( $^{\circ}C\ mg^{-2}$ )	E (%)	Σειρά κατάταξης <sup>a</sup>
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053	–	
<i>O.e.</i> + $NH_4Br$ 10%	500	0,29	61,90	274	0,102	93	1
<i>O.e.</i> + DAP 10%	500	0,30	56,98	290	0,101	91	2
<i>O.e.</i> + AS 10%	500	0,27	62,26	301	0,099	87	3
<i>O.e.</i> + $NaHCO_3$ 10%	500	0,31	60,01	292	0,092	75	4

<sup>a</sup> Σειρά κατάταξης: Το νούμερο 1 αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο επιβραδυντή.

Οι τιμές του στερεού υπολείμματος της θερμικής διάσπασης του δασικού είδους σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στο Σχήμα 29. Από τους 525 $^{\circ}C$  μέχρι τους 600 $^{\circ}C$  το στερεό υπόλειμμα είναι πρακτικά σταθερό. Οι τιμές του στους 600 $^{\circ}C$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Το DAP αύξησε το στερεό υπόλειμμα περισσότερο

από όλους τους επιβραδυντές, από 22,56% σε 30,02% και ακολουθείται από το  $\text{NH}_4\text{Br}$  που το αύξησε σε 27,63%. Τα AS και  $\text{NaHCO}_3$  είναι τελευταία στη σειρά αυξάνοντας το στερεό υπόλειμμα σε 26,85 και 26,42% αντίστοιχα.



Σχήμα 29. TG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με τέσσερις (4) διαφορετικούς χημικούς επιβραδυντές σε ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ).

Όπως παρατηρείται η σειρά κατάταξης της αποτελεσματικότητας των επιβραδυντών με βάση τη προτεινόμενη μαθηματική επεξεργασία δεν συμπίπτει με αυτήν που προκύπτει με βάση την τιμή του στερεού υπολείμματος.

Πίνακας 13. Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στην *O.e.* με βάση την τιμή του στερεού υπολείμματος στους 600°C.

Υλικά	Υπόλειμμα μάζας (%)	Σειρά κατάταξης <sup>a</sup>
<i>O.e.</i>	22,56	
<i>O.e.</i> + DAP 10%	30,02	1
<i>O.e.</i> + $\text{NH}_4\text{Br}$ 10%	27,63	2
<i>O.e.</i> + AS 10%	26,85	3
<i>O.e.</i> + $\text{NaHCO}_3$ 10%	26,42	4

<sup>a</sup> Σειρά κατάταξης: Το νούμερο 1 αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο επιβραδυντή.

Τα αποτελέσματα συγκριτικής κατάταξης των επιβραδυντών με βάση τις μετρήσεις RLOI παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Το  $\text{NH}_4\text{Br}$  παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιβραδυντική ικανότητα ανάμεσα σε όλους τους εξεταζόμενους επιβραδυντές, έχοντας τη μεγαλύτερη τιμή ελαχίστου οξυγόνου (28%). Ακολουθεί το DAP, το AS

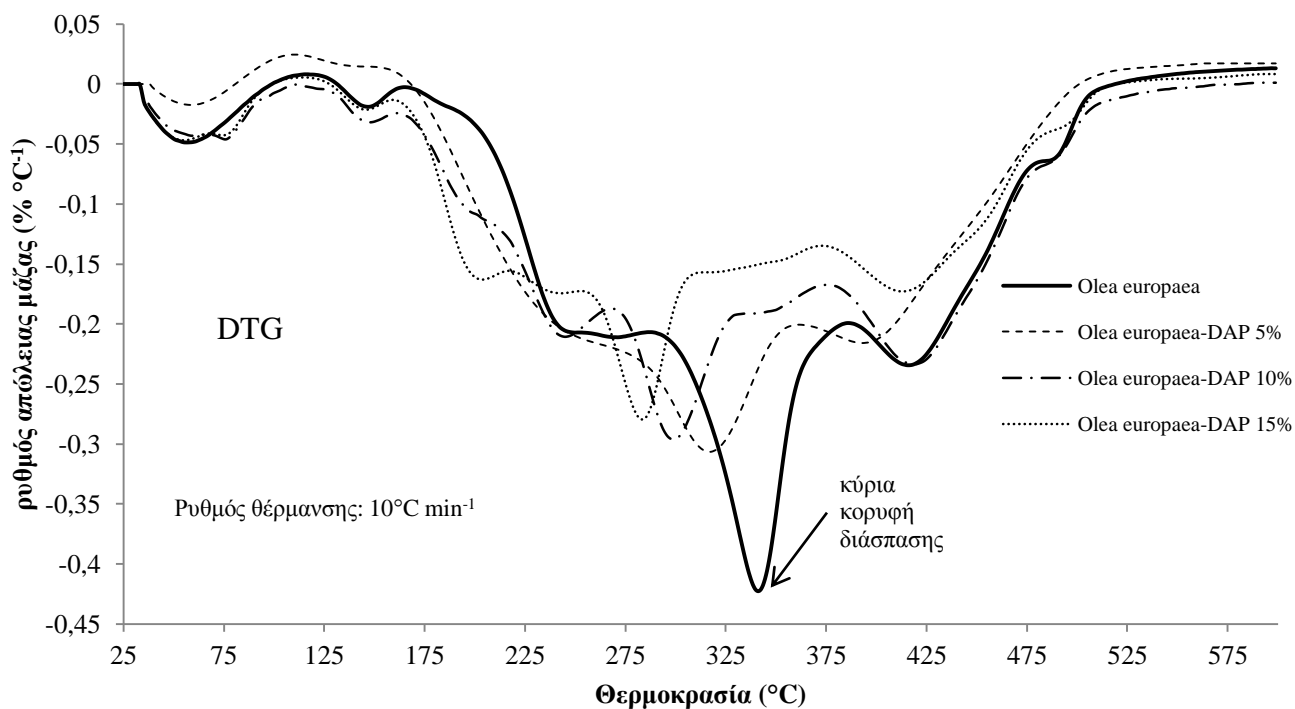
και τέλος το  $\text{NaHCO}_3$ . Η κατάταξη σύμφωνα με τη μαθηματική επεξεργασία και η κατάταξη με βάση το RLOI συμπίπτουν.

**Πίνακας 14.** Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τεσσάρων διαφορετικών επιβραδυντών στην *O.e.* με βάση την τιμή του RLOI.

Υλικά	RLOI (%)	Σειρά κατάταξης <sup>a</sup>
<i>O.e.</i>	22,4	
<i>O.e.</i> + $\text{NH}_4\text{Br}$ 10%	28	1
<i>O.e.</i> + DAP 10%	26	2
<i>O.e.</i> + AS 10%	25,6	3
<i>O.e.</i> + $\text{NaHCO}_3$ 10%	23,8	4

<sup>a</sup> Σειρά κατάταξης: Το νούμερο 1 αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο επιβραδυντή.

Μετά τη σύγκριση της προτεινόμενης μεθόδου αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των επιβραδυντών με το κριτήριο του στερεού υπολείμματος και το RLOI, το δεύτερο βήμα ήταν η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας (efficiency) *E* με βάση την τιμή της συγκέντρωσης του επιβραδυντή στο ίδιο υλικό. Τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του DAP (5, 10 και 15 % w/w) επιλέχθηκαν για τη δασική ύλη *O.e.* Οι DTG καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 30 και τα αποτελέσματα της μαθηματικής επεξεργασίας στον Πίνακα 15. Παρατηρήθηκε πως όσο η συγκέντρωση του επιβραδυντή αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η τιμή *E*. Συγκεκριμένα για το DAP 5% w/w η αποτελεσματικότητα είναι 45% και για τα DAP 10 και 15% w/w η αποτελεσματικότητα είναι 91 και 116%, αντίστοιχα.

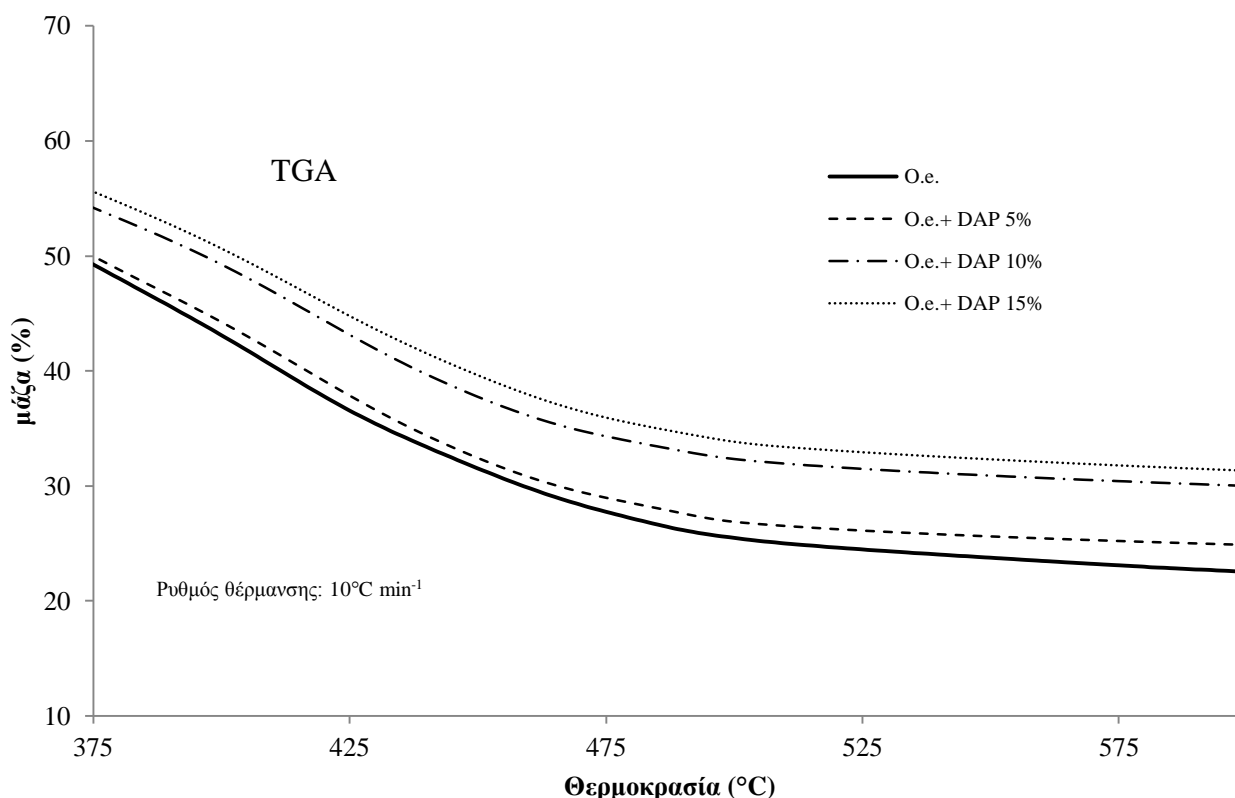


**Σχήμα 30.** DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με 5, 10 και 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ).

**Πίνακας 15.** Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας του DAP με βάση την τιμή συγκέντρωσής του στην *O.e.* αξιοποιώντας την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

Υλικά	$\Delta T$ (°C)	$d_{max}$ (mg °C <sup>-1</sup> )	S (mg)	$T_{peak}$ (°C)	A (°C mg <sup>-2</sup> )	E (%)	Σειρά κατάταξης <sup>a</sup>
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053	-	
<i>O.e.</i> + DAP 5%	500	0,32	64,89	314	0,077	45	3
<i>O.e.</i> + DAP 10%	500	0,30	56,98	290	0,101	91	2
<i>O.e.</i> + DAP 15%	500	0,28	55,88	280	0,114	116	1

<sup>a</sup> Σειρά κατάταξης: Το νούμερο 1 αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο επιβραδυντή.



**Σχήμα 31.** TGA καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με 5, 10 και 15% DAP σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Τα αποτελέσματα σχετικής αποτελεσματικότητας του DAP με βάση την συγκέντρωσή του και την ποσότητα του στερεού υπολείμματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 31 και στον Πίνακα 16. Από τη σύγκριση μεταξύ του Πίνακα 15 και του Πίνακα 16, παρατηρείται πως η σειρά κατάταξης της αποτελεσματικότητας των επιβραδυντών με βάση τη μαθηματική επεξεργασία και την ποσότητα του στερεού υπολείμματος είναι σε συμφωνία.

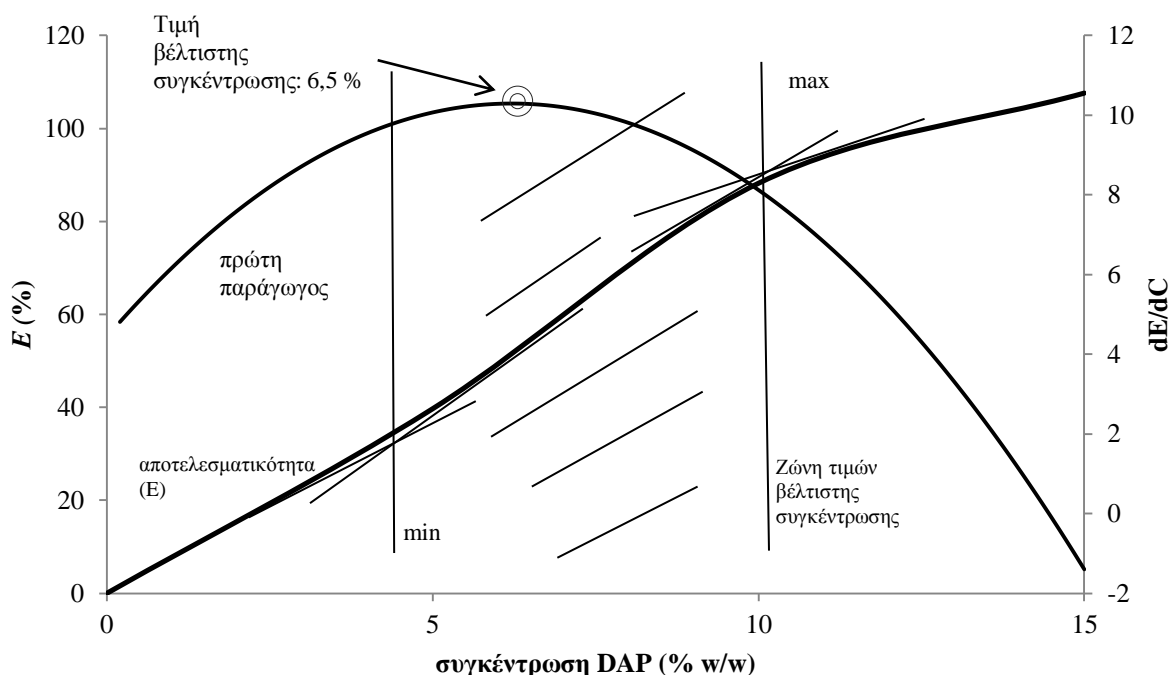
**Πίνακας 16. Συγκριτική κατάταξη αποτελεσματικότητας τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων του DAP στην *O.e.* με βάση την τιμή του στερεού υπολείμματος στους 600°C.**

Υλικά	Υπόλειμμα μάζας (%)	Σειρά κατάταξης <sup>a</sup>
<i>O.e.</i>	22,56	
<i>O.e.</i> + DAP 5%	24,89	3
<i>O.e.</i> + DAP 10%	30,01	2
<i>O.e.</i> + DAP 15%	30,94	1

<sup>a</sup> Σειρά κατάταξης: Το νούμερο 1 αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο επιβραδυντή.

Με βάση τα παραπάνω, η προτεινόμενη μέθοδος αξιολόγησης μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης ενός επιβραδυντή σε μια δασική ύλη. Τούτο είναι απαραίτητο για την επίλυση προβλημάτων επιλογής επιβραδυντών με τις καλύτερες περιβαλλοντικά και οικονομικά λύσεις. Προσδιορίζοντας την ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα ενός επιβραδυντή για την επίτευξη του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος, προλαμβάνεται η αλόγιστη χρήση μεγάλων ποσοτήτων επιβραδυντικού.

Ο προβληματισμός για τη βέλτιστη συγκέντρωση προέκυψε μετά την παρατήρηση πως με σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης του DAP κατά 5% η τιμή *E* δεν αυξήθηκε με ανάλογο τρόπο. Από 5 σε 10% η αύξηση ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν από 10 σε 15% (Πίνακας 15). Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για την αύξηση του στερεού υπολείμματος στις αντίστοιχες αυξήσεις της συγκέντρωσης του DAP (Πίνακας 16).



**Σχήμα 32. Προσδιορισμός βέλτιστης συγκέντρωσης με βάση τις τιμές της αποτελεσματικότητας *E* που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο αξιολόγησης.**

Στο Σχήμα 32 παριστάνονται οι καμπύλες α) της αποτελεσματικότητας *E* (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης (% w/w) και β) η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης αυτής. Από την πρώτη παράγωγο προκύπτει η βέλτιστη συγκέντρωση (optimum concentration value,  $C_{opt}$ ) η οποία ισούται με 6,5% w/w.

Με τη μέθοδο των εφαπτομένων στην καμπύλη της αποτελεσματικότητας  $E$  προσδιορίστηκε μια ζώνη βέλτιστης συγκέντρωσης (optimum concentration zone). Σε αυτήν τη ζώνη η απόδοση της συγκέντρωσης σε σχέση με την αποδοτικότητα του επιβραδυντή (Σχήμα 32) είναι υψηλότερη από τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Τα όρια της ζώνης βέλτιστης συγκέντρωσης στο Σχήμα 32 ήταν:  $4,4 < C_{opt} < 10,2$ .

### 10.3. Συμπεράσματα

Μια νέα μέθοδος βασισμένη στη μαθηματική επεξεργασία των DTG καμπυλών, προτάθηκε για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των χημικών επιβραδυντών που εφαρμόζονται σε φυσικά πολυμερή.

Η προτεινόμενη μέθοδος αξιολόγησης των χημικών επιβραδυντών συγκρίθηκε με το κριτήριο του στερεού υπολείμματος και με τη μέθοδο του ελαχίστου οξυγόνου RLOI, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης χημικών ουσιών σε φυσικά πολυμερή. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί ως ένα αξιόπιστο εργαλείο για τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας διάφορων χημικών επιβραδυντών γιατί συνδυάζει πολλαπλούς παράγοντες της διαφορικής θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και συγκεκριμένα το βάθος της κύριας κορυφής ( $d_{max}$ ), τη θερμοκρασία διάσπασης της κύριας κορυφής ( $T_{peak}$ ), το θερμοκρασιακό εύρος της DTG καμπύλης ( $\Delta T$ ) και την απώλεια μάζας ( $S$ ).

Τέσσερα υλικά (DAP, AS,  $\text{NaHCO}_3$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$ ), ήδη γνωστά για την επιβραδυντική τους ικανότητα, εξετάστηκαν στο φυσικό πολυμερές *Olea europaea*. Η σειρά αποτελεσματικότητας με βάση τη μέθοδο είναι:  $\text{NH}_4\text{Br}$ , DAP, AS και  $\text{NaHCO}_3$ .

Έχοντας το πλεονέκτημα να λαμβάνει υπόψη τέσσερις σημαντικούς παράγοντες ταυτόχρονα μπορεί να θεωρηθεί καταλληλότερη για πιο περίπλοκες περιπτώσεις όπου θα υπάρχουν για παράδειγμα πάνω από ένα χημικά πρόσθετα ή συστήματα διαφορετικά επιβραδυντικά πρόσθετα όπως ορυκτά και gel (περιπτώσεις συνέργειας).

Ακόμη, με την ίδια μέθοδο, υπολογίστηκε η τιμή βέλτιστης συγκέντρωσης ενός χημικού επιβραδυντή πάνω σε μια δασική ύλη (6,5 % w/w DAP για την *Olea europaea*). Αυτή η ποσοτική εκτίμηση είναι πολύ σημαντική γιατί σχετίζεται:

α) με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από τη χρήση επιβραδυντικών υλικών. Η άλογη χρήση τους, σε ποσότητες μεγαλύτερες από τη βέλτιστη, επιβαρύνει το περιβάλλον χωρίς να σημειώνεται ουσιαστική βελτίωση της αποτελεσματικότητας.

β) με οικονομικούς λόγους, δηλαδή το κόστος αγοράς καθώς και το κόστος μεταφοράς και εφαρμογής των επιβραδυντικών υλικών. Μια μικρή βελτίωση της αποτελεσματικότητας από την εφαρμογή μεγαλύτερης ποσότητας επιβραδυντικής ουσίας πέρα από τη βέλτιστη θεωρείται άσκοπη γιατί επιφέρει μεγάλη αύξηση στο κόστος.



## **11. Θερμική ανάλυση και εφαρμογή του μαθηματικού τύπου για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ χημικών επιβραδυντών.**

### **11.1. Εισαγωγή**

Όπως ήδη έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος, η συνέργεια είναι ένα πολύ σημαντικό κεφάλαιο στην έρευνα των χημικών επιβραδυντών καύσης. Οι βέλτιστες λύσεις αναζητούνται σε συνάρτηση με περιβαλλοντικά και οικονομικά κριτήρια.

Στην παρούσα μελέτη το ενδιαφέρον εστιάζεται στην επιβεβαίωση της συνέργειας ή του ανταγωνισμού που προβλεπόταν μεταξύ διαφορετικών ζευγών επιβραδυντών και στον προσδιορισμό της έντασης αυτής της σχέσης (συνέργεια/ανταγωνισμός) με βάση την προτεινόμενη μαθηματική επεξεργασία (σελ. 64) και τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου. Επίσης αξίζει να προσδιορισθούν συμφέρουσες λύσεις βάσει περιβαλλοντικών και οικονομικών κριτηρίων. Για παράδειγμα μια μικρή αύξηση της αποτελεσματικότητας από τον συνδυασμό δυο επιβραδυντών, σε συνδυασμό με αυξημένο κόστος ή περιβαλλοντική επιβάρυνση, δε θα μπορούσε να θεωρηθεί ως συμφέρουσα λύση.

### **11.2. Πειραματικό Μέρος**

#### **11.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων**

Η προετοιμασία των δειγμάτων που προορίζονται για τη θερμική ανάλυση έγινε ακριβώς όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 9.2.1. και για τα δείγματα που προορίζονται για τη μέθοδο RLOI όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 10.2.1.

#### **11.2.2. Αποτελέσματα**

Οι χημικοί επιβραδυντές που επιλέχθηκαν είναι αυτοί του προηγούμενου κεφαλαίου (DAP, AS,  $\text{NH}_4\text{Br}$  και  $\text{NaHCO}_3$ ). Συνδυάστηκαν ανά δυο σε ζεύγη και εξετάστηκαν στην *O.e.* σε συνολική συγκέντρωση 10% w/w.

Τα προς εξέταση δείγματα ομαδοποιήθηκαν για πιο εύκολη επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Πίνακα 17). Η πρώτη ομαδοποίηση ήταν σε 'groups'(G.) όπου σε κάθε ένα εξετάζεται α) η *O.e.* χωρίς την επεξεργασία με κάποιον επιβραδυντή, β) η *O.e.* μετά την επεξεργασία της με τον πρώτο εξεταζόμενο επιβραδυντή σε συγκέντρωση 10% w/w, γ) η *O.e.* μετά την επεξεργασία της με τον δεύτερο εξεταζόμενο επιβραδυντή στην ίδια συγκέντρωση και δ) η *O.e.* μετά την επεξεργασία της με το ζεύγος των δυο επιβραδυντών σε συγκέντρωση 5% w/w ο καθένας (συνολική συγκέντρωση 10% w/w). Η δεύτερη ομαδοποίηση έγινε με βάση την προβλεπόμενη αλληλεπίδραση μεταξύ των επιβραδυντών, συνέργεια (synergy, S) ή

ανταγωνισμό (antagonism, A). Έτσι προέκυψαν τρεις ομάδες για τη μελέτη της προβλεπόμενης συνέργειας (G.S.1., G.S.2., G.S.3.) και τρεις ομάδες για τη μελέτη του προβλεπόμενου ανταγωνισμού (G.A.1., G.A.2., G.A.3.) (Πίνακας 17).

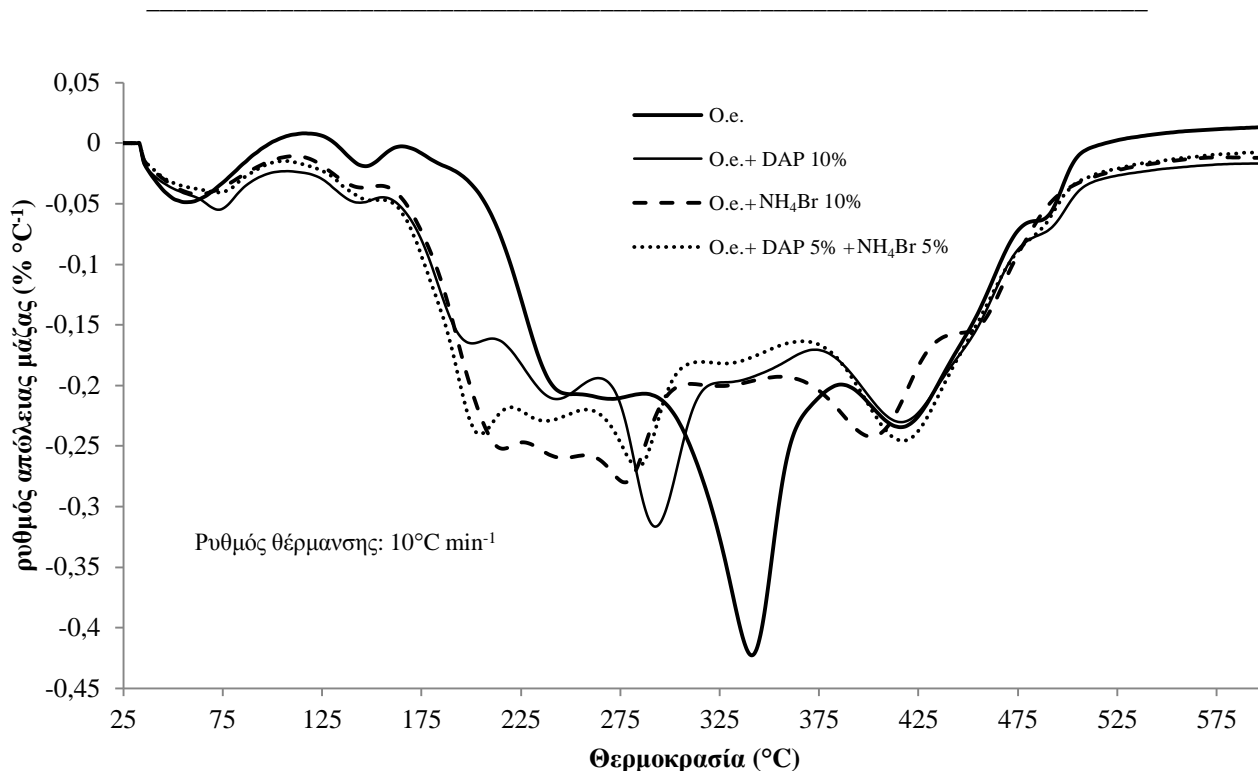
**Πίνακας 17. Ομαδοποίηση δειγμάτων.**

Ομάδες Συνέργειας (Groups Synergy)		Ομάδες Ανταγωνισμού (Groups Antagonism)	
	<i>O.e.</i>		<i>O.e.</i>
G.S.1.	<i>O.e.</i> + DAP 10%	G.A.1.	<i>O.e.</i> + DAP 10%
	<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%		<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%
	<i>O.e.</i> + DAP 5% + NH <sub>4</sub> Br 5%		<i>O.e.</i> + DAP 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%
	<i>O.e.</i>		<i>O.e.</i>
G.S.2.	<i>O.e.</i> + AS 10%	G.A.2.	<i>O.e.</i> + AS 10%
	<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%		<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%
	<i>O.e.</i> + AS 5% + NH <sub>4</sub> Br 5%		<i>O.e.</i> + AS 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%
	<i>O.e.</i>		<i>O.e.</i>
G.S.3.	<i>O.e.</i> + DAP 10%	G.A.3.	<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%
	<i>O.e.</i> + AS 10%		<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%
	<i>O.e.</i> + DAP 5% + AS 5%		<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%
	<i>O.e.</i>		<i>O.e.</i>

### **Ομάδα G.S.1.**

Στο Σχήμα 33 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP 10%, NH<sub>4</sub>Br 10% και τον συνδυασμό DAP 5% + NH<sub>4</sub>Br 5%.

Και στις τρεις περιπτώσεις η επιφάνεια πάνω από την DTG καμπύλη, η θερμοκρασία διάσπασης της κυτταρίνης (κύρια κορυφή) και ο ρυθμός απώλειας της μάζας της κυτταρίνης μειώνονται, υποδηλώνοντας έτσι την επιβραδυντική δράση των υλικών στην *O.e.* Από την παρατήρηση των καμπυλών, εντονότερα τα παραπάνω φαίνεται να συμβαίνουν στην περίπτωση επεξεργασίας με τον συνδυασμό των επιβραδυντών, με εξαίρεση τη θερμοκρασία διάσπασης που είναι μικρότερη στην περίπτωση της επεξεργασίας με NH<sub>4</sub>Br. Για να βρεθεί σε ποια περίπτωση η απόδοση των επιβραδυντικών υλικών είναι μεγαλύτερη, προσδιορίζονται οι τιμές της επιφάνειας (S), της θερμοκρασίας της κύριας κορυφής (T<sub>peak</sub>) και το βάθος της κύριας κορυφής (d<sub>max</sub>) και το θερμοκρασιακό εύρος των DTG καμπυλών (Πίνακας 18) και με βάση τη μαθηματική επεξεργασία έτσι όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα, υπολογίζεται η αποτελεσματικότητα *E*.



Σχήμα 33. DTG καμπύλες της ομάδας G.S.1.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Σύμφωνα με τη μαθηματική αυτή επεξεργασία (σελ 64), τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα επιδεικνύει ο συνδυασμός των δυο επιβραδυντών, με *E* να ισούται με 95% έναντι των 93% και 91% των NH<sub>4</sub>Br και DAP, αντίστοιχα (Πίνακας 18).

Σύμφωνα τώρα με τη βασική σχέση της συνέργειας ( $E > xE_A + yE_B$ , όπου  $x=y=0,5$ ) επιβεβαιώνεται η αρχική υπόθεση για τη συνέργεια των δυο επιβραδυντών στο συγκεκριμένο εξεταζόμενο φυσικό πολυμερές (*O.e.*) (Πίνακας 18). Η συνέργεια με βάση τις τιμές που προέκυψαν από τη μαθηματική μέθοδο υπολογίζεται ότι είναι της τάξης του 3%.

Πίνακας 18. Συνέργεια μεταξύ DAP και NH<sub>4</sub>Br, σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

G.S.1.	ΔT (°C)	d <sub>max</sub> (mg°C)	S mg	T <sub>peak</sub> (°C)	A (°Cmg <sup>-2</sup> )	E (%)		
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053		$E > x E_A + y E_B$ <u>Συνέργεια</u> (95 > 92)	
<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%	500	0,29	61,90	274	0,102	93		(E <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> + DAP 10%	500	0,30	56,98	290	0,101	91		(E <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> + DAP 5%+ NH <sub>4</sub> Br 5%	500	0,27	64,02	282	0,103	<b>95</b>		<b>(E)</b>
$x E_A + y E_B = 0,5 * P_A + 0,5 * P_B = 0,5 * 93 + 0,5 * 91 = 92$								

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 19) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σύμφωνα με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου (RLOI). Τον μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου επιφέρει ο

συνδυασμός των DAP και NH<sub>4</sub>Br (28,4%), ακολουθούν το NH<sub>4</sub>Br (28%) και μετά το DAP (26%).

Και με αυτή τη μέθοδο επιβεβαιώνεται η συνέργεια, η οποία υπολογίζεται πολύ κοντά στο 3% ,που προέκυψε από τη μαθηματική επεξεργασία, και είναι της τάξης του 5%.

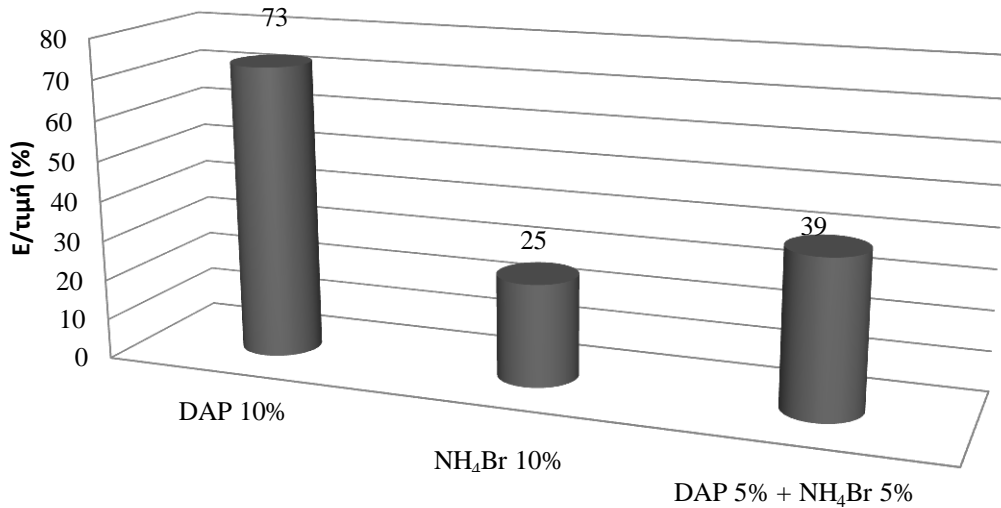
**Πίνακας 19. Συνέργεια μεταξύ DAP και NH<sub>4</sub>Br σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.**

G.S.1.	RLOI %		
<i>O.e.</i>	22,4		
<i>O.e.</i> + DAP 10%	26	(I <sub>A</sub> )	$I > x I_A + y I_B$ <u>Συνέργεια</u> (28,4 > 27)
<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%	28	(I <sub>B</sub> )	
<i>O.e.</i> + DAP 5% + NH <sub>4</sub> Br 5%	<b>28,4</b>	<b>(I)</b>	
$x I_A + y I_B = 0,5 * I_A + 0,5 * I_B = 0,5 * 26 + 0,5 * 28 = 27$			

Η συνέργεια μεταξύ των δυο επιβραδυντών οφείλεται στην ενίσχυση κάποιων κοινών μηχανισμών, αλλά και σε κάποιους διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης τους. Η δράση του DAP παρατηρείται τόσο στη στερεή φάση όσο και στην αέρια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στους 160°C και 210°C από τη θερμική του διάσπαση προκύπτει φωσφορικό οξύ που αλληλεπιδρά με τα OH<sup>-</sup> της κυτταρίνης σχηματίζοντας *char*. Παράλληλα από τη διάσπασή του παράγεται αέρια NH<sub>3</sub> που με τη βοήθειά της ως αδρανές αέριο αραιώνονται τα εύφλεκτα αέρια που προκύπτουν από τη διάσπαση του πολυμερούς. Στην αέρια φάση μέσω των ελευθέρων ριζών που προκύπτουν από τη διάσπασή του δεσμεύουν τις ρίζες H<sup>•</sup> και OH<sup>•</sup>. Το NH<sub>4</sub>Br εξαχνώνεται στους 250°C και έπειτα απελευθερώνει HBr και NH<sub>3</sub>. Το HBr είναι μη εύφλεκτο αέριο. Ταυτόχρονα αποδίδει Br<sup>•</sup> που αποτελεί παγίδα για τις ρίζες H<sup>•</sup> και OH<sup>•</sup>.

Το NH<sub>4</sub>Br αν και σύμφωνα και με τις δυο μεθόδους είναι αποτελεσματικότερος χημικός επιβραδυντής για την *O.e.*, δεν συνίσταται ως η πρώτη επιλογή γιατί αφενός δεν είναι φιλικός προς το περιβάλλον και αφετέρου έχει υψηλότερο κόστος αγοράς σε σχέση με άλλα επιβραδυντικά υλικά, όπως το DAP στη συγκεκριμένη περίπτωση. Εξετάζεται όμως στο κεφάλαιο της συνέργειας, για να διερευνηθεί αν η προσθήκη του σε κάποιο άλλο σύστημα θα μπορούσε να επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη αύξηση της αποτελεσματικότητας, τόση ώστε να αντισταθμίζονται οι παράγοντες του περιβαλλοντικού και οικονομικού κόστους.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 34) παρουσιάζεται για κάθε επιβραδυντή ο λόγος της αποτελεσματικότητας *E*, έτσι όπως προκύπτει από τη μαθηματική επεξεργασία, προς την τιμή αγοράς του επιβραδυντή, λαμβάνοντας για αυτήν υπόψη τη συγκέντρωσή του στο σύστημα (10% ή 5%). Επιλέγεται ως πιο συμφέρουσα λύση αυτή με τον μεγαλύτερο λόγο (μεγάλη αποτελεσματικότητα και μικρή τιμή).



Σχήμα 34. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας *E* προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, NH<sub>4</sub>Br και του μίγματός τους.

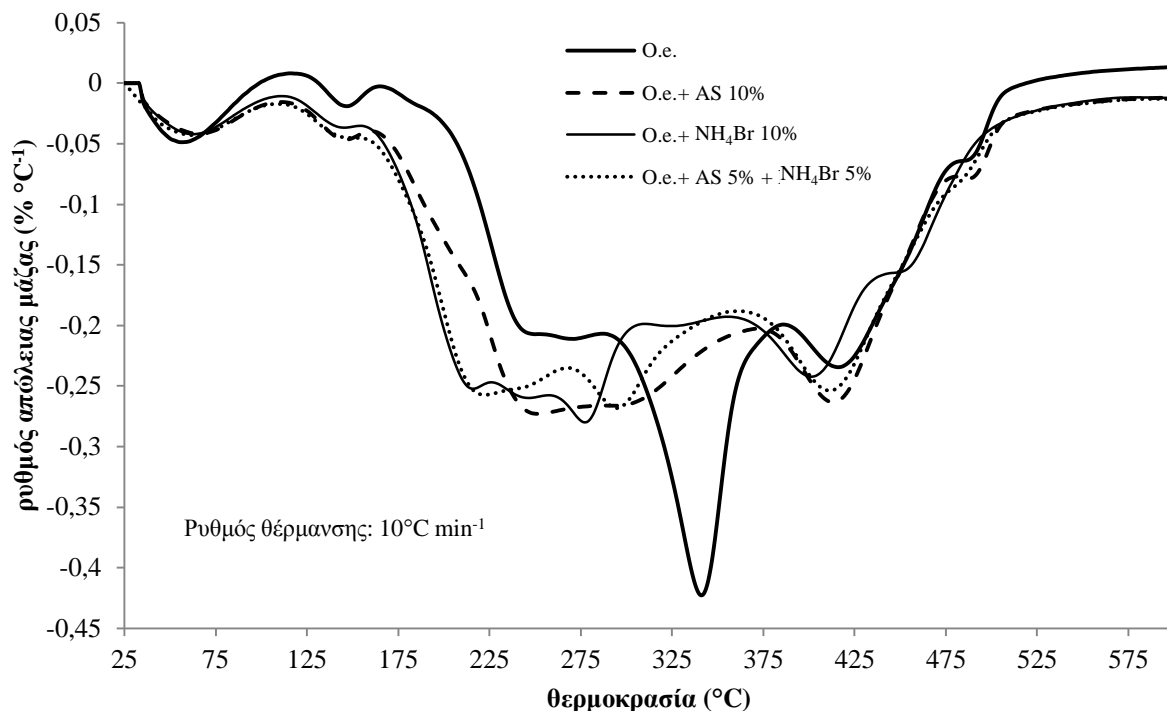
Η καλύτερη επιλογή, συνυπολογίζοντας την αποτελεσματικότητα και την τιμή αγοράς είναι το DAP 10%, ακολουθεί με μεγάλη διαφορά ο συνδυασμός DAP 5% και NH<sub>4</sub>Br 5% και τέλος είναι το NH<sub>4</sub>Br 10%.

Διαπιστώνεται πως η προσδιορισθείσα συνέργεια μεταξύ NH<sub>4</sub>Br και DAP, δεν είναι ικανή να αντισταθμίσει το οικονομικό κόστος αγοράς των επιβραδυντών. Έτσι, ως πιο συμφέρουσα λύση θεωρείται η εφαρμογή καθαρού DAP αντί του μίγματος των επιβραδυντών DAP και NH<sub>4</sub>Br.

### Ομάδα G.S.2.

Στο Σχήμα 35 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με AS 10%, NH<sub>4</sub>Br 10% και τον συνδυασμό AS 5% + NH<sub>4</sub>Br 5%.

Και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρείται μείωση της επιφάνειας του DTG γραφήματος, της θερμοκρασίας της κύριας κορυφής και του βάθους της. Η καμπύλη της *O.e.* επεξεργασμένης με τον συνδυασμό των επιβραδυντών φαίνεται να παρουσιάζει μια ενδιάμεση συμπεριφορά, συγκριτικά με τις καμπύλες της *O.e.* που έχει επεξεργασθεί με τους καθαρούς επιβραδυντές. Έτσι είναι δύσκολο χωρίς τη γνωστή μαθηματική επεξεργασία να προσδιορισθεί σε ποια περίπτωση η απόδοση των επιβραδυντικών υλικών είναι μεγαλύτερη.



Σχήμα 35. DTG καμπύλες της ομάδας G.S.2.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης (σελ. 64), τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα επιδεικνύει ο συνδυασμός των δυο επιβραδυντών, με *E* να ισούται με 95% έναντι των 93% και 87% των NH<sub>4</sub>Br και AS, αντίστοιχα (Πίνακας 20).

Όσον αφορά τη συνέργεια μεταξύ των δυο επιβραδυντικών υλικών στην *O.e.*, όπως φαίνεται στον Πίνακα 20, είναι της τάξης του 6%.

Πίνακας 20. Συνέργεια μεταξύ AS και NH<sub>4</sub>Br, σύμφωνα με την προτεινόμενη μαθηματική επεξεργασία.

G.S.2.	ΔT (°C)	d <sub>max</sub> (mg °C)	S (mg)	T <sub>peak</sub> (°C)	A (°Cmg <sup>-2</sup> )	E (%)	
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053		
<i>O.e.</i> + AS 10%	500	0,27	62,26	301	0,099	87	(E <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%	500	0,29	61,90	274	0,102	93	(E <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> + AS 5%+ NH <sub>4</sub> Br 5%	500	0,27	62,21	289	0,103	<b>95</b>	<b>(E)</b>
$x E_A + y E_B = 0,5 \cdot P_A + 0,5 \cdot P_B = 0,5 \cdot 87 + 0,5 \cdot 93 = 90$							<b>E &gt; x E<sub>A</sub> + y E<sub>B</sub></b> <u><b>Συνέργεια</b></u> <b>(95 &gt; 90)</b>

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI. Τον μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου επιφέρει το NH<sub>4</sub>Br (28%), ακολουθούν ο συνδυασμός των AS και NH<sub>4</sub>Br (27,6%) και μετά το AS (25,6%). Συνέργεια επιβραδυντών διαπιστώθηκε και με αυτή τη μέθοδο (της τάξης του 3%) κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τη μέθοδο της μαθηματικής επεξεργασίας.

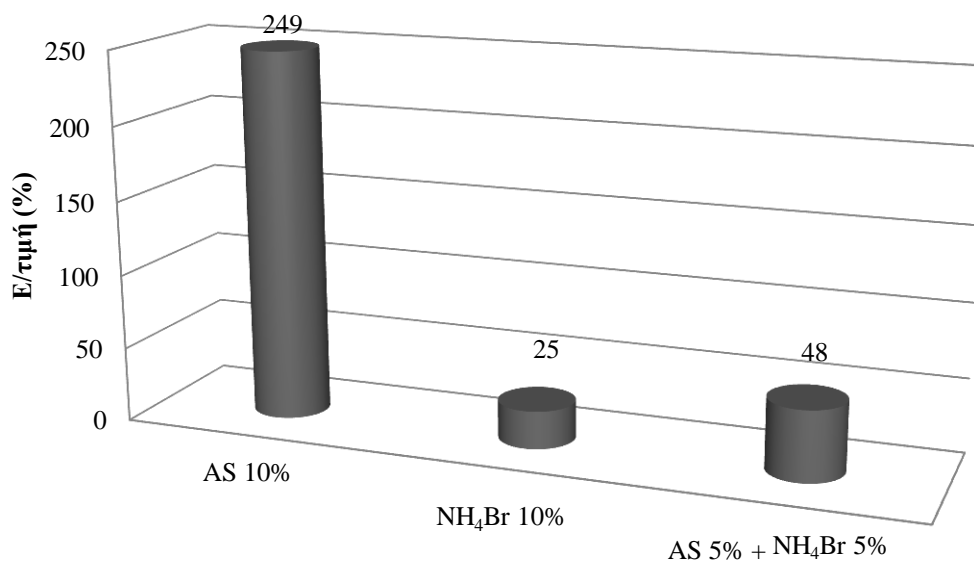
Πίνακας 21. Συνέργεια μεταξύ AS και NH<sub>4</sub>Br σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.

G.S.2.	RLOI %		$I > x I_A + y I_B$ <u>Συνέργεια</u> (27,6 > 26,8)
<i>O.e.</i>	22,4		
<i>O.e.</i> + AS 10%	25,6	(I <sub>A</sub> )	
<i>O.e.</i> + NH <sub>4</sub> Br 10%	28	(I <sub>B</sub> )	
<i>O.e.</i> + AS 5% + NH <sub>4</sub> Br 5%	<b>27,6</b>	<b>(I)</b>	
$x I_A + y I_B = 0,5 * I_A + 0,5 * I_B = 0,5 * 25,6 + 0,5 * 28 = 26,8$			

Η συνέργεια μεταξύ των δυο επιβραδυντών οφείλεται στην ενίσχυση κάποιων κοινών μηχανισμών, αλλά και σε κάποιους διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης τους. Οι μηχανισμοί του NH<sub>4</sub>Br αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Όσο για το AS δρα με παρόμοιο τρόπο με το DAP στη στερεή φάση παράγοντας θειικό οξύ κατά τη θερμική του διάσπαση στους 250-350°C και 350-450°C. Παράλληλα, παράγεται και αέρια αμμωνία.

Όπως και στην προηγούμενη ενότητα, έτσι και εδώ ενδιαφέρον παρουσιάζει αν η προσθήκη του NH<sub>4</sub>Br στο AS θα μπορούσε να επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη αύξηση της αποτελεσματικότητας, τόση ώστε να αντισταθμίζονται οι παράγοντες του περιβαλλοντικού και οικονομικού κόστους που επιφέρει το NH<sub>4</sub>Br.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 36) παρουσιάζεται για κάθε επιβραδυντή ο λόγος της αποτελεσματικότητας *E* έτσι όπως προκύπτει από τη μαθηματική τεχνική, προς το κόστος αγοράς του επιβραδυντή. Τον μεγαλύτερο λόγο και μάλιστα με μεγάλη διαφορά επιδεικνύει το AS οπότε και θεωρείται η πιο συμφέρουσα λύση.



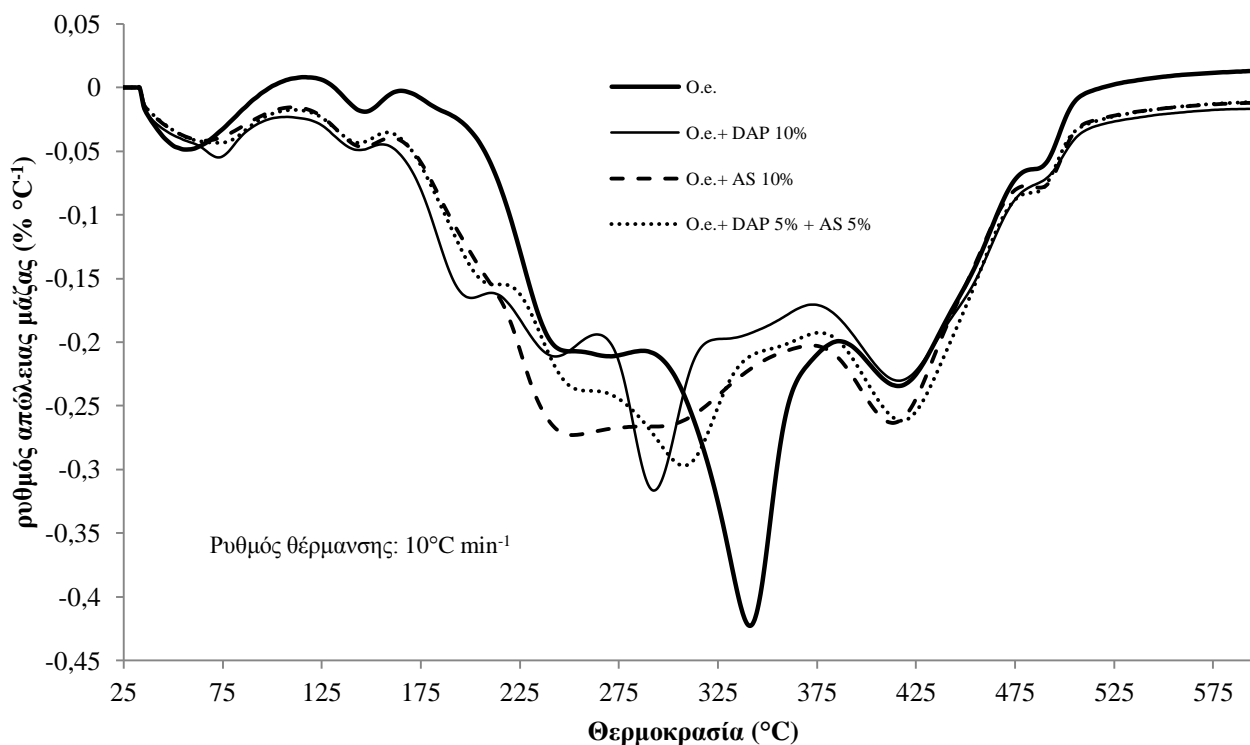
Σχήμα 36. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας *E* προς το αντίστοιχο κόστος αγοράς των AS, NH<sub>4</sub>Br και του μίγματός τους.

Διαπιστώνεται λοιπόν και εδώ πως η συνέργεια μεταξύ  $\text{NH}_4\text{Br}$  και AS, δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να αντισταθμίζει το οικονομικό κόστος αγοράς τους. Έτσι, ως πιο συμφέρουσα λύση θεωρείται η εφαρμογή καθαρού AS και όχι το μίγμα των επιβραδυντών AS και  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

### Ομάδα G.S.3.

Στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP 10%, AS 10% και τον συνδυασμό DAP 5% + AS 5%.

Και στις τρεις περιπτώσεις η επιφάνεια του DTG γραφήματος μειώνεται. Όσον αφορά τη θερμοκρασία της κύριας κορυφής αυτή μειώνεται περισσότερο στην περίπτωση επεξεργασίας με DAP, ενώ το βάθος της κύριας κορυφής μειώνεται περισσότερο με εφαρμογή του AS. Η προτεινόμενη μέθοδος αξιολόγησης δίνει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα *E* για το DAP (91%), ακολουθούν ο συνδυασμός των υλικών (90%) και μετά το AS (87%) (Πίνακας 22).



Σχήμα 37. DTG καμπύλες της ομάδας G.S.3.σε ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ).

Παρόλα αυτά σύμφωνα πάλι με τον τύπο  $E > x E_A + y E_B$ , υπάρχει μια μικρή συνέργεια της τάξεως του 1% μεταξύ DAP και AS στην *O.e.*



Πίνακας 22. Συνέργεια μεταξύ DAP και AS σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

G.S.3.	$\Delta T$ (°C)	$d_{max}$ (mg°C <sup>-1</sup> )	S (mg)	$T_{peak}$ (°C)	A (°Cmg <sup>-2</sup> )	E (%)	
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053		
<i>O.e.</i> + DAP 10%	500	0,30	56,98	290	0,101	91	(E <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> + AS 10%	500	0,27	62,26	301	0,099	87	(E <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> + DAP 5% + AS 5%	500	0,28	58,21	307	0,099	<b>90</b>	<b>(E)</b>
$x E_A + y E_B = 0,5 \cdot P_A + 0,5 \cdot P_B = 0,5 \cdot 91 + 0,5 \cdot 87 = 89$							

$$E > x E_A + y E_B$$

**Συνέργεια**  
**(90 > 89)**

Σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI το DAP επιφέρει τον μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου στην *O.e.*, ενώ δεν παρατηρείται ούτε συνέργεια, ούτε ανταγωνισμός, αλλά προσθετική σχέση μεταξύ των δυο επιβραδυντικών υλικών.

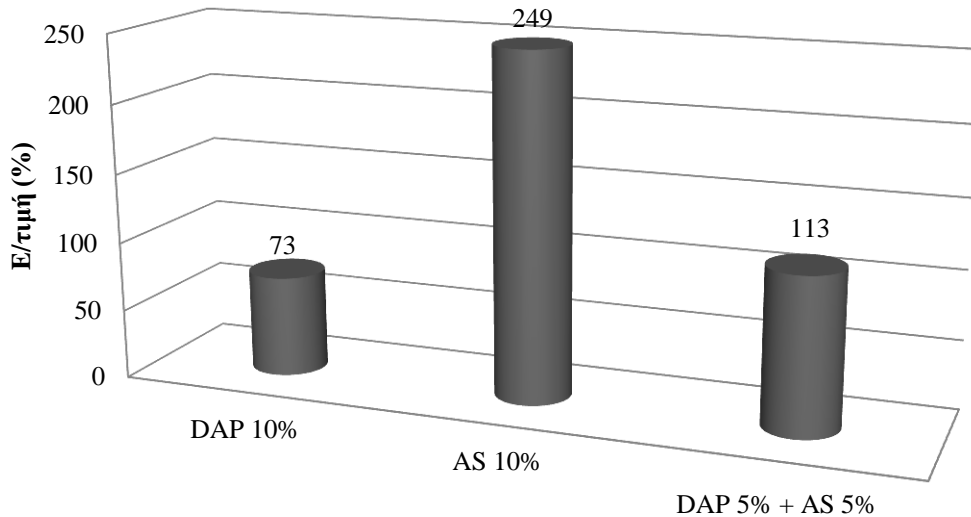
Πίνακας 23. Προσθετική σχέση μεταξύ DAP και AS σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.

G.S.3.	RLOI %		
<i>O.e.</i>	22,4		
<i>O.e.</i> + DAP 10%	26	(I <sub>A</sub> )	<b>I = x I<sub>A</sub> + y I<sub>B</sub></b> <b>Προσθετική σχέση</b> <b>(25,8 = 25,8)</b>
<i>O.e.</i> + AS 10%	25,6	(I <sub>B</sub> )	
<i>O.e.</i> + DAP 5% + AS 5%	<b>25,8</b>	<b>(I)</b>	
$x I_A + y I_B = 0,5 \cdot I_A + 0,5 \cdot I_B = 0,5 \cdot 26 + 0,5 \cdot 25,6 = 25,8$			

Η δυνατότητα συνδυασμού των επιβραδυντών DAP και AS, μπορεί ασφαλώς να διερευνηθεί με εφαρμογή της επινοηθείσας μεθόδου αξιολόγησης της επιβραδυντικής απόδοσης (σελ. 64) λόγω των πολλαπλών παραγόντων που λαμβάνονται υπόψη.

Η συνεργιστική σχέση μεταξύ των DAP και AS οφείλεται στην ενίσχυση των ίδιων μηχανισμών. Και από τα δυο παράγονται οξέα κατά τη θερμική τους διάσπαση (φωσφορικό και θειικό αντίστοιχα) που αντιδρούν με την κυτταρίνη του πολυμερούς αλλά και αέρια NH<sub>3</sub>.

Σύμφωνα με τη μαθηματική επεξεργασία η συνέργεια μεταξύ DAP και AS είναι μικρή. Επίσης παρόλο που το DAP έχει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα *E*, η μεγάλη διαφορά που έχουν ως προς την τιμή αγοράς, με το AS να είναι 3,5 φορές φθηνότερο, καθιστά το AS καλύτερη επιλογή (Σχήμα 38).

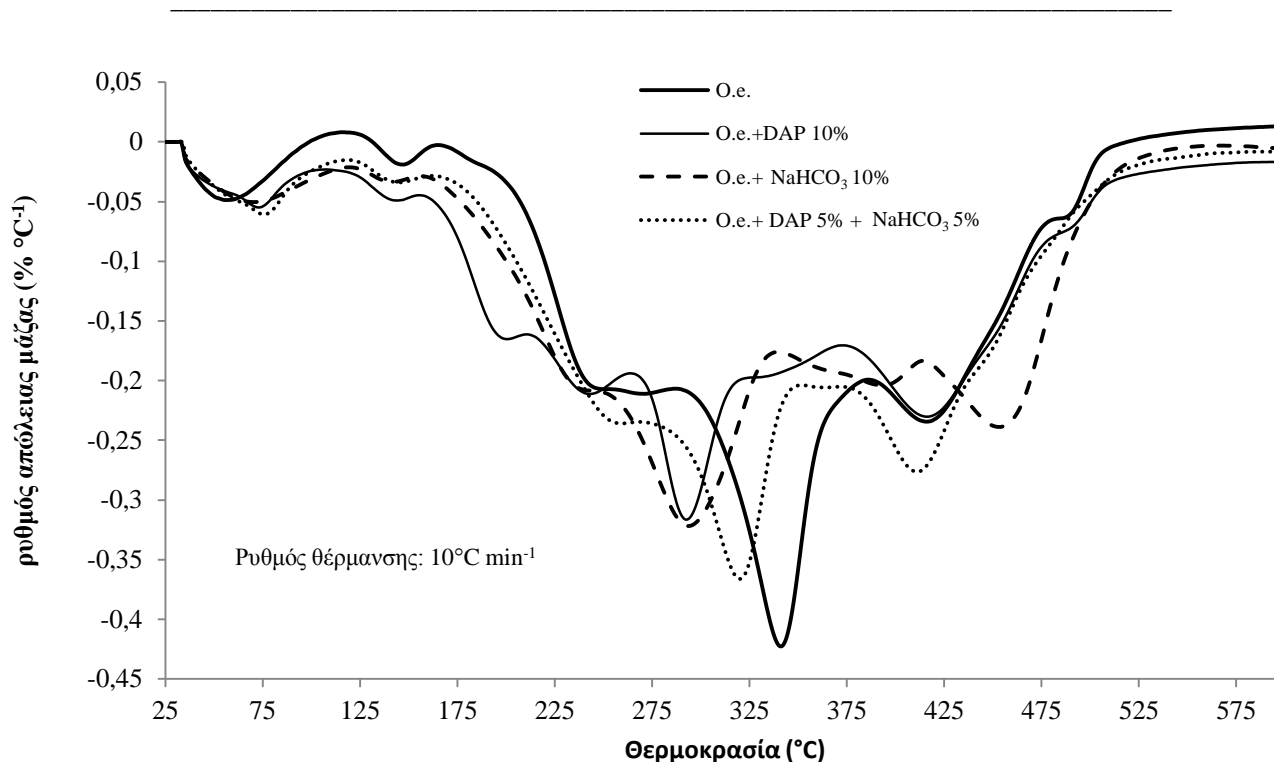


Σχήμα 38. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας  $E$  προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, AS και του μίγματός τους.

### Ομάδα G.A.1.

Στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με DAP 10%,  $\text{NaHCO}_3$  10% και τον συνδυασμό τους DAP 5% +  $\text{NaHCO}_3$  5%.

Και στις τρεις περιπτώσεις η επιφάνεια του DTG γραφήματος, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί η κύρια κορυφή και το βάθος της κύριας κορυφής μειώνονται, όχι όμως στον ίδιο βαθμό για τους καθαρούς επιβραδυντές και για τον συνδυασμό τους. Εξαιτίας της ανταγωνιστικής δράσης μεταξύ των DAP και  $\text{NaHCO}_3$ , οι παραπάνω μεταβολές είναι λιγότερο έντονες στην περίπτωση του συνδυασμού τους.



Σχήμα 39. DTG καμπύλες της ομάδας G.A.1.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Μεταξύ των DAP και NaHCO<sub>3</sub> μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα  $E$  στην  $O.e.$ , όπως προκύπτει από τη μαθηματική επεξεργασία (Πίνακας 24), παρουσιάζει το DAP με 91%, έναντι του NaHCO<sub>3</sub> με 75%. Όσον αφορά τον συνδυασμό τους η τιμή  $E$  είναι 39%.

Ο ανταγωνισμός επιβεβαιώνεται και από τη βασική σχέση  $E < x E_A + y E_B$  (όπου  $x = y = 0,5$ ) και μάλιστα με βάση τη μαθηματική επεξεργασία είναι της τάξης του 53%.

Πίνακας 24. Ανταγωνισμός μεταξύ DAP και NaHCO<sub>3</sub> σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

G.A.1.	$\Delta T$ (°C)	$d_{max}$ (mg °C <sup>-1</sup> )	S (mg)	$T_{peak}$ (°C)	A (°C mg <sup>-2</sup> )	E (%)	
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053		
<i>O.e.</i> +DAP 10%	500	0,30	56,98	290	0,101	91	(E <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> +NaHCO <sub>3</sub> 10%	500	0,31	60,01	292	0,092	75	(E <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> +DAP 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%	500	0,35	61,17	319	0,073	<b>39</b>	<b>(E)</b>

**$E < xE_A + yE_B$**   
**Ανταγωνισμός**  
**(39 < 83)**

**$x E_A + y E_B = 0,5 * P_A + 0,5 * P_B = 0,5 * 91 + 0,5 * 75 = 83$**

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 25) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αξιολόγησης των επιβραδυντών, σύμφωνα με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου. Τον μεγαλύτερο

δείκτη οξυγόνου επιφέρει το DAP (26%), έπειτα ο συνδυασμός τους (24%) και τέλος το NaHCO<sub>3</sub> (23,8%).

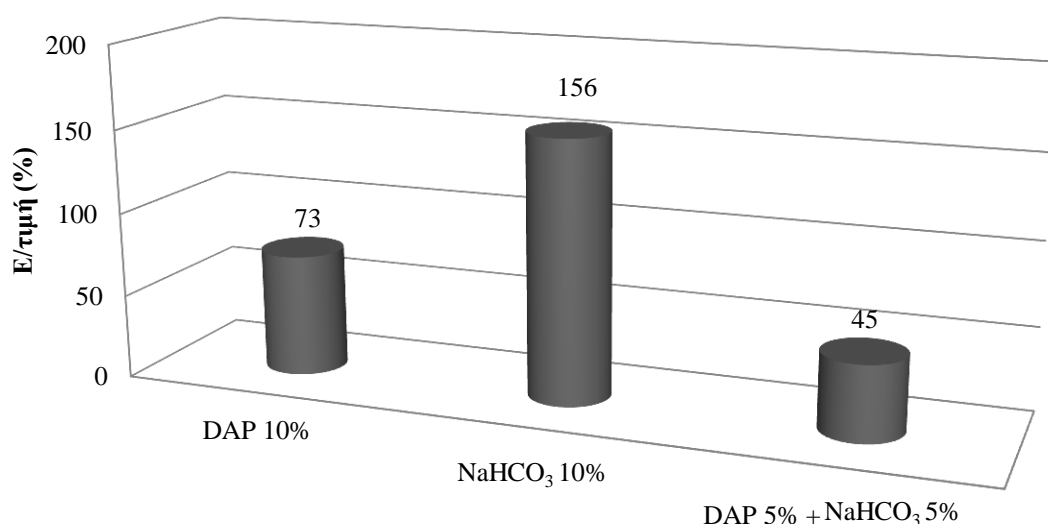
Και με τη μέθοδο RLOI επιβεβαιώνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των επιβραδυντών και είναι της τάξης του 4%.

Πίνακας 25. Ανταγωνισμός μεταξύ DAP και NaHCO<sub>3</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.

G.A.1.	RLOI %		$I < x I_A + y I_B$ <u>Ανταγωνισμός</u> (24 < 24,9)
<i>O.e.</i>	22,4		
<i>O.e.</i> + DAP 10%	26	(I <sub>A</sub> )	
<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%	23,8	(I <sub>B</sub> )	
<i>O.e.</i> + DAP 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%	<b>24</b>	<b>(I)</b>	
$x I_A + y I_B = 0,5 \cdot I_A + 0,5 \cdot I_B = 0,5 \cdot 26 + 0,5 \cdot 23,8 = 24,9$			

Ο ανταγωνισμός μεταξύ NaHCO<sub>3</sub> και DAP οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ του πρώτου και του φωσφορικού οξέος που παράγεται από τον δεύτερο με αποτέλεσμα η δράση του DAP στη στερεή φάση να αναστέλλεται.

Εφόσον υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των δυο υλικών δεν μπορεί να αναζητηθεί στον συνδυασμό τους η βέλτιστη λύση, ακόμα και αν συνυπολογισθεί το κόστος αγοράς τους (Σχήμα 40). Οπότε σε αυτήν την περίπτωση ενδιαφέρον παρουσιάζει ποιος από τους καθαρούς επιβραδυντές συμφέρει περισσότερο. Ενώ ο DAP είναι πιο αποτελεσματικός σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο, το NaHCO<sub>3</sub> είναι πιο οικονομικό. Συνολικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 40, συμφέρουσα λύση είναι το NaHCO<sub>3</sub>.

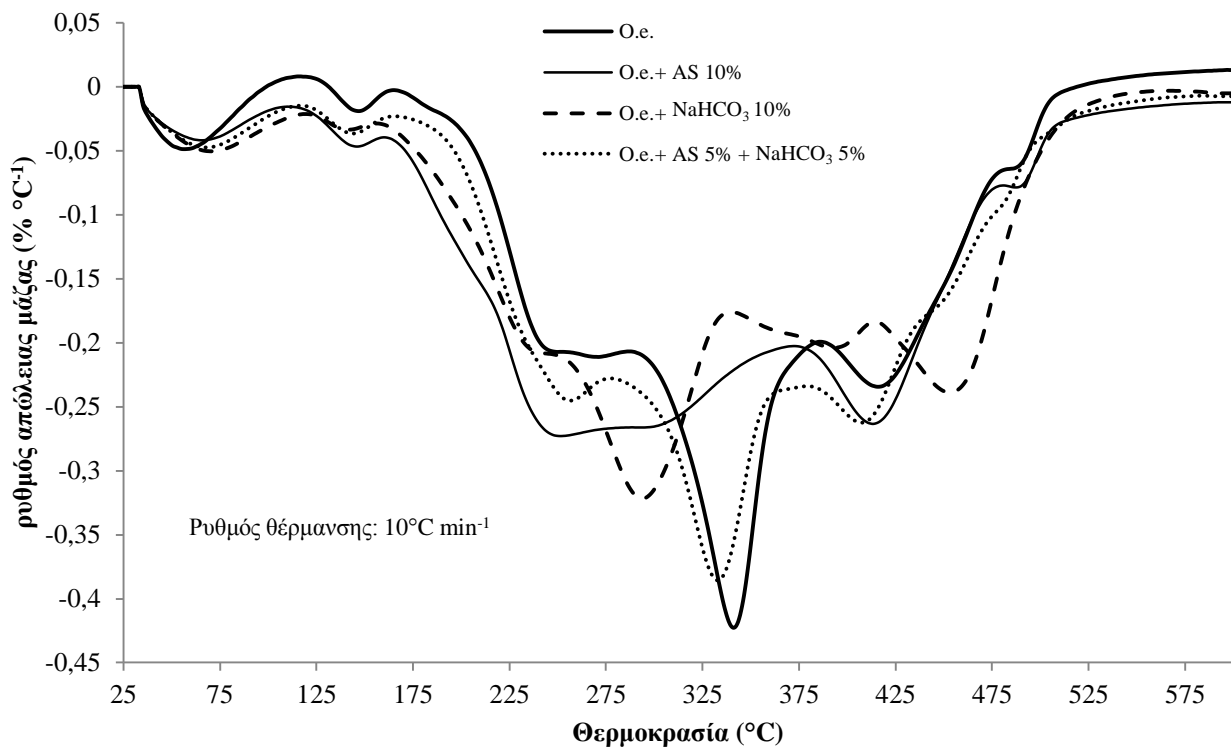


Σχήμα 40. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας *E* προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των DAP, NaHCO<sub>3</sub> και του μίγματος τους.

### Ομάδα G.A.2.

Στο Σχήμα 41 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με AS 10%, NaHCO<sub>3</sub> 10% και τον συνδυασμό τους AS 5% + NaHCO<sub>3</sub> 5%.

Και στις τρεις περιπτώσεις η επιφάνεια του DTG γραφήματος, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί η κύρια κορυφή και το βάθος της κύριας κορυφής μειώνονται, όχι όμως στον ίδιο βαθμό για τους καθαρούς επιβραδυντές και για τον συνδυασμό τους. Στην περίπτωση του συνδυασμού τους οι παραπάνω μεταβολές είναι ιδιαίτερα μικρές, πράγμα που επιβεβαιώνει την υπόθεση περί ανταγωνισμού μεταξύ των δυο επιβραδυντικών υλικών.



Σχήμα 41. DTG καμπύλες της ομάδας G.A.2.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Σύμφωνα με τη μαθηματική επεξεργασία, μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα  $E$  επιδεικνύει το AS (87%) έπειτα το NaHCO<sub>3</sub> (75%) και τέλος ο συνδυασμός τους (28%) (Πίνακας 26).

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 26Πίν, η σχέση μεταξύ της αποτελεσματικότητας του συνδυασμού των επιβραδυντών και του γραμμικού συνδυασμού της αποτελεσματικότητας του κάθε ένα χωριστά, είναι  $E < x E_A + y E_B$  ( $28 < 81$ ), άρα υπάρχει ανταγωνισμός (65%).

Πίνακας 26. Ανταγωνισμός μεταξύ AS και NaHCO<sub>3</sub> σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

G.A.2.	ΔT (°C)	d <sub>max</sub> (mg°C <sup>-1</sup> )	S (mg)	T <sub>peak</sub> (°C)	A (°Cmg <sup>-2</sup> )	E (%)	
<i>O.e.</i>	500	0,42	66,21	341	0,053		
<i>O.e.</i> + AS 10%	500	0,27	62,26	301	0,099	87	(E <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%	500	0,31	60,01	292	0,092	75	(E <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> + AS 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%	500	0,36	62,57	328	0,068	<b>28</b>	<b>(E)</b>
$x E_A + y E_B = 0,5 \cdot P_A + 0,5 \cdot P_B = 0,5 \cdot 87 + 0,5 \cdot 75 = 81$							

$$E < xE_A + yE_B$$

**Ανταγωνισμός**  
**(28 < 81)**

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 27) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αξιολόγησης των επιβραδυντών, σύμφωνα με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου. Τον μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου επιφέρει το AS (25,6%), έπειτα το NaHCO<sub>3</sub> (23,8%) και τέλος ο συνδυασμός τους (23%).

Και με αυτή τη μέθοδο επιβεβαιώνεται ο ανταγωνισμός ( $I < x I_A + y I_B$ ) μεταξύ των επιβραδυντών και είναι της τάξης του 7%.

Πίνακας 27. Ανταγωνισμός μεταξύ AS και NaHCO<sub>3</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.

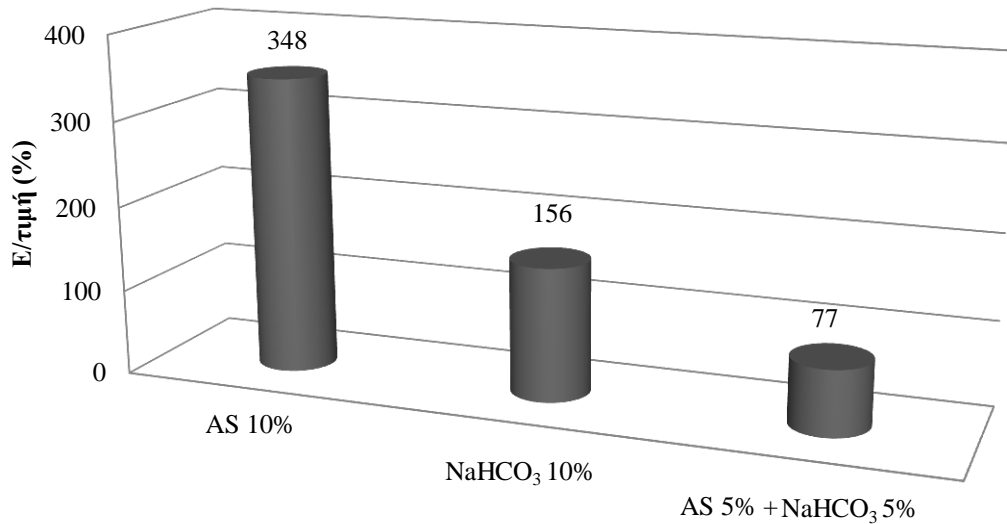
G.A.2.	RLOI %	
<i>O.e.</i>	22,4	
<i>O.e.</i> + AS10%	25,6	(I <sub>A</sub> )
<i>O.e.</i> + NaHCO <sub>3</sub> 10%	23,8	(I <sub>B</sub> )
<i>O.e.</i> + AS 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%	<b>23</b>	<b>(I)</b>
$x I_A + y I_B = 0,5 \cdot I_A + 0,5 \cdot I_B = 0,5 \cdot 25,6 + 0,5 \cdot 23,8 = 24,7$		

$$I < x I_A + y I_B$$

**Ανταγωνισμός**  
**(23 < 24,7)**

Ο ανταγωνισμός μεταξύ NaHCO<sub>3</sub> και AS οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ του πρώτου και του θειϊκού οξέος που παράγεται από το δεύτερο με αποτέλεσμα η δράση του AS στη στερεή φάση να αναστέλλεται.

Μεταξύ των AS και NaHCO<sub>3</sub> πιο συμφέρουσα λύση, σύμφωνα τόσο με την αποτελεσματικότητα *E* και συνυπολογίζοντας την τιμή αγοράς, είναι το καθαρό AS. Ακολουθεί με μεγάλη διαφορά το NaHCO<sub>3</sub>. Ο συνδυασμός AS και NaHCO<sub>3</sub> δε θα μπορούσε να αποτελεί συμφέρουσα επιλογή λόγω του μεταξύ τους ανταγωνισμού (Σχήμα 42).

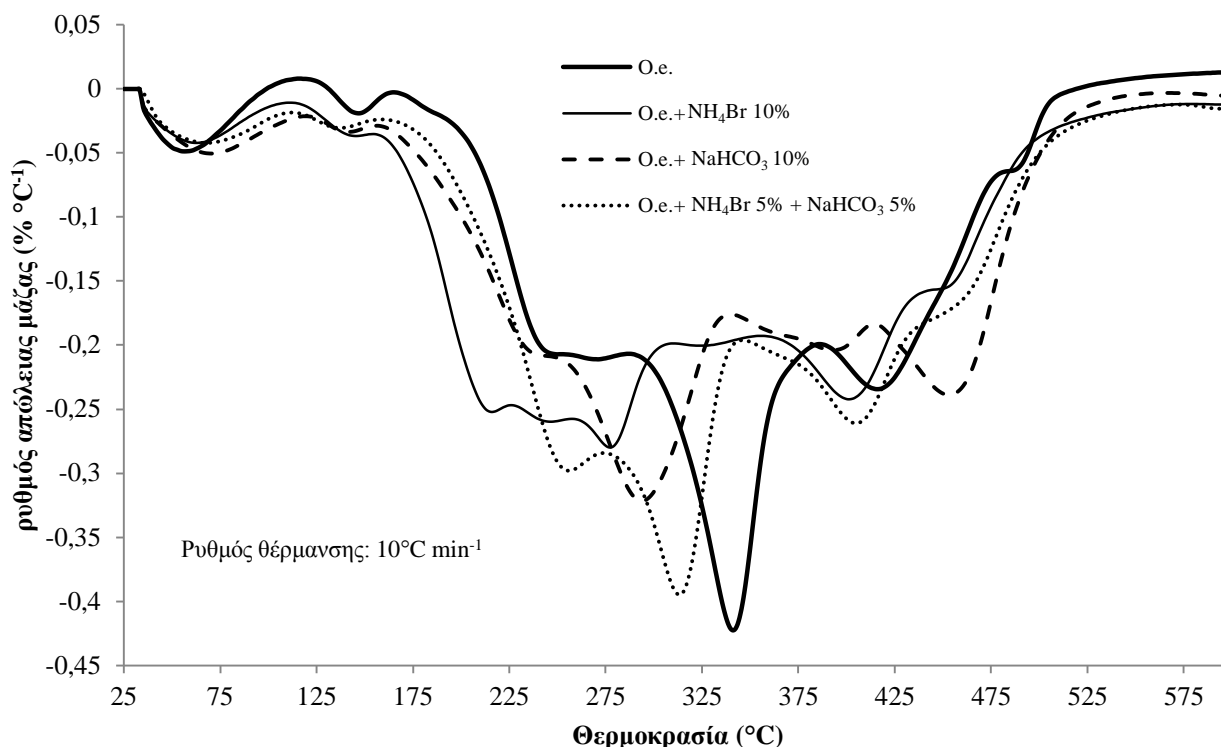


Σχήμα 42. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας  $E$  των AS, NaHCO<sub>3</sub> και του μίγματός τους, προς την αντίστοιχη τιμή.

### Ομάδα G.A.3.

Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες της *O.e.* πριν και μετά την επεξεργασία της με NH<sub>4</sub>Br 10%, NaHCO<sub>3</sub> 10% και τον συνδυασμό NH<sub>4</sub>Br 5% + NaHCO<sub>3</sub> 5%.

Και σε αυτό το 'group' η επιφάνεια στο DTG γράφημα, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί η κύρια κορυφή και το βάθος της κύριας κορυφής μειώνονται και στις τρεις περιπτώσεις επεξεργασίας με τα επιβραδυντικά υλικά, όχι όμως στον ίδιο βαθμό για τους καθαρούς επιβραδυντές και για τον συνδυασμό τους. Ο συνδυασμός τους, όπως και στις περιπτώσεις των G.A.1. και G.A.2., επιφέρει μικρότερες μεταβολές, πράγμα που επιβεβαιώνει την υπόθεση περί ανταγωνισμού μεταξύ των δυο επιβραδυντικών υλικών.



Σχήμα 43. DTG καμπύλες της ομάδας G.A.3.σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>).

Σύμφωνα με τη μαθηματική επεξεργασία, μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα  $E$  επιδεικνύει το NH<sub>4</sub>Br (93%), έπειτα το NaHCO<sub>3</sub> (75%) και τέλος ο συνδυασμός τους (38%) (Πίνακας 28).

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 28, η σχέση μεταξύ της αποτελεσματικότητας του συνδυασμού των επιβραδυντών και του γραμμικού συνδυασμού της αποτελεσματικότητας του κάθε ένα χωριστά, είναι  $E < x E_A + y E_B$  ( $38 < 84$ ), άρα υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ NH<sub>4</sub>Br και NaHCO<sub>3</sub> (55%).

Πίνακας 28. Ανταγωνισμός μεταξύ NH<sub>4</sub>Br και NaHCO<sub>3</sub> σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο αξιολόγησης.

G.A.3.	$\Delta T$ (°C)	$d_{max}$ (mg°C <sup>-1</sup> )	S (mg)	$T_{peak}$ (°C)	A (°Cmg <sup>-2</sup> )	E (%)	
O.e.	500	0,42	66,21	341	0,053		
O.e.+ NH <sub>4</sub> Br 10%	500	0,29	61,90	274	0,102	93	(E <sub>A</sub> )
O.e.+ NaHCO <sub>3</sub> 10%	500	0,31	60,01	292	0,092	75	(E <sub>B</sub> )
O.e.+ NH <sub>4</sub> Br 5% + NaHCO <sub>3</sub> 5%	500	0,39	62,99	280	0,073	<b>38</b>	<b>(E)</b>
$x E_A + y E_B = 0,5 \cdot P_A + 0,5 \cdot P_B = 0,5 \cdot 93 + 0,5 \cdot 75 = 84$							

$E < xE_A + yE_B$   
**Ανταγωνισμός**  
**(38 < 84)**



Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 29) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σύμφωνα με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου. Τον μεγαλύτερο δείκτη οξυγόνου επιφέρει το  $\text{NH}_4\text{Br}$  (28%), έπειτα ο συνδυασμός τους (24%) και τέλος το  $\text{NaHCO}_3$  (23,8%).

Και με αυτή τη μέθοδο επιβεβαιώνεται ο ανταγωνισμός ( $I < x I_A + y I_B$ ) και είναι της τάξης του 7%.

Πίνακας 29. Ανταγωνισμός μεταξύ  $\text{NH}_4\text{Br}$  και  $\text{NaHCO}_3$  σύμφωνα με τη μέθοδο RLOI.

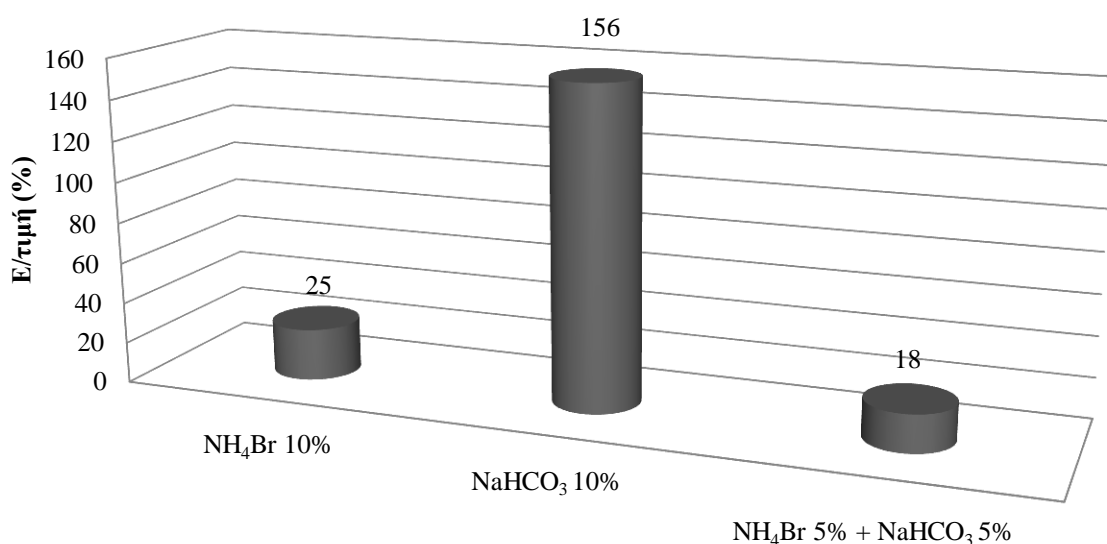
G.A.3.	RLOI %		$I < x I_A + y I_B$ Ανταγωνισμός ( $24 < 25,9$ )
<i>O.e.</i>	22,4		
<i>O.e.</i> + $\text{NH}_4\text{Br}$ 10%	28	( $I_A$ )	
<i>O.e.</i> + $\text{NaHCO}_3$ 10%	23,8	( $I_B$ )	
<i>O.e.</i> + $\text{NH}_4\text{Br}$ 5% + $\text{NaHCO}_3$ 5%	<b>24</b>	<b>(I)</b>	
$x I_A + y I_B = 0,5 \cdot I_A + 0,5 \cdot I_B = 0,5 \cdot 28 + 0,5 \cdot 23,8 = 25,9$			

Ο ανταγωνισμός μεταξύ  $\text{NaHCO}_3$  και  $\text{NH}_4\text{Br}$  οφείλεται στην παρακάτω αντίδραση:



Το  $\text{NaBr}$  παρουσιάζει πολύ μεγάλη θερμική σταθερότητα με αποτέλεσμα να μην απελευθερώνεται  $\text{Br}^{\cdot}$  στην αέρια φάση, όπως στην περίπτωση του  $\text{NH}_4\text{Br}$ , και έτσι αναστέλλεται η επιβραδυντική τους δράση.

Λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ  $\text{NH}_4\text{Br}$  και  $\text{NaHCO}_3$  ο συνδυασμός τους δεν μπορεί να είναι συμφέρουσα λύση. Επίσης το  $\text{NH}_4\text{Br}$  όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν μπορεί να είναι πρώτη επιλογή παρόλο που έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα  $E$  σε σχέση με το  $\text{NaHCO}_3$ , γιατί αφενός δεν είναι φιλικός προς το περιβάλλον και αφετέρου έχει πολύ πιο υψηλό κόστος αγοράς σε σχέση με το  $\text{NaHCO}_3$  (Σχήμα 44).



Σχήμα 44. Ο λόγος της αποτελεσματικότητας  $E$  προς την αντίστοιχη τιμή αγοράς των  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  και του μίγματός τους.

### 11.3. Συμπεράσματα

Όπως φάνηκε και από την προηγούμενη ενότητα, την πρώτη θέση στη σειρά κατάταξης όπως προκύπτει με τη μέθοδο αξιολόγησης της επιβραδυντικής απόδοσης, μεταξύ των  $\text{NH}_4\text{Br}$ , DAP, AS και  $\text{NaHCO}_3$ , κατέχει το  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Επειδή όμως όπως είναι γνωστό οι αλογονούχοι επιβραδυντές είναι ιδιαίτερα βλαβεροί για το περιβάλλον υπάρχει ανάγκη να αντικατασταθεί με άλλα επιβραδυντικά συστήματα που θα συνδυάζουν την αποτελεσματικότητα και τη φιλικότητα προς το περιβάλλον. Για αυτόν τον λόγο διερευνήθηκε η συνέργεια μεταξύ των  $\text{NH}_4\text{Br}$ , DAP, AS και  $\text{NaHCO}_3$ . Πράγματι, η προτεινόμενη μέθοδος αξιολόγησης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο προσδιορισμού του βαθμού της συνέργειας ή του ανταγωνισμού μεταξύ δυο χημικών επιβραδυντών σε ένα φυσικό πολυμερές.

Στα διμερή συστήματα των  $\text{NH}_4\text{Br}$ , DAP και AS παρατηρήθηκε συνέργεια ενώ το  $\text{NaHCO}_3$  δρα ανταγωνιστικά με τους άλλους τρεις επιβραδυντές. Η σειρά της αποτελεσματικότητας κατά φθίνουσα σειρά με βάση τη μέθοδο ανάμεσα στα διμερή συστήματα στα οποία υπάρχει συνέργεια και στους καθαρούς επιβραδυντές είναι: DAP 5% +  $\text{NH}_4\text{Br}$  5%, AS 5% +  $\text{NH}_4\text{Br}$  5% >  $\text{NH}_4\text{Br}$  10% > DAP 10% > DAP 5% + AS 5% > AS 10% >  $\text{NaHCO}_3$  10%.

Στη συγκεκριμένη μελέτη συνυπολογίστηκε το κόστος αγοράς με τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής και δόθηκαν βέλτιστες οικονομικές λύσεις για την επιλογή χημικών επιβραδυντικών μέσων που εφαρμόζονται σε δεδομένο καύσιμο υλικό (πολυμερές). Αυτό είναι μείζονος σημασίας γιατί κάθε χρόνο καίγονται χιλιάδες στρέμματα δασικών εκτάσεων και ως αποτέλεσμα οι ποσότητες των χημικών επιβραδυντών που χρειάζονται είναι πολύ μεγάλες. Ακόμη η κατάσβεση των δασικών πυρκαγιών απαιτεί ήδη τεράστιους οικονομικούς πόρους από την πολιτεία (κόστος εξοπλισμού, καυσίμων εναέριων και επίγειων μέσων κατάσβεσης, μίσθωσης εκπαιδευμένου προσωπικού, διατήρησης οδικού δικτύου κτλ).

Η κατάταξη ανάμεσα στα διμερή συστήματα στα οποία υπάρχει συνέργεια και στους καθαρούς επιβραδυντές με βάση την αποτελεσματικότητα αλλά και το κόστος αγοράς είναι: AS 10% >  $\text{NaHCO}_3$  10% > DAP 5% + AS 5% > DAP 10% > AS 5% +  $\text{NH}_4\text{Br}$  5% > DAP 5% +  $\text{NH}_4\text{Br}$  5% >  $\text{NH}_4\text{Br}$  10%.

Ανάμεσα στα AS και  $\text{NaHCO}_3$  που παρουσιάζονται ως καλύτερες λύσεις σύμφωνα με την επιβραδυντική απόδοση και οικονομικά κριτήρια το  $\text{NaHCO}_3$  θεωρείται η βέλτιστη λύση αν ληφθούν υπόψη και περιβαλλοντικά κριτήρια. Τα άλατα αμμωνίου του AS είναι εν δυνάμει τοξικά (νιτρική δηλητηρίαση).

## **Β΄ Κύκλος Εργασιών**

- **Εφαρμογή θερμικής ανάλυσης για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.**

## 12. Εφαρμογή θερμικής ανάλυσης για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.

### 12.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η νομοθεσία στο πεδίο των χημικών επιβραδυντών καύσης έχει γίνει πιο αυστηρή με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος. Κάποιων ουσιών, όπως τα PCBs (polychlorinated biphenyls) έχει απαγορευτεί η παραγωγή και χρήση τους. Επίσης, οι χημικοί επιβραδυντές που περιέχουν αλογόνα κρίνονται απαγορευτικοί λόγω των τοξικών και ιδιαίτερα διαβρωτικών αερίων που ελευθερώνουν κατά την εφαρμογή τους [119]. Αλλά και οι επιβραδυντές μακράς διάρκειας που περιέχουν άλατα αμμωνίου είναι εν δυνάμει τοξικοί για το περιβάλλον [120].

Για τους παραπάνω λόγους αναζητούνται επιβραδυντικά υλικά φιλικά προς το περιβάλλον. Το πολυακρυλικό νάτριο [  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-\text{v})$  ] και το πολυακρυλικό κάλιο [  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOK})-\text{v})$  ] τα οποία συγκρατούν νερό 300-400 φορές της μάζας τους προς σχηματισμό gel, αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα μη επιβλαβών για το περιβάλλον επιβραδυντικών ουσιών. Συγκεκριμένα: α) ο δείκτης τοξικότητας<sup>14</sup> του πολυακρυλικού νατρίου είναι  $\text{LD}_{50} \text{ oral/rat} > 5 \text{ g/kg}$ , β) είναι βιοδιασπώμενες ουσίες και γ) δε διασπείρονται στο περιβάλλον.

Η δράση του gel οφείλεται σε φυσικό μηχανισμό. Παρέχει προστασία από τη μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία και από τις φλόγες μέσω του επιφανειακού στρώματος που σχηματίζεται πάνω στο υλικό στο οποίο εφαρμόζεται, το οποίο παρουσιάζει μικρή θερμική αγωγιμότητα. Μάλιστα πρόσφατα προτάθηκε ως επιβραδυντής καύσης και μέσο προστασίας δομικών κατασκευών (κατοικίες, χώροι εργασίας, δεξαμενές καυσίμων κτλ) και βλάστησης από την απειλή μεγάλων πυρκαγιών, παρέχοντας ακριβώς ένα προσωρινό στρώμα κάλυψης από τη φωτιά. Μπορεί να προστατέψει μια κατοικία από τις φλόγες μέχρι και τριάντα ώρες [121]. Ακόμη, ένα πρωτόκολλο δοκιμής βασισμένο στο ICAL (Intermediate Scale Heat Release Calorimeter) έχει αναπτυχθεί για την αξιολόγηση της δυναμικής επιβραδυντικής αποτελεσματικότητας διαφόρων gel κατά την εφαρμογή τους σε υλικά συχνά εμφανιζόμενα σε κατοικίες [122].

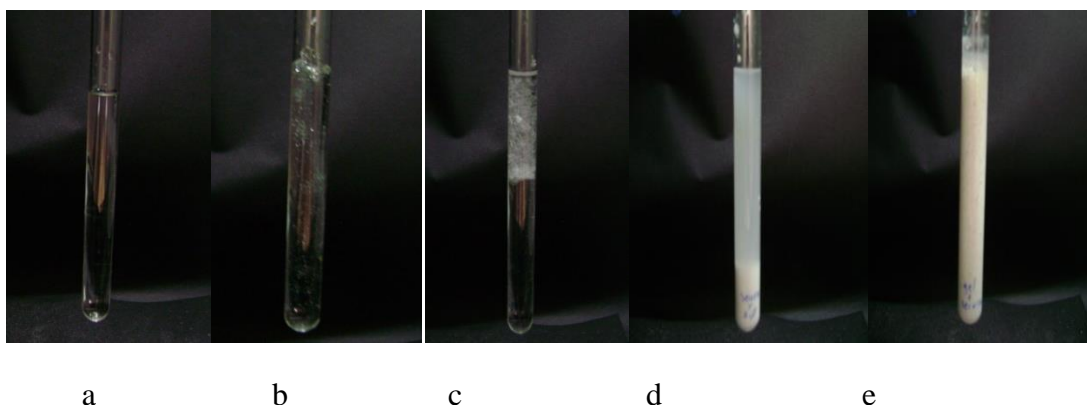
---

<sup>14</sup> Η επίσημη μέθοδος για την αξιολόγηση της άμεσης χημικής τοξικότητας είναι η αναφορά μιας τιμής  $\text{LD}_{50}$ , η οποία αντιστοιχεί στην ποσότητα μιας ένωσης (g) ανά kg σωματικού βάρους που είναι θανατηφόρος για το 50% των πειραματόζωων [141]. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα τιμών κάποιων ενώσεων είναι τα παρακάτω:

α) χλωροφόρμιο: 3.2, β) φορμαλδεΰδη: 2.4, γ) αιθυλική αλκοόλη: 10.6, δ) κυανιούχο νάτριο:  $1.5 \times 10^{-2}$  κτλ

Μια ακόμη κατηγορία επιβραδυντών φιλικών προς το περιβάλλον είναι τα ορυκτά υδρομαγνησίτης, χουντίτης και μίγματά τους όπως το εμπορικό Securoc. Αυτά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχουν μελετηθεί στο φύλλωμα κάποιων δασικών υλών αλλά όχι σε ξύλο.

Αν ληφθεί υπόψη η τάση για συνδυασμό υλικών προς αύξηση της επιβραδυντικής ικανότητας, προκύπτει το ζήτημα της διερεύνησης πιθανής συνέργειας μεταξύ gel και ορυκτού επιβραδυντή. Το ενδιαφέρον για ενίσχυση του gel με κάποιο άλλο υλικό είναι γενικότερο, αλλά όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6c,η προσθήκη DAP (ή κάποιου άλλου συνήθη επιβραδυντή μακράς διάρκειας, πχ AS) προκαλεί την κροκίδωση του gel. Ωστόσο, για τα ορυκτά υπήρχε ενδιαφέρον να συνδυαστούν με κάποιο άλλο υλικό διότι δεν είναι υδατοδιαλυτά (Εικόνα 6d) και κατά συνέπεια η διασπορά τους σε μια καιγόμενη περιοχή δεν είναι ομοιόμορφη και ελεγχόμενη. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με τον συνδυασμό gel-ορυκτού (Εικόνα 6e).



Εικόνα 6. a) νερό, b) gel, c) gel με DAP, d) νερό με ορυκτό και e) gel με ορυκτό.

## 12.2. Πειραματικό Μέρος

### 12.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Κομμάτια ξύλου *Pinus sylvestris* L. αλέστηκαν και κοσκινίστηκαν (διάμετρος κόκκων μεταξύ 100–200  $\mu\text{m}$ ). Η σκόνη του ξύλου αναμίχθηκε με τα επιβραδυντικά υλικά σε συγκέντρωση επιβραδυντή 10% w/w (Πίνακας 30). Νερό προστέθηκε στα δείγματα (1 g νερού για κάθε g δείγματος) για την ομογενοποίησή τους. Δυο ομάδες δειγμάτων προέκυψαν. Στην πρώτη ομάδα τα δείγματα ξηράθηκαν μέχρι σταθερού βάρους και τοποθετήθηκαν στον θάλαμο εγκλιματισμού (dry samples). Στη δεύτερη ομάδα τα δείγματα παρέμειναν με το νερό για να εξεταστεί ο ρυθμός απώλειας μάζας της υγρασίας από κάθε δείγμα (wet samples). Το gel παρασκευάστηκε με 2% w/w πολυακρυλικού νατρίου σε νερό.

**Πίνακας 30. Ομάδες Επεξεργασίας ξύλου με διάφορους επιβραδυντές.**

	Τύπος Επιβραδυντή	Χημική ουσία	Δείγματα	Συντομογραφία
1	-	-	Μη επεξεργασμένο ξύλο	UW
2	Μακράς δράσης	DAP	Ξύλο επεξεργασμένο με DAP	DW
3	Βραχείας δράσης (gel)	Πολυακρυλικό νάτριο	Ξύλο επεξεργασμένο με Gel	GW
4	Ορυκτό	CR (Securoc C10*)	Ξύλο επεξεργασμένο με CR	CRW
5	Μίγμα	Πολυακρυλικό νάτριο – CR	Ξύλο επεξεργασμένο με Gel-CR	GCRW

\*Το Securoc C10 αποτελεί εμπορικά διαθέσιμο μίγμα υδρομαγνησίτη-χουντίτη και η προμήθειά του έγινε από την εταιρεία Λευκά Ορυκτά Α.Ε.

### 12.2.2. Αποτελέσματα

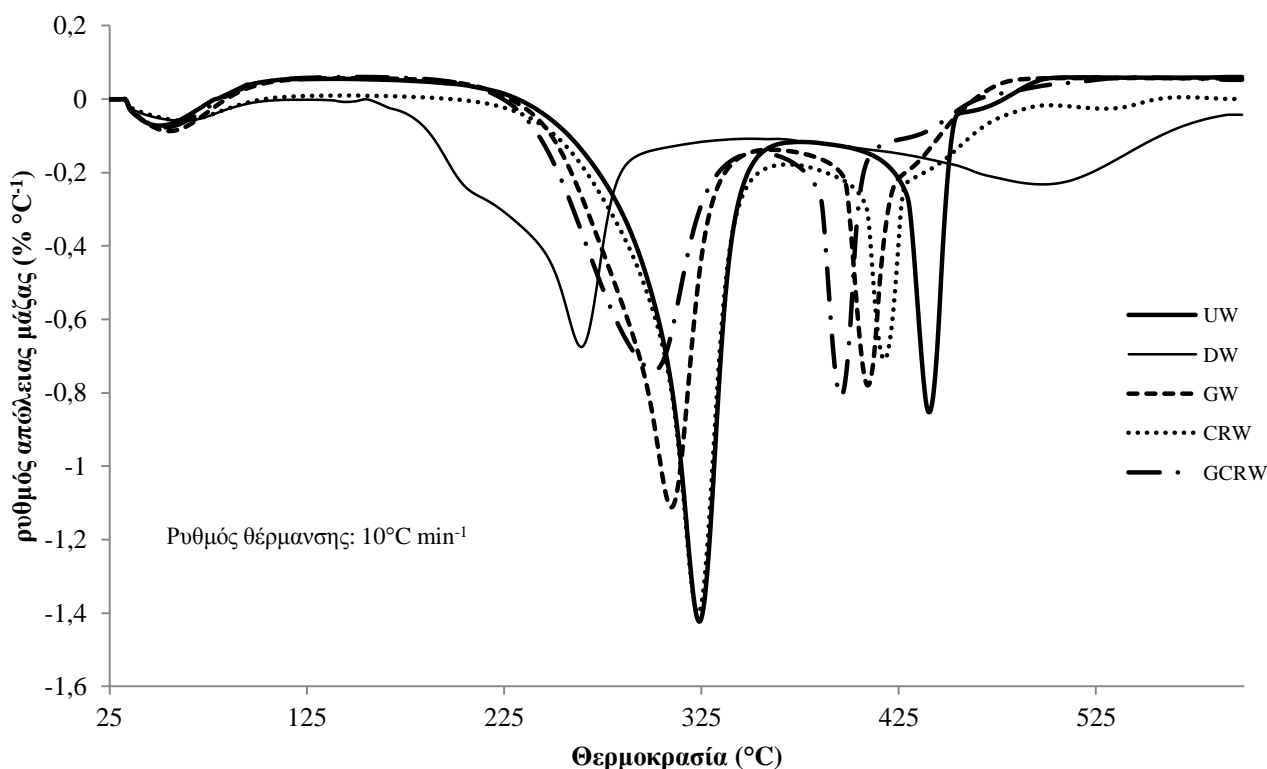
Στο Σχήμα 45 παριστάνονται οι DTG καμπύλες των 'dry samples'. Στην DTG καμπύλη του UW παρατηρούνται δυο διαφορετικές κορυφές (peaks) όπου πραγματοποιείται σημαντική απώλεια μάζας [123]. Στην πρώτη (*charring stage*), από τους 230 (Πίνακας 31) μέχρι τους 375°C και με μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας στους 325°C, οι ημικυτταρίνες και η κυτταρίνη μετατρέπονται σε καρβουνώδες στερεό (*char*) και παράλληλα παράγονται CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and CH<sub>3</sub>COOH. Επίσης, η απώλεια μάζας επιταχύνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία [123-124]. Στη δεύτερη κορυφή (*calcining stage*), από τους 410°C (Πίνακας 31) μέχρι τους 450°C και μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας στους 440°C, πραγματοποιείται κυρίως η διάσπαση της κυτταρίνης και η οξείδωση του παραγόμενου καρβουνώδους υπολείμματος (*char*) [124].

Η θερμική διάσπαση των δειγμάτων που περιγράφηκαν παραπάνω (Ομάδες 2-5) παρουσιάζουν μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 45) σε σύγκριση με τα δείγματα ξύλου που δεν έχουν επεξεργασθεί με κάποιον επιβραδυντή (Ομάδα 1) και το *char* αυξάνεται (Σχήμα 47) κάτι που υποδεικνύει ότι η παρουσία των επιβραδυντών ενισχύει τις αντιδράσεις αφυδάτωσης και ανθρακοποίησης.

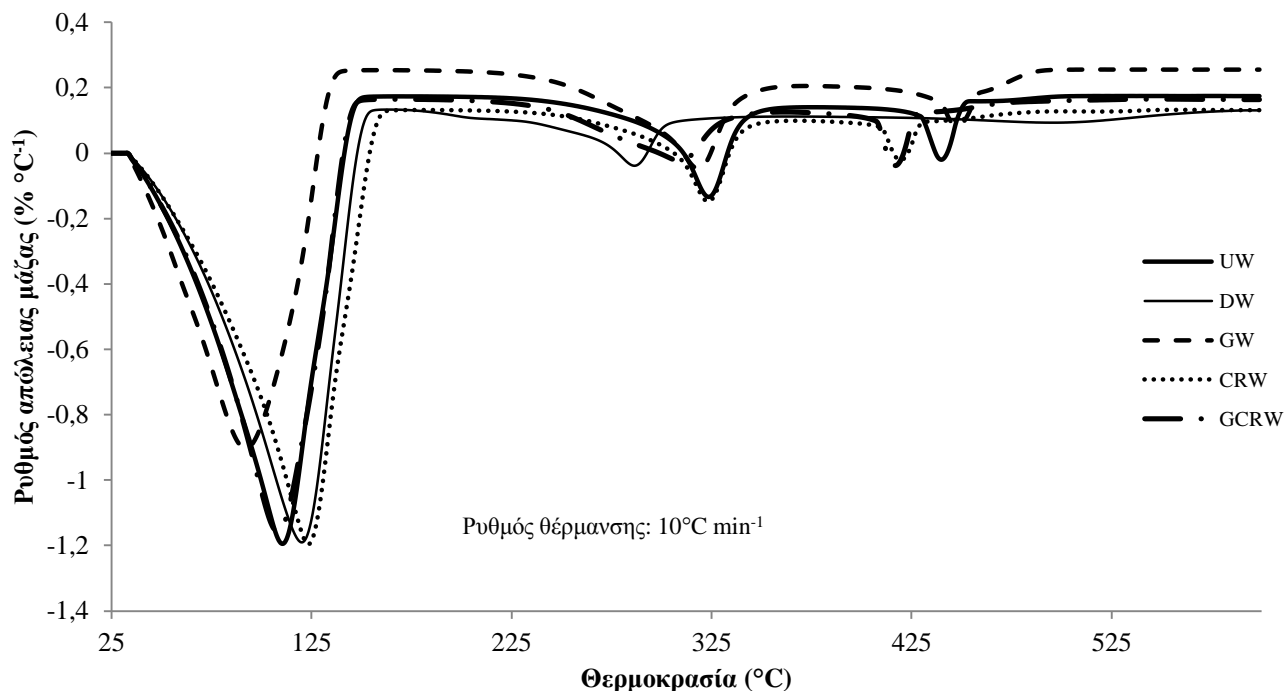
Συγκεκριμένα:

- Το DAP μετέφερε το πρώτο στάδιο (πρώτη κορυφή του DTG) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (170-310°C) (Πίνακας 31) και τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας από τους 325 στους 264°C (DW). Επίσης, μείωσε τον ρυθμό απώλειας μάζας περίπου 54%, περισσότερο από κάθε άλλο επιβραδυντή. Έτσι τα εύφλεκτα αέρια απελευθερώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, το DAP άλλαξε το προφίλ της δεύτερης κορυφής, η οποία όντας πλέον πιο πλατιά, υποδηλώνει τη μεταβολή της πορείας καύσης.

- Οι άλλοι χημικοί επιβραδυντές δε μεταβάλλουν την πορεία της καύσης αλλά μειώνουν την έντασή της, πρώτον μετατοπίζοντας τη θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός απώλειας μάζας είναι μέγιστος σε χαμηλότερες τιμές και δεύτερον μειώνοντας τον ρυθμό απώλειας μάζας.
- Το Gel μετατοπίζει τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας του πρώτου σταδίου από τους 325°C στους 308°C και του δεύτερου σταδίου από τους 440°C στους 409°C (GW). Επίσης, μείωσε τον ρυθμό απώλειας μάζας της πρώτης διάσπασης περίπου κατά 21% και της δεύτερης κατά 9%.
- Το CR επηρέασε μόνο το δεύτερο στάδιο μετατοπίζοντας τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας στους 411°C και μειώνοντας τον ρυθμό απώλειας μάζας κατά 19%.
- Το μίγμα GCR επέδειξε τη μεγαλύτερη επιβραδυντική δράση σε σχέση με το gel και το CR ξεχωριστά μετατοπίζοντας τις θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας σε χαμηλότερες τιμές: την πρώτη στους 298°C και τη δεύτερη στους 396°C. Επίσης, μείωσε τους αντίστοιχους ρυθμούς απώλειας μάζας κατά 48% και 8%. Τα παραπάνω υποδεικνύουν συνέργεια στις δράσεις τους.



Σχήμα 45. DTG καμπύλες του *Pinus sylvestris* (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10% w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 46. DTG καμπύλες του *Pinus sylvestris* (wet samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10% w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα.

Στο Σχήμα 46 παρουσιάζονται οι DTG καμπύλες των 'wet samples'. Για όλα τα δείγματα παρουσιάζεται μια μεγάλη κορυφή γύρω στους 110°C, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας (drying stage) [123].

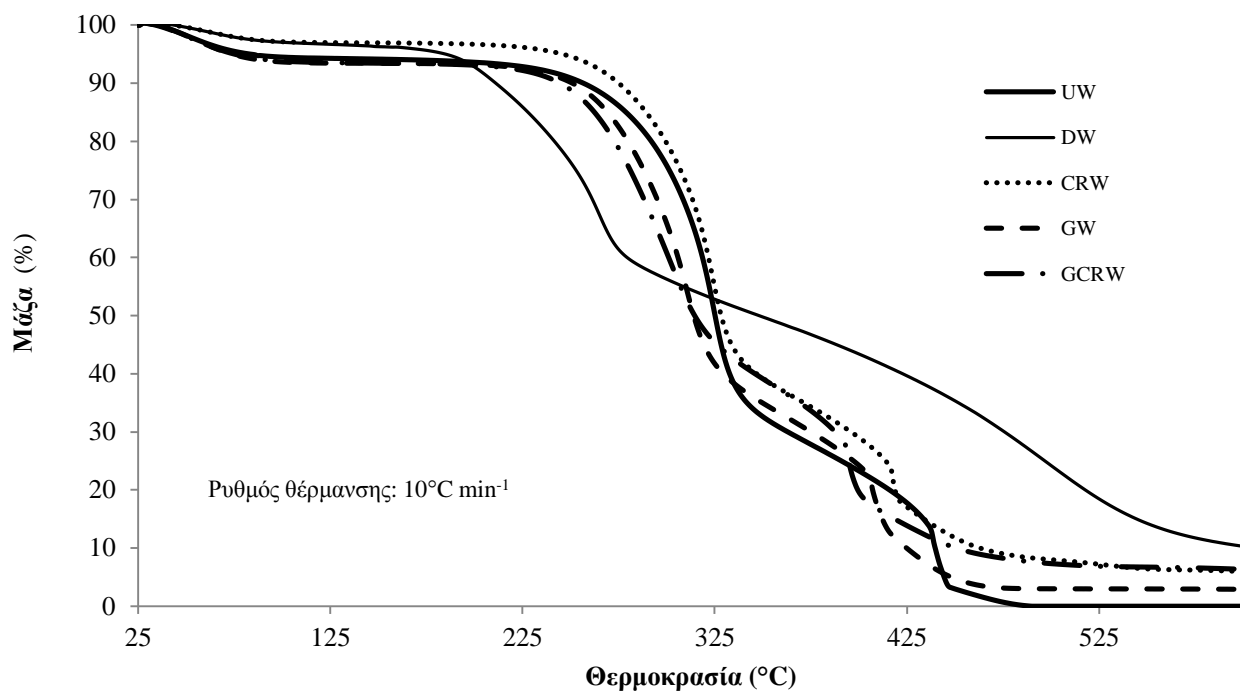
Το DAP και το CR μετατόπισαν τον μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες (το DAP στους 122°C και το CR στους 125°C). Δεν επηρέασαν όμως τον ρυθμό απώλειας μάζας. Το gel μετατόπισε την DTG κορυφή σε χαμηλότερη θερμοκρασία (90°C) και μείωσε τον ρυθμό απώλειας μάζας κατά 25%. Η επίδραση του μίγματος GCR συνδυάζει τις επιδράσεις των gel και CR ξεχωριστά καθώς η κορυφή του GCRW βρίσκεται μεταξύ των GW και CRW, όπως αναμενόταν.

Πρέπει να σημειωθεί πως όλα τα επιβραδυντικά υλικά μείωσαν τις θερμοκρασίες έναρξης των διασπάσεων (onset) στα DTG γραφήματα και στα δυο στάδια και πως το μίγμα GCR είχε τη μεγαλύτερη επίδραση σε αυτό (Πίνακας 31) σε σύγκριση με το gel και το CR ξεχωριστά.

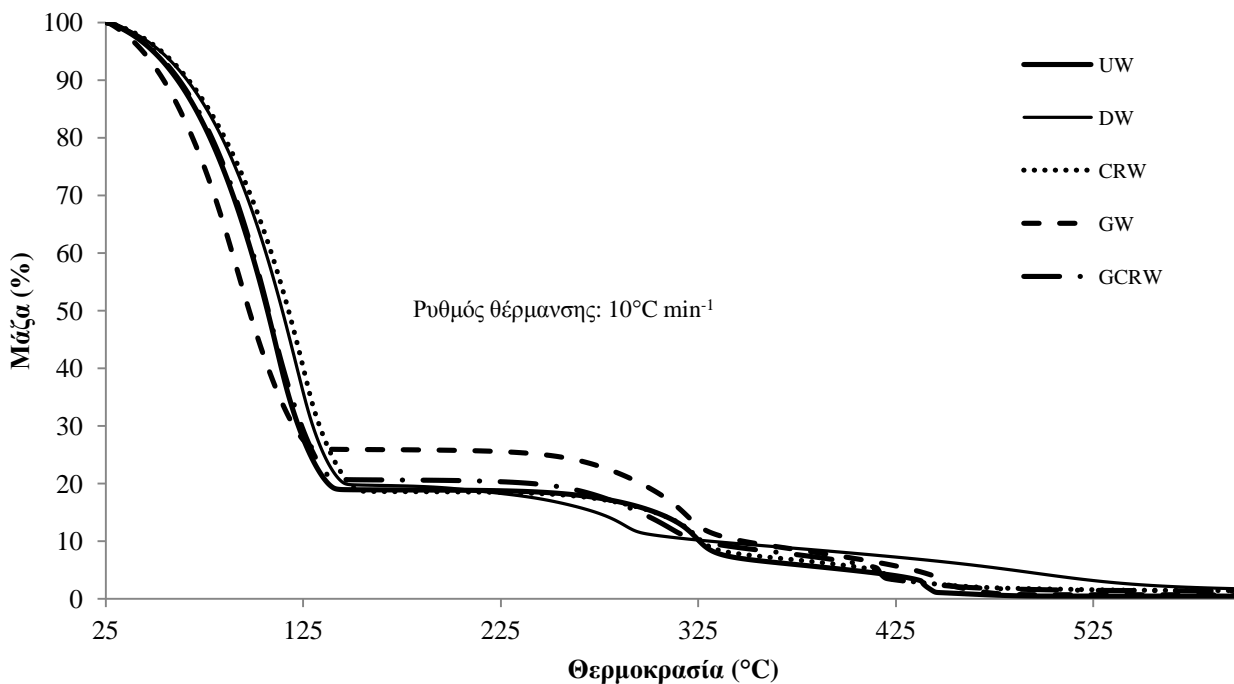
Πίνακας 31. Θερμοκρασίες (°C) έναρξης διασπάσεων (onset) των DTG γραφημάτων *Pinus sylvestris* (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία των δειγμάτων με επιβραδυντές.

Δείγματα	1 <sup>η</sup> κορυφή	2 <sup>η</sup> κορυφή
UW	230	410
DW	170	-
CRW	220	400
GW	220	380
GCRW	210	360





Σχήμα 47. TG καμπύλες του *Pinus sylvestris* (dry samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10%w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 48. TG καμπύλες του *Pinus sylvestris* (wet samples) πριν και μετά την επεξεργασία του με τους επιβραδυντές σε 10%w/w συγκέντρωση σε ατμόσφαιρα αέρα.

Η επιβραδυντική δράση σύμφωνα με το στερεό υπόλειμμα είναι παρόμοια και για τα 'dry samples' και για τα 'wet samples' (Σχήματα 47 και 48). Το DAP παρουσιάζει την μεγαλύτερη επιβραδυντική ικανότητα αφήνοντας το μεγαλύτερο στερεό υπόλειμμα και στις δυο περιπτώσεις, ακολουθεί το μίγμα GCR, το ορυκτό και τέλος το gel.

### 12.3. Συμπεράσματα

Η συνέργεια είναι ένα ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπίζεται ευρύτερα καθώς μπορεί να παρατηρείται μεταξύ ανόμοιων υλικών με άσχετες εφαρμογές το καθένα. Σε αυτή την εργασία συνδυάστηκαν το πολυακρυλικό νάτριο (το οποίο χάρη στην ιδιότητά του να απορροφά και 500 φορές τη μάζα του σε νερό βρίσκει εφαρμογές στις πάνες μωρών, στο τεχνητό χιόνι, ως μέσο αποθήκευσης νερού σε γλάστρες κτλ) και τα ορυκτά υδρομαγνησίτης και χουντίτης (τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία ως πληρωτικά υλικά σε πολυμερή, στην χαρτοποιία κτλ).

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, το μίγμα GCR είχε καλύτερη επιβραδυντική δράση από το gel και το ορυκτό ξεχωριστά, αυξάνοντας το στερεό υπόλειμμα περισσότερο από το κάθε ένα χωριστά και μειώνοντας περισσότερο τόσο τις θερμοκρασίες έναρξης των διασπάσεων (*onset*) όσο και τον ρυθμό απώλειας μάζας. Φαίνεται πως υπάρχει συνέργεια μεταξύ των δυο λόγω της συμπληρωματικότητας των μηχανισμών δράσης. Η δράση του gel οφείλεται στη μεγάλη κατακράτηση νερού (το νερό εξατμίζεται απορροφώντας θερμότητα και προστατεύοντας με αυτό τον τρόπο το υλικό). Η δράση του ορυκτού, όπως έχει ήδη ειπωθεί, οφείλεται σε άλλους μηχανισμούς, δηλαδή στην ενδόθερμη διάσπασή του, στην παραγωγή μη εύφλεκτων αερίων κατά τη διάσπασή του κτλ. Βέβαια η συμπληρωματικότητα των μηχανισμών τους οφείλεται και στις διαφορετικές θερμοκρασίες δράσης τους. Το gel επιδρά πιο πολύ σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της εξάτμισης του νερού και το ορυκτό σε υψηλότερες λόγω της διάσπασής του.

Ακόμη το προτεινόμενο μίγμα είναι οικονομικά πιο συμφέρον σε σχέση με άλλα επιβραδυντικά ευρέως χρησιμοποιούμενα (Παράρτημα Β).

## Γ΄ Κύκλος Εργασιών

- Πείραμα πεδίου για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.
- Πείραμα πεδίου προσομοίωσης δασικής πυρκαγιάς για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών.

## 13. Πείραμα πεδίου για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.

### 13.1. Εισαγωγή

Ασφαλώς η θερμική ανάλυση μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την επιβραδυντική δράση ενός υλικού σε ένα φυσικό πολυμερές ή γενικότερα για την καύση ενός υλικού. Ωστόσο, η εξέταση με ένα πείραμα πεδίου (large scale test) δίνει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα. Τα μειονεκτήματα της θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως το μέγεθος του δείγματος (mg), ο ρυθμός θέρμανσης και η ανατροφοδότηση θερμότητας (*heat feedback*) που δεν αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές συνθήκες καύσης, πχ σε μια δασική πυρκαγιά.

Αντίθετα, τα πειράματα πεδίου (δηλαδή πειράματα μεγάλης κλίμακας), παρουσιάζουν ως σπουδαίο πλεονέκτημα τη μεγάλη αξιοπιστία των δεδομένων που λαμβάνονται σε πυρκαγιές διαφορετικών εντάσεων και τύπων καυσίμου. Τα μειονεκτήματα ενός πειράματος πεδίου από την άλλη μεριά έγκεινται α) στον χρονοβόρο σχεδιασμό του (χρόνος μετρημένος σε μήνες), β) στην εύρεση του κατάλληλου χώρου πραγματοποίησής του, γ) στον έλεγχο πολλών αστάθμητων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος, ταχύτητα και κατεύθυνση του ανέμου, σχετική υγρασία κτλ και δ) στο κόστος προετοιμασίας και υλοποίησης ενός τέτοιου πειράματος [125]. Για τους παραπάνω λόγους γίνεται προφανές πως πειράματα πεδίου καύσης δεν πραγματοποιούνται τόσο συχνά όσο πειράματα σε μικρή και μεσαία κλίμακα.

Σε μεγάλη κλίμακα έχει ήδη δοκιμαστεί το gel για την αποτελεσματικότητά του. Το 1998 στην Πολιτεία της Φλόριδας ξέσπασε μεγάλη πυρκαγιά σε μια περιοχή ζώνης μίξης Δάσους-Κατοικιών<sup>15</sup>. Κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς καταστράφηκαν 216 κατοικίες και 25 χώροι εργασίας, υπέστησαν βλάβες 211 κατοικίες και 8 χώροι εργασίας και 2.000.000 στρέμματα κατακάηκαν. 20 κατοικίες όμως οι οποίες είχαν επικαλυφθεί με gel, δεν υπέστησαν βλάβες. Άλλο παράδειγμα είναι η εφαρμογή gel από το Υπουργείο Μεταφορών της Βιρτζίνια το 2002 στο Blue Ridge Parkway. Στόχος ήταν η δημιουργία μιας ζώνης πυροπροστασίας με την οποία πραγματικά προστατεύτηκαν 15 κατοικίες [126].

Όπως προέκυψε και από τις παραπάνω δοκιμές το gel μπορεί να επικαλυφθεί και προσκολληθεί σε όλες σχεδόν τις επιφάνειες ακόμη και σε γυαλί. Σύμφωνα με πειράματα βάσει πρωτόκολλου για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας water-based gel σε κατασκευαστικά υλικά (γυαλί και ξύλο) (ASTM E1623) προέκυψε πως

---

<sup>15</sup> Ως ζώνες μίξης Δάσους-Κατοικιών (Wildland-Urban Interface) ορίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι κατοικίες συναντώνται και αναμιγνύονται με δασικά οικοσυστήματα. Τα τελευταία 30 χρόνια στην Ελλάδα συγκεκριμένα, έχουν προκληθεί σοβαρά προβλήματα από πυρκαγιές σε ζώνες τέτοιου είδους, οι οποίες εντείνονται κυρίως γύρω από μητροπολιτικές και τουριστικές περιοχές .

σε γυαλί επικαλυμμένο με gel αυξάνεται ο χρόνος δράσης του μέχρι αυτό να σπάσει [127]. Η επικάλυψη του gel γενικά μπορεί να παραμείνει ενεργή για αρκετές ημέρες, αυτό όμως εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες όπως υγρασία, άνεμος κτλ. Η συγκέντρωση του gel που προορίζεται για οριζόντιες επιφάνειες κυμαίνεται στο 2-6%, ανάλογα βέβαια και από το εμπορικό προϊόν<sup>16</sup> από το οποίο σχηματίστηκε, ενώ σε κάθετες επιφάνειες προτείνεται το 6% [128].

Όσον αφορά το μίγμα gel-ορυκτό, η επιβραδυντική του ικανότητα διερευνήθηκε, πέρα από τη θερμική ανάλυση, που εξετάστηκε στην προηγούμενη ενότητα, και με ένα πείραμα πεδίου. Σε αυτήν την περίπτωση παίζει σημαντικό ρόλο το ποσοστό της κατακράτησής του πάνω στο υλικό εφαρμογής (στη συγκεκριμένη εργασία ξύλο). Είναι προφανές πως μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης σημαίνει και καλύτερη δράση. Μάλιστα το μίγμα αξίζει να συγκριθεί με τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους χημικούς επιβραδυντές καθώς σε πραγματικές συνθήκες η κατακράτηση του επιβραδυντή αναμένεται να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο όσον αφορά την αποτελεσματικότητά του.

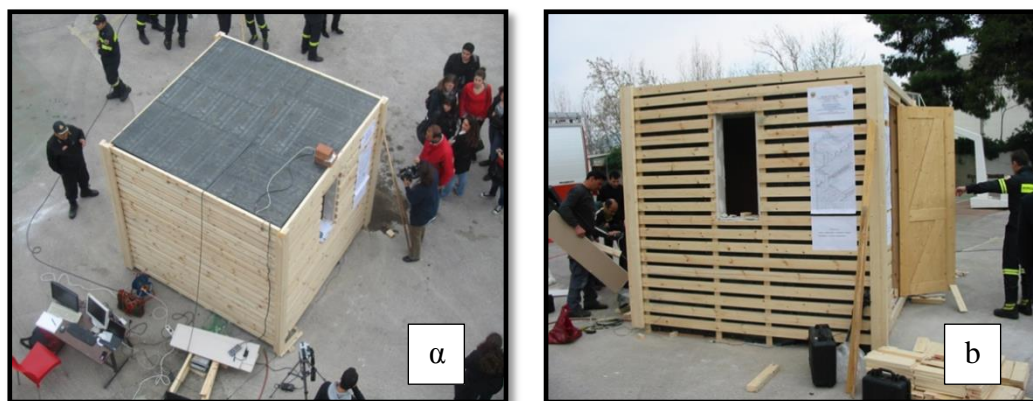
### 13.2. Πειραματικό Μέρος

Πραγματοποιήθηκε εκπαιδευτικό πείραμα αντοχής σε πυρκαγιά, ξύλινης κατασκευής (οικίσκος) με προδιαγραφές βάσει του Ευρωκώδικα 5 (EN 1995-1-2). Για την πραγματοποίηση του πειράματος συνεργάστηκαν οι σχολές Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Μηχανολόγων Μηχανικών και Χημικών Μηχανικών (εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας) του Ε.Μ.Π και η Πυροσβεστική Ακαδημία του Πυροσβεστικού Σώματος.

Ένας από τους στόχους του πειράματος αυτού ήταν η διερεύνηση της συμπεριφοράς δύο σύγχρονων τεχνικών δόμησης με χρήση ξύλου, έναντι φυσικής μη ελεγχόμενης φωτιάς μεγάλης κλίμακας σε οικίσκο διαστάσεων 2,22 m. x 2,22 m. x 2,11 m., ο οποίος έφερε άνοιγμα διαστάσεων 0,43 m. x 0,96 m. Για την κατασκευή των κατακόρυφων και οριζόντιων στοιχείων του οικίσκου (τοιχοί, δάπεδο, οροφή) χρησιμοποιήθηκαν δύο σύγχρονες τεχνικές δόμησης ξύλου, η τεχνική ελαφρού ξύλινου πλαισίου (LTF) και η τεχνική ξυλείας επικολλημένων ξυλόφυλλων (CLT) (Εικόνα 7).

---

<sup>16</sup> Υπάρχουν διάφορα εμπορικά gel στην αγορά της Αμερικής με τις παρακάτω ονομασίες (trademarked names): Barricade<sup>®</sup>, FireCape<sup>®</sup> FP47, FireOut<sup>®</sup> Ice, Nochar<sup>®</sup> E112, Thermo-gel<sup>®</sup> 200L.



Εικόνα 7. Οικίσκος με προδιαγραφές του Ευρωκώδικα 5 (EN 1995-1-2), α) Κάτοψη, και β) Πλάγια όψη.

Στο εσωτερικό του οικίσκου τοποθετήθηκε σωρός ορθογωνικά διατεταγμένων ξύλινων ράβδων για την προσομοίωση του κινητού πυροθερμικού φορτίου σε πραγματικές συνθήκες πυρκαγιάς. Η πυκνότητα πυροθερμικού φορτίου ( $420 \text{ MJ/m}^2$ ) προσδιορίστηκε με χρήση των προτεινόμενων τιμών στον Ευρωκώδικα 1 (Μέρος 1-2), για ένα τυπικό κτίριο γραφείων (Εικόνα 8).

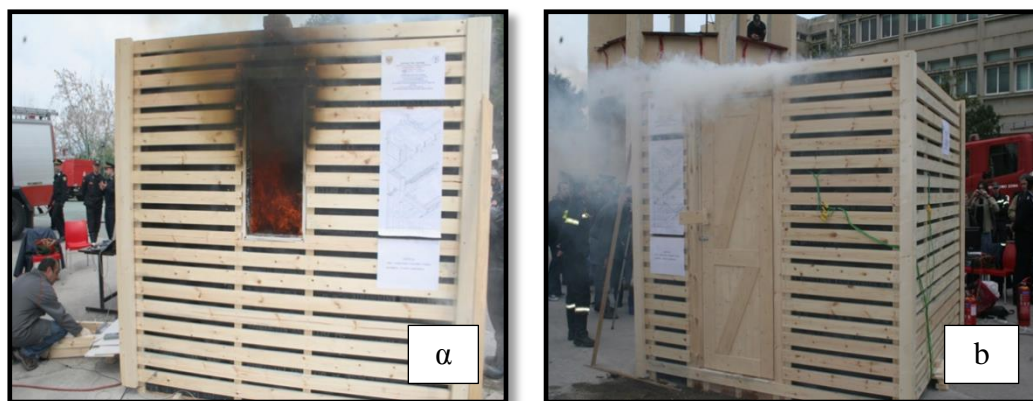


Εικόνα 8. Ξύλινες ράβδοι για την προσομοίωση του κινητού πυροθερμικού φορτίου.



Εικόνα 9. Έναυση του κινητού πυροθερμικού φορτίου

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με την έναυση του κινητού πυροθερμικού φορτίου (Εικόνα 9) και διήρκεσε 45 λεπτά (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Οικίσκος κατά την διάρκεια της καύσης στο εσωτερικό του, α) Πλάγια άποψη, β) Μπροστινή άποψη.

Μετά την πάροδο αυτού του χρόνου κατασβέστηκε με την επέμβαση πυροσβεστών (Εικόνα 11).



Εικόνα 11. Οικίσκος μετά την κατάσβεση της φωτιάς, α) Μπροστινή εξωτερική άποψη, β) Εσωτερικό.

Ο δεύτερος στόχος του πειράματος ήταν η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας χημικών και ορυκτών επιβραδυντικών σε δοκίμια ξύλου, σε συνθήκες που αναπτύχθηκαν στο εσωτερικό του καιγόμενου ξύλινου οικίσκου.

### 13.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα δοκίμια ήταν από Σουηδική ξυλεία (*Pinus sylvestris* L.) διαστάσεων 5x5x20 cm. Όλα επεξεργάστηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Εμποτίστηκαν για 30 λεπτά σε υδατικά διαλύματα επιβραδυντών 10% w/v. Οι χημικοί επιβραδυντές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν όλοι εμπορικοί. Χρησιμοποιήθηκαν, φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , μίγμα των ορυκτών υδρομαγνησίτη  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  και χουντίτη  $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$  με την ονομασία Securoc και πολυακρυλικό νάτριο με την ονομασία Aqua Perla. Το gel που προέκυψε από το πολυακρυλικό νάτριο ήταν 2% w/v. Προετοιμάστηκαν δέκα δοκίμια, δύο εμποτίστηκαν με απιονισμένο νερό τα

οποία και χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες, δύο εμποτίστηκαν με DAP, δύο με Securoc, δύο με πολυακρυλικό νάτριο και δύο με μίγμα πολυακρυλικού νατρίου με Securoc.

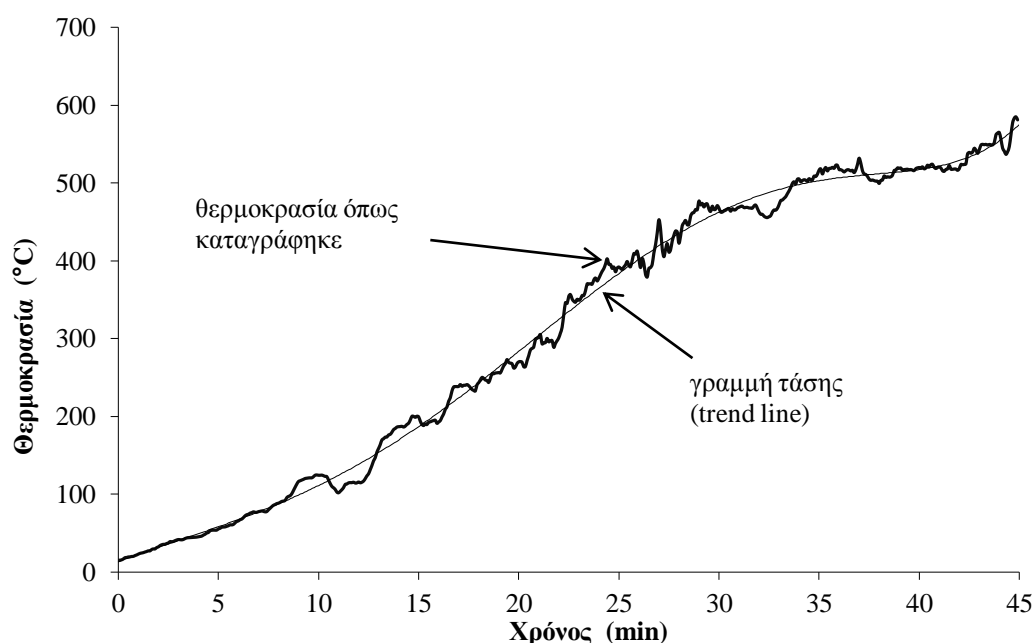
### 13.2.2. Αποτελέσματα

Ένα δοκίμιο από κάθε ομάδα χρησιμοποιήθηκε για να υπολογισθεί η κατακράτηση κάθε επιβραδυντικού υλικού στο ξύλο. Τα δοκίμια (γνωστού βάρους) τοποθετήθηκαν για το σκοπό αυτό σε πυριαντήριο στους 100°C μέχρι σταθερού βάρους. Το ποσοστό της κατακράτησης υπολογίστηκε από την αύξηση του βάρους σε κάθε περίπτωση. Οι τιμές της κατακράτησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 32.

Πίνακας 32. Ποσοστό κατακράτησης (%) κάθε επιβραδυντικού υλικού στο *Pinus sylvestris* L.

Επιβραδυντικά υλικά	% Κατακράτηση
gel-CR	9,3
DAP	5,2
CR	2,6
gel	0,2

Η θερμοκρασία μέσα στον οικίσκο καταγραφόταν συνεχώς από θερμοστοιχεία και μάλιστα η θερμοκρασία όπως προέκυψε από το θερμοστοιχείο που βρισκόταν κοντά στα δοκίμια κατά τη διάρκεια του πειράματος, παρουσιάζεται στο Σχήμα 49. Όπως φαίνεται από το σχήμα η θερμοκρασία πλησίασε τους 600°C.



Σχήμα 49. Θερμοκρασία κοντά στα δοκίμια όπως καταγράφηκε από θερμοστοιχείο.

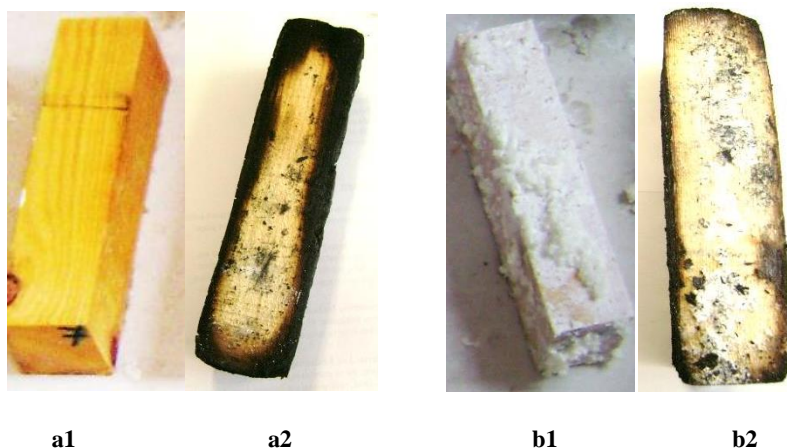


Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν το ένα δίπλα στο άλλο σε ίσες αποστάσεις στο πάτωμα του οικίσκου και εκτέθηκαν ομοιόμορφα στη φωτιά που αναπτύχθηκε στο εσωτερικό του (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. Τα δοκίμια τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο σε ίσες αποστάσεις στο πάτωμα του οικίσκου μαζί με δυο θερμοστοιχεία.

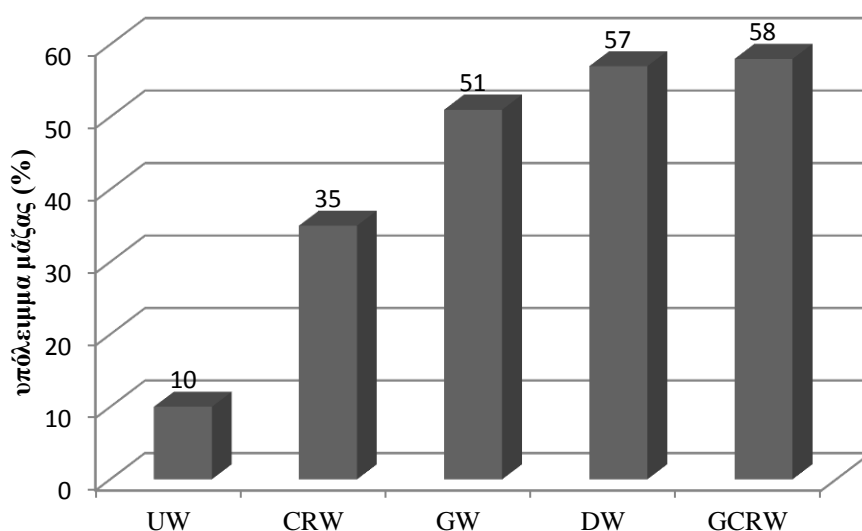
Μετά την καύση προσδιορίστηκε, με ζύγιση του στερεού υπολείμματος, ποιο δοκίμιο φάνηκε πιο ανθεκτικό δηλ. ποιος επιβραδυντής έδρασε αποτελεσματικότερα. Επιθυμητό ήταν να καεί όσο το δυνατό μικρότερο μέρος (ποσοστό % απώλειας μάζας) του δοκιμίου.



Εικόνα 13.a1) Ξύλινα δοκίμια UW πριν και a2) μετά την καύση τους στον οικίσκο, b1) Ξύλινα δοκίμια GCRW πριν και b2) μετά την καύση τους στον οικίσκο.

Όλα τα δοκίμια τα επεξεργασμένα με κάποιο επιβραδυντικό υλικό ήταν καμένα σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τον μάρτυρα. Το στερεό υπόλειμμα αυξήθηκε σημαντικά παρουσία των επιβραδυντικών υλικών (Σχήμα 50). Συγκεκριμένα την καλύτερη δράση παρουσιάζει το μίγμα gel-ορυκτού αυξάνοντας το στερεό υπόλειμμα κατά 480%. Ακολουθούν το DAP με μικρή διαφορά (470%), έπειτα το gel (410%) και τέλος το ορυκτό (250%).

Παρατηρείται και από το πείραμα πεδίου (όπως και από τη θερμική ανάλυση στο προηγούμενο κεφάλαιο) η συνέργεια μεταξύ του gel και του ορυκτού, αφού το μίγμα δίνει καλύτερο αποτέλεσμα (μεγαλύτερο στερεό υπόλειμμα) από το κάθε υλικό χωριστά. Η συνέργεια μπορεί να αποδοθεί και στη μεγαλύτερη κατακράτηση του μίγματος (9,3%) σε σχέση με το gel (0,2%) και το ορυκτό (2,6%).



Σχήμα 50. Στερεό υπόλειμμα μάζας του δοκιμίου μάρτυρα και των επεξεργασμένων δοκιμίων με gel, ορυκτό και το μίγμα τους.

Η διαφορά της κατάταξης μεταξύ του DAP και του μίγματος gel-ορυκτού όπως προκύπτει από την θερμική ανάλυση και όπως προκύπτει από το πείραμα πεδίου, αποδίδεται στην κατακράτηση των υλικών πάνω στο ξύλο (Πίν). Έτσι ενώ με τη θερμική ανάλυση το DAP παρουσιάζοταν πρώτο στη σειρά αποτελεσματικότητας και το μίγμα δεύτερο, στο πείραμα πεδίου αντιστράφηκαν οι θέσεις τους ως προς την αποτελεσματικότητα, διότι η κατακράτηση του μίγματος ήταν αρκετά μεγαλύτερη (9,3%) σε σχέση με αυτήν του DAP (5,2%).

### 13.3. Συμπεράσματα

Σε αυτήν την εργασία έγινε προσπάθεια σύνδεσης των αποτελεσμάτων μικρής κλίμακας (θερμική ανάλυση) για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ ορυκτών και πολυακρυλικού νατρίου με ένα πείραμα μεγάλης κλίμακας (πεδίου).

Τα πειράματα πεδίου είναι δαπανηρά και χρονοβόρα στον σχεδιασμό και στην υλοποίησή τους. Η μετάβαση από τη μικρή στη μεγάλη κλίμακα όμως είναι πολύ σπουδαία για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της πρώτης. Η πραγματοποίηση αυτού του πειράματος πεδίου λοιπόν δίνει την ευκαιρία αξιολόγησης της θερμικής ανάλυσης γιατί σκοπός είναι να γίνονται πειράματα μικρής κλίμακας που να θεωρούνται αξιόπιστα.

Πράγματι, η συνέργεια μεταξύ gel και ορυκτού στο ξύλο επιβεβαιώνεται με αυτό το πείραμα πεδίου. Η κατακράτηση του μίγματος είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με κάθε υλικό χωριστά και αυτό επιφέρει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Μάλιστα στην κατακράτηση οφείλεται και η διαφορά στην κατάταξη έτσι όπως προκύπτει από το πείραμα πεδίου και τη θερμική ανάλυση μεταξύ του μίγματος gel-ορυκτού και ενός από τους πιο διαδεδομένους επιβραδυντές μακράς διάρκειας, του DAP. Στο πείραμα πεδίου την πρώτη θέση όσον αφορά την αποτελεσματικότητα (έτσι όπως προέκυψε από το στερεό υπόλειμμα) έχει το μίγμα gel-ορυκτού, ενώ στη θερμική ανάλυση όπου δεν μπορεί να ληφθεί ως παράγοντας η κατακράτηση, πρώτο είναι το DAP.

## 14. Πείραμα πεδίου προσομοίωσης δασικής πυρκαγιάς για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών.

### 14.1. Εισαγωγή

Η σύνδεση μεταξύ των πειραμάτων μικρής και μεσαίας κλίμακας που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο, με πειράματα μεγάλης κλίμακας (πεδίου) είναι πολύ σημαντική για μια ολοκληρωμένη διερεύνηση της δράσης των χημικών επιβραδυντών δασικής πυρκαγιάς.

Βέβαια πειράματα πεδίου δασικών πυρκαγιών έχουν πραγματοποιηθεί και για διαφορετικούς σκοπούς. Παρακάτω σημειώνονται μερικά σημαντικά πειράματα πεδίου που είχαν το καθένα διαφορετικό αντικείμενο και σχεδιασμό.

- Στην Πορτογαλία το Πανεπιστήμιο του Aveiro από το 1998 μέχρι το 2002, διεξήγαγε πειράματα πεδίου σε εκτάσεις διαφορετικών διαστάσεων (πλάτους 58-101 m και μήκους 51-109 m) για την ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των αερίων εκπομπής από την καύση της δασικής ύλης [129].
- Στην Τασμανία με τη βοήθεια της Πυροσβεστικής Υπηρεσίας τον Φεβρουάριο του 2005 πραγματοποιήθηκε ένα μικρό πείραμα πεδίου για τη διερεύνηση της κατασβεστικής αποτελεσματικότητας ενός μεσαίου μεγέθους ελικοπτέρου (Τύπου 2) σε έκταση με καλαμιές [125].
- Στη Φινλανδία από το 1999 μέχρι το 2012 διεξήχθη ένα πολύ μεγάλο σε βάθος χρόνου πείραμα πεδίου κατά το οποίο διερευνώνται οι συνέπειες από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (όπως δασικές πυρκαγιές) στη βιοποικιλότητα των αρκτικών δασών. Για αυτό ανάμεσα σε άλλες μελέτες εφαρμόζονται προσχεδιασμένες φωτιές (*prescribed burning*) σε εκτάσεις 30-40 στρεμμάτων [130].
- Στην ακτή Ελεφαντοστού το 1991 πραγματοποιήθηκε το πρώτο στην Αφρική πείραμα πεδίου για τη διερεύνηση των αερίων εκπομπών από προσχεδιασμένες φωτιές σε σαβάνα. Οι εκτάσεις που εφαρμόστηκαν οι φωτιές ήταν τέσσερις των 100x100m και δυο πολύ μεγάλες των 10x10km. Μετρήθηκαν διάφορα αέρια όπως οξείδια του άνθρακα, του αζώτου, του θείου κτλ [131].

Πειράματα πεδίου, αλλά μικρότερης κλίμακας από τα παραπάνω, πραγματοποίησαν πρόσφατα (2013) στη Γαλλία οι F.Morandini et.al [132] για τον προσδιορισμό της έντασης της πυρκαγιάς (*fire line intensity*) σε κλειστή πειραματική συσκευή (3m x 3m) με απαγωγό των παραγόμενων από την καύση αερίων. Σε μια επιφάνεια 2m x 2m τοποθετήθηκαν διαφορετικές ποσότητες από πευκοβελόνες και προσδιορίστηκε κάθε φορά το μήκος και το ύψος της φλόγας, το υπόλειμμα μάζας, η ροή θερμότητας κτλ.

Σημαντική είναι η προσφορά του εργαστηρίου FireSERT του Πανεπιστημίου του Ulster στη διεξαγωγή πειραμάτων μεγάλης κλίμακας καύσης πολυμερών, καθώς

διαθέτει ειδική κατασκευή για τη μελέτη των παραγόμενων αερίων από την καύση των πολυμερών, διαστάσεων επιφάνειας 30 m x 20 m και ύψους 18 m (Εικόνα 14).



Εικόνα 14. Κατασκευή για τη μελέτη των παραγόμενων αερίων από την καύση των πολυμερών του εργαστηρίου FireSERT.

Πειράματα πεδίου επίσης έχουν πραγματοποιηθεί με χρήση χημικών επιβραδυντών.

- Στη Νότια Αυστραλία τον Μάρτιο του 2008 χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι επιβραδυντικών υλικών, ένα μακράς δράσης (DAP), ένα βραχείας δράσης (gel) και ένας αφρός διόγκωσης για την κατάσβεση τριών διαφορετικών μετώπων πυρκαγιάς με εναέρια μέσα. Σκοπός δεν ήταν η σύγκριση των επιβραδυντικών υλικών μεταξύ τους (οι περιβαλλοντικές συνθήκες ήταν διαφορετικές στις τρεις περιπτώσεις), αλλά η ανάπτυξη και αξιολόγηση εναέριων μεθόδων κατάσβεσης και η συλλογή δεδομένων για τη δημιουργία εκπαιδευτικού υλικού [133].

Η A. Agueda et. al [134] αναφέρει με αναλυτικό τρόπο πειράματα πεδίου στα οποία εφαρμόστηκαν διάφορα επιβραδυντικά υλικά και έχουν πραγματοποιηθεί από διάφορες ομάδες στην Πορτογαλία, μια χώρα που πλήττεται έντονα από δασικές πυρκαγιές.

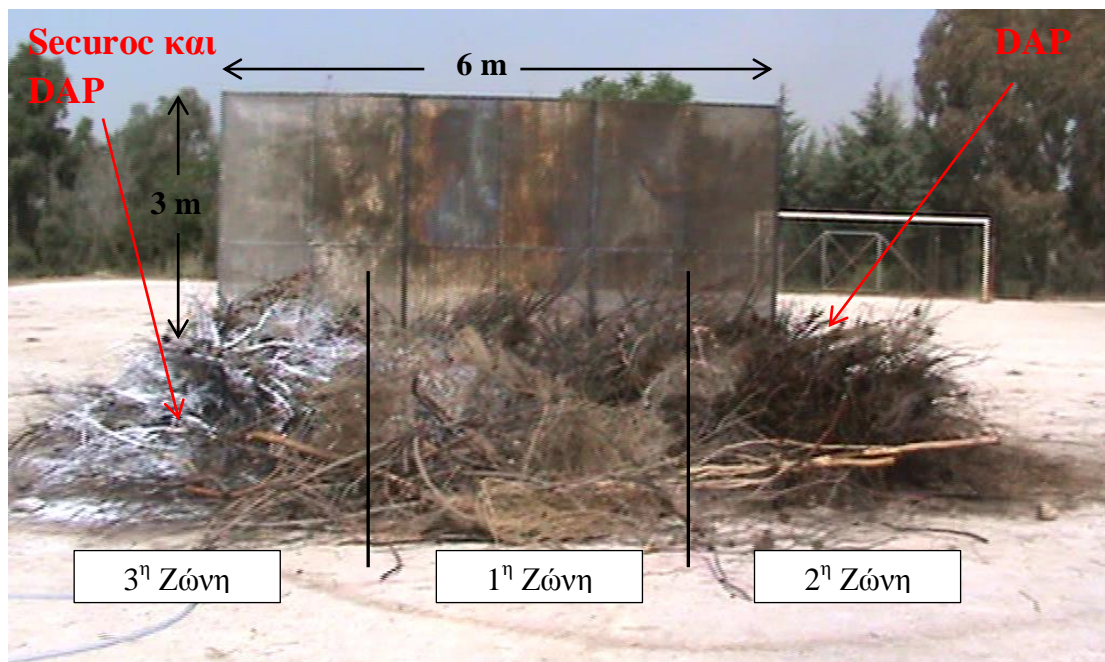
Στη διατριβή αυτή εξετάζεται η επιβραδυντική δράση διάφορων υλικών μέσω πειραμάτων μικρής, μεσαίας καθώς και μεγάλης κλίμακας. Το παρακάτω πείραμα πεδίου ανήκει στην τρίτη κατηγορία κλίμακας και σχεδιάστηκε έτσι ώστε να προσομοιώνει δασική πυρκαγιά. Υλοποιήθηκε τον Ιούνιο του 2010 μέσα σε ένα ευρύτερο πλαίσιο δράσεων που διοργάνωσε το Ε.Μ.Π. σχετικά με την έγκαιρη ειδοποίηση, τον σχεδιασμό και την αντιμετώπιση των δασικών πυρκαγιών. Παράλληλα με τη διερεύνηση της επιβραδυντικής δράσης του χημικού επιβραδυντή DAP και μίγματος των ορυκτών υδρομαγνησίτης-χουντίτης, παρουσιάστηκε και από άλλη ερευνητική ομάδα (E. Λόης et al.) η αναχαίτιση της φωτιάς με πυράντοχους φράχτες (αριθμός πατέντας: 1003126).

## 14.2. Πειραματικό Μέρος

### 14.2.1. Προετοιμασία Υλικών

#### A. Σχεδιασμός

Σε αυτό το πείραμα πεδίου τοποθετήθηκε δασική ύλη σε μια έκταση διαστάσεων 6m x 6m. Η έκταση χωρίστηκε σε τρεις διαφορετικές ζώνες. Στην πρώτη δεν εφαρμόστηκε κανένα είδος επιβραδυντή (pristine zone), στη δεύτερη ζώνη εφαρμόστηκε ο χημικός επιβραδυντής DAP και στην τρίτη εφαρμόστηκε DAP και το εμπορικό μίγμα ορυκτών Securoc. Οι διαστάσεις του πυράντοχου φράχτη (ύψος 3m και πλάτος 6m) χρησιμοποιήθηκαν ως μέτρο για τον προσδιορισμό του ύψους της φλόγας κατά τη διάρκεια του πειράματος (Εικόνα 14). Η έναρξη της φωτιάς ξεκίνησε πιλοτικά από την 1<sup>η</sup> ζώνη και διαδόθηκε και στις υπόλοιπες.



Εικόνα 15. Ζώνες με επιβραδυντικά υλικά και διαστάσεις πυράντοχων φραχτών.

#### B. Υλικά-Ποσότητες

Οι δασικές ύλες που επιλέχθηκαν ήταν πεύκο (*Pinus halepensis*), πουρνάρι (*Quercus Coccifera*) και ελιά (*Olea europaea*). Συλλέχθηκαν από τη δεντροφυτεμένη έκταση της Πολυτεχνειούπολης και παρέμειναν στο θερμοκήπιο που υπάρχει στην ίδια έκταση για τρεις μήνες μέχρι την εκτέλεση του πειράματος, ώστε να ξηραθούν. Οι χημικοί επιβραδυντές που εφαρμόστηκαν ήταν οι DAP και το εμπορικό μίγμα των ορυκτών υδρομαγνησίτη και χουντίτη, γνωστό ως Securoc.

Το πείραμα πεδίου πραγματοποιήθηκε δυο φορές. Για κάθε πείραμα η απαιτούμενη ποσότητα ήταν:

### 1. Δασική ύλη

$6\text{ m} \times 6\text{ m} \times 1\text{ m} = 36\text{ m}^3$  δασικό καύσιμο.  $36\text{ m}^3 \times 100\text{ kg/m}^3 = 3.600\text{ kg}$  καύσιμη δασική ύλη.

### 2. Μίγμα Υδρομαγνησίτη – Χουντίτη (Securoc)

$3.600\text{ kg} \times 10\% = 360\text{ kg}$  επιβραδυντή.  $360\text{ kg} \times 25\% = 90\text{ kg}$  μίγμα Υδρομαγνησίτη – Χουντίτη

### 3. DAP

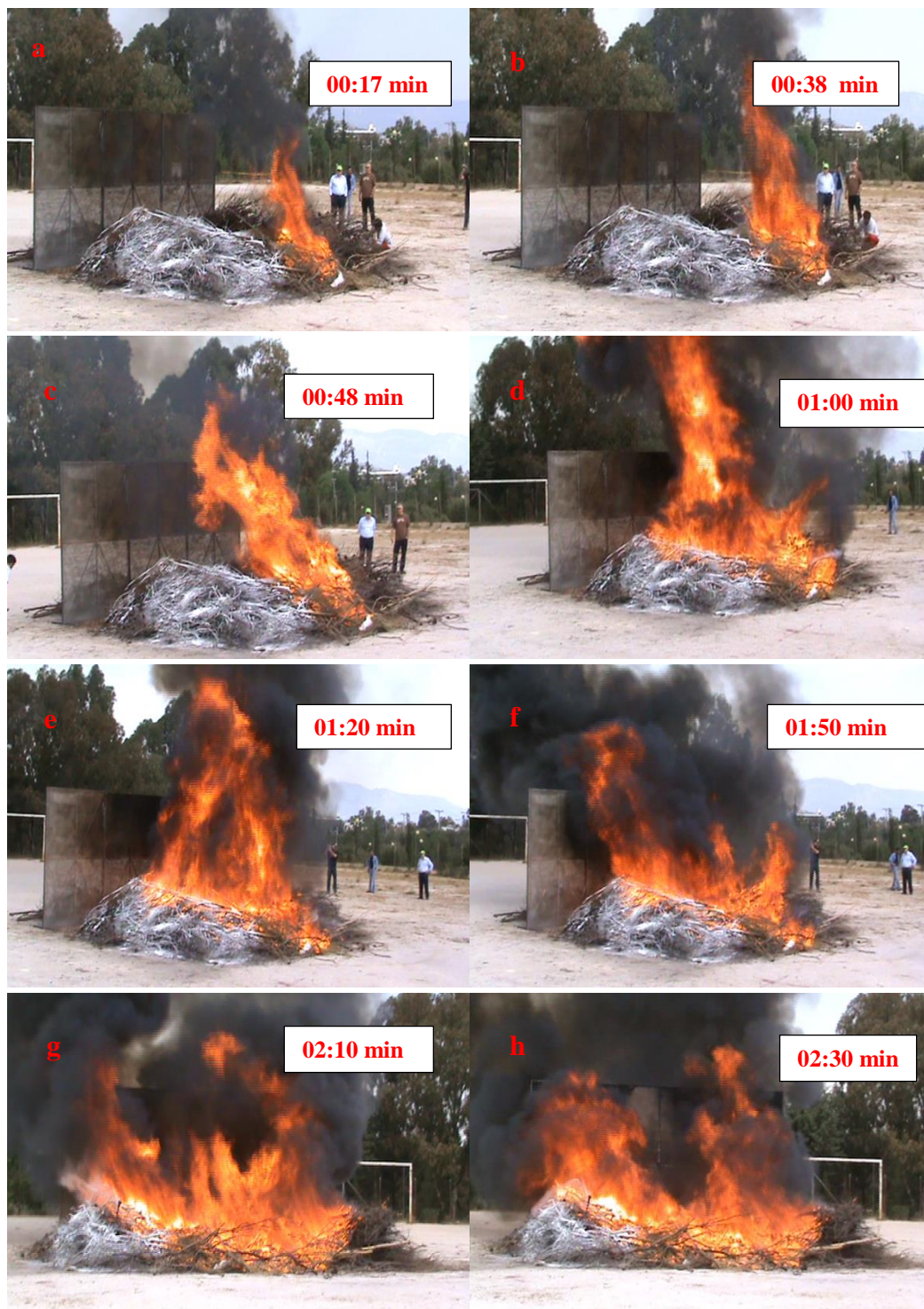
$3.600\text{ kg} \times 10\% = 720\text{ kg}$  επιβραδυντή.  $360\text{ kg} \times 25\% = 90\text{ kg}$

Τα παραπάνω επιβραδυντικά υλικά ήταν σε μορφή σκόνης. Γενικά τα επιβραδυντικά μακράς δράσης διατίθενται στο εμπόριο σε μορφή σκόνης ή πυκνών διαλυμάτων και η αναλογία προσθήκης τους στο νερό εξαρτάται από τις οδηγίες του κατασκευαστή. Πρακτικά η περιεκτικότητα του τελικού διαλύματος σε ενεργό άλας κυμαίνεται από 20 έως 25% w/v. Στο συγκεκριμένο πείραμα επιλέχθηκε περιεκτικότητα 25% τόσο για το άλας (DAP) όσο και για το μίγμα ορυκτών [63].

#### 14.2.2. Αποτελέσματα

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε δυο φορές και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω είναι ο μέσος όρος των τιμών. Τα πειράματα βιντεοσκοπήθηκαν από δυο διαφορετικές οπτικές γωνίες. Οι μετρήσεις του ύψους της φλόγας ήταν μακροσκοπικές σε σχέση με τις διαστάσεις του φράχτη (ύψος: 3m, πλάτος: 6m).

Η εξέλιξη του πειράματος παρουσιάζεται με τις επιλεγμένες σε χαρακτηριστικές χρονικές στιγμές Εικόνες 6a-6n. Η έναρξη έγινε με πιλοτική ανάφλεξη μέρους της δασικής ύλης της 1<sup>ης</sup> ζώνης (Εικόνα 6a). Στη συνέχεια η φλόγα διαδόθηκε στην υπόλοιπη ζώνη (Εικόνα 6b-6f). Μετά από καθυστέρηση δυο περίπου λεπτών η φλόγα διαδόθηκε στη 2<sup>η</sup> ζώνη (DAP) και στην 3<sup>η</sup> ζώνη (DAP και Securoc) όπως φαίνεται στις Εικόνες 6g-6m. Στην Εικόνα 6n φαίνεται από πλαϊνή όψη το πέρας του πειράματος.





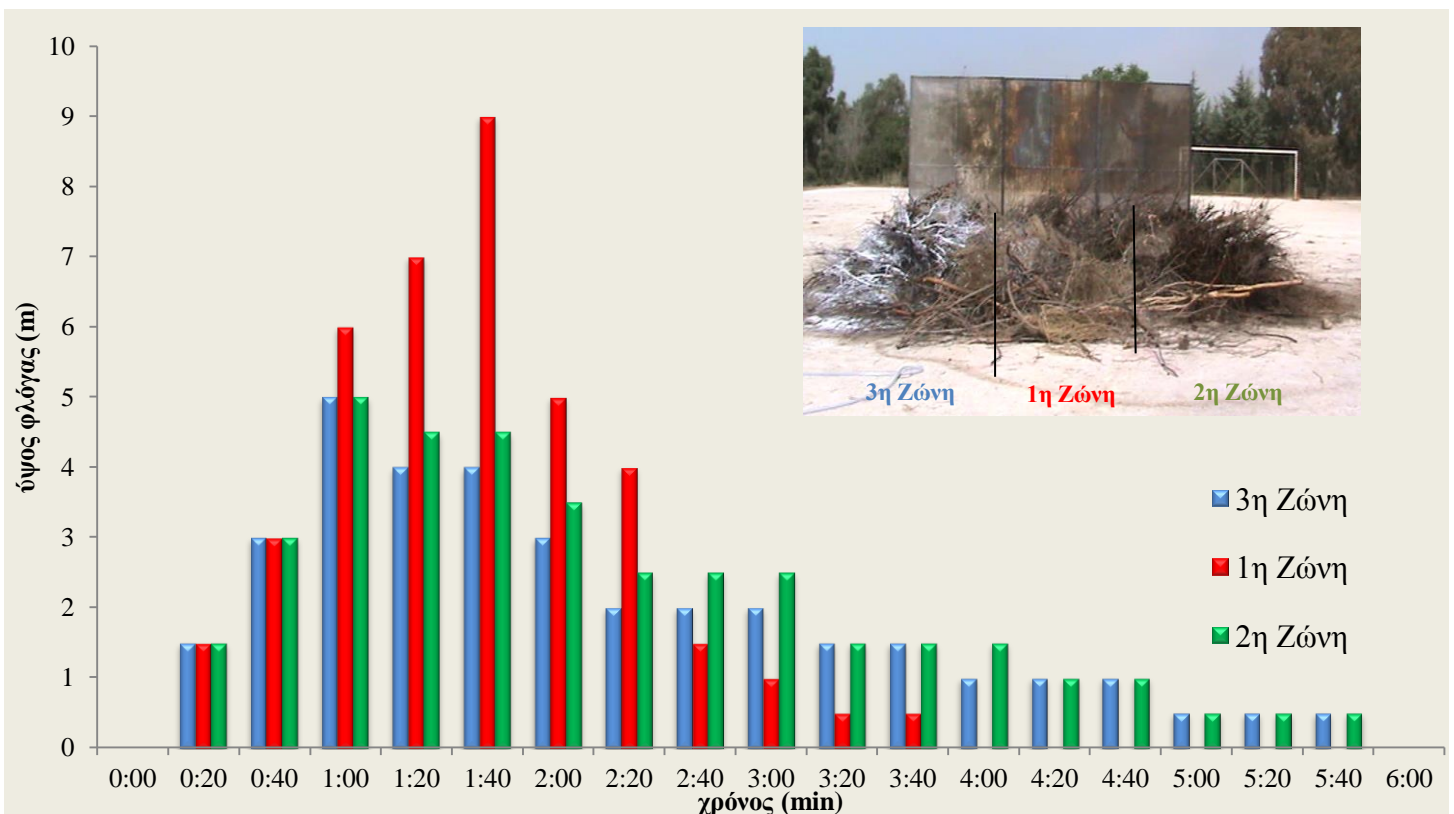


Εικόνα 16. Έναρξη και διάδοση φλόγας σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται οι διαφορές ανάμεσα στην 1<sup>η</sup>, στη 2<sup>η</sup> και στην 3<sup>η</sup> ζώνη όσον αφορά το ύψος της φλόγας σε διάφορες χρονικές στιγμές, μετά την έναρξή της σε κάθε ζώνη. Με άλλα λόγια στα επόμενα διαγράμματα (Σχήματα 51-54) το χρονόμετρο ξεκινά από το μηδέν σε κάθε ζώνη, με την έναρξη της φλόγας σε αυτή. Για τα πρώτα 40 δευτερόλεπτα το ύψος της φλόγας και στις τρεις ζώνες είναι ίδιο

(μέχρι 3m). Στο πρώτο λεπτό η φλόγα στην 1<sup>η</sup> ζώνη φτάνει τα 6m, ενώ μετά την πάροδο του ίδιου χρόνου για τις δυο άλλες ζώνες η φλόγα φτάνει μόλις τα 5m. Μετά από ένα λεπτό και είκοσι δευτερόλεπτα το ύψος της φλόγας στην 1<sup>η</sup> ζώνη ήταν επτά μέτρα, στη 2<sup>η</sup> ήταν 4,5m και στην 3<sup>η</sup> ζώνη ήταν 4m. Μετά από ένα λεπτό και σαράντα δευτερόλεπτα, οπότε και παρατηρείται το μέγιστο ύψος της φλόγας για την 1<sup>η</sup> ζώνη, αυτό ήταν 9m, ενώ στη 2<sup>η</sup> και στην 3<sup>η</sup> 4,5m και 4m, αντίστοιχα. Μετά από δυο λεπτά καύσης το ύψος της φλόγας μειώνεται και στις τρεις ζώνες. Παρατηρήθηκε πως οι χημικοί επιβραδυντές μείωσαν το ύψος της φλόγας μέχρι τα πρώτα δυο λεπτά και είκοσι δευτερόλεπτα. Μάλιστα τη μεγαλύτερη μείωση προκάλεσε ο συνδυασμός των DAP και Securoc.

Μετά την πάροδο των 2:40 λεπτών το ύψος της φλόγας στην 1<sup>η</sup> ζώνη είναι χαμηλότερο από αυτό στις ζώνες όπου έχουν εφαρμοστεί οι επιβραδυντές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην 1<sup>η</sup> ζώνη μετά τη μεγάλη ένταση της καύσης, με τη φλόγα να φτάνει μέχρι και τα 9m, κήκε η μεγαλύτερη ποσότητα της δασικής ύλης.



Σχήμα 51. Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας μετά την έναρξη της φλόγας σε κάθε μια από τις τρεις ζώνες.

## Ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας (HRR)

Ίσως η πιο σημαντική ποσότητα που συνδέεται με τη φωτιά είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας (HRR), δηλαδή η ένταση της φωτιάς που μετράται σε kW (κιλοβατώρες). Περιγράφει το μέγεθος της φωτιάς και τη δυνατότητά της για καταστροφή, καλύτερα από κάθε άλλο παράγοντα. Συνήθως υπολογίζεται πειραματικά με το θερμιδόμετρο κώνου (Cone calorimeter). Ο ρόλος των χημικών επιβραδυντών είναι ακριβώς η μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης ενέργειας.

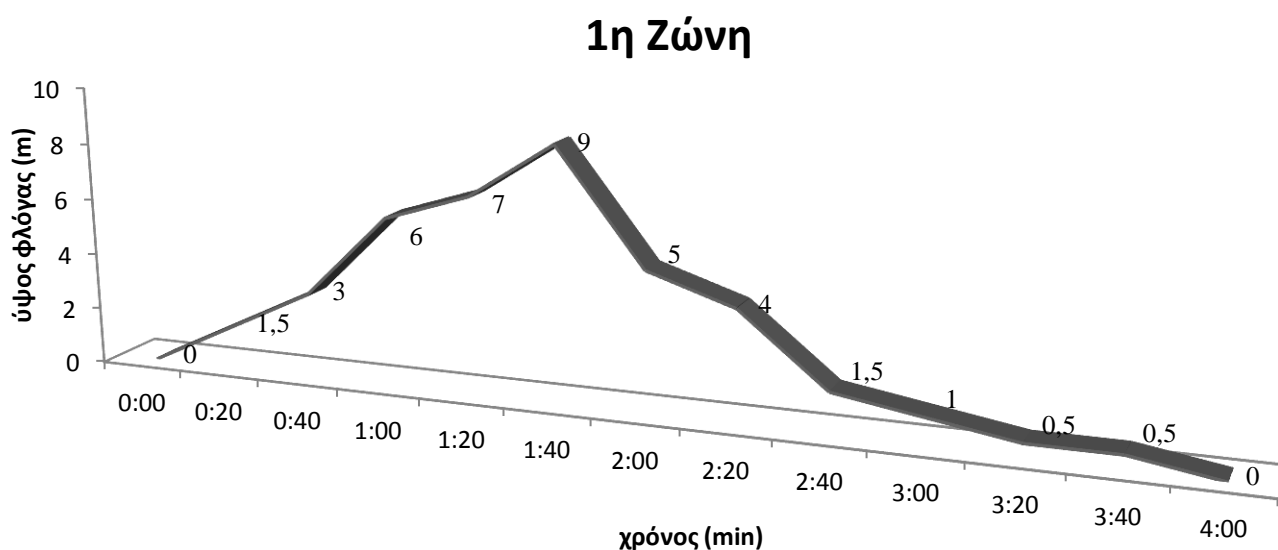
Ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας συνδέεται άμεσα με το ύψος της φλόγας της φωτιάς. Σύμφωνα μάλιστα με τον J. Quintiere [22] οι διαστάσεις της φλόγας, συνδέονται με τον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας σύμφωνα με τον τύπο:

$$L_f = 0,23 (\text{HRR})^{2/5} - 1,02 D$$

όπου  $L_f$ : το ύψος της φλόγας,  $D$ : η διάμετρος της φλόγας και HRR: ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας.

### 1<sup>η</sup> Ζώνη

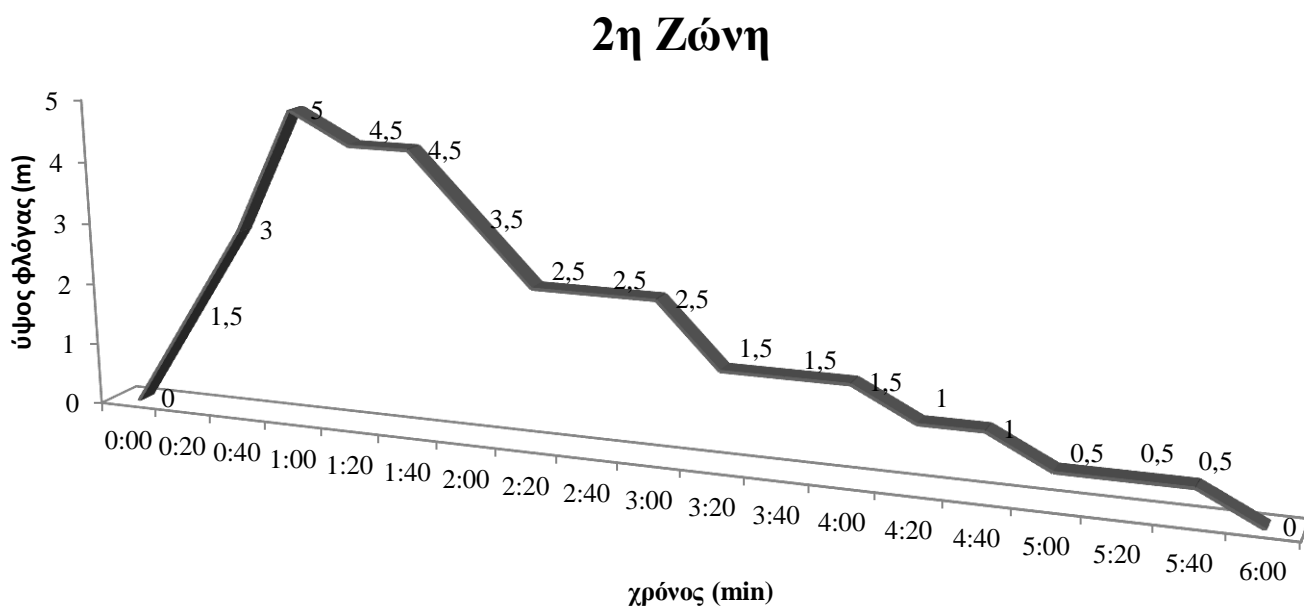
Σύμφωνα με το Σχήμα 52, το μέγιστο ύψος της φλόγας στην 1<sup>η</sup> ζώνη είναι 9m και παρατηρείται μετά από ένα λεπτό και 40 δευτερόλεπτα. Μετά ακριβώς από αυτόν τον χρόνο η φλόγα σταδιακά μειώνεται, στα δυο λεπτά βρίσκεται στα 5m και στα δυο λεπτά και είκοσι δευτερόλεπτα στα 4m. Από εκεί και έπειτα και για ενάμισι περίπου λεπτά ουσιαστικά αργοκαίει δεδομένου ότι όπως σημειώθηκε και προηγουμένως, το μεγαλύτερο μέρος της δασικής ύλης σε αυτή τη ζώνη έχει καεί. Συνολικά η καύση διαρκεί για περίπου 4 λεπτά.



Σχήμα 52. Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην 1<sup>η</sup> ζώνη.

## 2<sup>η</sup> Ζώνη

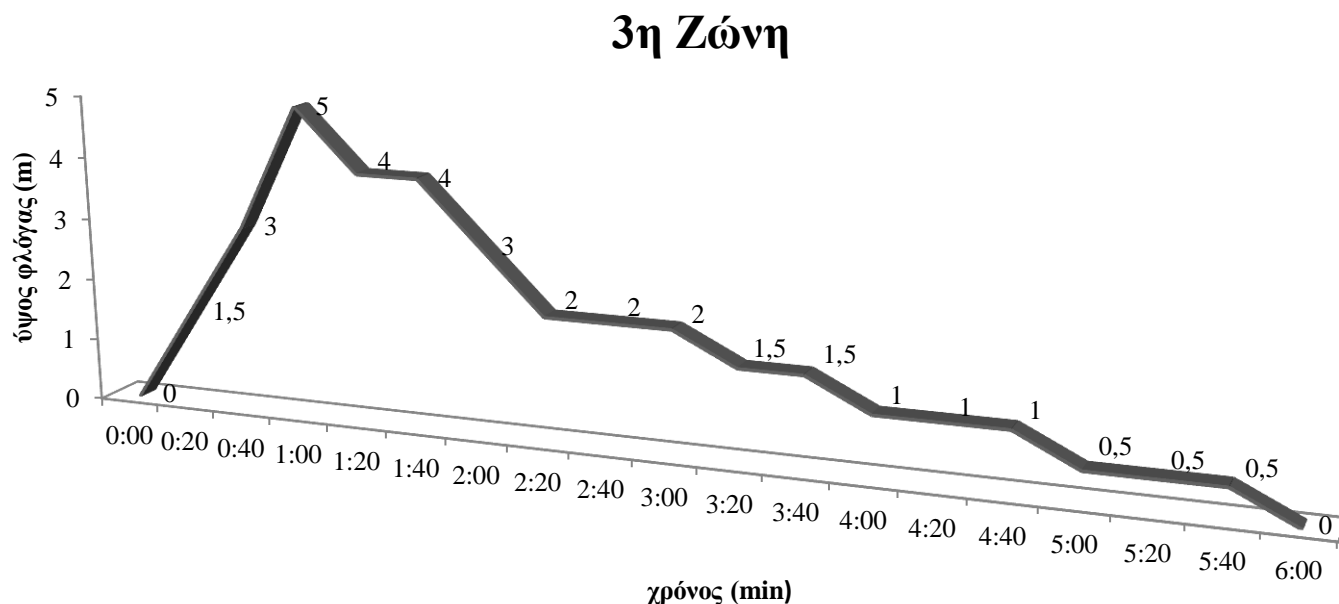
Στη 2<sup>η</sup> ζώνη στην οποία έχει εφαρμοστεί DAP στη δασική ύλη, το μέγιστο ύψος της φλόγας παρατηρείται μετά από ένα λεπτό και είναι 5m (Σχήμα 53). Στον αντίστοιχο χρόνο στην 1<sup>η</sup> ζώνη (Σχήμα 52) το ύψος είναι 6m. Το ύψος της φλόγας μετά από αυτό τον χρόνο σταδιακά μειώνεται και φτάνει τα 2,5m στα τρία λεπτά. Έπειτα για τα επόμενα τρία λεπτά η φλόγα αργοκαίει. Συνολικά η καύση διαρκεί για περίπου έξι λεπτά. Σε αυτήν τη ζώνη λοιπόν, το φαινόμενο της καύσης είναι λιγότερο έντονο γιατί α) μειώνεται το μέγιστο ύψος της φλόγας και β) το φαινόμενο εκτυλίσσεται πιο αργά και με χαμηλότερου ύψους φλόγα. Μειώνεται δηλαδή ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (Heat Release Rate).



Σχήμα 53. Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στη 2<sup>η</sup> ζώνη.

### 3<sup>η</sup> Ζώνη

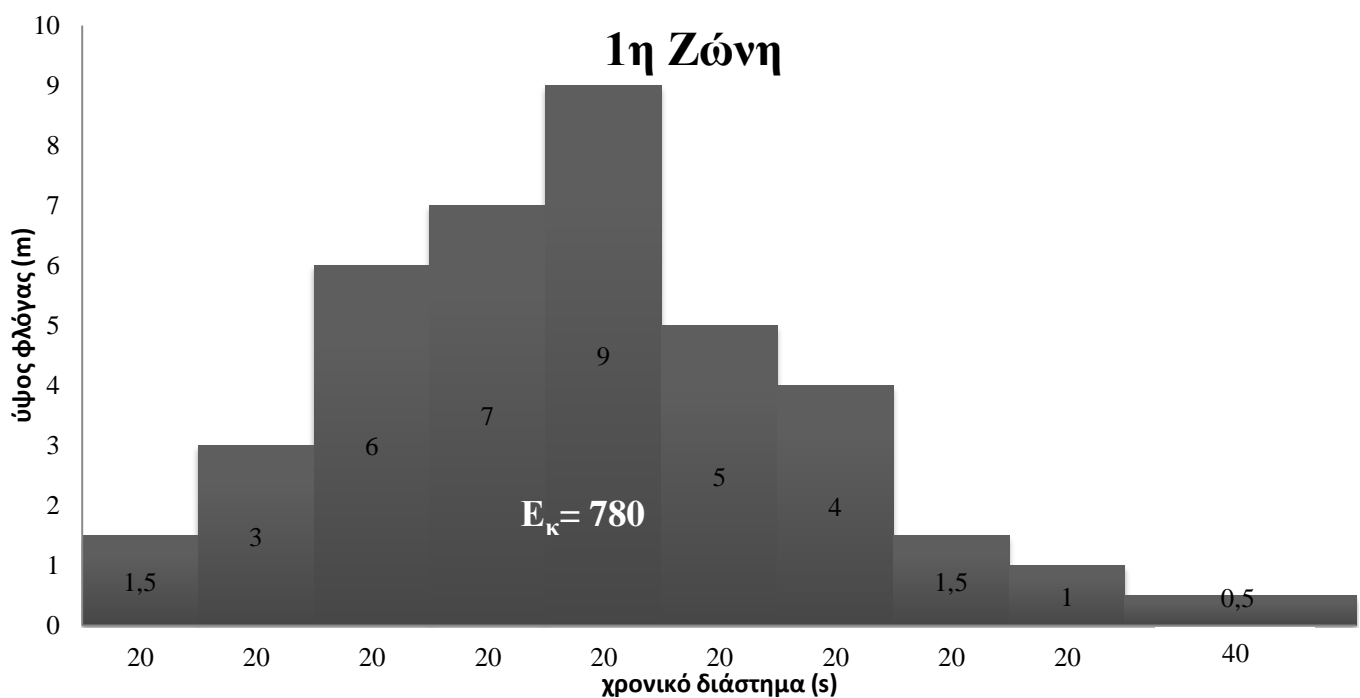
Στην 3<sup>η</sup> ζώνη στην οποία έχει εφαρμοστεί DAP και Securoc, το μέγιστο ύψος της φλόγας παρατηρείται μετά από ένα λεπτό και είναι 5m (Σχήμα 54). Μέχρι αυτήν τη χρονική στιγμή η συμπεριφορά της φλόγας είναι ίδια με αυτήν της 2<sup>ης</sup> ζώνης όπου η δασική ύλη είχε επεξεργαστεί μόνο με DAP (Σχήμα 53). Έπειτα όμως η σταδιακή ελάττωση της φλόγας είναι μεγαλύτερη. Στα τρία λεπτά φτάνει τα 2m (2,5m στη 2<sup>η</sup> ζώνη). Έπειτα για τα επόμενα τρία λεπτά η φλόγα αργοκαίει σε ακόμη χαμηλότερα ύψη σε σχέση με τη 2<sup>η</sup> ζώνη. Συνολικά η καύση διατηρείται για περίπου έξι λεπτά. Ο συνδυασμός των DAP και Securoc σε σύγκριση με το DAP μόνο του, μειώνει ακόμη περισσότερο τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας (HRR).



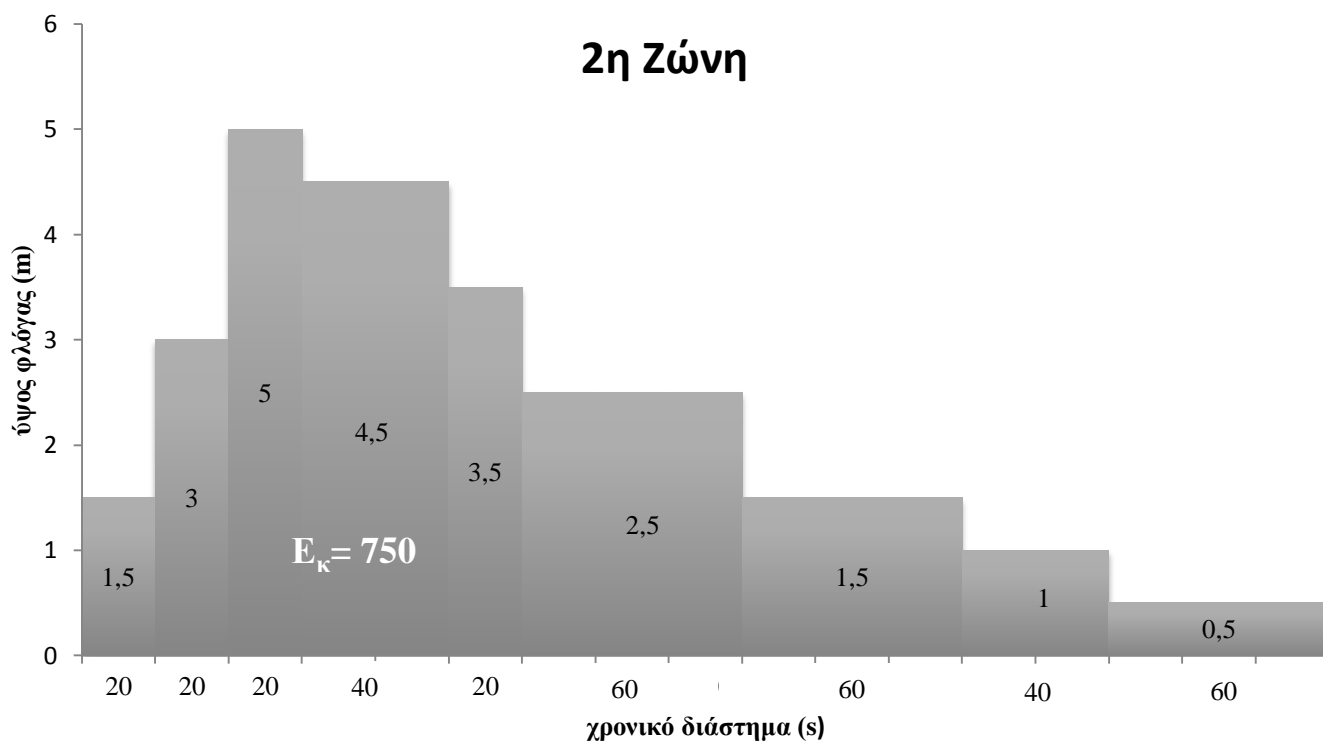
Σχήμα 54. Διαγραμματική απεικόνιση του ύψους φλόγας σε διάφορους χρόνους στην τρίτη ζώνη.

### Ενέργεια που απελευθερώνεται σε κάθε ζώνη

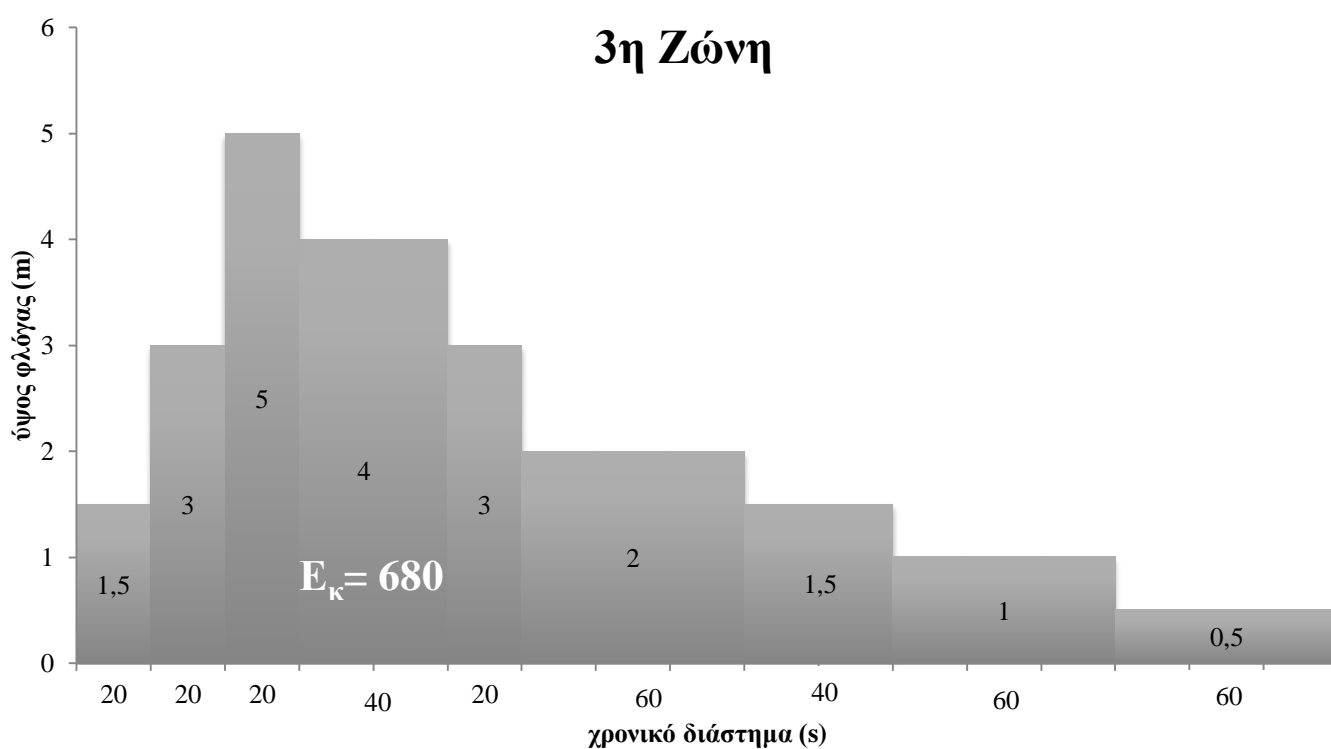
Σε αυτό το πείραμα έγινε προσπάθεια σύνδεσης του ύψους της φλόγας με την εκλυόμενη ενέργεια. Η φλόγα διατηρήθηκε σε κάθε ύψος για ορισμένο χρονικό διάστημα. Οι μεταβολές του ύψους της φλόγας σε συνάρτηση με το αντίστοιχο χρονικό διάστημα παρουσιάζονται για την 1<sup>η</sup> ζώνη στο Σχήμα 55, για τη 2<sup>η</sup> ζώνη στο Σχήμα 56 και για την 3<sup>η</sup> ζώνη στο Σχήμα 57. Η επιφάνεια του διαγράμματος η οποία προκύπτει από το άθροισμα των επιφανειών των επιμέρους ορθογωνίων (ύψος φλόγας x χρονικό διάστημα) μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της εκλυόμενης ενέργειας από την καύση της δασικής ύλης (Σχήματα 55-57). Η ενέργεια αυτή ( $E_K$ ) ισούται με 780, 750 και 680 μονάδες (arbitrary units) για την 1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> ζώνη αντίστοιχα (Σχήμα 58).



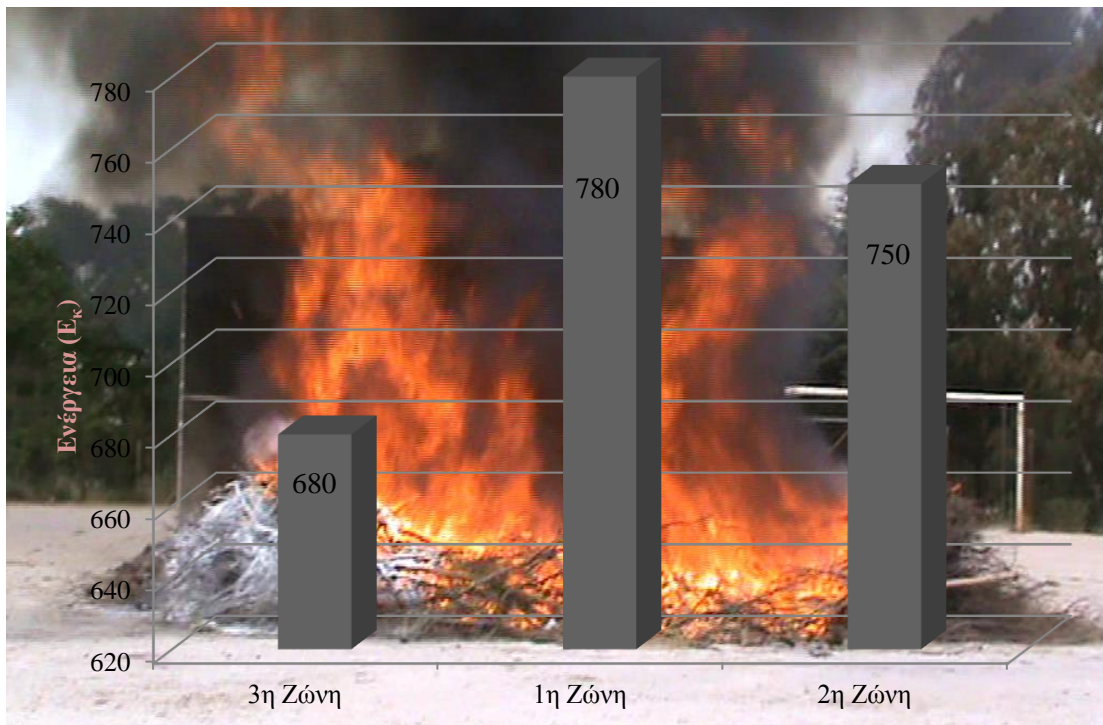
Σχήμα 55. Διατήρηση της φλόγας σε κάθε ύψος προς το αντίστοιχο χρονικό διάστημα στην 1<sup>η</sup> ζώνη.



Σχήμα 56. Διατήρηση της φλόγας σε κάθε ύψος προς το αντίστοιχο χρονικό διάστημα στη 2<sup>η</sup> ζώνη.



Σχήμα 57. Διατήρηση της φλόγας σε κάθε ύψος προς το αντίστοιχο χρονικό διάστημα στην 3<sup>η</sup> ζώνη.



Σχήμα 58. Συνολική ενέργεια που απελευθερώνεται στις τρεις ζώνες.

Η μείωση της εκλύομενης ενέργειας ( $E_k$ ) στη 2<sup>η</sup> ζώνη (επεξεργασμένη με DAP) είναι 4% και στην 3<sup>η</sup> ζώνη (επεξεργασμένη με DAP και Securoc) είναι περίπου 15%. Είναι προφανές πως ο συνδυασμός των δυο επιβραδυντικών υλικών μειώνει περισσότερο το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση της δασικής ύλης.

### 14.3. Συμπεράσματα

Παραπάνω περιγράφηκε πείραμα μεγάλης κλίμακας για τη διερεύνηση της επιβραδυντικής δράσης των DAP και Securoc, σε μια έκταση 36m<sup>2</sup> καλυμμένη με τις δασικές ύλες *Pinus halepensis*, *Quercus Coccifera* και *Olea europaea*. Η έκταση χωρίστηκε σε τρεις ζώνες, η μια δεν επεξεργάστηκε με κάποιο επιβραδυντικό υλικό, η δεύτερη επεξεργάστηκε με DAP και η τελευταία με DAP και Securoc. Τα επιβραδυντικά υλικά αύξησαν τη διάρκεια καύσης και ελάττωσαν το ύψος της φλόγας, μείωσαν με άλλα λόγια τον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας (Heat Release Rate, HRR). Η συνολική διάρκεια της καύσης αυξήθηκε και στις δυο ζώνες που επεξεργάστηκαν με τα επιβραδυντικά υλικά από περίπου τέσσερα λεπτά που διήρκησε στην πρώτη ζώνη σε έξι λεπτά. Το μέγιστο ύψος της φλόγας μειώθηκε από τα 9m που παρατηρήθηκε στην πρώτη ζώνη στα 4,5m στη ζώνη που εφαρμόστηκε το DAP και στα 4m στη ζώνη που επεξεργάστηκε με DAP και Securoc. Επίσης στις δυο ζώνες που επεξεργάστηκαν με τα επιβραδυντικά υλικά μειώθηκε το ποσό της εκλύομενης ενέργειας, στη ζώνη που επεξεργάστηκε με DAP κατά 4% και στη ζώνη που επεξεργάστηκε με τον συνδυασμό των DAP και Securoc κατά 15%.



## 15. Συμπεράσματα

### 15.1. Επιμέρους Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη είχε ως αντικείμενο την αξιολόγηση της επιβραδυντικής και συνεργιστικής δράσης διαφόρων χημικών πρόσθετων (χημικών επιβραδυντών) σε φυσικά πολυμερή (δασικές ύλες). Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε μικρή, μεσαία και μεγάλη κλίμακα. Στη μικρή κλίμακα ανήκουν οι αναλυτικές τεχνικές (θερμική ανάλυση (TGA), φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR-ATR)), στη μεσαία ανήκουν εργαστηριακές τεχνικές όπως η μέθοδος ελαχίστου οξυγόνου (RLOI) και στη μεγάλη κλίμακα τα πειράματα πεδίου. Ως επιβραδυντικά πρόσθετα εξετάστηκαν όχι μόνο γνωστά για τη δράση τους ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά αλλά και νέα, όπως τα φυσικά απαντώμενα ορυκτά υδρομαγνησίτης  $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)]$  και χουντίτης  $[Mg_3Ca(CO_3)_4]$  καθώς και το πηκτικό (gel) πολυακρυλικό νάτριο  $[(-CH_2-CH(COONa)-)_n]$ .

- ❖ Επιμέρους συμπεράσματα έχουν δοθεί ήδη στις παραπάνω ενότητες. Ανακεφαλαιώνοντας τα συμπεράσματα είναι:

#### (1) Διερεύνηση της επίδρασης του DAP στο φύλλωμα της *Olea europaea*

Διερευνήθηκε η επιβραδυντική δράση του DAP στο φυσικό πολυμερές *Olea europaea*, με τη χρήση των μεθόδων TGA και FTIR-ATR.

Προκειμένου να εξεταστεί αν το DAP έχει χημική (chemical effect) ή προσθετική επίδραση (additive effect) στην *Olea europaea* κατασκευάστηκε μια θεωρητική TGA καμπύλη και συγκρίθηκε με την πειραματική TGA καμπύλη της *Olea europaea* που έχει επεξεργαστεί με DAP. Οι δυο καμπύλες δε συμπίπτουν άρα δεν πρόκειται για προσθετική επίδραση αλλά για χημική.

Τα στερεά υπολείμματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες διασπάσεων της *Olea europaea* που προκύπτουν από τον θερμοζυγό αναλύθηκαν με FTIR-ATR. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ATR φασμάτων που αποδίδονται στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (ημικυτταρίνες, κυτταρίνη και λιγνίνη) εξακολουθούν να εμφανίζονται στα φάσματα της *Olea europaea* σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσία του DAP. Αυτό σημαίνει πως τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παρουσία του DAP διασπώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ο συνδυασμός των TGA και FTIR-ATR αποδεικνύεται χρήσιμο εργαλείο για τη διερεύνηση της επίδρασης ενός χημικού επιβραδυντή στην θερμική διάσπαση ενός φυσικού πολυμερούς.

**(2) Θερμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δράσης χημικών επιβραδυντών σε φυσικά πολυμερή - εισαγωγή μαθηματικού τύπου.**

Μια νέα μέθοδος βασισμένη στη μαθηματική επεξεργασία των DTG καμπυλών, προτάθηκε για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των χημικών επιβραδυντών που εφαρμόζονται σε φυσικά πολυμερή.

Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί ως ένα αξιόπιστο εργαλείο για τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας διάφορων χημικών επιβραδυντών γιατί συνδυάζει πολλαπλούς παράγοντες της διαφορικής θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και συγκεκριμένα το βάθος της κύριας κορυφής ( $d_{max}$ ), τη θερμοκρασία διάσπασης της κύριας κορυφής ( $T_{peak}$ ), το θερμοκρασιακό εύρος της DTG καμπύλης ( $\Delta T$ ) και την απώλεια μάζας ( $S$ ).

Τέσσερα υλικά (DAP, AS,  $NaHCO_3$  και  $NH_4Br$ ), ήδη γνωστά για την επιβραδυντική τους ικανότητα, εξετάστηκαν στο φυσικό πολυμερές *Olea europaea*. Η σειρά αποτελεσματικότητας με βάση τη μέθοδο είναι:  $NH_4Br$ , DAP, AS και  $NaHCO_3$ .

Έχοντας το πλεονέκτημα να λαμβάνει υπόψη τέσσερις σημαντικούς παράγοντες ταυτόχρονα, μπορεί να θεωρηθεί καταλληλότερη για πιο περίπλοκες περιπτώσεις όπου θα υπάρχουν για παράδειγμα πάνω από ένα χημικά πρόσθετα ή συστήματα που αποτελούνται από διαφορετικά επιβραδυντικά πρόσθετα όπως για παράδειγμα κάποιο ορυκτό και gel (περιπτώσεις συνέργειας).

Ακόμη, με την ίδια μέθοδο, υπολογίστηκε η τιμή βέλτιστης συγκέντρωσης ενός χημικού επιβραδυντή πάνω σε μια δασική ύλη (6,5 % w/w DAP για την *Olea europaea*).

**(3) Θερμική ανάλυση και εφαρμογή του μαθηματικού τύπου για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ χημικών επιβραδυντών.**

Την πρώτη θέση στη σειρά κατάταξης μεταξύ των  $NH_4Br$ , DAP, AS και  $NaHCO_3$  όπως προκύπτει με τη μέθοδο αξιολόγησης της επιβραδυντικής απόδοσης, κατέχει το  $NH_4Br$ . Επειδή όμως όπως είναι γνωστό το  $NH_4Br$  ως αλογονούχος επιβραδυντής είναι επιβλαβής για το περιβάλλον υπάρχει ανάγκη η χρήση του να μετριαστεί. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω του συνδυασμού του με άλλα επιβραδυντικά συστήματα, κάτι που θα οδηγεί σε αυξημένη αποτελεσματικότητα αλλά και μεγαλύτερη φιλικότητα προς το περιβάλλον. Για αυτόν τον λόγο διερευνήθηκε η συνέργεια μεταξύ των  $NH_4Br$ , DAP, AS και  $NaHCO_3$ . Παράλληλα εξετάστηκε η πιθανή συνέργεια μεταξύ των DAP, AS και  $NaHCO_3$ . Στα διμερή συστήματα των  $NH_4Br$ , DAP και AS παρατηρήθηκε

συνέργεια ενώ το  $\text{NaHCO}_3$  έδρασε ανταγωνιστικά με τους άλλους τρεις επιβραδυντές.

Συνυπολογίζοντας το κόστος αγοράς με τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου δόθηκαν βέλτιστες οικονομικές λύσεις για την επιλογή χημικών επιβραδυντικών μέσων που εφαρμόζονται σε δεδομένο καύσιμο υλικό (πολυμερές). Τα AS και  $\text{NaHCO}_3$  παρουσιάζονται ως καλύτερες λύσεις. Όμως το  $\text{NaHCO}_3$  θεωρείται η βέλτιστη λύση αν ληφθούν υπόψη και περιβαλλοντικά κριτήρια δεδομένου ότι τα άλατα αμμωνίου του AS είναι εν δυνάμει τοξικά (νιτρική δηλητηρίαση).

#### **(4) Εφαρμογή θερμικής ανάλυσης για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.**

Η συνέργεια είναι ένα ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπίζεται ευρύτερα καθώς μπορεί να παρατηρείται μεταξύ ανόμοιων υλικών με άσχετες εφαρμογές το καθένα. Σε αυτήν την εργασία συνδυάστηκαν το πολυακρυλικό νάτριο (gel) και τα ορυκτά υδρομαγνησίτης και χουντίτης.

Το μίγμα GCR είχε καλύτερη επιβραδυντική δράση από το gel και τα ορυκτά ξεχωριστά, αυξάνοντας το στερεό υπόλειμμα περισσότερο από το κάθε ένα χωριστά και μειώνοντας περισσότερο τόσο τις θερμοκρασίες έναρξης των διασπάσεων (onset) όσο και τον ρυθμό απώλειας μάζας. Η συνέργεια μεταξύ των ορυκτών και πολυακρυλικού νατρίου οφείλεται στη συμπληρωματικότητα των μηχανισμών δράσης. Η δράση του πολυακρυλικού νατρίου οφείλεται στη μεγάλη κατακράτηση νερού (το νερό εξατμίζεται απορροφώντας θερμότητα και προστατεύοντας με αυτόν τον τρόπο το υλικό). Τα ορυκτά διασπώνται ενδόθερμα, κατά τη διάσπασή τους παράγονται μη εύφλεκτα αέρια κτλ Η συμπληρωματικότητα των μηχανισμών τους οφείλεται και στις διαφορετικές θερμοκρασίες δράσης τους, με το πολυακρυλικό νάτριο να επιδρά πιο πολύ σε χαμηλές θερμοκρασίες με την εξάτμιση του νερού και το ορυκτό σε υψηλότερες με τη διάσπασή του.

Ακόμη το προτεινόμενο μίγμα είναι οικονομικά πιο συμφέρον σε σχέση με άλλα επιβραδυντικά ευρέως χρησιμοποιούμενα.

**(5) Πείραμα πεδίου για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης μίγματος gel-ορυκτού πάνω σε ξύλο *Pinus sylvestris* L.**

Έγινε προσπάθεια σύνδεσης των αποτελεσμάτων μικρής κλίμακας (θερμική ανάλυση) για τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ ορυκτών και πολυακρυλικού νατρίου με ένα πείραμα πεδίου (μεγάλη κλίμακα).

Τα πειράματα πεδίου είναι δαπανηρά και χρονοβόρα στον σχεδιασμό και στην υλοποίησή τους. Η μετάβαση από τη μικρή στη μεγάλη κλίμακα όμως είναι πολύ σπουδαία για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της πρώτης. Η πραγματοποίηση αυτού του πειράματος πεδίου λοιπόν δίνει την ευκαιρία αξιολόγησης της θερμικής ανάλυσης.

Πράγματι, η συνέργεια μεταξύ gel και ορυκτού στο ξύλο επιβεβαιώνεται και με το πείραμα πεδίου. Η κατακράτηση του μίγματος είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με κάθε υλικό χωριστά και αυτό επιφέρει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Μάλιστα στην κατακράτηση οφείλεται και η διαφορά στην κατάταξη έτσι όπως προκύπτει από το πείραμα πεδίου και τη θερμική ανάλυση μεταξύ του μίγματος gel-ορυκτού και ενός από τους πιο διαδεδομένους επιβραδυντές μακράς διάρκειας, του DAP. Στο πείραμα πεδίου στην πρώτη θέση όσον αφορά την αποτελεσματικότητα βρίσκεται το μίγμα gel-ορυκτού, ενώ στη θερμική ανάλυση όπου δεν μπορεί να ληφθεί ως παράγοντας η κατακράτηση, πρώτο είναι το DAP.

**(6) Πείραμα πεδίου προσομοίωσης δασικής πυρκαγιάς για την αξιολόγηση χημικών επιβραδυντών.**

Εξετάστηκε με πείραμα μεγάλης κλίμακας η επιβραδυντική δράση των DAP και Securoc, σε μια έκταση 36m<sup>2</sup> καλυμμένη με τις δασικές ύλες *Pinus halepensis*, *Quercus Coccifera* και *Olea europaea*. Τα επιβραδυντικά υλικά αύξησαν τη διάρκεια καύσης και ελάττωσαν το ύψος της φλόγας, μείωσαν με άλλα λόγια τον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας (Heat Release Rate, HRR). Ο συνδυασμός των DAP και Securoc ήταν πιο αποτελεσματικός σε σύγκριση με το DAP όταν εφαρμόστηκε μόνο του. Επίσης, το ποσό της εκλυόμενης ενέργειας μειώθηκε από το DAP κατά 4% και από τον συνδυασμό των DAP και Securoc κατά 15%.

## 15.2. Γενικά Συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα αυτής της μελέτης συνοψίζονται παρακάτω:

Η συνέργεια είναι ένα πολύ μεγάλο ζήτημα στην αντιμετώπιση των πυρκαγιών με επιβραδυντικά πρόσθετα και για αυτόν τον λόγο είναι σημαντικό να μπορεί να προσδιοριστεί ποιοτικά καθώς και ποσοτικά. Παράμετροι από τη θερμική ανάλυση και συγκεκριμένα τη διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (DTG) μπορούν να συνδυαστούν σε μια συλλογιστική και με μια μαθηματική επεξεργασία να προσδιορίζεται ποσοτικά η συνέργεια μεταξύ διάφορων επιβραδυντικών υλικών που εφαρμόζονται σε φυσικά πολυμερή.

Η συνέργεια δεν αφορά απλά τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των επιβραδυντικών συστημάτων αλλά συνδέεται και με περιβαλλοντικές καθώς και οικονομικές παραμέτρους. Για παράδειγμα οι χημικοί επιβραδυντές που περιέχουν κάποιο αλογόνο στο μόριό τους είναι πολύ αποτελεσματικοί αλλά ταυτόχρονα είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον. Έτσι προκύπτει η ανάγκη αντικατάστασής τους με άλλα επιβραδυντικά συστήματα πιο φιλικά προς το περιβάλλον τα οποία χάρη στη μεταξύ τους συνέργεια να είναι εξίσου αποτελεσματικά. Τα φωσφορικά και θειϊκά αμμωνιόντα μπορούν να αποτελέσουν τέτοια συστήματα. Ακόμη τα θειϊκά αμμωνιόντα έχουν πολύ χαμηλό κόστος αγοράς σε σύγκριση με άλλους χημικούς επιβραδυντές.

Η αναζήτηση για νέα συστήματα υλικών με επιβραδυντική δράση είναι διαρκής και οδήγησε στον συνδυασμό δυο τελείως διαφορετικών υλικών, ενός ορυκτού (μίγμα υδρομαγνησίτη-χουντίτη) και ενός πηκτικού (πολυακρυλικό νάτριο). Η συνέργεια μεταξύ των δυο υλικών οφείλεται στον συνδυασμό των διαφορετικών μηχανισμών δράσης του καθενός. Και τα δυο υλικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους αγοράς, οπότε αποτελούν μια νέα πρόταση στο κεφάλαιο της επιβράδυνσης των δασικών πυρκαγιών και των πυρκαγιών ξύλινων κατασκευών.

Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με τη συνέργεια και την αποτελεσματικότητα των επιβραδυντικών συστημάτων απαιτείται συνδυασμός τόσο πειραμάτων της ίδιας κλίμακας όσο και πειραμάτων από διαφορετικές κλίμακες. Όσον αφορά την πρώτη περίπτωση, ο συνδυασμός της θερμικής ανάλυσης και της φασματοσκοπίας υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR), αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τη διερεύνηση της επίδρασης ενός χημικού επιβραδυντή στη θερμική διάσπαση ενός φυσικού πολυμερούς. Η θερμική ανάλυση συνδυάζεται και με τη μέθοδο ελαχίστου οξυγόνου (μεσαία κλίμακα) για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής απόδοσης και τη διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ διάφορων επιβραδυντικών υλικών.

Τέλος είναι σημαντικό να τονιστεί η σημασία των πειραμάτων πεδίου αλλά ταυτόχρονα και η ανάγκη σύνδεσης των αποτελεσμάτων με αυτά των πειραμάτων μικρής κλίμακας. Τα πειράματα πεδίου προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες στον μεγαλύτερο δυνατό βαθμό σε σχέση με τα πειράματα μεσαίας και μικρής κλίμακας. Είναι όμως χρονοβόρα στον σχεδιασμό τους και μεγάλου κόστους στην υλοποίησή τους. Για αυτόν τον λόγο δεν είναι πάντοτε δυνατό να πραγματοποιούνται τέτοιας κλίμακας πειράματα και προκύπτει η ανάγκη αντικατάστασής τους με πειράματα μικρής κλίμακας τέτοια που να δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα.

## 16. Προοπτικές

Από αυτήν τη μελέτη ανοίγονται πολλές προοπτικές οι κυριότερες εκ των οποίων συνοψίζονται παρακάτω.

Προτείνεται βελτίωση της μεθόδου με εισαγωγή στον μαθηματικό τύπο (Κεφάλαιο 10) συντελεστών βαρύτητας για κάθε παράγοντα. Επίσης, προτείνεται η χρήση του τύπου για την αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης (*Efficiency*) των χημικών επιβραδυντών σε μαθηματικά μοντέλα περιγραφής, πρόβλεψης και δράσης τους σε φυσικά πολυμερή, καθώς και η χρήση του τύπου σε συνδυασμό με CFD ανάλυση (Computational Fluid Dynamics)<sup>17</sup>.

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε διπλά συστήματα επιβραδυντικών υλικών, όμως μπορεί να επεκταθεί σε πολλαπλά συστήματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή της και σε συστήματα ενσωμάτωσης των χημικών επιβραδυντών σε συνθετικά πολυμερή (*blending*).

Ένα από τα διπλά συστήματα που εξετάστηκαν είναι το μίγμα gel(πολυακρυλικό νάτριο) - ορυκτό (υδρομαγνησίτης-χουντίτης) το οποίο εφαρμόστηκε πάνω σε ξύλο *Pinus Sylvestris* L. Προτείνεται αξιολόγηση της επιβραδυντικής του απόδοσης και σε άλλα φυσικά πολυμερή καθώς και σε συνθετικά.

Επιπλέον προτείνεται ο συνδυασμός της θερμικής ανάλυσης και με άλλες μεθόδους μικρής και μεσαίας κλίμακας για τη διερεύνηση της συνέργειας επιβραδυντικών συστημάτων. Για παράδειγμα με απευθείας σύνδεση του θερμοζυγού με υπέρυθρη φασματομετρία (FTIR), μπορούν να προσδιοριστούν τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης που παράγονται μέσα στον θερμοζυγό σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η θερμική ανάλυση μπορεί ακόμη να συνδυαστεί με θεرمιδόμετρο κώνου (Cone calorimeter), θεرمιδόμετρο βόμβας (Bomb calorimeter) κτλ.

Τέλος, κρίνεται απαραίτητη η υλοποίηση περισσότερων πειραμάτων πεδίου προσομοίωσης δασικής πυρκαγιάς. Ο πρώτος λόγος είναι η ανάγκη αξιολόγησης της επιβραδυντικής δράσης του μίγματος gel-ορυκτού στο ξύλο και γενικά σε δασικές ύλες στην περίπτωση δασικής πυρκαγιάς. Ο δεύτερος λόγος είναι η αξιολόγηση της επιβραδυντικής απόδοσης διάφορων υλικών με προσδιορισμό περισσότερων παραμέτρων πέρα από το ύψος της φλόγας και τους χρόνους που υπολογίστηκαν σε αυτήν τη μελέτη. Τέτοιες παραμέτρους αποτελούν το στερεό υπόλειμμα, η εκπομπή καπνού και η θερμοκρασία φλόγας.

<sup>17</sup> Με μαθηματικά μοντέλα και CFD ανάλυση έχουν ασχοληθεί εκτενώς οι N. Μαρκάτος et al. [147-148].

## Βιβλιογραφία

1. A.R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardant Materials*, Cambridge England: Woodhead Publishing Ltd, 2001, p. 1.
2. J. Perez, J. Munoz-Dorado, T. Rubia, J. Martinez, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview, *International Microbiology* 5 (2002) 53–63.
3. Sánchez, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnology Advances* 27 (2009) 185–194.
4. S. Stefanidis, K. Kalogiannisa, E. Iliopoulou, C. Michailofa, P. Pilavachib, A. Lappas, A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 143–150.
5. Friedman, Raymond, *Principles of Fire Protection Chemistry* (2nd edn), Quincy, Massachusetts: NFPA, 1989.
6. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781–1788.
7. W. D. Ellis, Thermogravimetry of wood reacted with hexamethylphosphorus triamide as a flame retardant treatment, *Thermochimica Acta* 188 (1991) 213–219.
8. C. Beyler, M. Hirschler, Thermal decomposition of polymers, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (2nd edn), Quincy, Massachusetts: NFPA, 1995.
9. E. Windeisen, G. Wegener, Behaviour of lignin during thermal treatments of wood, *Industrial Crops and Products* 27 (2008) 157–162.
10. F.L. Fire, *Combustibility of Plastics*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
11. A.L. Sullivan, R. Ball, Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass, *Atmospheric Environment* 47 (2012) 133–141.
12. T. Hirata, T. Nishimoto, DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants, *Thermochimica Acta* 193 (1991) 99–106.
13. X. Zhanga, W. Yang, C. Dong, Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) 19–27.
14. X. Baia, P. Johnston, S. Sadula, R. Brown, Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 58–65.



15. Y. Sun, J. Wen, F. Xu, R. Sun, Structural and thermal characterization of hemicelluloses isolated by organic solvents and alkaline solutions from *Tamarix austromongolica*, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5947–5951.
16. Φιλίππου, Ι. Χημεία και Χημική τεχνολογία του ξύλου. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσ/νίκη, 1986.
17. Γρηγορίου, Θ. Σημειώσεις Χημείας και Χημικής τεχνολογία του ξύλου. Α.Π.Θ., Θεσ/νίκη, 1985.
18. F. Sliwa, N. El Bounia, G. Marin, F. Charrier, F. Malet, A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 496-503.
19. A. De Chirico, M. Armanini, P. Chini, G. Cioccolo, F. Provasoli, G. Audisio, Flame retardants for polypropylene based on lignin, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 139–145.
20. M. P. Pandey, C. S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chemical Engineering Technology* 34 (2011) 29–41.
21. T. Barth, M. Kleinert, Motor Fuels From Biomass Pyrolysis, *Chemical Engineering Technology* 31 (2008) 773–781.
22. J.G. Quintiere, *Principles of Fire Behavior*, Albany: Delmar Publishers, 1998.
23. Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, Θεωρία και Τεχνική της Καύσης, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
24. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* 63 (2009) 100–125.
25. S. V. Levchik, Introduction to flame retardancy and polymer flammability, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites: by Alexander B. Morgan and Charles A. Wilkie*, John Wiley & Sons, 2007.
26. A. Tkac, Radical Processes in Polymer Burning and Its Retardation, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 19 (1981) 1475-1493.
27. H.C. Tran, Experimental data on wood materials, Heat release in fires, *Elsevier Applied Science* 11 (1992) 357-372.
28. L. Núñez-Regueira, J.A. Rodríguez-Añón, J. Proupín-Castiñeiras, Calorific values and flammability of forest species in Galicia. Coastal and hillside zones, *Bioresource Technology* 57 (1996) 283-289.

29. D.X.Viegas. Forest fire origin, behavior and evolution, Forest Fire Risk and Management, Proceedings of the European School of Climatology and Natural Hazards course held in Halkidiki, Greece. 1992, p.35.
30. Τσουμής, Γ. Επιστήμη και τεχνολογία του ξύλου, Τόμος Α. Θεσσαλονίκη, 1992.
31. W.C. Kuryla, A.J. Papa, Flame Retardancy of polymeric materials, New York : Marcel Dekker, 1973.
32. M.S. Cross, P.A. Cusack, P.R. Hornsby, Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 309-318.
33. J. Formosa, J.M. Chimenos, A.M. Lacasta, L. Haurie, Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection, Thermochemica Acta 515 (2011) 43–50.
34. A. Botha, C. A. Strydom, DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic magnesium carbonate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71 (2003) 987–995.
35. V. Vágvölgyi, R. L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf, E. Horváth, Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92 (2008) 893–897.
36. V. Realinho, L. Haurie, M. Antunes, J. Velasco, Thermal stability and fire behaviour of flame retardant high density rigid foams based on hydromagnesite-filled polypropylene composites, Composites: Part B 58 (2014) 553–558.
37. R. Ozao, R. Otsuka, Thermoanalytical investigation of huntite, Thermochemica Acta 86 (1985) 45–58.
38. L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite- A review, Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 2213-2225.
39. S. Liodakis, I. Antonopoulos, V. Tsapara, Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 96 (2009) 203-209.
40. S.Liodakis, I. Antonopoulos, T. Kakardakis, Evaluating the use of minerals as forest fire retardants, Fire Safety Journal 45 (2010) 98–105.
41. S. Liodakis, I. Antonopoulos, I.P. Agiovlasis, T. Kakardakis, Testing the fire retardancy of Greek minerals hydromagnesite and huntite on WUI forest species *Phillyrea latifolia* L., Thermochemica Acta 469 (2008) 43–51.

42. P. Georlette, Applications of halogen flame retardants, in: A.R. Horrocks and Cambridge, England: Fire Retardant Materials, Woodhead Publishing, 2001. pp. 264–292.
43. L. Erdey, S. Gal, G. Liptay, Thermoanalytical properties of analytical grade reagents ammonium salts, *Talanta* 11 (1964) 913.
44. S. Levchik, in: A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Hoboken: Wiley, Vol.1, 2007.
45. M. Lewin, E.D. Weil, Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers, in: A.R. Horrocks and D. Price, Fire Retardant Materials, Cambridge, England: Woodhead, 2001. pp. 31–68.
46. B.K. Kandola, A.R Horrocks, D. Price, G.V. Coleman, Flame retardant treatments of cellulose and their influence on cellulose pyrolysis, *Journal of Macromolecular Science- Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics* 36 (1996) 721–794.
47. E.D. Weil, Synergists, adjuvants and antagonists in flame retardant systems, in: A.F. Grand and C.A. Wilkie, Eds., Fire Retardancy of Polymeric Materials. New York : Marcel Dekker, 1999. pp. 115–145.
48. V. Babushok, W. Tsang, Inhibitor rankings for alkane combustion, *Combustion and Flame* 124 (2000) 488–506.
49. S. Zuo, Z. Xiao, J. Yang, Evolution of gaseous products from biomass pyrolysis in the presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 236–240.
50. S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis, Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles, *Thermochimica Acta* 444 (2006) 157–165.
51. M. Statheropoulos, S.A. Kyriakou, Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis, *Analytica Chimica Acta* 409 (2000) 203–214.
52. A.A. Pappa, N.E. Tzamtzis, M.K. Statheropoulos, S.E. Liodakis, G.K. Parissakis, A comparative study of the effects of fire retardants on the pyrolysis of cellulose and *Pinus halepensis* pine-needles, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31 (1995) 85-100.
53. N. Tzamtzis, S. Liodakis, A. Pappa, M. Statheropoulos, G. Parissakis, The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HP0}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the composition of volatile organic pyrolysis products of cellulose: PY-GC studies, *Polymer Degradation and Stability* 56 (1997) 287-290.

54. S. Liodakis, D. Bakirtzis, A.P. Dimitrakopoulos, Autoignition and thermogravimetric analysis of forest species treated with fire retardants, *Thermochimica Acta* 399 (2003) 31–42.
55. A. Pappa, K. Mikedi, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, TG-MS analysis for studying the effects of fire retardants on the pyrolysis of pine-needles and their components, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84 (2006) 655–661.
56. S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, D. Gakis, The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the spontaneous ignition properties of *Pinus halepensis* pine needles, *Fire Safety Journal* 37 (2002) 481–494.
57. A. Pappa, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, G. Parissakis, Thermal analysis of *Pinus halepensis* pine-needles and their main components in the presence of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , *Thermochimica Acta* 261 (1995) 165–173.
58. N. Tzamtzis, A. Pappa, A. Mourikis, The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the composition of the volatile organic pyrolysis products of *Pinus halepensis* pine-needles, *Polymer Degradation and Stability* 66 (1999) 55–63.
59. N. Tzamtzis, A. Pappa, M. Statheropoulos, C. Fasseas, Effects of fire retardants on the pyrolysis of *Pinus halepensis* needles using microscopic techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 147–156.
60. C. Di Blasi, C. Branca, A. Galgano, Thermal and catalytic decomposition of wood impregnated with sulfur- and phosphorus-containing ammonium salts, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 335–346.
61. C. Blasi, C. Branca, A. Galgano, Effects of diammonium phosphate on the yields and composition of products from wood pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 430–438.
62. D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, S. Liodakis, W. Ahmed, Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on ligno-cellulosic materials, *Thermochimica Acta* 486 (2009) 11–19.
63. Δ. Βορίσης, Η καταστολή των δασικών πυρκαγιών. Έκδοση Πυροσβεστικής Ακαδημίας, Αθήνα, 2004.
64. M. Shepherd, C. Smith, A. Ward, Improvements in or relating to fire retardant compositions, London: PCT, 2004.
65. E. Gallo, B. Scharrel, D. Acierno, P. Russo, Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides, *European Polymer Journal* 47 (2011) 1390–1401.

66. M. Dogan, A. Yılmaz, E.İ Bayramlı, Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2584-2588.
67. B.A. Howell, Development of additives possessing both solid-phase and gas-phase flame retardant activities, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2052–2057.
68. M. Modestia, A. Lorenzetti, F. Simioni, G. Camino, Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams, *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 195–202.
69. J. Jang, E. Lee, Improvement of the flame retardancy of papersludge/polypropylene composite, *Polymer Testing* 20 (2001) 7–13.
70. G. Chigwada, C.A. Wilkie, Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003) 551–557.
71. G. Huang, S. Wang, P. Song, C. Wu, S. Chen, X. Wang, Combination effect of carbon nanotubes with graphene on intumescent flame-retardant polypropylene nanocomposites, *Composites: Part A* 59 (2014) 18–25.
72. A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann, O. Hutzinger, Analysis and toxicity testing of combustion gases 2. Characterisation of combustion products from halogen-free flame-retardant duroplastic polymers for electronics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31 (1995) 141-156.
73. S. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science* 27 (2002) 1661–1712.
74. P. Wei, Z. Han, X. Xu, Z. Li, Synergistic flame retardant effect of SiO<sub>2</sub> in LLDPE/EVA/ATH blends, *Journal of Fire Sciences* 24 (2006) 487.
75. Z. Han, L. Dong, Y. Li, H. Zhao, A comparative study on the synergistic effect of expandable graphite with APP and IFR in polyethylene, *Journal of Fire Sciences* 25 (2007) 79.
76. E.S. Lee, Possible phosphorus-bromine synergy in polyester-cotton fabrics treated with tetrabromobisphenol-A and diammonium phosphate, *Journal of Applied Polymer Science* 84 (2002) 172-177.
77. P. Wei, J. Hao, J. Du, Z. Han, J. Wang, An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina, *Journal of Fire Sciences* 21 (2003) 17.
78. P. Wei, H. Li, P. Jiang, H. Yu, An Investigation on the flammability of halogen-free fire retardant PP–APP–EG systems, *Journal of Fire Sciences* 22 (2004) 367.

79. H. Demir, E. Arkis, D. Balkose, S. Ulku, Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives, *Polymer Degradation and Stability* 89 (2005) 478-483.
80. C. Gérard, G. Fontaine, S. Bourbigot, Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin, *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011) 1085–1090.
81. A. Castrovinci, G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez, M. Vouters, Ammonium polyphosphate–aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene–styrene block copolymer, *European Polymer Journal* 41 (2005) 2023–2033.
82. Q. Wang, J. Li, J. E. Winandy, Chemical mechanism of fire retardancy of boric acid on wood, *Wood Science and Technology* 38 (2004) 375–389.
83. E. D. Tomak, E. Baysal, H. Peker, The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of Scots pine, *Thermochimica Acta* 547 (2012) 76– 82.
84. K. Xie, A. Gao, Y. Zhang, Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen, *Carbohydrate Polymers* 98 (2013) 706– 710.
85. J. Jiang, J. Li , J. Hu, D. Fan, Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 2633–2637.
86. M. Gao, C. Y. Sun, C. X. Wang, Thermal degradation of wood treated with flame retardants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 85 (2006) 765–769.
87. J. Vasiljevic, S. Hadzic , I. Jerman, L. Cerne, B. Tomsic, J. Medved ,M. Godec, B. Orel, B. Simoncic, Study of flame-retardant finishing of cellulose fibres: Organiceinorganic hybrid versus conventional organophosphonate, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2602-2608.
88. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects?, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 579-589.
89. R. Torrecillas, A. Baudry, J. Dufay, B. Mortaigne, Thermal degradation of high performance polymers - influence on polyimide thermostability, *Polymer Degradation and Stability* 54 (1996) 267-274.
90. A.P. Dimitrakopoulos, Thermogravimetric analysis of Mediterranean plant species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60 (2001) 123-130.
91. H.A. Lecomte, J.J. Liggat, Commercial fire-retarded PET formulations-Relationship between thermal degradation behaviour and fire-retardant action, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 498-506.

92. Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004.
93. H. Jeske, A. Schirp, F. Cornelius, Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC), *Thermochimica Acta* 543 (2012) 165–171.
94. K.G. Pabeliña, C.O. Lumban, H.J. Ramos, Plasma impregnation of wood with fire retardants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272 (2012) 365–369.
95. A. Pappa, K. Miki, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry-mass spectroscopy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2003) 221-235.
96. R. Bassilakis, R.M. Carangelo, M.A. Wojtowicz, TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis, *Fuel* 80 (2001) 1765-1786.
97. ASTM Designation: D2863-00, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), U.S.A., 2000.
98. S. Lioudakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, V. Tsapara, How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI, *Thermochimica Acta* 477 (2008) 16-20.
99. W. Kemp, *Organic Spectroscopy*. London: Macmillan Press LTD, 1975.
100. M. Gao, B. Ling, S. Yang, M. Zhao, Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2005) 151–156.
101. W. Qingwen, L. Jian, L. Shujun, Fire-retardant mechanism of fire-retardant FRW by FTIR, *Frontiers of Forestry in China* 4 (2006) 438–444.
102. J. Li, B. Li, X. Zhang, R. Su, The study of flame retardants on thermal degradation and charring process of manchurian ash lignin in the condensed phase, *Polymer Degradation and Stability* 72 (2001) 493–498.
103. W. McCabe, J. Smith, P. Harriott, Βασικές φυσικές διεργασίες μηχανικής. Εκδόσεις Τζιόλα, επιμέλεια-μετάφραση Σ. Πολυματίδου, 6η έκδοση, 2001, σελ. 1120, 1129.
104. Δ. Βορίσης, Ανάπτυξη εργαστηριακών τεχνικών για τον προσδιορισμό της ευφλεκτικότητας δασικών υλών παρουσία χημικών επιβραδυντικών μέσων, Αθήνα 2006, Διδακτορική Διατριβή.
105. K.S. Chartzoulakis, Salinity and olive: Growth, salt tolerance, photosynthesis and yield, *Agricultural Water Management* 78 (2005) 108–121.

106. A. Requejo, A. Rodriguez, J. Colodette, J. Gomide, L. Jimenez, Comparative study of *Olea europaea* and *Eucalyptus Urofrandis* KRAFT pulps, *Cellulose Chemistry and Technology* 46 (2012) 517-524.
107. C. Alves, C. Gonçalves, A. Fernandes, L. Tarelho, C. Pio, Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types, *Atmospheric Research* 101 (2011) 692–700.
108. I. Chinou, Assessment report on *Olea europaea* L., folium, Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), 2011.
109. L. Valentín, B. Kluczek-Turpeinen, S. Willför, J. Hemming, A. Hatakka, K. Steffen, M. Tuomela, Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2203–2209.
110. ASTM 4933-91, Standard Guide for Moisture Conditioning of Wood and Wood-Based Materials, 1997.
111. S. Liodakis, D. Bakirtzis, A. Dimitrakopoulos, Ignition characteristics of forest species in relation to thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 390 (2002) 83.
112. S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, TG and autoignition studies on forest fuels, *Journal of Thermal and Analytical Calorimetry* 69 (2002) 519-528.
113. B. Mohebbi, Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood, *International Biodeterioration & Biodegradation* 55 (2005) 247–251.
114. P. Kaparaju, C. Felby, Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3175–3181.
115. W. Liu, L. Chen, Y. Wang, A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2487-2491.
116. P. Sittisart, M.M. Farid, Fire retardants for phase change materials, *Applied Energy* 88 (2011) 3140–3145.
117. M. Hagen, J. Hereid, M.A. Delichatsios, J. Zhang, D. Bakirtzis, Flammability assessment of fire-retarded Nordic Spruce wood using thermogravimetric analyses and cone Calorimetry, *Fire Safety Journal* 44 (2009) 1053–1066.
118. G.J. Griffin, The effect of fire retardants on combustion and pyrolysis of sugarcane bagasse, *Bioresource Technology* 102 (2011) 8199–8204.



119. H. Stapleton, S. Klosterhaus, S. Eagle, J. Fuh, J. Meeker, A. Blum, T. Webster, Detection of Organophosphate Flame Retardants in Furniture Foam and US House Dust, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 7490-7495.
120. D.G. Angeler, M. Rodriguez, S. Martin, J.M. Moreno, Assessment of application-rate dependent effects of a long-term fire retardant chemical (Fire Trol 934R) on *Typha domingensis* germination, *Environment International* 30 (2004) 375–381.
121. K. Burken, Evaluating the need to add a water based fire retardant polymer gel to Orange County Fire Rescue Department's arsenal for fire protection. Winter Park, Florida, 2002.
122. A.F. Grand, M. Mehrafza, Evaluation of the effectiveness of fire resistant durable agents on residential siding using an ICAL- based testing protocol, *Fire and Materials* 2001. 7th International Conference and Exhibition. Proceedings. Interscience Communications Limited. January 22-24, 2001, San Antonio, TX, 241-248 pp, 2001.
123. H. Yunchu, Z. Peijang, Q. Songsheng, TG–DTA studies on wood treated with flame-retardants, *Holz als Roh- und Werkstoff* 58 (2000) 35-38.
124. Q. Hongqiang, W. Weihong, J. Yunhong, X. Jixing, X. Jianzhong, Investigation on the thermal decomposition and flame retardancy of wood treated with a series of molybdates by TG–MS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105 (2011) 269-277.
125. M. Plucinski, J. Gould, G. McCarthy, J. Hollis, The effectiveness and efficiency of aerial firefighting in Australia, Part 1, Australia: Bushfire CRC Ltd, 2007.
126. K. Burke, Evaluating the need to add a water based fire retardant polymer gel to Orange County Fire Rescue Department's arsenal for fire protection, Orange County Fire Rescue Department, Winter Park, Florida, 2002.
127. A.F. Grand, M. Mehrafza, An investigation of the effectiveness of fire resistant durable agents on residential siding using an ICAL-based testing protocol. NIST, U.S., 2000.
128. A.F. Grand, An investigation of the Effectiveness of Fire Resistant Durable Agents on Residential Siding Using an ICAL-Based Testing Protocol. Study prepared for the Building and Fire Research Laboratory of the National Institute of Standards and Technology, 2000.
129. A.I. Miranda, J. Ferreira, J. Valente, P. Santos, J. H. Amorim, C. Borrego, Smoke measurements during experimental field fires, *International Journal of Wildland Fire* 14 (2005) 107–116.

130. A. Pitkänen, J. Kouki, H. Viiri, P. Martikainen, Effects of controlled forest burning and intensity of timber harvesting on the occurrence of pine weevils, *Hylobius* spp., in regeneration areas, *Forest Ecology and Management* 255 (2008) 522-529.
131. J.P. Lacaux, J.M. Brustet, R. Delmas, J.C. Menaut, L. Abbadie, B. Bonsang, H. Cachier, J. Baudet, M. O. Andreae, G. Helas, Biomass burning in the tropical savannas of Ivory Coast: An overview of the field experiment Fire of Savannas (FOS/DECAFE 91), *Journal of Atmospheric Chemistry* 22 (1995) 195-216.
132. F. Morandini, Y. Perez-Ramirez, V. Tihay, P. Santoni, T. Barboni, Radiant, convective and heat release characterization of vegetation fire, *International Journal of Thermal Sciences* 70 (2013) 83-91.
133. M.P. Plucinski, M.G. Cruz, J.S. Gould, E. Pastor, E. Planas, Y. Perez, G.J. McCarthy, Project fuse aerial suppression experiments, BUSHFIRE CRC LTD, 2010.
134. A. Agueda, E. Pastor, E. Planas, Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 782–796 .
135. S. Liodakis, G. Katsigiannis, G. Kakali, Ash properties of some dominant Greek forest species, *Thermochimica Acta* 437 (2005) 158-167.
136. V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, J. Rossi, Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena, *Thermochimica Acta* 497 (2010) 1–6.
137. S. Sasmal, V.V. Goud, K. Mohanty, Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels, *Biomass and bioenergy* 45 (2012) 212-220.
138. H.E. Anderson, R.C. Rothermel, Influence of moisture and wind upon the characteristics of free-burning fires, 10th Symposium (Intern.) on Combustion. pp. 1009-1019, The Combustion Institute, 1965.
139. F.Tan, X. Qian Ma, C. Feng, Investigation on combustion of fire retardant board under different N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> mixture gas atmospheres by using thermogravimetric analysis, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2076–2084.
140. S. Liodakis, T. Kakardakis, Measuring the relative particle foliar combustibility of WUI forest species located near Athens, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 93 (2008) 627-635.
141. J. McMurry, *Οργανική Χημεία Τόμος Ι. Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, 2002.

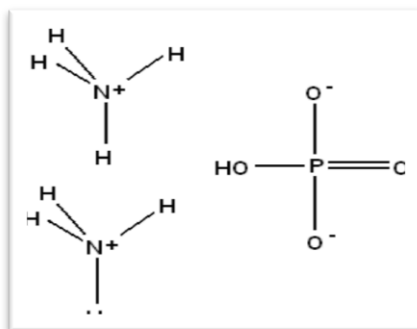
142. X. Baia, P. Johnston, R. Brown, An experimental study of the competing processes of evaporation and polymerization of levoglucosan in cellulose pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 130–136.
143. H. Cheema, A. El-Shafei, P. Hauser, Conferring flame retardancy on cotton using novel halogen-free flame retardant bifunctional monomers: synthesis, characterizations and applications, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 885– 893.
144. S. Nam, D. Parikh, B. Condon, Phosphorous-Nitrogen synergism in the fire barrier of greige cotton, New Orleans, LA : Beltwide Cotton Conferences, 2010.
145. S. Gaan, G. Sun, K. Hutches, M. Engelhard, Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus-nitrogen synergism, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2007) 99-108.
146. J. Xiao, Y. Hu, L. Yang, Y. Cai, L. Song, Z. Chen, W. Anhu, Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2093-2100.
147. E. Papanikolaou, A.G. Venetsanos, G.M. Cerchiara, M. Carcassi, N. Markatos, CFD simulations on small hydrogen releases inside a ventilated facility and assessment of ventilation efficiency, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2597-2605.
148. C.D. Argyropoulos, G.M. Sideris, M.N. Christolis, Z. Nivolianitou, N.C. Markatos, Modelling pollutants dispersion and plume rise from large hydrocarbon tank fires in neutrally stratified atmosphere, *Atmospheric Environment* 44 (2010) 803-813.

## Παραρτήματα

### Παράρτημα Α: Συντακτικοί τύποι και φυσικοχημικές ιδιότητες χημικών επιβραδυντικών ουσιών.

- DAP (  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$  )

Συντακτικός τύπος του DAP

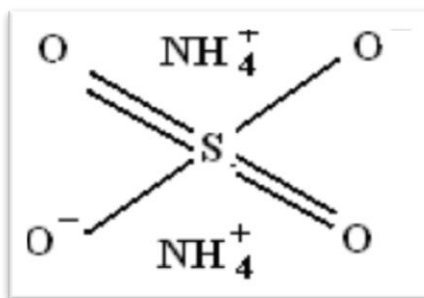


#### Φυσικοχημικές ιδιότητες του DAP

Φυσική κατάσταση	Άοσμο, λευκό, κρυσταλλικό στερεό.
Μοριακή μάζα	132,06
pH υδατικού διαλύματος 23 g/l	8
Πυκνότητα	1,619 g/mL
Σημείο τήξης	155 °C
Διαλυτότητα	57,5 g / 100 g H <sub>2</sub> O (0°C) 106,70 g / 100 g H <sub>2</sub> O (100°C)

- AS ( (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> )

Συντακτικός τύπος του AS

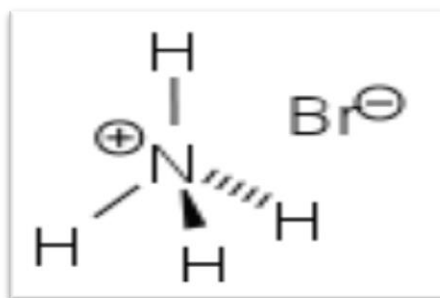


#### Φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο μορφών του AS

Φυσική κατάσταση	Λευκό, κρυσταλλικό στερεό, με ελαφρά αμμωνιακή οσμή
Μοριακή μάζα	132,14
Πυκνότητα	1,769 g/mL
Σημείο τήξης	513°C
Διαλυτότητα	70,6 g / 100 g H <sub>2</sub> O (0°C) 103,8 g / 100 g H <sub>2</sub> O (100°C)

- $\text{NH}_4\text{Br}$

Συντακτικός τύπος του  $\text{NH}_4\text{Br}$

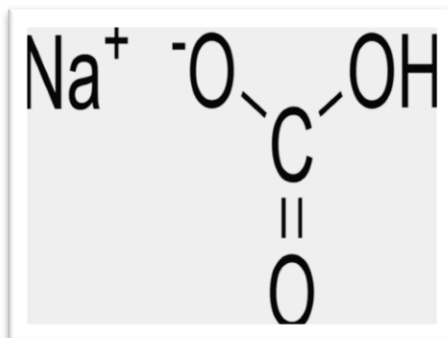


#### Φυσικοχημικές ιδιότητες του $\text{NH}_4\text{Br}$

Φυσική κατάσταση	Λευκή σκόνη
Μοριακή μάζα	97,94
Πυκνότητα	2,429 g/mL
Σημείο τήξης	452 °C
Διαλυτότητα	60,6 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$ (0 °C) 145 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$ (100 °C)

- $\text{NaHCO}_3$

Συντακτικός τύπος του  $\text{NaHCO}_3$



**Φυσικοχημικές ιδιότητες του  $\text{NaHCO}_3$**

Φυσική κατάσταση	Άοσμο, λευκό κρυσταλλικό στερεό
Μοριακή μάζα	84,007
Πυκνότητα	2,20 g /mL
Σημείο τήξης	50°C
Διαλυτότητα	69 g/L $\text{H}_2\text{O}$ (0 °C) 236 g/L $\text{H}_2\text{O}$ (100 °C)

## Παράρτημα Β: Τιμή αγοράς χημικών επιβραδυντών

Μέσες τιμές αγοράς χημικών επιβραδυντών στην παγκόσμια αγορά (έτος 2013,ελάχιστη παραγγελία:1 τόνος)

Χημικοί επιβραδυντές	Μέση τιμή / € kg <sup>-1</sup>
Gel	4.30*
CR	0.28
DAP	1.25
AS	0.35
NaHCO <sub>3</sub>	0.48
NH <sub>4</sub> Br	3.65

\* Σημειώνεται πως το gel προκύπτει με προσθήκη στο νερό 1-2 w/w %.



## Παράρτημα Γ: Ευρωκώδικας 5

Ο Ευρωκώδικας 5 (EN 1995), χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό έργων πολιτικού μηχανικού που αφορούν ξύλινες κατασκευές. Καλύπτει απαιτήσεις μηχανικής αντοχής, λειτουργικότητας, ανθεκτικότητας και πυρασφάλειας των ξυλίνων κατασκευών για το φέροντα οργανισμό των οποίων έχουν χρησιμοποιηθεί στοιχεία από φυσική ξυλεία (στρογγύλη, πελεκητή, ή πριστή) και βιομηχανικά παραγόμενα προϊόντα.

Ο Ευρωκώδικας 5 αποτελείται από τα παρακάτω επιμέρους κανονιστικά κείμενα:

- EN 1995-1-1: Γενικοί κανόνες και κανόνες για κτήρια
- EN 1995-1-2 : Γενικοί κανόνες – Δομικός Σχεδιασμός έναντι πυρκαγιάς
- EN 1995-2 : Γέφυρες

Στην παρούσα εργασία αναφέρεται μόνο το EN 1995-1-2.

Απέναντι στον κίνδυνο πυρκαγιάς έχουν διατυπωθεί κάποιες απαιτήσεις σύμφωνα με τις οποίες τα κατασκευαστικά έργα θα πρέπει να σχεδιάζονται και να κατασκευάζονται με τέτοιον τρόπο ώστε σε περίπτωση φωτιάς:

- η φέρουσα ικανότητα της κατασκευής να μπορεί να εκτιμηθεί για μια συγκεκριμένη χρονική διάρκεια
- η γένεση και η εξάπλωση της φωτιάς και του καπνού εντός των έργων να περιορίζεται
- η εξάπλωση της φωτιάς σε γειτονικές κατασκευές να περιορίζεται
- οι χρήστες να μπορούν να εγκαταλείψουν τα έργα ή να διασωθούν από άλλα μέσα
- η ασφάλεια των συνεργείων διασώσεως να λαμβάνεται υπ' όψιν.

Το EN 1995-1-2 περιγράφει τις αρχές, τις απαιτήσεις και τους κανόνες για τον δομικό σχεδιασμό των ξυλίνων κατασκευών που εκτίθενται σε φωτιά, και σχετίζεται με συγκεκριμένες πλευρές της παθητικής πυροπροστασίας σε όρους σχεδιασμού των κατασκευών καλύπτοντας δύο ελέγχους: τον έλεγχο για επαρκή φέρουσα ικανότητα και τον έλεγχο για περιορισμό της εξάπλωσης της φωτιάς. Δεν επεκτείνεται σε απαιτήσεις που αφορούν την πιθανότητα εγκατάστασης και συντήρησης συστημάτων καταιονισμού, την χρήση αποδεκτών υλικών επαλείψεως κλπ.

### Απαιτήσεις Παθητικής Πυροπροστασίας

Τόσο η φέρουσα ικανότητα ενός κατασκευαστικού έργου, όπως επίσης και ο περιορισμός της εξάπλωσης της φωτιάς (διαμερισματοποίηση) δεν απαιτείται να εξασφαλίζονται επ' άπειρον, αλλά για κάποιο εύλογο χρονικό διάστημα. Άρα ο

υπολογισμός έγκειται στον προσδιορισμό του χρόνου για τον οποίο οι δύο αυτές απαιτήσεις ικανοποιούνται και ο οποίος ονομάζεται χρόνος πυραντιστάσεως.

Η εξασφάλιση της φέρουσας ικανότητας προσδιορίζεται με την ικανοποίηση του κριτηρίου μηχανικής αντοχής (κριτήριο R). Το κριτήριο R ικανοποιείται όταν η φέρουσα ικανότητα της κατασκευής διατηρείται κατά τον απαιτούμενο χρόνο έκθεσης σε πυρκαγιά. Για τον έλεγχο αυτόν υπάρχει η δυνατότητα ξεχωριστής επίλυσης κάθε μέλους ή σύνδεσης.

#### Η Εκτίμηση της Πυρκαγιάς

Μία πυρκαγιά χαρακτηρίζεται κυρίως από την εξέλιξη της θερμοκρασίας των αερίων του χώρου. Σε ό,τι αφορά τον υπολογισμό μπορούν να χρησιμοποιούνται είτε τυπικές πυρκαγιές (π.χ. η πρότυπη πυρκαγιά), οπότε και η εξέλιξη της θερμοκρασίας των αερίων λαμβάνεται από πρότυπα, είτε παραμετρικές πυρκαγιές, οπότε και η εξέλιξη της θερμοκρασίας των αερίων προκύπτει από φυσικά προσομοιώματα που λαμβάνουν υπ' όψιν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του χώρου και του εξοπλισμού του. Η τελευταία αποτελεί τη λεπτομερή προσέγγιση του ζητήματος και συνεπώς είναι πιο επίπονη διαδικασία υπολογιστικά. Το μεγαλύτερο μέρος του EN 1995-1-2 αφορά την έκθεση στην πρότυπη πυρκαγιά.

Η γενική φιλοσοφία του EN 1995-1-2 συνοψίζεται στον παρακάτω τύπο:

$$E_{d,t,fi} \leq R_{d,t,fi}$$

όπου:

$E_{d,t,fi}$  : τα εντατικά μεγέθη σχεδιασμού για την κατάσταση πυρκαγιάς, συμπεριλαμβανομένων των αποτελεσμάτων των θερμικών διαστολών και παραμορφώσεων και

$R_{d,t,fi}$  : η αντίστοιχη αντοχή σχεδιασμού σε κατάσταση πυρκαγιάς.

Η τιμή της αντοχής κάθε μέλους (ή συνδέσεως)  $R_{d,t,fi}$  έχει φθίνουσα εξέλιξη με τον χρόνο λόγω της απανθρακώσεως των ξύλινων μελών.

Το ζητούμενο είναι η εκτίμηση των τιμών των παραπάνω μεγεθών στην κατάσταση της πυρκαγιάς, ώστε να καταστεί δυνατός ο έλεγχος της στατικής επάρκειας της κατασκευής.

## Παράρτημα Δ: Δημοσιευμένο έργο

### Δημοσιεύσεις σε διεθνή έγκριτα περιοδικά (peer reviewed journals)

1. D. S. Bakirtzis, V. C. Tsapara, K. G. Kolovos, S. E. Liodakis, ‘Assessment of the impact of fire retardants on the combustion of natural polymers employing DTG and LOI’, *Fire and Materials* (2014), DOI: 10.1002/fam.2232
2. S. Liodakis, V. Tsapara, I.P. Agiovlasis, D. Vorisis, ‘Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants, *Thermochimica Acta* (2013) 156-160
3. D. Bakirtzis, V. Tsapara, S. Liodakis, M.A. Delichatsios, ‘ATR investigation of the mass residue from the pyrolysis of fire retarded lignocellulosic materials’, *Thermochimica Acta* 550 (2012) 48– 52
4. S. Liodakis, I. Antonopoulos, V. Tsapara, ‘Forest Fire Retardancy Evaluation of Carbonate Minerals Using DTG and LOI’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 96 (2009)I, 203-209
5. S. Liodakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, V. Tsapara, ‘How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI’, *Thermochimica Acta* 477 (2008) 16-20.

### Δημοσιεύσεις σε πανελλήνια συνέδρια

1. Β. Τσαπάρα, Σ. Λιοδάκης, Δ. Μπακιρτζής, ‘Διερεύνηση της χημικής επίδρασης του DAP στο φυσικό πολυμερές *Olea europaea* με βάση το στερεό υπόλειμμα με χρήση TGA/ATR’, 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης 23 Οκτωβρίου 2010, Πάτρα.
2. Σ. Λιοδάκης, Η. Αγιοβλασίτης, Β. Τσαπάρα, Σ. Τζωρτζάκου, ‘Μελέτη της ευφλεκτότητας κυρίαρχων μεσογειακών δασικών ειδών με χρήση της μεθόδου Limiting Oxygen Index πριν και μετά την χρήση επιβραδυντικών διαλυμάτων’, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης-Θέμα 2007,7-9 Δεκεμβρίου 2007, Αθήνα.

## Assessment of the impact of fire retardants on the combustion of natural polymers employing DTG and LOI

D. S. Bakirtzis<sup>1,\*</sup>, V. C. Tsapara<sup>2</sup>, K. G. Kolovos<sup>3</sup> and S. E. Liodakis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Fire Dynamics and Materials Laboratory, Fire Safety Engineering Research and Technology Centre (FireSERT), School of the Built Environment, University of Ulster, Jordanstown campus, Shore Road Newtownabbey, Co. Antrim, BT370QB Belfast, Northern Ireland UK*

<sup>2</sup>*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), 9 Iroon Polytechniou Street, Athens 15773, Greece*

<sup>3</sup>*Division of Physical Sciences and Applications, Laboratory of Inorganic Chemical Technology, Hellenic Army Academy, Vari 16673, Greece*

### SUMMARY

Thermal analysis is widely used for the investigation of the thermal decomposition of polymeric/lignocellulosic materials. Differential thermogravimetry (DTG) curves have been used for the assessment of fire retardants employing a mathematical technique, based on the observation that the DTG profile peaks become less pronounced and are shifted to lower temperatures when a fire retardant is added. The efficiency of a fire retardant is proposed to be assessed from a formula comprising of the following: (i) the depth of the main peak; (ii) the main decomposition peak temperature; (iii) the temperature range of the DTG curve; and (iv) the area above the curve. Initially, four well-known fire retardants have been assessed for their efficiency on a lignocellulosic matrix (*Olea europaea*). All the results deriving from the mathematical technique have been compared with the mass residue criterion and a limiting oxygen index test (Relative Limiting Oxygen Index). Both are commonly used as reliable tools for the assessment of a fire retardant. Secondly, the impact of fire retardant concentration on efficiency was investigated. In addition, using mathematical routines, an optimum concentration zone was proposed; further, an optimum concentration value (%) has been estimated. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

Received 22 July 2013; Revised 25 November 2013; Accepted 2 January 2014

KEY WORDS: TGA; DTG; RLOI; mass residue; fire retardants; efficiency assessment

### 1. INTRODUCTION

Polymers (synthetic or natural) are highly combustible because of their chemical structure, made up mainly of carbon and hydrogen. Forest species (f.s.) mainly consist of natural polymers (hemicelluloses, cellulose, and lignin). As they are highly combustible, they are frequently implicated in forest fires, causing fatalities and disasters of high financial cost.

Fire retardants (F.Rs) play an important role in the suppression of forest fires as they maximize the fire suppressant capacity of water. The impact of each FR's action can be observed at one or more steps of the polymer's thermal decomposition (i.e., pyrolysis, ignition, gas-phase combustion, etc.). Acting physically (by cooling, fuel dilution, etc.) or chemically (reaction in the solid or gas phase), they decrease the flame spread, the heat release rate, and the quality/quantity of flammable emitted gases.

Concerning forest fires, a factor that influences the effectiveness of a fire-extinguishing operation using chemical additives is the concentration of the product applied. It is important

\*Correspondence to: D. Bakirtzis, Newtownabbey, School of the Built Environment FireSERT, University of Ulster, Co. Antrim, BT370QB Belfast, Northern Ireland, UK.

†E-mail: d.bakirtzis@hotmail.com

that an optimum concentration, resulting from the ratio concentration/effectiveness, should be determined. This necessity derives firstly from the high-cost massive quantities of the FRs required for fire suppression. Further improper use of excessive quantities can cause serious ecological impacts.

The efficiency of FRs on lignocellulosic materials has been evaluated at three different experimental scales: the large scale, the medium scale, and the micro-scale [1, 2]. At the large scale, propagation experiments were performed outdoors in the field under non-controlled environmental conditions. Medium scale involves cone calorimetry [3], flame-spread tests in laboratory-scale setups [4], and LOI techniques [5]. At the micro-scale, tests employing analytical methods such as as gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy [6], attenuated total reflection infrared [7], and thermal analysis (TA) are used. In particular, TA involves thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and differential scanning calorimetry (DSC) [3,8–13]. TA has proven to be a very useful tool for the assessment of an FR's efficiency because all the experimental conditions are extremely well controlled.

The TGA/DTA/differential scanning calorimetry experimental conditions (reactive gas) can vary from nitrogen to air or oxygen causing pyrolysis or combustion, respectively. Pyrolysis is a thermochemical decomposition that takes place in conditions of oxygen absence, and it involves simultaneous changes of chemical and physical phases. It is an endothermic process that requires energy to be taken in, for a material to decompose. Pyrolysis produces gases and liquid products, and in particular, pyrolysis of the lignocellulosic materials (i.e., f.s.) produces solid residues, rich in carbon content [14, 15]. Important parameters of the differential thermogravimetry (DTG) pyrolysis profile, which are frequently taken in account, are the following [9]:

- The mass residue (m.r.) at a given temperature (net or total, depending on whether the FR residue is subtracted or not) (mg).
- The maximum mass loss rate ( $\text{mg}\cdot\text{C}^{-1}$ ).
- The temperature of the maximum mass loss rate  $T_{\text{MLR}}$  (or peak temperature,  $T_{\text{peak}}$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- The initiating onset temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Especially, the m.r. has been widely used for the evaluation of FRs [16–19]. The amount of m.r. produced is inversely related to the volume of volatile compounds formed during the polymer's degradation and consequently the fire propagation. Thus, FRs' effectiveness is related to the increase of the m.r.

The evaluation of an FR's efficiency is a helpful asset for effective fire management. The development of an FR impact assessment mathematical technique can provide a useful tool for such evaluation. An ASTM standard test method for the determination of flammability characteristics of polymers has been developed [20]. The objective of this work is the development of an easy-to-apply mathematical routine based on TGA/DTG results to be used for the study of the efficiency ( $E$ ) of four different FRs as well as the impact of FR concentration (%) on combustion of a lignocellulosic material. The results can be related to the m.r. criterion and the Relative Limiting Oxygen Index (RLOI) to support the reliability of the mathematical routine.

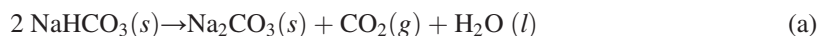
## 2. MATERIALS

*Olea europaea* (*O.e.*) is a drought-tolerant f.s. very common in regions where dry climates prevail (such as the Mediterranean region), vulnerable to wildfires and frequently devastated by them.

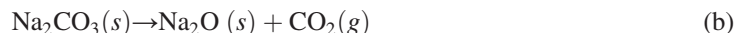
The FRs used ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (diammonium phosphate (DAP)),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ammonium sulfate (AS)),  $\text{NaHCO}_3$ , and  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) are inorganic salts, with demonstrated fire retardancy effects for f.s. The aim here was to assess the fire retardant capacity of these materials.

Diammonium phosphate and AS have prominent use as FRs because they are very effective and environmentally friendly. Their action is mainly attributed to the release of phosphoric and sulfuric acid, respectively, upon heating. These acids dehydrate cellulose during pyrolysis thus promoting the formation of char and reducing the amount of flammable gases produced [21, 22].

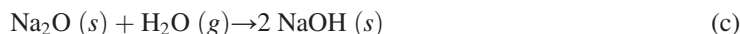
Sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) is considered to be a very effective fire retardant that produces  $\text{CO}_2$  (which promotes the dilution of pyrolytic flammable gases) and water (that absorbs heat from the surrounding and evaporates), when it is heated. The overall decomposition is given by the following steps:



The sodium carbonate decomposes into sodium oxide and carbon dioxide.

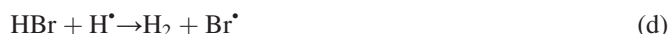


The sodium oxide reacts with water vapor to form an alkaline sodium hydroxide that could interact with the homogeneous chemistry of the flame.



Even though the exact modes of action are not well established, the NaOH formed may promote catalytic recombination of the radical species needed for flame propagation, causing the flames to extinguish [23].

The fire retardancy of  $\text{NH}_4\text{Br}$  occurs in the gas phase and is owed to the release of HBr, which acts as a chemical inhibitor. HBr can react with highly reactive species such as  $\text{H}^\bullet$  and  $\text{OH}^\bullet$  (which are released during polymer decomposition and maintain combustion through a chain process) to form  $\text{Br}^\bullet$ , a relatively non-reactive radical:



This modification on the combustion process leads to the reduction of the flame temperature, and if the corresponding reduction of burning velocity becomes adequate, the flame is extinguished [24, 25].

### 3. SAMPLE TREATMENT

The collected *O.e.* samples were mature foliage. They were dried into a vacuum oven for 24 h under 10 Torr pressure and at a temperature of 60 °C and then were finely ground. A fraction between 100 and 200  $\mu\text{m}$  was separated and used for the tests. The retardant treated samples were prepared by mixing the *O.e.* powder with the retardant powder (% w/w). To achieve uniformity, water was added in the samples. Prior to the tests, the samples were dried again in an oven under the same conditions as have been used initially and then placed into a conditioning box (set at temperature of 32 °C and relative humidity of 12%) for 24 h, to attain a minimum level of moisture content (2.8%) [26].

For the LOI experiments, cylindrical pellet samples of 19-mm diameter and 15-mm height were used. Each pellet was prepared from 0.5 g of each sample powder under pressure of 8 t, using a manually operated hydraulic press (Specac 15 t module). Then, the pellets were placed into the conditioning box for 24 h, prior to the tests.

### 4. METHODS

#### 4.1. Thermogravimetric (TGA) analysis

Thermogravimetric analysis tests were conducted using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e apparatus, with temperature accuracy and temperature reproducibility of  $\pm 0.5$  °C. The sample, approximately

$20 \pm 1$  mg in weight, was introduced into an open alumina crucible ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and was heated from  $25^\circ\text{C}$  up to  $600^\circ\text{C}$ , with a linear heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  and at a nitrogen flow rate of  $50 \text{ ml min}^{-1}$ . All experiments were repeated three times.

#### 4.2. Relative Limiting Oxygen Index test

Limiting Oxygen Index measurements were carried out using a Dynisco Limiting Oxygen Index Chamber. A method has been developed to determine the efficiency of fire retardants, based on previous work [27, 28]. According to the method suggested, LOI measurements were conducted at ambient temperature, with a  $20\text{-ml s}^{-1}$  gas flow of oxidative media passing through a quartz glass column of 95-mm diameter. The pellets, one at a time, were placed vertically in the center of the glass column in the sample holder. The oxygen ratio variation in the gas flow was 0.2%. The lowest visible part of a natural gas flame was applied to the top edge of pellets for 10 s. RLOI was defined as the lowest oxygen concentration (% v/v) in the carrier gas flow at which full flaming combustion of the pellets was observed. The FRs increase the RLOI values of polymers, and this increase is a measure of their fire retardancy.

## 5. RESULTS AND DISCUSSION

On the basis of the DTG curve for *O.e.*, four different regions (peaks) in which considerable weight losses take place are distinct (Figure 1). The first is below  $125^\circ\text{C}$  and corresponds to the evaporation of moisture. The region around  $175\text{--}290^\circ\text{C}$  corresponds mainly to the decomposition of hemicelluloses, followed by a region around  $290\text{--}375^\circ\text{C}$  that is attributed to cellulose decomposition. The last region around  $375\text{--}525^\circ\text{C}$  is related to lignin decomposition. Although each constituent seems to play a distinct role in combustion, cellulose is considered to dominate the chemistry of lignocellulosic fires [13,29]. Moreover, cellulose represents the basic constituent of a lignocellulosic material; therefore, its decomposition peak is of greater importance and is characterized as the main decomposition peak [30].

When an FR is added to a lignocellulosic material, the following have been observed (Figure 2):

- The decomposition peaks become less pronounced as result of the mass loss rate reduction.
- The decomposition profile is shifted towards lower temperatures. As a result, the pyrolysis gaseous products, especially from the hemicelluloses and the cellulose, are being emitted at lower temperatures.

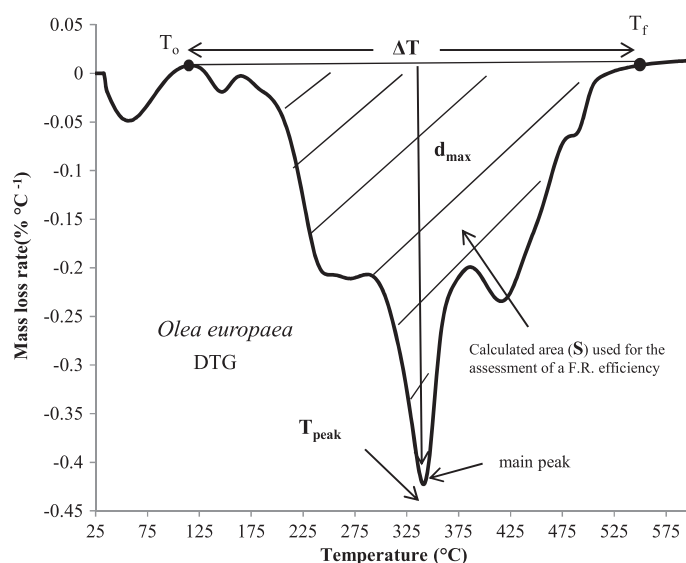


Figure 1. Depiction of integration area of a DTG curve.

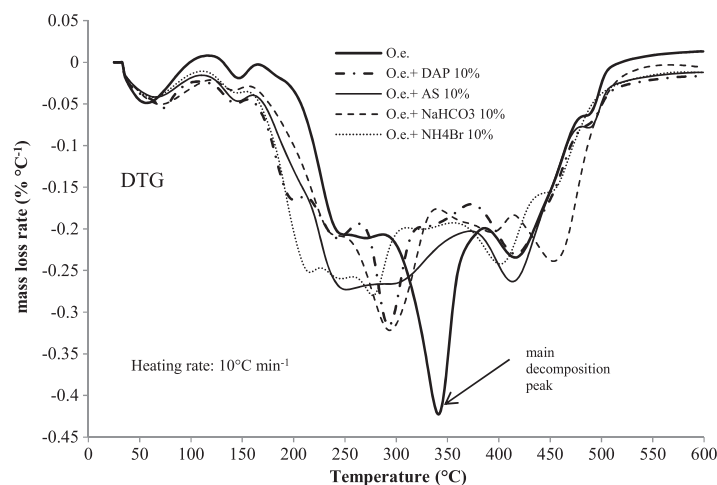


Figure 2. Effect (DTG) of four different FRs on the thermal decomposition of *Olea europaea* in nitrogen.

- The temperature range in which the pyrolysis occurs becomes broader [31].
- The surface ( $S$ ) above the DTG curve (Figure 1) (which represents the mass loss and which can be calculated employing the definite integral from  $T_o$  to  $T_f$ ) is reduced.

Taking in account the aforementioned observations, a useful tool can be introduced for efficiency assessment of an FR. This multivariable approach uses four total factors in comparison to the use of the m.r. criterion (Table I).

Hence, a mathematical technique based on the DTG curve for the assessment of the relative efficiency of an FR on a natural polymer has been developed. The proposed correlation is expressed by Equation (1):

$$A = \frac{1}{d_{\max}} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{peak}}} \quad (\text{°C mg}^{-2}) \quad (1)$$

where  $d_{\max}$  is the depth of the main peak ( $\text{mg °C}^{-1}$ ),  $T_{\text{peak}}$  is the main decomposition peak temperature ( $\text{°C}$ ),  $\Delta T (=T_f - T_o)$  is the temperature range of the DTG curve ( $\text{°C}$ ), and  $S$  is the surface above the curve ( $\text{mg}$ ).

The surface ( $S$ ) can be calculated from the following integral (Equation (2)):

$$\int_{T_o}^{T_f} \text{DTG curve}_o dT \quad (\text{mg}) \quad (2)$$

This area ( $S$ ) represents the mass loss between the temperatures  $T_o$  and  $T_f$ .

Table I. Factors employed in the cases of the m.r. criterion and of the mathematical technique.

Factors	m.r. criterion	Technique
m.r.	Employed	Employed*
$d_{\max}$	Not employed	Employed
$T_{\text{peak}}$	Not employed	Employed
$\Delta T$	Not employed	Employed

\*Mass residue is related with  $S$ , which represents the mass loss of the material during pyrolysis:  $\text{m.r.}(\%) = 100 - S(\%)$ .



For the treated f.s., the integral value can be respectively calculated from Equation (3):

$$\int_{T_0}^{T_i} \text{DTG curve}_{\text{F.R.}} dT \quad (\text{mg}) \quad (3)$$

Efficiency  $E$  can be assessed from

$$E = (A_{\text{FR}} - A_0) / A_0 \cdot 100\% \quad (4)$$

where  $A_0$ ,  $A_{\text{FR}}$  (Equation (1)) refer to the f.s. without and with an FR, respectively.

The greater the  $E$  value, the greater the efficiency. This technique can be used for a comparative ranking of the impact of FRs on the same natural polymer matrix.

The first step was to assess the efficiency  $E$  of different FRs using the same matrix and the same concentration. For this purpose, four different FRs (DAP, AS,  $\text{NaHCO}_3$ , and  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) on *O.e.* were used at 10% w/w. The relative DTG curves are shown in Figure 2. The results are presented in Table II. Specifically,  $\text{NH}_4\text{Br}$  showed the best fire-retarding performance having the higher efficiency ( $E$ ) (93%) followed by DAP with 91%, AS with 87%, and finally by  $\text{NaHCO}_3$  with 75%. This efficiency ( $E$ ) sequence of the FRs should not be taken for granted for every matrix. The chemical reactions between the matrix and the FR affect its capability to act. Thus, the aforementioned technique can be valuable for the ranking of FRs but restricted to the same matrix.

From 525 to 600 °C, the m.r. remains practically constant. The results taken at 600 °C are presented in Figure 3 and Table III, where the ranking of the FRs according to the m.r. criterion is depicted. DAP increased the m.r. more than the other FRs from 22.56% (*O.e.* pure) to 30.01% followed by  $\text{NH}_4\text{Br}$ , AS, and  $\text{NaHCO}_3$ .

Table II. Ranking of the impact of different FRs on the thermal decomposition of *Olea europaea* based on the mathematical technique.

Materials	$\Delta T$ (°C)	$d_{\text{max}}$ ( $\text{mg } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$S$ (mg)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	$A$ ( $^\circ\text{C mg}^{-2}$ )	$E$ (%)	Ranking order *
<i>O.e.</i>	500	0.42	66.21	341	0.053	—	
<i>O.e.</i> — $\text{NH}_4\text{Br}$ 10%	500	0.29	61.90	274	0.102	93	1
<i>O.e.</i> —DAP 10%	500	0.30	56.98	290	0.101	91	2
<i>O.e.</i> —AS 10%	500	0.27	62.26	301	0.099	87	3
<i>O.e.</i> — $\text{NaHCO}_3$ 10%	500	0.31	60.01	292	0.092	75	4

\*Ranking order: Number 1 is used for the best performance and is followed by the other numbers (comparative).

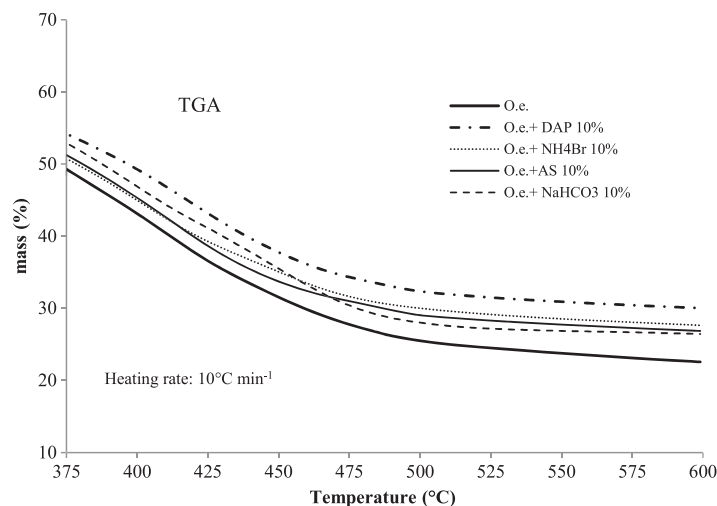


Figure 3. Effect (TGA) of four different FRs on the thermal decomposition of *Olea europaea* in nitrogen.

Table III. Ranking of the impact of different FRs on the thermal decomposition of *Olea europaea* based on m.r. (taken at 600 °C).

Materials	Mass residue (%)	Ranking order *
<i>O.e.</i>	22.56	
<i>O.e.</i> —DAP 10%	30.01	1
<i>O.e.</i> —NH <sub>4</sub> Br 10%	27.63	2
<i>O.e.</i> —AS 10%	26.85	3
<i>O.e.</i> —NaHCO <sub>3</sub> 10%	26.42	4

\*Ranking order: Number 1 is used for the best performance and is followed by the other numbers (comparative).

The results from the RLOI are presented in Table IV; NH<sub>4</sub>Br exhibits the greater fire retardancy among all the FRs tested, having the greater value (28%). It is followed by DAP, AS, and finally NaHCO<sub>3</sub>. The assessment technique and the RLOI produce the same ranking. On the contrary, the m.r. criterion and the RLOI do not provide coincident results.

After the comparison of the assessment technique with the m.r. criterion and the RLOI, the second step was to assess the efficiency *E* for different concentrations of an FR on the same matrix. Three (3) different concentrations of DAP (5, 10, and 15% w/w) on *O.e.* were used. The DTG curves are shown in Figure 4, and the results from the assessment technique are depicted in Table V. It has been observed that as the FR concentration increases, the efficiency index (*E*) increases; that is, for DAP 5% w/w, the efficiency is 45% and for DAP 10 and 15% w/w, the efficiency is 91 and 116%, respectively.

The results of m.r. can be seen in Figure 5 and Table VI.

Table IV. Ranking of the impact of different FRs on the thermal decomposition of *Olea europaea* based on RLOI.

Samples	RLOI %	Ranking order *
<i>O.e.</i>	22.4	
<i>O.e.</i> —NH <sub>4</sub> Br 10%	28.0	1
<i>O.e.</i> —DAP 10%	26.0	2
<i>O.e.</i> —AS 10%	25.6	3
<i>O.e.</i> —NaHCO <sub>3</sub> 10%	23.8	4

\*Ranking order: Number 1 is used for the best performance and is followed by the other numbers (comparative).

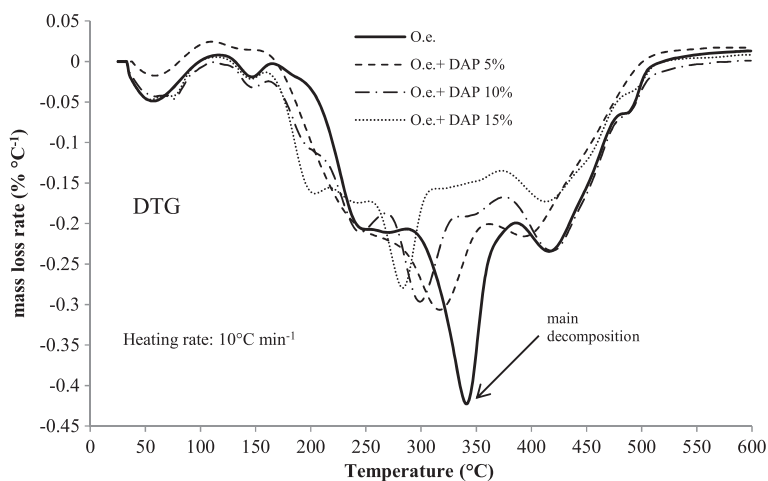
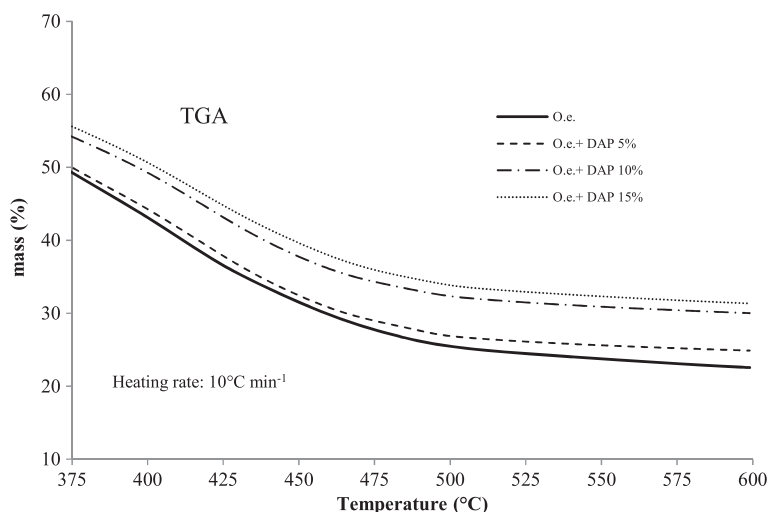
Figure 4. Effect (DTG) of 5, 10, and 15% DAP on the thermal decomposition of *Olea europaea* in nitrogen.

Table V. Ranking of the impact of three (3) different concentrations of DAP on the thermal decomposition of *Olea europaea* based on the mathematical technique.

Materials	$\Delta T$ (°C)	$d_{\max}$ (mg °C <sup>-1</sup> )	$S$ (mg)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	$A$ (°C mg <sup>-2</sup> )	$E$ (%)	Ranking order *
<i>O.e.</i>	500	0.42	66.21	341	0.053	—	
<i>O.e.</i> —DAP 5%	500	0.32	64.89	314	0.077	45	3
<i>O.e.</i> —DAP 10%	500	0.30	56.98	290	0.101	91	2
<i>O.e.</i> —DAP 15%	500	0.28	55.88	280	0.114	116	1

\*Ranking order: Number 1 is used for the best performance and is followed by the other numbers (comparative).

Figure 5. Effect (TGA) of 5, 10, and 15% DAP on the thermal decomposition of *Olea europaea* in nitrogen.Table VI. Ranking of the impact of three (3) different concentrations of DAP on the thermal decomposition of *Olea europaea* based on m.r. (taken at 600 °C).

Materials	Mass residue %	Ranking order *
<i>O.e.</i>	22.56	
<i>O.e.</i> —DAP 5%	24.89	3
<i>O.e.</i> —DAP 10%	30.01	2
<i>O.e.</i> —DAP 15%	31.36	1

\*Ranking order: Number 1 is used for the best performance and is followed by the other numbers (comparative).

From the comparison of the results presented in Tables V and VI, it can be concluded that the ranking following the assessment technique using the DTG curves and the m.r. criterion are in accordance.

This assessment technique can also be a useful tool for the determination of an optimum efficiency concentration range value (% w/w). Such a quantitative conclusion is maybe useful for predicting better environmental and economic outcomes. By specifying the least possible quantity of an FR to achieve the best possible result, the use of massive quantities of FRs, which are often environmentally detrimental, can be prevented.

It has been observed that the increase in efficiency ( $E$ ) is not proportional to an increase in FR concentration. Between 5 and 10% w/w, the increase of  $E$  was significant, whereas between 10 and 15% w/w, it was negligible.

Employing the derivatives of the efficiency curve, the optimum concentration value was determined to be 6.5% w/w. Optimum min/max efficiency concentrations (% w/w) were determined employing the tangents of the efficiency curves. Hence, an optimum concentration zone consisting of values (% w/w) between the min and max efficiency concentration values can be established. The limits of the optimum concentration zone as shown in Figure 4 were  $4.4 < C_{\text{optimum}} < 10.2$  (Figure 6).

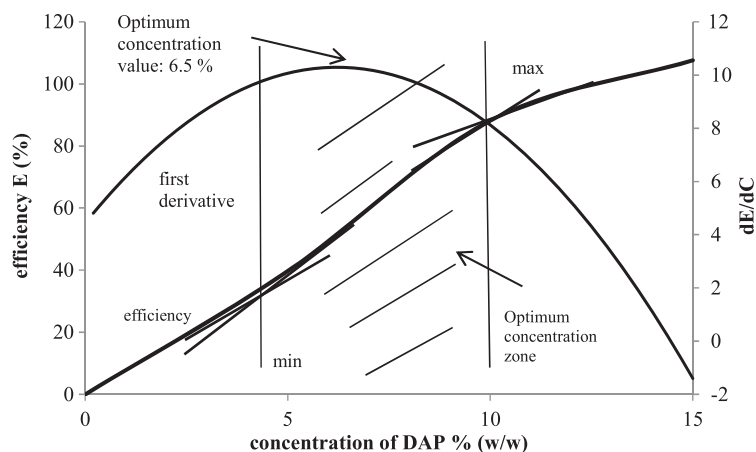


Figure 6. Calculation of optimum concentration zone based on the assessment technique.

## 6. CONCLUSIONS

A mathematical technique based on the DTG curve for decomposition of a lignocellulosic material for the assessment of fire retardant effectiveness is being proposed.

Evaluation of the impact of four well-known FRs on combustion of the Mediterranean species *O.e.* has been used for this purpose.

The technique, based on calculations over the DTG profile, has been compared with the m.r. criterion and RLOI, which are commonly used for the assessment of FR effectiveness. The proposed technique for the evaluation of FRs can be used as a reliable tool for the comparison of a variety of FRs, by using multiple factors such as the main decomposition peak temperature, the mass loss, the depth of the main decomposition peak on the DTG curve, and the temperature range at which the material is decomposed.

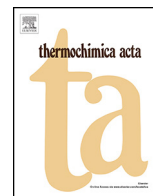
With the advantage of taking in account four important factors of pyrolysis, it could be employed for the evaluation of FR systems (multiple additives), a case that might require higher sensitivity as synergy or antagonistic effects may be observed.

Finally, the optimum concentration value for an FR (on the same matrix) can be determined using the technique. This last quantitative conclusion can be considered helpful, as it is directly related to environmental and economic issues.

## REFERENCES

1. Agueda A, Pastor E, Planas E. Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants. *Progress in Energy and Combustion Science* 2008; **34**:782–796.
2. Camino G, Costa L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—a review. *Polymer Degradation and Stability* 1988; **20**:271–294.
3. Šimković I. TG/DTG/DTA evaluation of flame retarded cotton fabrics and comparison to cone calorimeter. *Carbohydrate Polymers* 2012; **90**:976–981.
4. Liodakis S, Antonopoulos I, Kakardakis T. Evaluating the use of minerals as forest fire retardants. *Fire Safety Journal* 2010; **45**:98–105.
5. Liodakis S, Antonopoulos I, Tsapara V. Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2009; **96**:203–209.
6. Wang Q, Li J, Li S. Fire-retardant mechanism of fire-retardant FRW by FTIR. *Frontiers of Forestry in China* 2006; **4**:438–444. DOI: 10.1007/s11461-006-0050-4
7. Bakirtzis D, Tsapara V, Liodakis S, Delichatsios M. ATR investigation of the mass residue from the pyrolysis of fire retarded lignocellulosic materials. *Thermochemica Acta* 2012; **550**:48–52.
8. Gao M, Sun C, Wang C. Thermal degradation of wood treated with flame retardants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2006; **85**(3):765–769.
9. Pabeliña K, Lumban C, Ramos H. Plasma impregnation of wood with fire retardants. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2012; **272**:365–369.
10. Hirata T, Nishimoto T. DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants. *Thermochemica Acta* 1991; **193**:99–106.

11. Gao M, Ling B, Yang S, Zhao M. Flame retardance of wood treated with guanidine compounds characterized by thermal degradation behavior. *Journal Analysis of Applied Pyrolysis* 2005; **73**:151–156.
12. Tan F, Ma X, Feng C. Investigation on combustion of fire retardant board under different N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> mixture gas atmospheres by using thermogravimetric analysis. *Construction and Building Materials* 2011; **25**:2076–2084.
13. Tomak E, Baysal E, Peker H. The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of Scots pine. *Thermochimica Acta* 2012; **547**:76–82.
14. Beyler C, Hirschler M. Thermal decomposition of polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. NFPA, Quincy, Massachusetts, 1995; 99–112.
15. Friedman R. Principles of Fire Protection Chemistry (2nd edn). NFPA, Quincy, Massachusetts, 1989.
16. Liu W, Chen L, Wang Y. A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability* 2012; **97**:1–5.
17. Sittisart P, Farid M. Fire retardants for phase change materials. *Applied Energy* 2011; **88**:3140–3145.
18. Hagen M, Hereid J, Delichatsios M, Zhang J, Bakirtzis D. Flammability assessment of fire-retarded Nordic Spruce wood using thermogravimetric analyses and cone calorimetry. *Fire Safety Journal* 2009; **44**:1053–1066.
19. Griffin G. The effect of fire retardants on combustion and pyrolysis of sugar-cane bagasse. *Bioresource Technology* 2011; **102**:8199–8204.
20. ASTM D7309—11 Standard test method for determining flammability characteristics of plastics and other solid materials using microscale combustion calorimetry.
21. Blasi C, Branca C, Galgano A. Effects of diammonium phosphate on the yields and composition of products. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2007; **46**:430–438.
22. Blasi C, Branca C, Galgano A. Thermal and catalytic decomposition of wood impregnated with sulfur- and phosphorus-containing ammonium salts. *Polymer Degradation and Stability* 2008; **93**:335–346.
23. Bakirtzis D, Delichatsios M, Liodakis S, Ahmed W. Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on ligno-cellulosic materials. *Thermochimica Acta* 2009; **486**:11–19.
24. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R* 2009; **63**:100–125.
25. Simmons R. Premixed burning. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2nd edn), NFPA, Quincy, Massachusetts, 1995; 131–137.
26. ASTM 4933-91, Standard guide for moisture conditioning of wood and wood-based materials, 1997.
27. ASTM 2863-00, Standard test method for measuring the minimum oxygen to support candle-like combustion of plastics, 2000.
28. Liodakis S, Kakardakis T, Tzortzakou S, Tsapara V. How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI. *Thermochimica Acta* 2008; **477**:16–20.
29. Sullivan A, Ball R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. *Atmospheric Environment* 2012; **47**:133–141.
30. Yang H, Yan R, Chen H, Lee D, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007; **86**:1781–1788.
31. Liodakis S, Bakirtzis D, Dimitrakopoulos A. Autoignition and thermogravimetric analysis of forest. *Thermochimica Acta* 2003; **399**:31–42.



# Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel–mineral mixture of short- and long-term fire retardants



S. Liodakis\*, V. Tsapara, I.P. Agiovlasis, D. Vorisis

Laboratory of Inorganic & Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Iroon Polytechniou Street, 157 80 Athens, Greece

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 May 2012

Received in revised form 9 April 2013

Accepted 10 June 2013

Available online 3 July 2013

### Keywords:

Wood

Thermal analysis

Fire retardant

Flammability

Carbonate minerals

Sodium polyacrylate

Gel

## ABSTRACT

The aim of this paper is to assess the effectiveness of a new fire retardant mixture, which consists of a short-term (gel) and a long-term (carbonate mineral) fire retardant. Its thermal degradation behaviour was examined on *Pinus sylvestris* L. wood and compared to three known fire retardant products alone (DAP (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, sodium polyacrylate and huntite/hydromagnesite in a commercial form). Thermal analysis (TG and DTG) was employed for accurate screening of the samples' flammability properties. The results indicate that the proposed mixture of a gel (sodium polyacrylate) and a carbonate mineral (huntite/hydromagnesite) leads to improved fire retarding efficiency for wooden materials by combining water insulation and chemical retardation, thus decreasing mass loss rate and increasing char production.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

### 1.1. Fire retardant treatment

Wood, mainly consisting of cellulose, hemicelluloses and lignin, is mainly used in residential and non-residential constructions (including buildings, house interiors and transport) and constitutes a potential hazard for people and environment in case of fire. The need for protection in combination with environmental concerns, increase the interest in fire retardant treatment.

There are six basic theories explaining the mechanism of fire retardants on pyrolysis and combustion of wood: barrier theory, thermal theory, dilution by non-combustible gases theory, free radical trap theory, increased char/reduced volatiles theory and reduced heat content of volatiles theory [1].

### 1.2. Long- and short-term retardants

Chemical elements most commonly used as fire retardants in wood are phosphorus, antimony, chlorine, bromine, boron and

nitrogen. Fire retardants are classified as long-term or short-term retardants.

Long-term fire retardants are applied ahead of a wildfire front to reduce the rate of fire spread or the intensity [2]. They are supplied as either wet or dry concentrates and are mixed with water to ensure uniform dispersal before they are dropped on the target area. When the water has completely evaporated, the remaining chemical residue forms a firebreak that retards vegetation or other materials from igniting. Long-term fire retardants for cellulosic materials are mainly composed of ammonium phosphate and ammonium sulphate salts. The ammonium salts combine chemically with cellulose upon heating, thus removing the fuel and resulting in a decrease in both the fire intensity and the rate of spread, even after the water originally contained in the mixture has evaporated [3]. Long-term fire retardants have been studied extensively [4] and their efficiency is considered satisfactory. Nevertheless, fire retardants containing ammonium salts may be potentially toxic to the environment [5].

Short-term retardants are used to extinguish the flaming and glowing phases of combustion by direct application on the burning fuel. Their effectiveness relies almost solely on their ability to retain moisture and absorb heat by cooling. Thus, they remain effective until all water has been removed from the fuel by evaporation. Typical examples of short-term retardants are foams and water enhancers (elastomers and gels), which improve the ability of water to cling to vertical and smooth surfaces [2]. The most known substances that form gels are the alkali metal polyacrylates, sodium

*Abbreviations:* PCB, polychlorinated biphenyl; CR, commercial retardant; DAP, diammonium phosphate; UW, untreated wood; DW, DAP-treated wood; GW, gel-treated wood; CRW, CR-treated wood; GCRW, gel-CR-treated wood; TGA, thermogravimetric analysis; DTG, differential thermogravimetry.

\* Corresponding author. Tel.: +30 210 7723116; fax: +30 210 7723188.

E-mail addresses: [liodakis@central.ntua.gr](mailto:liodakis@central.ntua.gr), [herc.agio@gmail.com](mailto:herc.agio@gmail.com) (S. Liodakis).

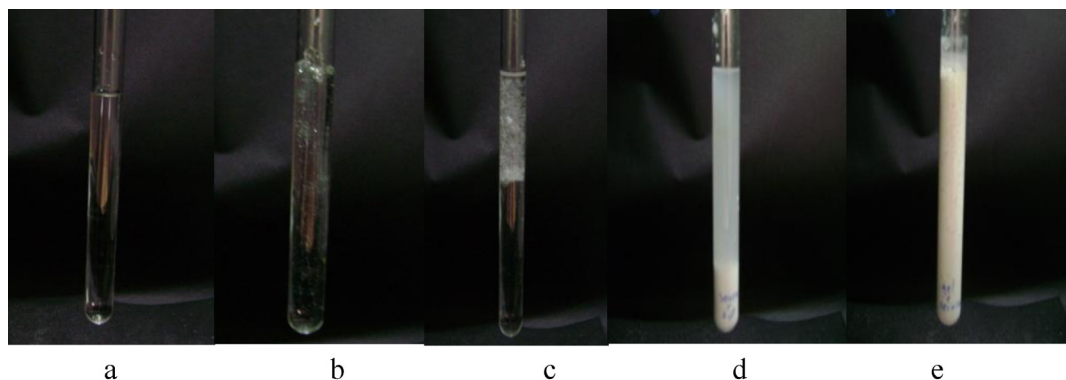


Fig. 1. (a) Water, (b) gel, (c) gel with DAP, (d) water with CR and (e) gel with CR.

polyacrylate and potassium polyacrylate. Gels, contrary to ammonium salts, are not harmful to the environment. For instance, the toxicity and ecotoxicity safety data for sodium polyacrylate powders show the chemical to be harmless with an acute toxicity:  $LD_{50}$  oral/rat > 5000 mg/kg. Moreover, due to the consistency of these polymers, dispersion into the environment is impossible and no negative effects should be anticipated.

### 1.3. Recent developments in the field

Currently, the field of fire retardancy is undergoing changes with new fire regulations and testing methods. Products containing fire retardants have gained major public interest and are in the process of new regulatory measures from the authorities, banning the production, marketing and use of some of these additives (e.g. polychlorinated biphenyls PCBs). Formation of toxic and highly corrosive gasses from halogen-containing fire retardants and/or polymers in fire is an additional incentive to switch to halogen-free systems [6].

The use of minerals as fire retardants has also been suggested in the literature as an alternative to health and environmental concerns [7–13]. Huntite [ $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ] and hydromagnesite [ $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ] are classified as salt type carbonate minerals. In previous works [7,10,11,14], their fire retardancy effectiveness has been examined on foliar samples of forest species *Phillyrea latifolia* L. and it was found that they considerably increased the ignition delay time, mass residue and limiting oxygen index values. However, these retardants have been tested mainly on foliage samples [7,10,11,14] or polymer materials [15–17] and not on wooden materials.

The objective of this work is to develop a new fire retardant product that combines the mechanism of action of a short-term and a long-term fire retardant. For this purpose, the effectiveness of a long-term fire retardant, a short-term (gel) fire retardant, a mineral fire retardant and the proposed gel/mineral fire retardant mixture was assessed on the thermal degradation of a wooden material using thermal analysis. This research could contribute to understanding the synergistic mechanism of chemical retardancy in gel–mineral mixtures and facilitate the development of new fire retardant products for wooden or polymer materials as an alternative to existing halogenated fire retardants.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The wood used was *Pinus sylvestris* L. (Scots pine), which is commonly used in sawn timber products. The fire retardants were DAP ( $(NH_4)_2HPO_4$ ), sodium polyacrylate (gel), a commercial mixture of

the minerals huntite and hydromagnesite (CR) and a new proposed mixture of CR and the gel.

DAP is an inorganic salt with prominent use as a long-term retardant, mainly in wildfires due to its intrinsic effectiveness and its environmental compatibility. The retardation effect of DAP due to its thermal decomposition is described in the literature [18].

The fire retardancy of the gel can be attributed to its capacity to absorb water 700 times its mass [19]. It forms a gelled dispersion that adheres to the material on fire in order to provide a cooling medium in addition to removing the oxygen supply to the fire.

CR was produced from natural platy sedimentary mineral mixture consisting of partially hydrated calcium–magnesium carbonate (huntite and hydromagnesite). The influence of carbonate minerals hydromagnesite, huntite alone and their mixtures on the flammability properties of forest fuels can be interpreted by their endothermic thermal decompositions [8,9,14,20].

### 2.2. Sample preparation

*P. sylvestris* L. wood was ground and sieved to supply two different batches of wood. 10% (w/w) fire retardant samples were prepared by mixing 0.1 g of the chemical retardant in fine powdered form with 0.9 g of ground wood, thus preparing 5 treatment groups (Table 1). 1 ml of water was added to each sample, to attain uniform dispersion of the retardants. The concentration level chosen was similar to that applied by Hellenic Fire Service in real forest fires [2]. The gel was prepared at a ratio of 2% (w/v) sodium polyacrylate.

Next, five samples from the first wood batch were dried to constant weight and stored in a dessicator before being examined (dry samples). The others were examined in wet form in order to assess their moisture weight loss rate (wet samples).

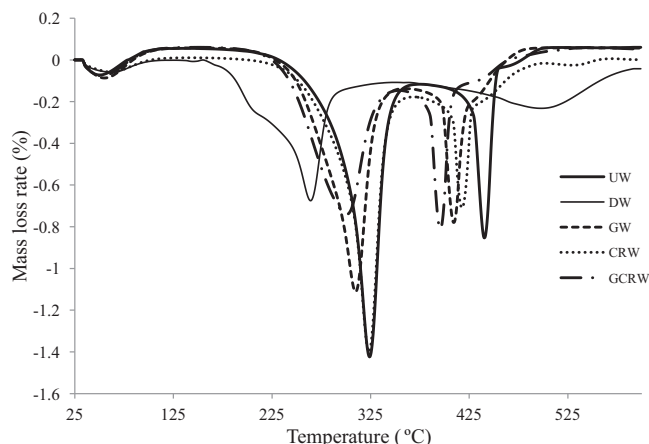
### 2.3. Methods

Thermogravimetry (TG) and differential thermogravimetry (DTG) were carried out using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 apparatus, with temperature accuracy of  $\pm 0.5^\circ C$ . The type of Mettler Toledo Balance was MT1 with measuring range 1 g and resolution 1  $\mu g$ . Each sample, weighing approximately 20 mg, was introduced into an open alumina ( $Al_2O_3$ ) crucible and was heated from  $25^\circ C$  to  $600^\circ C$ , at a linear heating rate of  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  and a flow rate of  $100 \text{ ml min}^{-1}$  in synthetic air atmosphere.

The relatively slow heating rate was chosen for two reasons. Firstly, in order to achieve high resolution of the mass loss pattern and to avoid the temperature gap between the sample and the surrounding [21]. The second reason is that the value  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  is very commonly used in thermal analysis by researchers. Thereby, the results can be compared with other sets of data and consistency can be achieved [22].

**Table 1**  
Treatment groups.

Group number	Treatment	Chemical	Group	Designation
1	Untreated	–	Untreated wood	UW
2	Long-term	DAP	DAP-treated wood	DW
3	Short-term (gel)	Sodium polyacrylate	Gel-treated wood	GW
4	Mineral	CR (huntite, hydromagnesite)	CR-treated wood	CRW
5	Mixture	Sodium polyacrylate – CR	Gel-CR-treated wood	GCRW

**Fig. 2.** The effect of fire retardant treatment on DTG curves of dried *Pinus sylvestris* L. samples in air atmosphere at heating rate 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Results

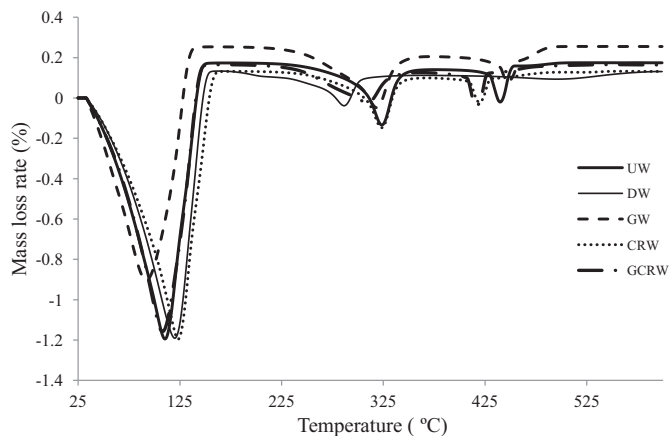
Gels have never been combined with another long-term fire retardant because they collapse (Fig. 1c). CR, as a non-aqueous soluble mineral, when mixed into water precipitates and two phases are created (Fig. 1d). It has been observed that the addition of a mineral to a gel may solve these issues (Fig. 1e).

Fig. 2 shows the DTG curves of dried samples. Based on the DTG curve of UW, two different temperature ranges (peaks) can be distinguished, during which considerable weight loss takes place [23]. The first stage (charring stage), from 230 (Table 2) to 375 °C and maximum mass loss rate at 325 °C, mainly involves the decomposition of hemicellulose and cellulose into char residues and the production of CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and CH<sub>3</sub>COOH. During this stage, the mass loss on the TG curve (Fig. 4) accelerates gradually as the temperature is increased [23,24]. The second stage (calcining stage), from 410 (Table 2) to 450 °C and maximum mass loss rate at 440 °C, mainly involves lignin decomposition and char residue oxidation [24].

Thermal degradation of fire retardant treated wood samples (Groups 2–5) reaches the maximum rate at lower temperatures (Fig. 2) compared to untreated wood samples (Group 1) and char residue increases (Fig. 4), showing an action of dehydration and carbonization. In specific:

**Table 2**  
Onset temperatures (°C) of each process.

Samples	Charring stage	Calcining stage
UW	230	410
DW	170	–
CRW	220	400
GW	220	380
GCRW	210	360

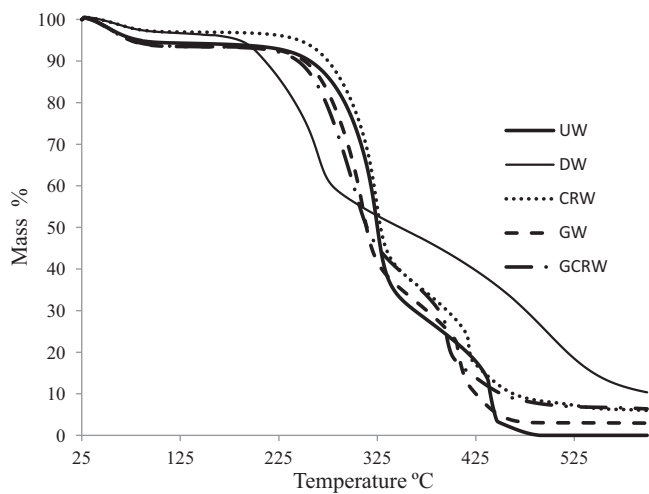
**Fig. 3.** The effect of fire retardant treatment on DTG curves of wet *Pinus sylvestris* L. samples in air atmosphere at heating rate 10 °C min<sup>-1</sup>.

- DAP shifted the first stage to lower temperatures (170–310 °C) (Table 2) and the temperature of the maximum mass loss rate from 325 to 264 °C (DW). It decreased the mass loss rate by almost 54%, more than any other fire retardant. This suggests that the combustible volatiles are liberated and dissipated before their ignition temperature is reached [25]. Moreover, DAP altered the profile of the second peak, which was shifted to a higher temperature, became broader, thus changing the combustion pathway.
- The other fire retardants did not alter the combustion pathway but reduced its intensity by shifting the temperatures where the mass loss rate is maximum to lower values and causing a decrease in the mass loss rate.
- Gel shifted the first stage temperature of the maximum mass loss rate from 325 to 308 °C and the second stage temperature of the maximum mass loss rate from 440 to 409 °C (GW). It also decreased the mass loss rate of the first decomposition by approximately 21% and the second by 9%.
- CR affected only the second stage temperature of the maximum mass loss rate by shifting it to 411 °C and decreasing the mass loss rate of this stage by 19%.
- The GCR mixture exhibited the best overall fire retarding efficiency by shifting the temperatures where the mass loss rate is maximum to lower values, more than the gel and CR separately: the first temperature was shifted to 298 °C and the second to 396 °C. It also decreased the respective mass loss rates by 48% and 8%, thus combining the separate performance of CR and the gel.

Fig. 3 shows the DTG curves of wet samples. For all samples another degradation stage can be distinguished around 110 °C, which is attributed to the evaporation of moisture (drying stage) [23].

Both DAP and CR shifted the maximum mass loss rate of this peak to higher temperatures (DAP to 122 °C and CR to 125 °C). However, they did not affect the mass loss rate. Gel shifted the DTG peak towards a lower temperature (90 °C) and decreased the mass loss rate by 25%. The effect of the GCR mixture combines the effects of





**Fig. 4.** Mass residue (%) of dried *Pinus sylvestris* L. samples submitted to TGA in air atmosphere at heating rate  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  before and after treatment with selected fire retardants.

each individual retardant and is located within the DTG curves of the gel and CR alone, as expected.

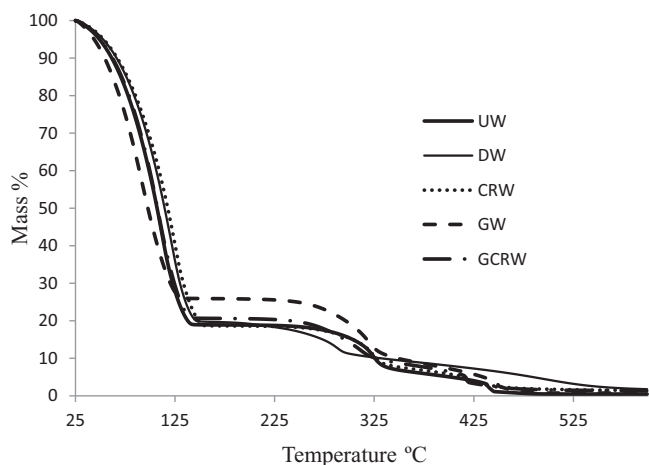
To note that all retardants decreased the actual onset temperatures at each thermal degradation stage, whereas GCR mixture had higher fire retardancy effect compared to gel and CR separately (Table 2).

Fire retardant efficiency according to the TGA mass residue [26,27] is similar for both dried and wet samples (Figs. 4 and 5). DAP presents best overall fire retarding performance, having higher mass residue in both, followed by the GCR mixture, plain mineral and gel.

### 3.2. Discussion

#### 3.2.1. The effect of DAP

DAP is a commonly used fire retardant which has been tested previously by the authors. DSC and TG were used to study the effects of DAP on the pyrolysis of *Pinus halepensis* pine-needles and their components (cellulose, lignin and extractives). The TG results showed that the mass loss profile of pine-needles resembles those of lignin and extractives. The DSC curves showed that in the presence of fire retardants there is a shift to lower pyrolysis temperatures for cellulose [28]. The magnitude of the chemical



**Fig. 5.** Mass residue (%) of wet *Pinus sylvestris* L. samples submitted to TGA in air atmosphere at heating rate  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  before and after treatment with selected fire retardants.

effect of DAP was tested on *Olea europaea* employing TGA and ATR [29] and using a specifically designed lab-scale test method for screening self-ignition temperature of various forest species [25]. The presence of DAP prolonged the ignition delay time and shifted the DTG major weight loss peaks of fuel to lower temperatures, while increasing mass residue, which is in agreement with the findings of the current work.

The retardation effect of DAP is attributed to a chemical mechanism according to our previous works [30]. The presence of phosphoric acid and phosphorous pentoxide, would cause an earlier dehydration of cellulose of wood through reaction with hydroxyl groups of glucosan units. Ammonia could also facilitate the decomposition by reacting with intermediate carbonyl compounds to form glycosylamines or Schiff bases. The thermal decomposition of DAP results in the formation of metaphosphoric acid ( $\text{HPO}_3$ ) which reacts with the wood causing its dehydration and remains with the residue after charring, thus retarding glow. The formed graphite from this reaction is less flammable than wood.

#### 3.2.2. The effect of CR

CR acts through a physical mechanism. Both minerals hydromagnesite and huntite have been tested previously by the authors on the forest species *P. halepensis* and *Cistus incanus*, using DTG in air/ $\text{N}_2$  atmosphere, LOI (limiting oxygen index) and flame spread tests [11,14], decreasing pyrolysis rate, increasing mass residue, increasing pilot ignitability of forest fuels and reducing flame spread rate. However, the commercial retardants are much more efficient on fire spread tests, when the same concentration level is applied [7]. The fire retarding action of CR, as presented by thermogravimetric analysis in the current work, is based mainly upon the endothermic decomposition of metal hydroxide (heat-sink effect) and simultaneous release of water vapour and  $\text{CO}_2$ .

#### 3.2.3. The effect of Gel

Gel acts also through a physical mechanism and provides protection from radiant heat and flames through a surface layer with low thermal conductivity properties. To note that recently, fire retardant polymer gels have been suggested as a means to protect structures (homes, businesses, fuel tanks, etc.) and vegetation against the threat of wildland fires providing a temporary fireproof coating. It can protect against flames for up to 30 h. It has been shown that the ignition time for a treated structure is delayed ten to fifteen times to that of an untreated one [31]. Also, a test protocol based on the Intermediate Scale Heat Release Calorimeter (ICAL) was developed and used to evaluate the potential fire retardant effects of temporary, water-based (gels) treatments applied to residential materials [32].

#### 3.2.4. The effect of GCR mixture

Based on the results of this work, GCR mixture has a better fire retarding performance than each one of two separately. It is suggested that a synergistic effect takes place due to the complementary fire retardancy mechanisms of the gel and CR. The former, acting as water thickener during the gelling process, demonstrates a physical action through thermal diffusion. The radiant heat is absorbed and converts the liquid water in the gel spheres to water vapour controlled by the latent heat of vaporization. As that layer of gel is vaporized, the next layer absorbs heat and continues the protective process. The latter's physical action as a mineral is its endothermic decomposition which induces a temperature decrease by heat consumption. This occurs at a higher temperature range than that of the action of gel.

In addition the new proposed mixture (GCR) is free of halogens, PCBs, antimony oxide and phosphorus-containing substances, making it more environmentally friendly than DAP or other

**Table 3**  
Average prices of fire retardants in the global market (minimum order: 1 ton).

Fire retardants	Average price/€ kg <sup>-1</sup>
Fire retardants examined in the current work	
G	4.30*
CR	0.28
DAP	1.25
Other commonly used fire retardants	
AS ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.35
NaHCO <sub>3</sub>	0.48
NH <sub>4</sub> Br	3.65

\*G proposed concentration for application: 2% (w/v).

commercially used fire retardants. To note that GCR mixture provides a cost-effective alternative to other retardants as shown in Table 3.

#### 4. Conclusions

This paper has investigated the thermal degradation and fire retardancy performance of various chemicals using TGA. The following points were noted:

1. Each retardant works in a different manner, increasing mass residue while decreasing onset temperature of charring and calcining stage and mass loss rate.
2. The proposed synergism of gel and minerals into the wooden material suggests a promotion in the formation of non-volatile char residues and less flammable gases during the thermal decomposition.
3. The GCR mixture provides a favourable fire retarding performance. Its action can be attributed to the complementary physical actions of the gel and CR, whereas it continues to be effective, even after the foam has evaporated.
4. Potential applications mainly include fighting forest fires, fighting fires in residential or wildland/urban interface areas and fire retardant fillers in polymer materials.
5. Both proposed chemicals (gel and CR) are not toxic and biodegradable substances, which pose no threat to the environment and their mixtures can be safely and effectively used as fire retardants in real fire conditions.

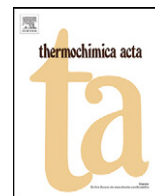
In general TGA provides a good method for screening the fire retarding effectiveness of several chemicals. Nevertheless, lab-scale, large scale or field experiments are required before successfully proposing this mixture for commercial application, in order to simulate real fire scenarios. Further research could also include other additives, such as blowing agents.

#### Acknowledgment

The authors wish to thank the company Lefka Orykta S.A. for providing the commercial retardant (CR), namely Securoc C10 by Ankerpoort.

#### References

- [1] S.L. LeVan, Chemistry of fire retardancy, in: R. Rowell (Ed.), The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, Washington, DC, 1984, p. 542.
- [2] S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis, Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles, Thermochim. Acta 444 (2006) 157–165.
- [3] S. Rossi, M. Eyraud, F. Vacandio, Y. Massiani, Corrosivity of long-term fire retardant Fire Trol(R) 931 and Fire Foam(R) 103 on aluminium alloys and steel, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 260–267.
- [4] A. Agueda, E. Pastor, E. Planas, Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants, Prog. Energy Combust. Sci. 34 (2008) 782–796.
- [5] D.G. Angeles, M. Rodriguez, S. Martin, J.M. Moreno, Assessment of application-rate dependent effects of a long-term fire retardant chemical (Fire Trol 934R) on *Typha domingensis* germination, Environ. Int. 30 (2004) 375–381.
- [6] H. Stapleton, S. Klosterhaus, S. Eagle, J. Fuh, J. Meeker, A. Blum, T. Webster, Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and US house dust, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 7490–7495.
- [7] S. Liodakis, I. Antonopoulos, I.P. Agiovlasis, T. Kakardakis, Testing the fire retardancy of Greek minerals hydromagnesite and huntite on WUI forest species *Phillyrea latifolia* L., Thermochim. Acta 469 (2008) 43–51.
- [8] L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—a review, Thermochim. Acta 509 (2010) 1–11.
- [9] L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite—a review, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 2213–2225.
- [10] S. Liodakis, I.P. Agiovlasis, I. Antonopoulos, M.G. Stamatakis, Fire retarding performance of hydromagnesite on forest species from a wildland/urban interface area in Athens, Forest Ecol. Manage. 234 (2006) S126.
- [11] S. Liodakis, I. Antonopoulos, T. Kakardakis, Evaluating the use of minerals as forest fire retardants, Fire Safety J. 45 (2010) 98–105.
- [12] S.D.J. Inglethorpe, M.G. Stamatakis, Thermal decomposition of natural mixtures of hydromagnesite and huntite from Kozani, Northern Greece, Miner. Wealth (2003) 7–18.
- [13] N. Khan, D. Dollimore, K. Alexander, F.W. Wilburn, The origin of the exothermic peak in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate, Thermochim. Acta 367–368 (2001) 321–333.
- [14] S. Liodakis, I. Antonopoulos, V. Tsapara, Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI, J. Therm. Anal. Calorim. 96 (2009) 203–209.
- [15] L.A. Hollingbery, T.R. Hull, The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite, Thermochim. Acta 528 (2012) 45–52.
- [16] M. Rigolo, R.T. Woodhams, Basic magnesium carbonate flame retardants for polypropylene, Polym. Eng. Sci. 32 (1992) 327–334.
- [17] B. Touré, J. Lopez-Cuesta, A. Benhassaine, A. Crespy, The combined action of huntite and hydromagnesite for reducing flammability of an ethylene-propylene copolymer, Int. J. Polym. Anal. Charact. 2 (1996) 193–202.
- [18] S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, D. Gakis, The effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the spontaneous ignition properties of *Pinus halepensis* pine needles, Fire Safety J. 37 (2002) 481–494.
- [19] M. Liu, T. Guo, Preparation and swelling properties of crosslinked sodium polyacrylate, J. Appl. Polym. Sci. 82 (2001) 1515–1520.
- [20] A. Botha, C.A. Strydom, DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic, J. Therm. Anal. Calorim. 71 (2003) 987–995.
- [21] A.P. Dimitrakopoulos, Thermogravimetric analysis of Mediterranean plant species, J. Anal. Appl. Pyrol. 60 (2001) 123–130.
- [22] H.A. Lecompte, J.J. Liggat, Commercial fire-retarded PET formulations—relationship between thermal degradation behaviour and fire-retardant action, Polym. Degrad. Stabil. 93 (2008) 498–506.
- [23] H. Yunchu, Z. Peijiang, Q. Songsheng, TG–DTA studies on wood treated with flame-retardants, Holz als Roh- und Werkstoff 58 (2000) 35–38.
- [24] Q. Hongqiang, W. Weihong, J. Yunhong, X. Jixing, X. Jianzhong, Investigation on the thermal decomposition and flame retardancy of wood treated with a series of molybdates by TG-MS, J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2011) 269–277.
- [25] S. Liodakis, D. Bakirtzis, A.P. Dimitrakopoulos, Autoignition and thermogravimetric analysis of forest species treated with fire retardants, Thermochim. Acta 399 (2003) 31–42.
- [26] F.T. Tan, X.Q. Ma, C. Feng, Investigation on combustion of fire retardant board under different N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> mixture gas atmospheres by using thermogravimetric analysis, Construct. Build. Mater. 25 (2011) 2076–2084.
- [27] W.D. Ellis, Thermogravimetry of wood reacted with hexamethylphosphorus triamide as a flame retardant treatment, Thermochim. Acta 188 (1991) 213–219.
- [28] A.A. Pappa, N.E. Tzamtzis, M.K. Statheropoulos, G.K. Parissakis, Thermal analysis of *Pinus halepensis* pine-needles and their main components in the presence of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Thermochim. Acta 261 (1995) 165–173.
- [29] D. Bakirtzis, V. Tsapara, S. Liodakis, M.A. Delichatsios, ATR investigation of the mass residue from the pyrolysis of fire retarded lignocellulosic materials, Thermochim. Acta 550 (2012) 48–52.
- [30] S. Liodakis, M. Statheropoulos, N. Tzamtzis, A. Pappa, G. Parissakis, The effect of salt and oxide-hydroxide additives on the pyrolysis of cellulose and *Pinus halepensis* pine needles, Thermochim. Acta 278 (1996) 99–108.
- [31] K. Burken, Evaluating the Need to Add a Water based Fire Retardant Polymer Gel to Orange County Fire Rescue Department's Arsenal for Fire Protection, Winter Park, Florida, 2002.
- [32] A.F. Grand, M. Mehrafza, Evaluation of the effectiveness of fire resistant durable agents on residential siding using an ICAL-based testing protocol, in: Fire and Materials 2001. 7th International Conference and Exhibition. Proceedings, Interscience Communications Limited, San Antonio, TX, January 22–24, 2001, pp. 241–248.



# ATR investigation of the mass residue from the pyrolysis of fire retarded lignocellulosic materials

D. Bakirtzis<sup>a,\*</sup>, V. Tsapara<sup>a</sup>, S. Liodakis<sup>a</sup>, M.A. Delichatsios<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), 9 Iroon Polytechniou Street, Athens 157 73, Greece

<sup>b</sup> Fire Dynamics and Materials Lab., Fire Safety Engineering Research & Technology Centre (FireSERT), School of the Built Environment, University of Ulster, Jordanstown Campus, Shore Road Newtownabbey, Co. Antrim, BT37 0QB Belfast, Northern Ireland, UK

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 April 2012

Received in revised form 6 August 2012

Accepted 7 August 2012

Available online xxx

### Keywords:

FTIR-ATR

TGA

Fire retardant

Mass residue

Pyrolysis

Solid state analysis

Synergy

## ABSTRACT

The objective of this study was firstly to assess the magnitude of the chemical effect of DAP as fire retardant on the lignocellulosic material *Olea europaea* employing TGA. Therefore pyrolysis experiments of *O. europaea* before and after treatment with DAP 15% have been conducted using a TGA analyzer under nitrogen (N<sub>2</sub>) flow. Secondly the objective was to investigate the effect of DAP at different temperatures based on the solid mass residue using infrared spectroscopy. Thus, mass residues obtained at 180, 260, 320, 400, 500 and 600 °C respectively from TGA were examined by FTIR-ATR. Using the TGA curves of DAP and *O. europaea* (pristine) respectively, a calculated curve has arisen ( $0.85 \times \text{TG curve}_{O. europaea}^{25-500^\circ\text{C}} + 0.15 \times \text{TG curve}_{\text{DAP}}^{25-500^\circ\text{C}}$ ). A comparison between this curve and the measured of the sample *O. europaea* + DAP 15%, showed that since they do not coincide, there is a chemical synergy between *O. europaea* and DAP. FTIR-ATR was employed to investigate the decomposition path of hemicelluloses, cellulose and lignin by detecting the characteristic peaks of the pyrolysis mass residues at different temperatures. Above 25 °C, several characteristic peaks gradually do not reappear. On the contrary, when DAP is present these characteristic peaks continue to appear shifting to higher temperatures implying its chemical effect on the lignocellulosic materials. This observation is verified by the shifting of the DTG curve of *O. europaea* treated with DAP towards lower temperatures and less pronounced peaks at the DTG curves. The combination of TGA and FTIR-ATR is a useful tool for the investigation of a fire retardant's effect on the thermal decomposition of lignocellulosic materials.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The terms forest fires or wildfires are often used to signify an uncontrolled intense fire that breaks out in the wooded areas due to many factors ranging from natural to man-made causes. The ecological consequences are vast, as they degrade the fauna and destroy the biodiversity, especially in dry climates such as in the Mediterranean countries. The huge expenses needed to extinguish fires and restore the damages, the burning of timber and other forestry products, the loss of crops etc., render wildfires a huge economical problem.

Therefore, it is crucial that the forest fires are encountered. For their suppression, fire retardants play an important role. Fire retardants are defined as chemical compounds that modify pyrolysis reactions of polymers (natural like wood etc. or synthetic) or

oxidation reactions implied in the combustion by slowing down or by inhibiting them. They are classified as long-term (chemical) or short-term (suppressants) retardants. Long-term retardants are applied ahead of a wide fire front to reduce the rate of fire spread or the intensity. They consist of flame inhibiting chemicals dissolved in water. They remain effective even after water has evaporated. The essential ingredient in these retardants, which alter the pyrolysis mechanism, is the active fire retardant substance, usually referred as 'active salt', which is typically either an ammonium phosphate (i.e. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> or DAP) or ammonium sulfate (i.e. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or AS). DAP and AS are producing an acid (phosphoric or sulfuric) prior to the ignition temperatures which alters the decomposition path of the forest fuel and leads at high dehydration of the lignocellulosic matrix. The result is the increased quantities of char, water vapor, CO<sub>2</sub> and the reduction of the volatile products [1].

Several theories have been proposed for the mechanism of fire retardancy [2]. These are: (1) barrier theory (the retardant insulates the forest species preventing oxygen reaching the fuel); (2) thermal theory (heat is absorbed by the retardants preventing forest fuel from igniting); (3) non-combustible gases theory (the retardant is

\* Corresponding author. National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, 9 Iroon Polytechniou Street, 157 80 Athens, Greece.  
Tel.: +30 69701 15041.

E-mail addresses: [d.bakirtzis@hotmail.com](mailto:d.bakirtzis@hotmail.com), [aseviros@hotmail.com](mailto:aseviros@hotmail.com) (D. Bakirtzis).

decomposed to non-flammable gases, i.e.  $H_2O$ ); (4) free radical trap theory (formation of free radicals which inhibit the chain propagation mechanism of combustion); (5) increased char/reduced volatiles theory (the retardant lowers the temperature at which pyrolysis occurs, directing the degradation pathway towards more char production and fewer volatiles).

Specifically as far it concerns the last mechanism, a fire retardant can cause the formation of a carbonized layer at the surface of the polymer by chemical transformation of the degrading polymer chains. The physical structure of char acts as an insulating layer between the gas phase and the condensed phase which isolates and protects the polymer from the flames. It limits the volatilization of fuel and prevents the formation of new free-radicals. It also limits oxygen diffusion, which reduces combustion. Lastly, it insulates the polymer underneath from the heat [3]. The char itself can undergo glowing combustion when it is exposed to air. However, it is unlikely that both glowing combustion of the char and significant gas-phase combustion can occur in the same zone above the surface, since the flow of volatiles through the char will tend to exclude air from direct contact with the char. Therefore, generally, solid-phase char combustion tends to occur after volatilization has largely ended [4].

Thermal analysis is probably one of the most useful microscale analytical methods that can be applied to investigate the chemical mechanism of fire retardants [5–9]. There are several reasons why the relevance of thermoanalytical studies to fire performance can be questioned: heating rates, amount of material and lack of heat feedback are the major ones [4]. However, these studies do give important information about the decomposition process. TGA gives the onset and the endset temperatures, the inflection point (the temperature at which maximum mass loss rate occurs) and the mass residue, directly. It also gives with calculation through kinetics the activation energy and the pre exponential factor. SDTA directly gives the ignition temperature. Lastly, DSC directly gives the heat of melting and with calculation the heat of pyrolysis and the specific heat. Thermal analysis has also the advantage to be combined with other analytical techniques [10] like GC–FTIR [11], FTIR–ATR [12], MS [13] and cone calorimeter [14].

Especially, TGA has been proved a very useful tool because the heating rate and the conditions under which an experiment takes place are extremely well-controlled. The environment of thermal decomposition can be altered, varying from pyrolysis (nitrogen flow) to combustion. Pyrolysis is a thermochemical decomposition taking place without the presence of oxygen and it involves simultaneous changes of chemical and physical phases. It is an endothermic process as it needs energy to take in, in order a material to decompose. Pyrolysis produces gas and liquid products and leaves behind a solid residue, rich in carbon content (char).

The aim of this work was to assess the magnitude of the chemical effect of DAP on a forest fuel, employing TGA and further to investigate DAP's effect at various temperatures based on the mass residue, employing FTIR–ATR.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

*Olea europaea* is a drought tolerant forest species thus very common in regions where dry climates prevail like Mediterranean. Such regions are vulnerable to wildfires and frequently devastated by them.

The fire retardant used was the inorganic salt  $(NH_4)_2HPO_4$  (DAP). This salt has prominent use as fire retardant since the early 1960s, because of its intrinsic effectiveness and its common use

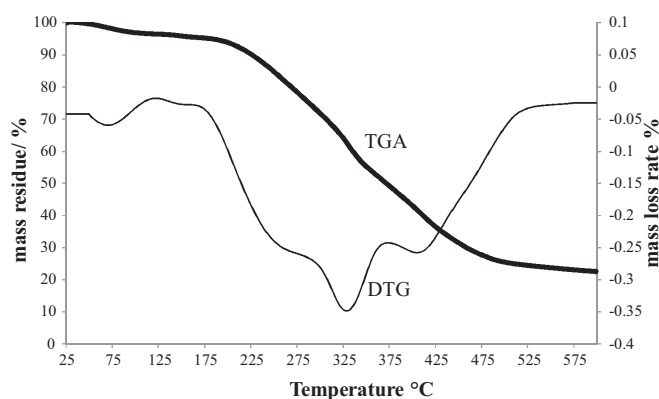


Fig. 1. TGA and DTG curves of *Olea europaea* in nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere at heating rate  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

as agricultural fertilizers. This has assured its abundance, relative cheapness and environmental compatibility [1]. DAP alters the pyrolysis of forest species, usually by acid catalyzed dehydration reactions. Thus, it promotes the formation of  $H_2O$ ,  $CO_2$  and char, at the expense of volatile products [15]. It also increases considerably the ignition delay time and the pyrolysis mass residue [6].

### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Thermogravimetric (TGA) analysis

Thermogravimetry (TGA) was carried out using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 apparatus, with temperature accuracy and temperature reproducibility of  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ . The samples, approximately 20 mg in weight, were introduced into an open alumina crucible ( $Al_2O_3$ ) of 150  $\mu\text{l}$ . They were heated from  $25\text{ }^\circ\text{C}$  up to  $600\text{ }^\circ\text{C}$  with a linear heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and at a flow rate of 50 ml/min in nitrogen atmosphere. In order to get the ATR samples, following the same procedure, runs have been conducted from  $25\text{ }^\circ\text{C}$  up to 180, 260, 320, 400, 500 and  $600\text{ }^\circ\text{C}$  respectively.

#### 2.2.2. Attenuated total reflection infrared (FTIR–ATR) analysis of solid residues

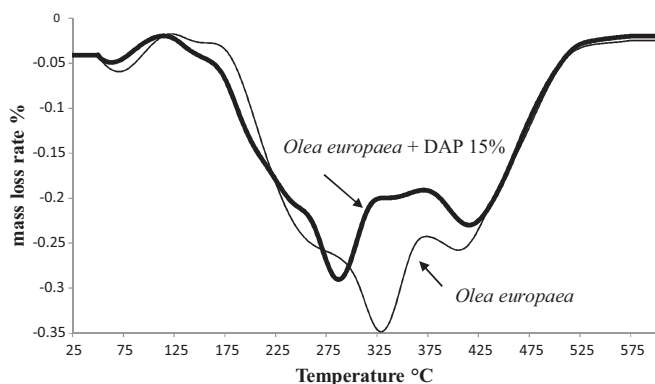
FTIR–ATR analyses were carried out on a Jasco FT-IR 4200 ATR PRO 410-S spectrometer, in the range  $700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  with a resolution  $4\text{ cm}^{-1}$ . ATR spectra were obtained from *O. europaea* before and after treatment with DAP at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . The respective pyrolysis mass residues which were collected at different stages of thermal decomposition in the TGA at 180, 260, 320, 400, 500 and  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , were kept in a desiccator under nitrogen atmosphere, until the sample reached the room temperature. Once the sample did so, the ATR experiments were initiated.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thermal analysis

The results of thermogravimetric analysis for *O. europaea* before and after treatment with DAP 15%, are expressed by the TGA curves and their derivatives (DTG) (Figs. 1–3).

Based on the DTG curve of *O. europaea*, four different regions in which considerable weight losses take place are distinct. The first is  $<125\text{ }^\circ\text{C}$  and corresponds to the evaporation of moisture. The region around  $175\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$  corresponds mainly to hemicelluloses decomposition, while the next one around  $290\text{--}375\text{ }^\circ\text{C}$  to cellulose decomposition. The last region around  $375\text{--}525\text{ }^\circ\text{C}$  is related to the lignin decomposition [16]. It has been observed that in forest species with such a thermal degradation (comprising of more than



**Fig. 2.** DTG curves of *Olea europaea* before and after treatment with 15% DAP in nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere at heating rate  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

one step) fire retardants have a chemical instead of additive effect [17].

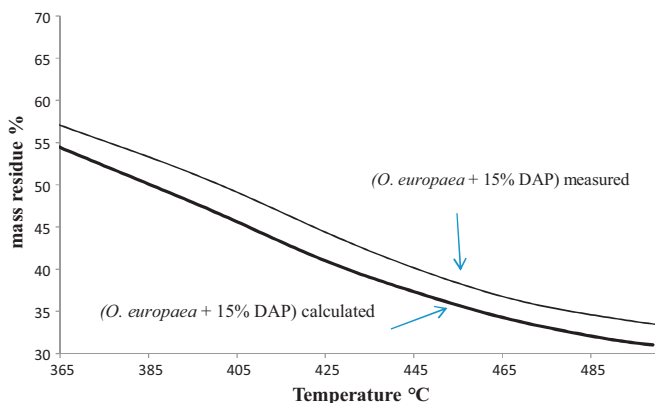
As shown in Fig. 2, DAP shifts the decomposition peaks of *O. europaea* to lower temperatures. The primer weight loss peak referred to cellulose decomposition was shifted from  $330^\circ C$  to  $280^\circ C$ , which is  $50^\circ C$  degrees of difference and its mass loss rate, which is directly related to the flammability properties [18], decreased from 0.35 to 0.28, by the presence of DAP.

In order to investigate whether DAP has a chemical or additive effect on *O. europaea*, another curve (calculated) (Fig. 3) was built and compared with the TGA curve of treated with 15% DAP *O. europaea* (measured). Using the TGA curve values of pure DAP multiplied with 0.15 and the TGA curve of pure *O. europaea* multiplied with 0.85 and after adding them, a new TGA curve has been calculated for DAP concentration 15% (w/w) ( $0.85 \times \text{TG curve}_{O.europaea}^{25-500^\circ C} + 0.15 \times \text{TG curve}_{DAP}^{25-500^\circ C}$ ).

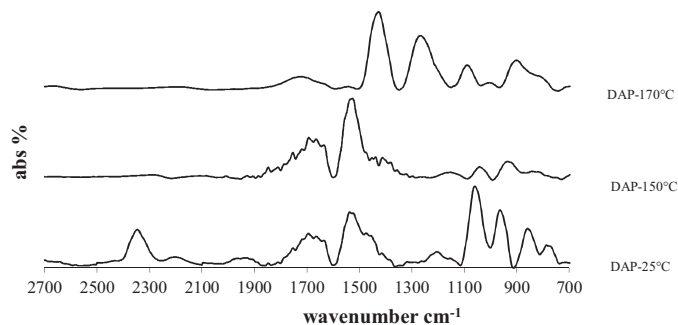
Measured and calculated curves for *O. europaea* showed a difference in terms of mass residue at  $500^\circ C$ . This is attributed to a chemical effect, where the combined effect of the additive and the pure specie were greater than the sum of the two measured individually. This can be due to additional interaction between the additive and the natural ingredients of the specie (lignocellulosic materials).

### 3.2. ATR analysis

Fig. 4 includes the ATR spectra of DAP at  $25^\circ C$  and the ATR spectra of its pyrolysis mass residues at 150 and  $170^\circ C$ . These temperatures were chosen according to its decomposition

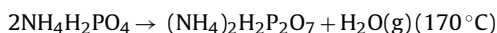


**Fig. 3.** The effect of DAP 15% on *Olea europaea* on the mass residue showing calculated and measured value.



**Fig. 4.** ATR spectra of DAP at  $25^\circ C$  and DAP mass residue at 150 and  $170^\circ C$ .

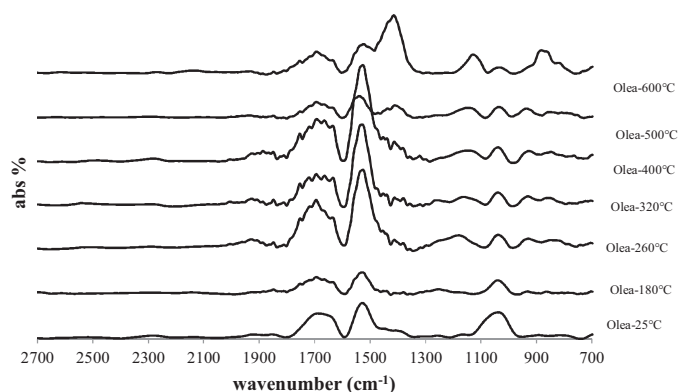
reactions. DAP is decomposed according to the following reactions [19]:



Comparing the ATR spectra of DAP at these temperatures and the ATR spectra of *O. europaea*+DAP 15% (Fig. 6) helps to determine whether DAP has an additive or a chemical effect on *O. europaea*. Some of the absorptions wavelengths at  $25^\circ C$ , i.e.  $2350$  and  $950 \text{ cm}^{-1}$  are present at the ATR spectra of the mixture *O. europaea* + DAP which is expected. But at higher temperatures there are no evident peaks attributed to DAP due to the chemical reactions between the matrix and the fire retardant. This confirms once more that DAP is a chemical fire retardant and has not an additive but a chemical effect.

The solid residue analysis employing FTIR-ATR of pure *O. europaea* at various temperatures is depicted in Fig. 5 and of *O. europaea* treated with DAP in Fig. 6 respectively. The temperatures 25, 180, 260, 320, 400, 500 and  $600^\circ C$  of *O. europaea* pyrolysis mass residues at Fig. 5 were chosen from the DTG curve (Fig. 1) at different stages of the sample's decomposition. The same temperatures were chosen for Fig. 6 for comparison.

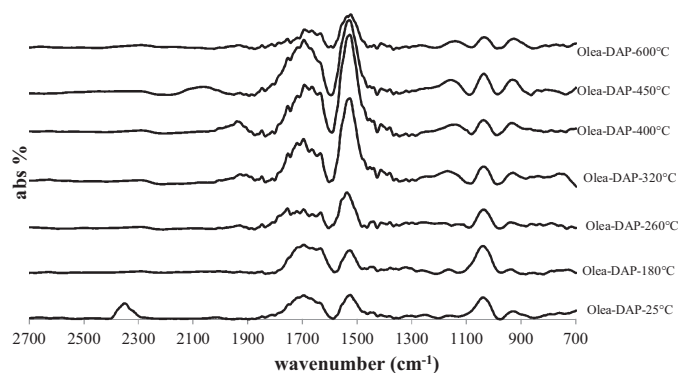
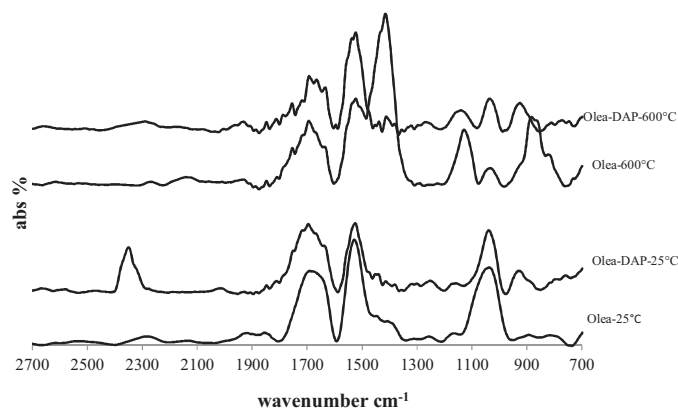
The absorptions wavelengths at Fig. 5 attributed to hemicelluloses are  $1160$  and  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , to cellulose are  $900$ ,  $1313$  and  $1363 \text{ cm}^{-1}$  and to lignin are  $1040$ ,  $1270$ ,  $1455$  and  $1519 \text{ cm}^{-1}$  [20–22]. At higher temperatures the characteristic peaks at these wavelengths are gradually disappear due to the components' decomposition. The peaks attributed to hemicelluloses and cellulose disappear before the peaks attributed to lignin (Fig. 5 and Table 1). This is in agreement with the thermal analysis results and the DTG curves (Fig. 1). In more details, the peak at  $1160 \text{ cm}^{-1}$  attributed to hemicelluloses is no longer detected at  $180^\circ C$  and



**Fig. 5.** ATR spectra of *Olea europaea* at  $25^\circ C$  and ATR spectra of *Olea europaea* mass residue at 180, 260, 320, 400, 500 and  $600^\circ C$ .

**Table 1** Peaks of the *Olea europaea* mass residues before (prime columns) and after (last) treatment with DAP at several wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ )	25 °C		180 °C		260 °C		320 °C		400 °C		500 °C		600 °C	
	Pure	With DAP	Pure	With DAP	Pure	With DAP	Pure	With DAP	Pure	With DAP	Pure	With DAP	Pure	With DAP
900	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1040	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1160	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1270	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1313	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1363	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1417	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1455	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1519	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1735	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
2881	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
3351	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•

**Fig. 6.** ATR spectra of *Olea europaea* treated with DAP 15% at 25 °C and ATR spectra of its mass residue at 180, 260, 320, 400, 500 and 600 °C.**Fig. 7.** ATR spectra of *Olea europaea* before and after treatment with DAP 15% at 25 °C and the samples' mass residues at 600 °C.

the one at  $1735 \text{ cm}^{-1}$  is no longer detected at  $320^\circ\text{C}$ . Indeed, the decomposition of hemicelluloses according to thermal analysis is observed at the region  $175\text{--}290^\circ\text{C}$ . The peaks at  $900$  and  $1363 \text{ cm}^{-1}$  attributed to cellulose are not observed at  $180^\circ\text{C}$  while the peak at  $1313 \text{ cm}^{-1}$  is not observed at  $260^\circ\text{C}$ . According to thermal analysis the decomposition of cellulose is around  $290\text{--}375^\circ\text{C}$ . The peak at  $1040 \text{ cm}^{-1}$  attributed to lignin is no longer at  $500^\circ\text{C}$ , the one at  $1270 \text{ cm}^{-1}$  is no longer at  $400^\circ\text{C}$  and the one at  $1519 \text{ cm}^{-1}$  is no longer at  $600^\circ\text{C}$ . These agree with the decomposition region  $375\text{--}525^\circ\text{C}$  of lignin proposed by thermal analysis.

A comparison between Figs. 5 and 6 shows the impact of DAP on the lignocellulosic materials at the different temperatures. The characteristic peak of hemicelluloses at  $1160 \text{ cm}^{-1}$  is retained by DAP to  $180^\circ\text{C}$  and similarly the peak at  $1735 \text{ cm}^{-1}$  is retained from 260 to  $500^\circ\text{C}$ . In the same way, the characteristic peak attributed to cellulose at  $900 \text{ cm}^{-1}$  is retained by DAP to  $180^\circ\text{C}$ , the one at  $1313 \text{ cm}^{-1}$  is retained from 180 to  $400^\circ\text{C}$  and the one at  $1363 \text{ cm}^{-1}$  is retained from 25 to  $600^\circ\text{C}$ . Lastly the characteristic peaks of lignin at  $1040$ ,  $1270$  and  $1519 \text{ cm}^{-1}$  are detected until 400, 320 and  $500^\circ\text{C}$  respectively. Though, DAP retains them all until  $600^\circ\text{C}$  (Table 1).

At Fig. 7 the chemical effect of DAP on *O. europaea* becomes more evident by comparing the spectra of *O. europaea* at  $600^\circ\text{C}$  before and after treatment with DAP. The addition of DAP changes totally the spectra profile.

#### 4. Conclusion

In this paper the chemical effect of DAP, as fire retardant, has been investigated on a lignocellulosic matrix and specifically on

*O. europaea*, employing TGA and FTIR-ATR. The main observations were:

1. According to TGA/FTIR-ATR DAP acts chemically and affects the thermal decomposition path of the lignocellulosic material (*O. europaea*).
2. The solid state analysis showed that the characteristic peaks (wavenumbers) during the thermal degradation of the lignocellulosic material are being sustained to higher temperatures presence of DAP, as they can be detected by FTIR-ATR.
3. The combination of TGA and FTIR-ATR has been proved to be a useful tool for the investigation of a fire retardant effect over the thermal decomposition of a lignocellulosic material.

## References

- [1] S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, D. Gakis, The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the spontaneous ignition properties of *Pinus halepensis* pine needles, *Fire Saf. J.* 37 (2002) 481–494.
- [2] S.L. LeVan, Chemistry of fire retardancy, in: R. Rowell (Ed.), *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, DC, 1984, pp. 542.
- [3] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. Rep.* 63 (2009) 100–125.
- [4] C.L. Beyler, M.M. Hirschler, *Thermal Decomposition of Polymers*, 2nd ed., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 1995.
- [5] M. Hagen, J. Hereid, M.A. Delichatsios, J. Zhang, D. Bakirtzis, Flammability assessment of fire-retarded *Nordic Spruce* wood using thermogravimetric analyses and cone calorimetry, *Fire Saf. J.* 44 (2009) 1053–1066.
- [6] S. Liodakis, D. Bakirtzis, A.P. Dimitrakopoulos, Autoignition and thermogravimetric analysis of forest species treated with fire retardants, *Thermochim. Acta* 399 (2003) 31–42.
- [7] M. Bugajny, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, Thermal behaviour of ethylene-propylene rubber/polyurethane/ammonium polyphosphate intumescent formulations – a kinetic study, *Polym. Degrad. Stab.* 64 (1999) 157–163.
- [8] F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, M. Foulon, Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer–magnesium hydroxide/zinc borate formulations, *Polym. Degrad. Stab.* 69 (2000) 83–92.
- [9] J. Zhang, J. Hereid, M. Hagen, D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, F. Samyn, S. Bourbigot, Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE, *Fire Saf. J.* 44 (2009) 504–513.
- [10] A. Agueda, E. Pastor, E. Planas, Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 782–796.
- [11] Q. Wang, J. Li, J.E. Winandy, Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood, *Wood Sci. Technol.* 38 (2004) 375–389.
- [12] D. Bakirtzis, A. Ramani, M.A. Delichatsios, J. Zhang, Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in  $\text{N}_2$ , *Fire Saf. J.* 44 (2009) 1023–1029.
- [13] A. Pappa, K. Miki, N. Tzamtzis, M. Statheropoulos, TG-MS analysis for studying the effects of fire retardants on the pyrolysis of pine-needles and their components, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (3) (2006) 655–661.
- [14] S. Girauda, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel, F. Poutch, Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 106–113.
- [15] N. Tzamtzis, A. Pappa, A. Mourikis, The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the composition of the volatile organic pyrolysis products of *Pinus halepensis* pine-needles, *Polym. Degrad. Stab.* 66 (1999) 55–63.
- [16] S. Liodakis, D. Bakirtzis, A. Dimitrakopoulos, Ignition characteristics of forest species in relation to thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 390 (2002) 83.
- [17] D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, S. Liodakis, W. Ahmed, Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on ligno-cellulosic materials, *Thermochim. Acta* 486 (2009) 11–19.
- [18] A.P. Dimitrakopoulos, P.I. Panov, Pyric properties of some dominant Mediterranean vegetation species, *Int. J. Wildland Fire* 10 (2001) 23–27.
- [19] A.M. Gadalla, M.F. Abadir, M.Y. Kasem, F.T. Salem, Kinetics of pyrolysis of some fire retardants and treated fabrics, *AIChE J.* 30 (1984) 50–55.
- [20] B. Mohebbi, Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 55 (2005) 247–251.
- [21] E. Windeisen, G. Wegener, Behaviour of lignin during thermal treatments of wood, *Ind. Crops Prod.* 27 (2008) 157–162.
- [22] P. Kaparaju, C. Felby, Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3175–3181.

## FOREST FIRE RETARDANCY EVALUATION OF CARBONATE MINERALS USING DTG AND LOI

S. Liodakis\*, I. Antonopoulos and V. Tsapara

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), 9 Iroon Polytechniou Street, Athens 157 80, Greece

Two methods were employed for measuring fire retardancy of minerals hydromagnesite, huntite and natural hydromagnesite/huntite mixtures, on forest species. The first was based on DTG under N<sub>2</sub> atmosphere, to isolate pyrolysis of forest species and the second on LOI for combustion measurements. The selected forest species: *Pinus halepensis* Mill. and *Cistus incanus* L., were collected from a WUI zone and were treated with 5, 10, 15 and 20 mass/mass% of minerals. Regarding DTG analysis, the minerals decrease pyrolysis rate and increase mass residue of forest species. Regarding LOI tests, minerals increase pilot ignitability of forest fuels. Hydromagnesite exhibits the best overall performance.

**Keywords:** DTG, fire retardancy, hydromagnesite and huntite minerals, LOI, WUI forest species

### Introduction

Wild forest fires comprise a serious problem, burning thousands of hectares all over the world each year. In Greece, during the last 30 years, a serious fire problem in wildland/urban interfaces has been observed, mostly intensified around metropolitan and tourist locations. Wildland/urban (WUI) is the area where houses meet or intermingle with undeveloped wildland vegetation and is composed of both interface and intermix communities. Their development, due to either the expansion of large cities or the development of summer housing, coincides with the increase in both forest fire numbers and burnt areas [1]. Therefore, the research on flammability of forest species and furthermore, fire retardant studies on forest species, are very important to forest fire management.

Combinations of various techniques are used for fighting forest fires. Among them, very important are those involving fire-fighting chemicals [2]. These include: (1) long-term retardants, which inhibit combustion even after the loss of their watery matrix; (2) short-term retardants, which reduce the surface tension of water or increase its viscosity, and their effectiveness vanishes with the evaporation of water; (3) fire-fighting foams, which form small bubbles when mixed with water; (4) wetting agents, which reduce the surface tension of water and increase its spreading ability [3].

Among the long-term forest fire retardants, diammonium phosphate (DAP), monoammonium phosphate (MAP), ammonium polyphosphate (APP) and

ammonium sulphate (AS) have dominated use [4]. However, their relatively high cost tends to restrict their wide use globally. Therefore, new chemicals should be introduced in the sector of forest fire retardancy, to reduce end product cost.

The use of minerals as fire retardants for polymers has already been reported in [5–9]. Huntite [Mg<sub>3</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] and hydromagnesite [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] are classified as salt type carbonate minerals. Their effectiveness as forest fire retardants has preliminary been tested on *Phillyrea latifolia* L. (Mock privet) and the need for further investigation has been reported [10]. Moreover, their extraction from Greek mines in large quantities with relatively low cost, supports their potential for commercial fire retardant use [11].

Various analytical techniques have been used for evaluating the performance of fire retardants and investigating their mechanism, such as: gas chromatography, Fourier transformation infrared spectroscopy, mass spectrometry and thermal analysis [2, 12–23]. However, the small samples used and the rapid removal of pyrolysis or combustion products, can lead the above analytical methods to erroneous interpretations in terms of forest fuel flammability performance in actual situations. Therefore, the information provided by the analytical methods on forest species fire retardancy should be supported by other lab-scale fire tests [4].

Blakely has developed a lab-scale method for determining the effectiveness of fire retardants according to their ability to extinguish combustion recovery. He used fuel beds of forest species, which he

\* Author for correspondence: liodakis@central.ntua.gr



sprayed with the retardant formulations and then placed in a wind tunnel for the tests [24, 25]. The U.S. department of agriculture (USDA) has suggested a flame spread test in a 25-ft tunnel, for measuring fire retardancy [26, 27]. Also, the cone calorimeter, a common bench-scale apparatus, has been used for fire retardancy measurements on wood products [27–29]. However, the above methods do not measure all the parameters of flammability [30]. In addition, they have high equipment and operation cost.

Another direct and reliable method for measuring combustibility is the limiting oxygen index (LOI) method, which measures the minimum concentration of oxygen in a flowing mixture of oxygen and nitrogen that will just support flaming combustion [31]. High flammable materials are likely to have a low oxygen index. The LOI test is inexpensive, easy to run and reproducible [32, 33]. It has been formalized as an ASTM method, for measuring the pilot ignitability of polymers, using planar shape samples [34], and for evaluating the flame retardant properties of various polymer additives [35–37]. However, this method has not been yet applied on particle ignitability measurements.

This work aims: (1) to employ low cost methods for fire retardancy studies on forest species, by measuring various flammability parameters (i.e., ignitability, sustainability and combustibility) [1], (2) to apply the above methods for evaluating the forest fire retardancy of Greek carbonate minerals (i.e., hydromagnesite, huntite and natural mixtures of huntite and hydromagnesite) and (3) to investigate the mechanism of fire retardancy of minerals examined on forest species. The experiments were performed employing DTG analysis and LOI tests. In previous works, the pyrolysis of cellulose and forest species, as well as the fire retardancy of salts and oxide-hydroxides was studied using thermal analysis [17, 38]. However, under the conditions used, no obvious results on fire retardancy were obtained.

## Experimental

### *Materials and sample preparation*

The forest species selected: *Pinus halepensis* Mill. (Aleppo pine) and *Cistus incanus* L. (Pink rockrose) were chosen because they are very common in Mediterranean WUI regions. According to previous report, *P. halepensis* is considered as a high flammable forest fuel, whereas *C. incanus* as a low flammable one [1].

The samples were mature foliage and were collected on 25 February 2008, after a long drought period, to avoid moisture effects, such as microbes (i.e., fungi, molds and bacteria) growth [39]. The foliage samples were collected from ‘Thrakomacedones’, which is a

WUI area located at the confines of the national park of mountain Parnitha, northern of Athens in Greece. The sampling site was determined by GPS, it had geographical coordinates: 38° 07′ 50″ N, 23° 46′ 22″ E; altitude 323 m; average inclination 10%; exposition E (97°); and dominating petrologic formation of marls, sandstones and conglomerates. The collected foliage samples were placed into firmly closed polyethylene bags and were brought immediately to the laboratory. The samples were first dried into a vacuum oven for 24 h under pressure of 10 Torr and temperature of 60°C and then were ground. A fraction between 100 and 200 µm was separated and used for the tests.

The examined minerals: hydromagnesite [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], huntite [ $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ ] and natural mixtures of huntite and hydromagnesite, were mined from the Kozani basin, located in northern Greece [40]. They were ground and a fraction of less than 20 µm was selected and used for the tests.

The retardant treated samples were prepared by mixing well the forest species powder with the retardant powder and the sample uniformity was checked with a reflected-light microscope. The amount of retardant applied on forest species varied from 5–20 mass/mass%. Prior the tests, the samples were placed into a conditioning box (set at temperature of 32°C and relative humidity of 12%) for 24 h, to attain a minimum level of moisture content (2.8%) [41].

For the LOI experiments, cylindrical pellet samples of 19 mm diameter and 15 mm height were used. Each pellet was prepared from 0.5 g of forest species powder under pressure of 8 ton, using a manually operated hydraulic press (Specac 15 ton module). Then, the pellets were placed into the conditioning box, prior the tests.

It is not expected that forest species in actual wildfire conditions exhibit the same flammability properties as the samples made in the laboratory. The tests were performed after reducing plant leaves into fine uniform particles (particle foliar flammability) and making ideal mixtures of forest species and retardants. Under these conditions, the results taken are consistent, counting the intrinsic components (i.e., chemical composition) of forest species and are suitable for comparison use [42].

### *Methods for measuring fire retardancy*

#### DTG analysis in N<sub>2</sub> atmosphere (pyrolysis study)

Each sample of 15–17 mg, was introduced into an open type alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sample holder. The experiments were carried out under non-isothermal conditions (from 25 to 600°C), with a linear heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>, using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 module.

The heating rate employed was relatively low, to increase the resolution of DTG peaks and to minimize the deviation between sample and oven temperature. The atmosphere chosen was nitrogen, with a flow rate of  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , to isolate the pyrolysis step [10, 42].

The criteria adopted for measuring fire retardancy were based on the following TG/DTG analysis data, recorded by the STAR-e software system of Mettler Toledo apparatus:

- Maximum mass loss rate (MWLR) for each thermal decomposition 'reaction', in  $\% \text{ min}^{-1}$ , measured by the respective DTG peak height. Retardant additives decrease MWLR values and this decrease is a measure of fire retardancy [10].
- Pyrolysis net mass residue of forest species (PNMR), in mass/mass%, which is determined by subtracting the pyrolysis mass residue of retardant at  $600^\circ\text{C}$ , from the mass residue of retardant treated forest species at  $600^\circ\text{C}$  [2, 43]. Retardant additives increase PNMR values and this increase is a measure of fire retardancy [2, 10, 17, 43].

#### Relative limiting oxygen index (RLOI) test (combustion study)

LOI measurements were carried out using a Dynisco Limiting Oxygen Index Chamber. A method has been developed to determine the efficiency of fire retardants, based on previous work [34, 44]. According to the method suggested, LOI measurements were conducted at ambient temperature, with a  $20 \text{ mL s}^{-1}$  gas flow of oxidative media passing through a quartz glass column of 95 mm diameter. The forest species pellets, before and after treatment with the retardants, were placed vertically in the center of the glass column, using a sample holder. The oxygen ratio variation in the gas flow was 0.2%, whereas the lowest visible part of natural gas flame was applied to the top edge of pellets for 10 s. Relative limited oxygen index (RLOI) was defined as the lowest oxygen concentration (v/v%) in the carrier gas flow at which full flaming combustion of the pellets was observed. RLOI is a measure of pilot ignitability; thus, high ignitable fuels have low RLOI values [44]. The retardants increase the RLOI values of forest species and this increase is a measure of their fire retardancy.

## Results and discussion

### DTG analysis in $N_2$ atmosphere (pyrolysis study)

In Figs 1 and 2 are presented the DTG curves of *P. halepensis* and *C. incanus*, before and after treatment with hydromagnesite (Hyd), huntite (Hun) and

mixture huntite/hydromagnesite (HunHyd), in nitrogen atmosphere.

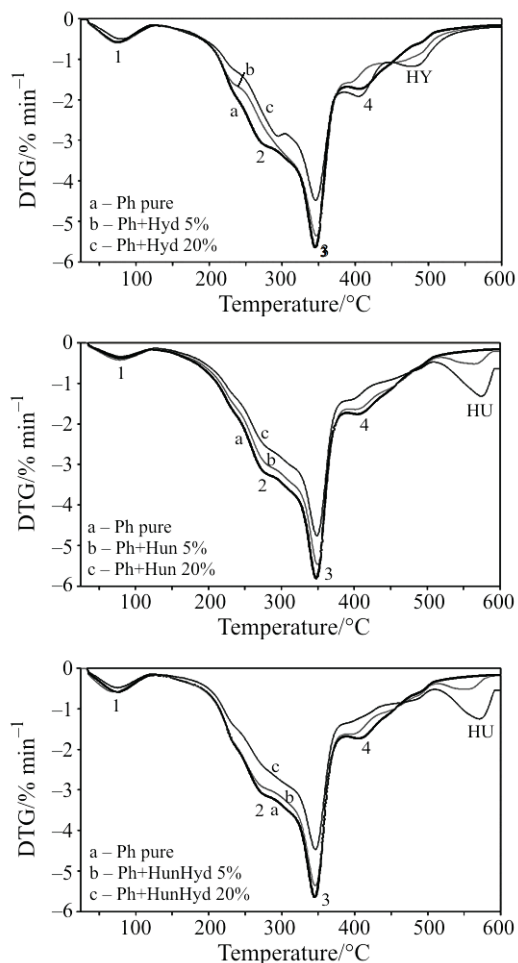
The peaks 1–4 (Figs 1 and 2) refer to the pyrolysis of forest species [10, 16, 38, 45–47], as follows: (1) the peak number 1, at temperatures below  $100^\circ\text{C}$ , is attributed to the evaporation of moisture; (2) the peak number 2, in the temperature range  $200\text{--}280^\circ\text{C}$ , is mainly attributed to the hemicellulose decomposition; (3) the peak number 3, in the range  $280\text{--}370^\circ\text{C}$ , is mainly attributed to the cellulose decomposition; (4) the peak number 4, in the range  $370\text{--}550^\circ\text{C}$ , is attributed to the lignin decomposition.

The peaks with the code names HY and HU (Figs 1 and 2) refer to the hydromagnesite and huntite decomposition, respectively [10].

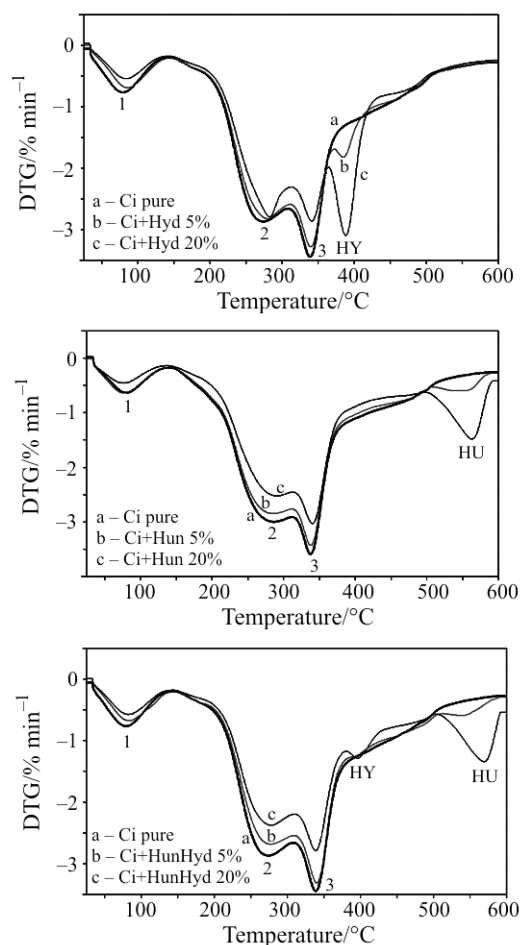
The presence of minerals decreases the MWLR of cellulose decomposition (Figs 1 and 2, peaks 2 and 3). Thus, the minerals reduce the decomposition rate of cellulose. In contrast, the influence of hydromagnesite on the decomposition rate of lignin is not clearly established (Fig. 1, peak 4).

A linear relation was found between the maximum thermal decomposition rate of cellulose (MWLR<sub>3</sub>) and the mineral content applied on forest species (Fig. 3). Hence, the maximum retardant effectiveness is achieved when 20% mineral is applied. Based on these MWLR<sub>3</sub> measurements, we conclude that all minerals tested have similar fire retardant properties (Fig. 3). Also, the minerals exhibit better performance, when they are applied on high flammable fuels (i.e., *P. halepensis*) than on low flammable ones (i.e., *C. incanus*). Thus, application of 20% hydromagnesite causes a MWLR<sub>3</sub> decrease of 19.6% in *P. halepensis* and 14.7% in *C. incanus*. Comparing minerals performance with other common use fire retardants (DAP, MAP and AS), in terms of MWLR cellulose decrease, we found that minerals are more effective than AS, but less effective than DAP and MAP [10].

Another criterion for measuring fire retardant efficiency is the increase of pyrolysis net mass residue (PNMR) of forest species. A linear relation was found between PNMR and the mineral content applied on forest species (Fig. 4). On the basis of these graphs (Fig. 4), huntite (Hun) and mixture huntite/hydromagnesite (HunHyd) exhibit very poor fire retardancy. On the contrary, hydromagnesite (Hyd) exhibits very good performance, particularly when high concentrations (i.e., 20 mass/mass%) are applied on forest species (Fig. 4). Also, hydromagnesite exhibits better performance, when applied on high flammable fuels (i.e., *P. halepensis*) than on low flammable ones (i.e., *C. incanus*). Thus, application of 20% hydromagnesite causes a PNMR increase of 19.3% in *P. halepensis* and 6.9% in *C. incanus*. Comparing



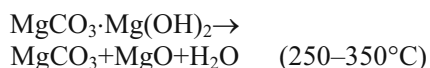
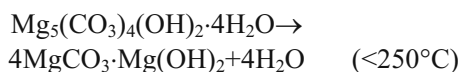
**Fig. 1** DTG curves of *P. halepensis* (*Ph*), before and after treatment with hydromagnesite (*Hyd*), huntite (*Hun*) and mixture huntite/hydromagnesite (*HunHyd*) minerals (5 and 20 mass/mass%), in  $N_2$  atmosphere



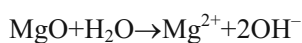
**Fig. 2** DTG curves of *C. incanus* (*Ci*), before and after treatment with hydromagnesite (*Hyd*), huntite (*Hun*) and mixture huntite/hydromagnesite (*HunHyd*) minerals (5 and 20 mass/mass%), in  $N_2$  atmosphere

hydromagnesite performance with other common use fire retardants (DAP and AS), in terms of PNMR increase, we found that hydromagnesite is not as effective as DAP and AS [2, 43].

The fire retardancy of hydromagnesite can be interpreted by the following reactions [10, 48]:



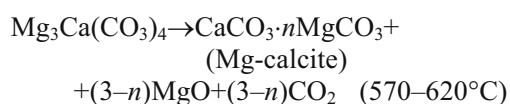
MgO is hydrolysed by water formed during pyrolysis, according to the following chemical equation [17]:



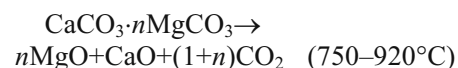
The hydroxyl ions, in accordance with the Lewis electron theory, cause dehydration of cellulose,

through the formation of carbanions, altering the rate of its decomposition [17].

Huntite has a minor effect on the pyrolysis of forest species, because its decomposition takes place at high temperatures, according to the following equations [10]:

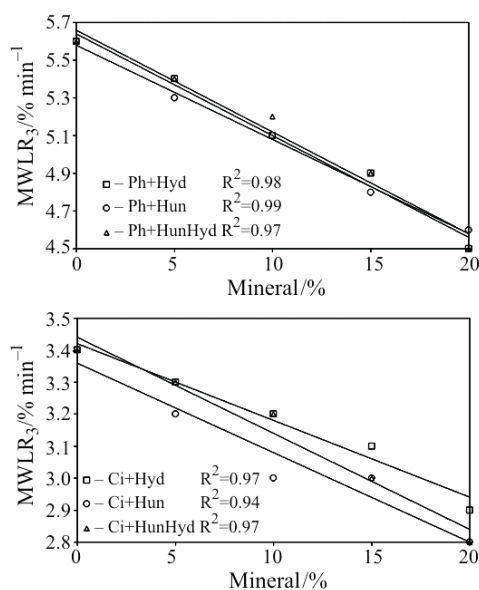


( $n$  gradually changes with increasing temperature from 0.2 to 0.05),

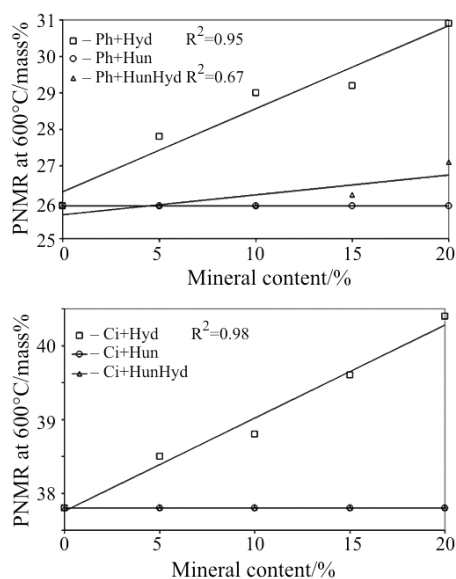


( $n \leq 0.05$ ).

Huntite retardancy can be interpreted by the formation of a kind of ceramic layer on the forest species particles, reducing their pyrolysis rate [10].



**Fig. 3** Decomposition rate of cellulose vs. mineral content (%) applied on forest species: MWLR<sub>3</sub> is the maximum mass loss rate of cellulose (Figs 1 and 2, peak 3)

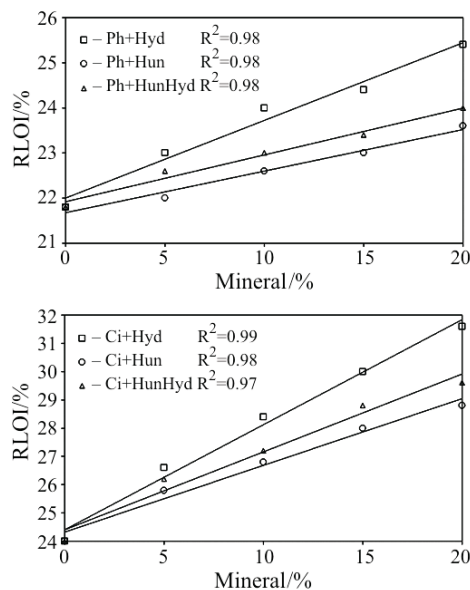


**Fig. 4** Pyrolysis net mass residue (PNMR) vs. mineral content (%) applied on forest species

#### Relative LOI tests (combustion study)

A linear proportional relationship was found between RLOI values and mineral content applied on forest species, as is shown in Fig. 5. All RLOI data presented in Fig. 5 are the average values of 10 measurements, with RSD values lower than 1%.

As is shown in Fig. 5, hydromagnesite exhibits better performance than huntite, since: (1) hydromagnesite increases the RLOI values of *P. halepensis* 5.5–16.5%, whereas huntite 0.9–8.3% and the mixture



**Fig. 5** Relative limiting oxygen index (RLOI) vs. mineral content (mass/mass%) applied on forest species

huntite/hydromagnesite 3.7–10.1%; (2) hydromagnesite increases the RLOI values of *C. incanus* 10.8–31.7%, whereas huntite 7.5–20.0% and the mixture huntite/hydromagnesite 9.2–23.3%. Also, the minerals tested exhibit better performance when applied on low flammable fuels (i.e., *C. incanus*), than on high flammable ones (i.e., *P. halepensis*).

According to previous report, the RLOI value is a measure of pilot ignitability of forest fuels [44]. Thus, as RLOI values increase, the pilot ignitability increases. Therefore, the presence of minerals decreases the pilot ignitability of forest fuels and this effect is pronounced, when high amounts of minerals are applied on forest species.

The influence of carbonate minerals examined on the ignitability properties of forest species can be interpreted by the endothermic decompositions of hydromagnesite and huntite, between 570 and 920°C. These reactions liberate water steam and carbon dioxide, which are both non-combustible. In addition, the decomposition of magnesium carbonate, magnesium hydroxide and calcium carbonate are endothermic and cause a further decrease in the flame temperature. Besides the cooling effect and quenching of the flames by inert gases, fire retardancy of carbonate minerals (i.e., hydromagnesite, huntite and mixture huntite/hydromagnesite) is also enhanced by a kind of ceramic layer being formed on the surface of forest fuels that protects the ignitable materials from further attacks by flames and heat [10].

## Conclusions

Two simple methods were employed for measuring the fire retardancy on forest species. The first was based on DTG analysis, under nitrogen atmosphere, to study the pyrolysis of forest species in the presence of retardants. The second was based on LOI tests for measuring the flaming combustion properties of forest species treated with retardants. The above suggested methods were applied for testing the fire retardancy of carbonate minerals (i.e., hydromagnesite, huntite and natural mixtures of huntite and hydromagnesite) on *P. halepensis* and *C. incanus*. The following are our conclusions:

- On the basis of DTG analysis (pyrolysis of forest species), the minerals decrease the pyrolysis rate of cellulose and increase the net mass residue of forest species. However, no obvious effect of minerals on lignin decomposition is observed. Hence, other retardant constituents should be added to the minerals, to improve their efficiency [49].
- On the basis of LOI tests (flaming combustion of forest species), the minerals decrease the pilot ignitability of forest fuels.
- On the basis of pyrolysis study (DTG analysis), the minerals exhibit better performance when applied on high flammable forest species (i.e., *P. halepensis*), than on low flammable ones (i.e., *C. incanus*). In contrast, on the basis of combustion study (LOI tests), the minerals exhibit better performance when applied on low flammable fuels than on high flammable ones.
- Among the minerals examined, better overall performance is exhibited by hydromagnesite.
- The retardant efficiency is proportionally related to the amount of mineral applied on forest species. Thus, the best overall performance was achieved by 20% mineral application.
- This work further enhances the potential of hydromagnesite and huntite minerals for commercial forest fire retardant use [10].
- It is not expected that forest species in actual wild-fire conditions exhibit the same flammability properties as the particle flammability measured. However, the particle flammability measurements are far more consistent than the foliar ones, but should be used only for comparison reasons. Also, in actual forest fires, the minerals examined should be applied in the form of aqueous suspensions; forest fire retardants are generally applied aerially using airtankers and helicopters or from the ground using engine-powered pumps [50].

## Nomenclature

DTG	differential thermogravimetry
LOI	limiting oxygen index
WUI	wildland urban interface
DAP	diammonium phosphate
MAP	monoammonium phosphate
APP	ammonium polyphosphate
AS	ammonium sulfate
<i>Ph</i>	<i>Pinus halepensis</i>
<i>Ci</i>	<i>Cistus incanus</i>
Hyd	hydromagnesite
Hun	huntite
HunHyd	huntite/hydromagnesite mixture
MWLR	maximum mass loss rate
MWLR <sub>3</sub>	maximum mass loss rate of cellulose
PNMR	pyrolysis net mass residue
RLOI	relative limiting oxygen index

## Acknowledgements

This work has been funded by the project PENED 2003. The project is co-financed 75% of public expenditure through EC - European Social Fund, 25% of public expenditure through Ministry of Development - General Secretariat of Research and Technology and through private sector, under measure 8.3 of Operational Program 'Competitiveness' in the 3<sup>rd</sup> Community Support Program.

The authors are grateful to Professor M. G. Stamatakis from Geology Department of the National Kapodistrian University of Athens for his valuable consulting.

## References

- 1 S. Liodakis and T. Kakardakis, *J. Therm. Anal. Cal.*, 93 (2008) 627.
- 2 A. A. Pappa, N. E. Tzamtzis, M. K. Statheropoulos, S. E. Liodakis and G. K. Parissakis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 31 (1995) 85.
- 3 K. D. Kalabokidis, *Global Nest. Int. J.*, 2 (2000) 129.
- 4 S. Liodakis, D. Vorisis and I. P. Agiovlasis, *Thermochim. Acta*, 444 (2006) 157.
- 5 M. Weber, *Ind. Miner.*, 2 (2000) 19.
- 6 G. Kirschbaum, *Ind. Miner.*, 9 (2001) 61.
- 7 O. Kangal, C. Firat and A. Guney, *Miner. Eng.*, 18 (2005) 631.
- 8 B. Toure, J. M. Lopez Cuesta, P. Gaudon, A. Benhassaine and A. Crespy, *Polym. Degrad. Stab.*, 53 (1996) 371.
- 9 L. Haurie, A. I. Fernandez, J. I. Velasco, J. M. Chimenos, J. M. Lopez Cuesta and F. Espiell, *Polym. Degrad. Stab.*, 91 (2006) 989.
- 10 S. Liodakis, I. Antonopoulos, I. P. Agiovlasis and T. Kakardakis, *Thermochim. Acta*, 469 (2008) 43.
- 11 A. Skillen, *Ind. Miner.*, 10 (1993) 31.
- 12 Q. Wang, J. Li and J. E. Winandy, *Wood Sci. Technol.*, 38 (2004) 375.
- 13 N. Tzamtzis, S. Liodakis, A. Pappa, M. Statheropoulos and G. Parissakis, *Polym. Degrad. Stab.*, 56 (1997) 287.

- 14 J. J. Boon, A. D. Pouwels and G. B. Eijkel, *Biochem. Soc. T.*, 15 (1987) 170.
- 15 A. D. Pouwels, G. B. Eijkel and J. J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 14 (1989) 237.
- 16 S. Liodakis, D. Bakirtzis and A. P. Dimitrakopoulos, *Thermochim. Acta*, 399 (2003) 31.
- 17 S. E. Liodakis, M. K. Statheropoulos, N. E. Tzamtzis, A. A. Pappa and G. K. Parissakis, *Thermochim. Acta*, 278 (1996) 99.
- 18 T. Cordero, J. M. Roodriguez-Maroto, J. Rodriguez-Mirasol and J. J. Roodriguez, *Thermochim. Acta*, 164 (1990) 135.
- 19 J. W. Lyons, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, R. E. Krieger Publishing Company, Malabar, FL 1987.
- 20 S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois and D. Gakis, *Fire Safety J.*, 37 (2002) 481.
- 21 B. Cichy, D. Luczkowska, M. Nowak and M. Wiadyka-Przybylak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2897.
- 22 I. A. Abu Isa and S. W. Jodeh, *Mater. Res. Innovation*, 4 (2001) 135.
- 23 S. M. Mostashari and S. Z. Mostashari, *J. Therm. Anal. Cal.*, 91 (2008) 437.
- 24 A. Gimenez, E. Pastor, L. Zarate, E. Planas and J. Arnaldos, *Int. J. Wildland Fire*, 13 (2004) 1.
- 25 A. D. Blakely, *Intermountain Forest and Range Experiment Station, Research Paper INT-381, USDA Forest Service, 1988.*
- 26 ASTM E 84-01, *Standard test method for surface burning characteristics of building materials* (2001).
- 27 ASTM E 1354-02, *Standard test method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter* (2002).
- 28 ISO 5660-1, *Fire tests—Reactions to fire. Pt. 1- Rate of heat release for building products (cone calorimeter method).*
- 29 R. H. White and M. A. Dietenberger, *Proc. 15 Annual BCC Conf. Flame Retardancy*, (2004), p. 331.
- 30 S. Liodakis, D. Vorisis and I. P. Agiovlasis, *Thermochim. Acta*, 437 (2005) 150.
- 31 R. H. White, *Wood Sci.*, 12 (1979) 113.
- 32 E. D. Weil, M. M. Hirschler, N. G. Patel, M. M. Said and S. Shakir, *Fire Mater.*, 16 (1992) 159.
- 33 W. Wu and C. Q. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 (2003) 1885.
- 34 ASTM 2863-00, *Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen to Support Candle-like Combustion of Plastics* (2000).
- 35 P. Wei, *J. Fire Sci.*, 24 (2006) 487.
- 36 P. Wei, *J. Fire Sci.*, 22 (2004) 367.
- 37 J. R. Ebdon, *Polym. Degrad. Stab.*, 83 (2004) 181.
- 38 S. Liodakis, D. Bakirtzis and A. Dimitrakopoulos, *Thermochim. Acta*, 390 (2002) 83.
- 39 J. Nurmi and K. Hillebrand, *Biomass Bioenerg.*, 31 (2007) 381.
- 40 S. D. J. Inglethorpe and M. G. Stamatakis, *Mineral Wealth*, 126 (2003) 7.
- 41 ASTM 4933-91, *Standard Guide for Moisture Conditioning of Wood and Wood-Based Materials* (1997).
- 42 A. P. Dimitrakopoulos, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 60 (2001) 123.
- 43 A. A. Pappa, N. E. Tzamtzis, M. K. Statheropoulos and G. K. Parissakis, *Thermochim. Acta*, 261 (1995) 165.
- 44 S. Liodakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou and V. Tsapara, *Thermochim. Acta*, (2008) submitted for publication.
- 45 F. Shafizadeh, R. Rowelly, Ed., *Advances in Chemistry*, Series no. 207, American Chemical Society, Washington, DC 1984, p. 489.
- 46 D. Drysdale, *An Introduction to Fire Dynamics*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, Chichester 1999.
- 47 H. Yunchu, Z. Peijiang and Q. Songsheng, *Holz Roh- Werkst.*, 58 (2000) 35.
- 48 V. Vágvölgyi, R. L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf and E. Horváth, *J. Therm. Anal. Cal.*, 92 (2008) 893.
- 49 B. A. Howell, *J. Therm. Anal. Cal.*, 89 (2007) 373.
- 50 K. D. Kalabokidis, *Global Nest. Int. J.*, 2 (2000) 129.

---

Received: June 30, 2008

Accepted: November 4, 2008

---

DOI: 10.1007/s10973-008-9378-3



## How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI

S. Liodakis\*, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, V. Tsapara

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA),  
9 Iroon Polytechniou Street, Athens 157 80, Greece

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 June 2008

Received in revised form 30 July 2008

Accepted 4 August 2008

Available online 12 August 2008

#### Keywords:

Particle ignitability

LOI

TG

Wildland/urban interface

Mediterranean forest species

### ABSTRACT

A method was developed to measure the relative particle ignitability (spontaneous and pilot) of forest species using thermogravimetry (TG/DTG) and limiting oxygen index (LOI) techniques. The forest species selected: *Pinus halepensis* Mill., *Quercus coccifera* L., *Pistacia lentiscus* L., *Arbutus unedo* L., *Cistus incanus* L. and forest litter, are dominated in wildland/urban interface (WUI) regions in Mediterranean. The relationships of spontaneous with pilot ignition and ignitability with other flammability parameters (i.e., combustion duration), were investigated. Based on the above ignitability measurements the examined forest species were ranked into categories. Thus, the most ignitable fuel was forest litter and the least one *P. lentiscus*.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Wild forest fires comprise a serious problem, burning thousands of hectares all over the world each year. Therefore, the research on flammability of forest species is very important to forest fire management, i.e., facilitates the selection of the appropriate afforestation species for reducing wildfire danger.

In Greece, during the last 30 years, a serious fire problem in wildland/urban interfaces has been observed, mostly intensified around metropolitan and tourist locations. The development of wildland/urban interface (WUI) areas, either due to the expansion of large cities or the development of summer housing, coincides with the increase in both forest fire numbers and burnt areas. The WUI is the area where houses meet or intermingle with undeveloped wildland vegetation and is composed of both interface and intermix communities [1].

Flammability of forest species is a combination of ignitability, sustainability and combustibility. The ignitability determines how easily the fuel ignites. Sustainability is a measure of how well a fire burns with or without a heat source. Combustibility reflects the rapidity with which a fuel is consumed [1,2].

Ignition is the transition between pyrolysis and combustion. It is classified into two types: the pilot and the spontaneous (self-ignition). In piloted ignition, flaming is initiated in a flammable vapour–air mixture by a pilot, such as an electrical spark or a

flame. In spontaneous ignition, flaming is developed spontaneously within the flammable vapour–air mixture by heating the fuel.

Valette [3] measured the pilot ignitability of various forest species using an electric radiator, whose radiant surface was a disk of 10 cm in diameter. The method suggested is simple, but very tedious with poor reproducibility. Dimitrakopoulos and Papaioannou [4] have studied the pilot ignitability of foliar lignocellulosic materials using a special constructed ignition apparatus, based on a standard method. Also, the piloted ignition of wood has been determined by a cone calorimeter and a lateral ignition and flame spread test (LIFT) apparatus [5].

However, in the above methods the samples used are whole leaves or stems. The flammability measured with these samples is defined as plant flammability. Plant flammability measurements have poor reproducibility, due to the variation of the involved parameters, such as surface area and packing ratio [6]. On the contrary, using samples after grinding plant into particles eliminates the influence of plant structure. Hence, the particle flammability measurements are consistent and reproducible [1].

The spontaneous particle flammability of solid fuels has been successfully determined by thermal analysis [7–9]. The particle smoldering combustibility of various forest species has been also determined by a specifically designed lab-scale apparatus [10]. The same tests were performed in the presence of fire retardants [7,11].

Limiting oxygen index (LOI) techniques have been widely used for determining the pilot ignitability of polymers, using planar shape samples. Standard LOI tests have been applied to assess the fire resistance of several polymers [12,13] and to evaluate the flame retardant properties of various polymer additives [14–16].

\* Corresponding author. Tel.: +30 210 7723116; fax: +30 210 7723377.  
E-mail address: [liodakis@central.ntua.gr](mailto:liodakis@central.ntua.gr) (S. Liodakis).

### Nomenclature

CD	combustion duration (min)
DTG	differential thermogravimetry
MWLR	maximum weight loss rate (% °C <sup>-1</sup> )
RLOI	relative limiting oxygen index (% v/v)
RSIT	relative spontaneous ignition temperature (°C)
R.S.D.	relative standard deviation
TG	thermogravimetry
WUI	wildland/urban interface

### Subscripts

1	refers to gas-phase combustion
2	refers to solid-phase combustion

However, this method has not been yet applied on particle ignitability measurements.

The main objectives of this study were:

- to develop methods for measuring the particle pilot and spontaneous ignitability of forest species by LOI and DTG;
- to find the relationship between pilot and spontaneous particle ignitability for forest species;
- to correlate ignitability with other flammability parameters (i.e., combustion duration);
- to rank forest species into categories, according to their ignitability properties;
- to provide data for developing fire spread models in WUI zones.

## 2. Experimental

### 2.1. Samples

Tests were conducted on six forest fuels: *Pinus halepensis* Mill. (Aleppo pine), *Pistacia lentiscus* L. (Mastic tree), *Quercus coccifera* L. (Holly oak), *Cistus incanus* L. (Pink rockrose), *Arbutus unedo* L. (Strawberry tree) and forest litter (leaf litter). The selected species are very common in the Mediterranean region and are often devastated by forest fires. All samples were mature foliage, collected after a long drought period to avoid moisture effects, such as microbes (i.e., fungi, molds and bacteria) growth [17]. The foliage samples were collected from Thrakomacedones, an area at the confines of the national park of mountain Parnitha, northern of the city of Athens. Collection site data of forest samples are shown in Table 1.

According to previous reports [2] the composition of a forest species depends on various factors such as the part of the plant (bark, leaves, etc.), the age of the plant and the climate. Therefore, a special care was taken during the sampling, to collect the most representative gross sample. For each species, a bulk sample comprised of mature leaves detached from three to eight individual plants was collected, in order to minimize interspecies differences [4].

**Table 1**

Collection site data of forest species

Time of collection	Geographical coordinates	Altitude (m)	Average inclination (%)	Exposition	Dominated petrological formation
25/02/2008 12:00	38°07'50" N 23°46'22" E	323	10	E (97°)	Marls, sandstones, conglomerates
25/02/2008 11:15	38°08'46" N 23°45'26" E	590	60	S (190°)	Limestone, dolomites limestone and dolomite
25/02/2008 10:30	38°08'30" N 23°44'46" E	485	30	S-SW (210°)	Old scree and talus cones

Remarks: the geographical coordinates, the altitude and the exposition were determined by GPS. The sampling area was 50 m around the above-mentioned geographical coordinates and the species selected had a ground cover higher than 5%.

### 2.2. Sample preparation

The foliage forest samples gathered were placed into firmly closed polyethylene bags, brought immediately to the laboratory and dried into a vacuum oven for 24 h under pressure of 10 Torr and temperature of 60 °C. The vacuum drying procedure was chosen to avoid the vapourization of volatile constituents. The dried samples were ground and a fraction size between 0.1 and 0.2 mm was separated and used for the tests.

The grounded samples were placed into a conditioning box, set at temperature of 32 °C and relative humidity of 12%. The equilibrium moisture content of forest samples was found 2.8%, according to the tables given in a standard method [18]. The tests were performed after reducing plant leaves into a fine uniform substance to eliminate the influence of plant structure and the problems related to heat and mass transfer [19]. Thus, the results taken are more consistent, counting the intrinsic components (i.e., chemical composition) of forest species, suitable for comparison use.

The samples for the LOI method should be self-supporting or thin films, according to ASTM D2863-00. Thus, we prepared pellets as follows: 0.50 g ground forest species of 0.1–0.2 mm were pressed into cylindrical pellets of diameter of 19 mm and height of 1.5 mm, at a pressure of 276.8 MPa in order to produce uniform samples. Then, the samples were stored in a desiccator, using as drying agent silica gel; hence, the moisture absorbance was avoided, whereas the recession of temperature to 25 °C, necessary for the LOI test, was succeeded.

### 2.3. Relative limiting oxygen index (RLOI)

Limiting oxygen index measurements were carried out using a Dynisco Limiting Oxygen Index Chamber. A method has been developed to determine the particle pilot ignitability of forest species, based on a standard method [20]. According to the method suggested, LOI measurements were conducted at ambient temperature, with a 20-mL s<sup>-1</sup> gas flow of oxidative media passing through a quartz glass column of 95 mm diameter. The forest species pellets, were placed vertically in the center of the glass column, using a sample holder. The oxygen ratio variation in the gas flow was 0.2%, whereas the lowest visible part of natural gas flame was applied to the top edge of pellets for 10 s. Relative limiting oxygen index was defined as the lowest oxygen concentration (% v/v) in the carrier gas flow at which full flaming combustion of the pellets was observed. RLOI is a measure of pilot ignitability; thus, highly ignitable fuels have low RLOI values.

### 2.4. Thermogravimetric (TG/DTG) analysis

Thermogravimetry (TG) and differential thermogravimetry (DTG) were carried out on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 apparatus, using samples of 20 mg and an open type alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sample holder. The samples were heated under non-isothermal conditions (25–600 °C) with a linear heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.



All runs were conducted in air atmosphere with a flow rate of  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , to ensure complete combustion. The particle flammability measurements of forest species were based on the following DTG analysis data, recorded by the STAR-e software system of Mettler Toledo TG/SDTA 851 apparatus:

1. Onset of gas-phase combustion, in  $^{\circ}\text{C}$ , defined as the relative spontaneous ignition temperature (RSIT).
2. DTG peak height, in  $\% \cdot \text{C}^{-1}$ , which is the maximum weight loss rate (MWLR) during combustion, and is related to the combustion rate.
3. Endset minus onset of DTG peaks, in min, defined as the combustion duration (CD).

MWLR<sub>1</sub> and CD<sub>1</sub> refer to the gas-phase combustion, whereas MWLR<sub>2</sub> and CD<sub>2</sub> to the solid-phase one.

### 3. Results

#### 3.1. Relative LOI

The relative oxygen index values of the forest fuels examined are presented in Fig. 1. The data given in Fig. 1 are the mean values of three replicate measurements, with R.S.D. lower than 1%.

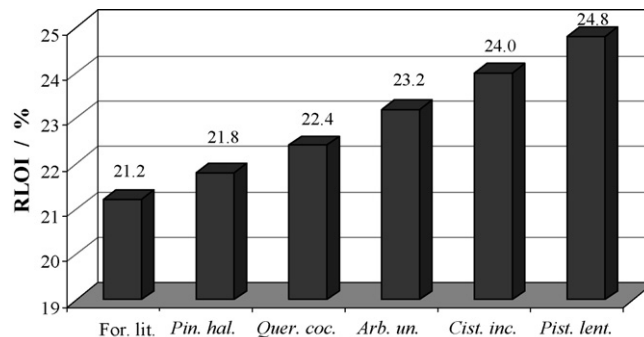


Fig. 1. Relative limiting oxygen index values of WUI forest species: data were arranged from low to high values.

According to the RLOI data given in Fig. 1, forest litter is the most pilot ignitable fuel, whereas *P. lentiscus* is the least one.

#### 3.2. Thermogravimetric analysis

The TG and DTG curves of the forest species analysed are shown in Fig. 2. Under the thermal analysis combustion (air atmosphere) conditions used, two exothermic peaks (DTG) were observed. The

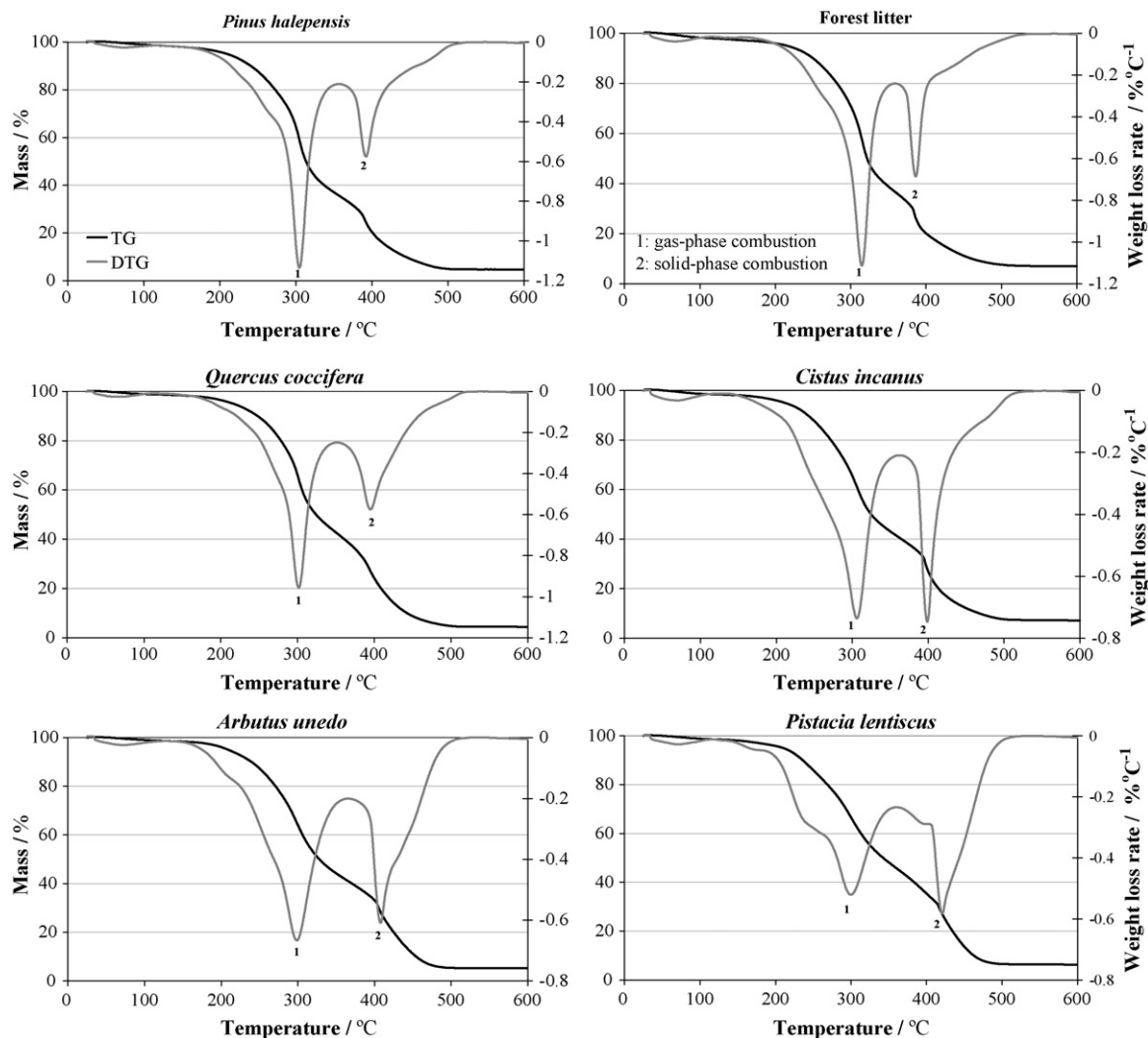


Fig. 2. TG and DTG curves of WUI forest species in air atmosphere.

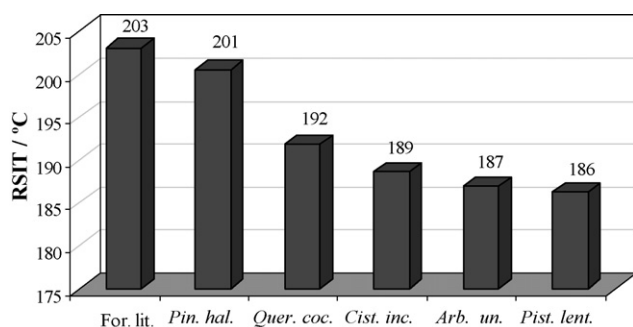


Fig. 3. Particle relative spontaneous ignition temperature (RSIT) values of WUI forest species: data were arranged from high to low values.

first (around 310 °C), is attributed to the gas-phase combustion, whereas the second (around 410 °C), is attributed to the solid-phase combustion of char, known as smoldering combustion [1,8,21].

The relative spontaneous ignition temperatures of forest species, determined by the onset of first DTG peaks (Fig. 2) are presented in Fig. 3. The data given are the mean values of three replicate measurements, with R.S.D. lower than 3%.

According to previous reports, the spontaneous ignitability is related to the pilot one [2,22]. Thus, fuels with high spontaneous ignition temperature (or ignition delay time) have low pilot ignition temperature (or flash point values); therefore, burn easily by flame and are characterized as ignitable fuels. On the basis of the above statement, the most ignitable fuels are, forest litter and *P. halepensis* and the least ignitable one, is *P. lentiscus* (Fig. 3).

The maximum weight loss rate of gas-phase combustion (MWLR<sub>1</sub>), expressed in % °C<sup>-1</sup>, is related to the combustibility: combustibility increases as MWLR<sub>1</sub> value increases [1,19,21]. Thus, *P. lentiscus* is the least combustible fuel and *P. halepensis* is the most combustible one.

The gas-phase combustion duration is also related to the combustibility: the most combustible fuels have shorter combustion duration values [1]. Thus, forest litter and *P. halepensis* are the most combustible fuels, whereas *P. lentiscus* is the least combustible one.

#### 4. Discussion

A linear relationship was found between pilot (RLOI) and spontaneous ignitability (RSIT), with  $R^2$  value of 0.81, as shown in Fig. 4. This inverse proportional relationship is in agreement with previous reports: the most ignitable fuels have high spontaneous and low pilot ignition temperature [2,22]. Thus, the most ignitable forest species are those placed on the right bottom side of the diagram (i.e., forest litter, *P. halepensis*), whereas the least ignitable ones are those placed on the left top side of the diagram (i.e., *P. lentiscus*).

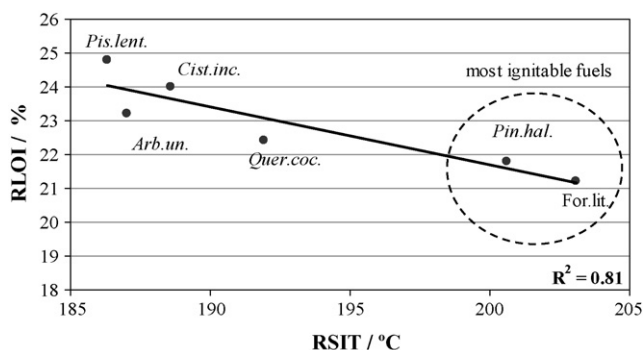


Fig. 4. Correlation between pilot (RLOI) and spontaneous ignition (RSIT).

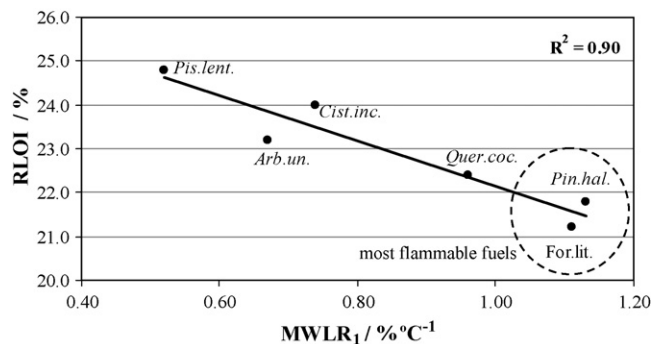


Fig. 5. Correlation between pilot ignition (RLOI) and maximum weight loss rate of gas-phase combustion (MWLR<sub>1</sub>).

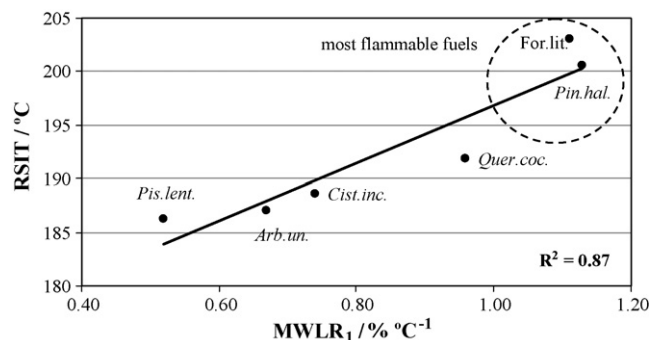


Fig. 6. Correlation between spontaneous ignition (RSIT) and maximum weight loss rate of gas-phase combustion (MWLR<sub>1</sub>).

Linear relationships were also found between the ignitabilities (pilot and spontaneous) and the maximum weight loss rate of gas-phase combustion, as shown in Figs. 5 and 6. Therefore, ignitability is related to the rate of gas-phase combustion, with the most ignitable fuels having the highest gas combustion rates. On the basis of Fig. 5, the forest species examined can be ranked, according to their flammability properties. Thus, the most flammable fuels in terms of ignitability and gas-phase combustibility are located on the right bottom side of Fig. 5 (i.e., forest litter and *P. halepensis*), whereas the least flammable are those located on the left top side (i.e., *P. lentiscus*).

Similarly, the ignitabilities (pilot and spontaneous) of forest species examined are linearly related to the combustion duration of gas-phase combustion (CD<sub>1</sub>), as shown in Figs. 7 and 8. Hence, the proportional linear relationship between ignitability and gas-phase combustibility of forest species was confirmed. Also, the forest species ranking, according to their flammability properties

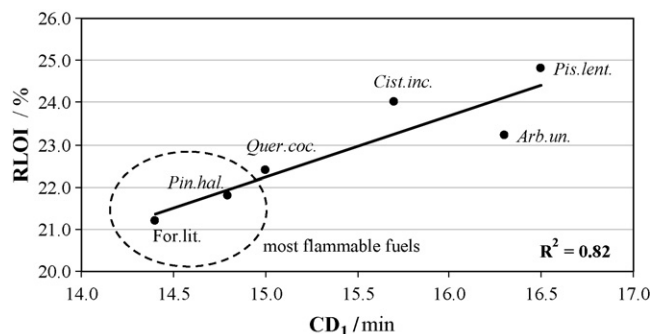


Fig. 7. Correlation between pilot ignition (RLOI) and gas-phase combustion duration (CD<sub>1</sub>).

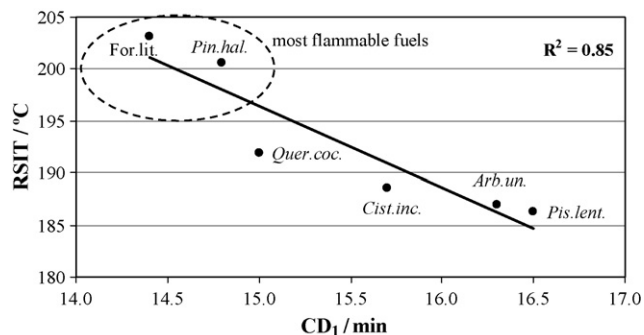


Fig. 8. Correlation between spontaneous ignition (RSIT) and gas-phase combustion duration (CD<sub>1</sub>).

previously reported, was confirmed: the most flammable fuels in terms of ignitability and gas-phase combustibility are located on the left bottom side of Fig. 7, whereas the least flammable ones are on the right top side.

On the contrary, no obvious relationship could be established between ignitability and solid-phase maximum weight loss rate (MWLR<sub>2</sub>) or combustion duration (CD<sub>2</sub>). It seems that solid-phase (char) combustion is not related to the ignition. Combustion of char usually follows gas-phase combustion, whereas ignition initiates gas-phase combustion [23]. On this matter, further investigation is required. Other lab-scale methods have been developed to determine spontaneous ignition temperature of solid-phase combustion [2,24].

## 5. Conclusions

The main conclusions drawn out of this work are as follows:

- Two simple methods were developed for measuring the relative particle ignitability of forest species. The first concerns pilot ignitability and is based on LOI technique. The second concerns spontaneous ignitability and is based on DTG analysis.
- An inverse linear relationship is established between pilot (RLOI) and spontaneous ignition (RSIT) data for forest species.
- The ignitability is linear related to the gas-phase combustibility of forest species. On the contrary, no correlations between ignitability and solid-phase combustion are established.
- On the basis of data provided, the WUI forest species examined were ranked, according to their flammability properties.
- The ignition and combustion data provided are relative ones and are useful only for comparison reasons.
- The influence of sample status on flammability properties requires further investigation. However, the use of different sam-

ples (powder/pellets) required by the experimental methods developed, does not degrade the correlations extracted, since the data provided are relative and are only for comparison reasons.

- The ungrounded samples are not expected to exhibit the same ignitability properties as the grounded ones. According to previous studies, the flammability depends on the surface area, the volume and the particle density of forest leaves [25]. Therefore, further work is suggested for measuring plant flammability and to compare with the particle one.

## Acknowledgements

This work has been funded by the project PENED 2003. The project is cofinanced 80% of public expenditure through EC-European Social Fund, 20% of public expenditure through Ministry of Development-General Secretariat of Research and Technology and through private sector, under measure 8.3 of OPERATIONAL PROGRAMME "COMPETITIVENESS" in the 3rd Community Support Programme.

## References

- S. Liodakis, T. Kakardakis, J. Therm. Anal. Calorim. 93 (2) (2008) 627–635.
- S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis, Thermochim. Acta 437 (2005) 150–157.
- J.C. Valette, Revue Forestiere Francaise 42 (1990) 76.
- A.P. Dimitrakopoulos, K.K. Papaioannou, Fire Technol. 37 (2001) 143–152.
- M.A. Dietenberger, Proceedings of the 22th International Conference on Fire Safety, Ohio, July 22–26, 1996.
- A.P. Dimitrakopoulos, Int. J. Wildland Fire 10 (2001) 113–118.
- S. Liodakis, D. Bakirtzis, A. Dimitrakopoulos, Thermochim. Acta 399 (2003) 31–42.
- V. Leroy, D. Cancellieri, E. Leoni, Thermochim. Acta 451 (2006) 131–138.
- S. Su, J.H. Pohl, D. Holcombe, J.A. Hart, Prog. Energy Comb. Sci. 27 (2001) 75–98.
- S. Liodakis, D. Bakirtzis, A. Dimitrakopoulos, Thermochim. Acta 390 (2002) 83–91.
- S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, D. Gakis, Fire Saf. J. 37 (2002) 481–494.
- R. Torrecillas, Polym. Degr. Stabil. 54 (1996) 267–274.
- John R. Ebdon, Polym. Degr. Stabil. 69 (2000) 267–277.
- Ping Wei, J. Fire Sci. 24 (2006) 487–498.
- Ping Wei, J. Fire Sci. 22 (2004) 367–377.
- R. John, Ebdon, Polym. Degr. Stabil. 83 (2004) 181–185.
- J. Nurmi, K. Hillebrand, Biomass Bioenerg. 31 (2007) 381–392.
- ASTM D4933–91, Standard Guide for Moisture Conditioning of Wood and Wood-Based Materials, 1997, p. 520.
- A.P. Dimitrakopoulos, J. Anal. Appl. Pyrol. 60 (2001) 123–130.
- ASTM Designation: D2863–00, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), U.S.A., 2000.
- S. Liodakis, I. Antonopoulos, I.P. Agiovlasis, T. Kakardakis, Thermochim. Acta 469 (2008) 43–51.
- R.J. Lewis, Rapid Guide to Hazardous Chemicals in the Work Place, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- D. Drysdale, An Introduction to Fire Dynamics, 2nd ed., John Wiley & Sons, England, 1998.
- S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis, Thermochim. Acta 444 (2006) 157–165.
- A.P. Dimitrakopoulos, P.I. Panov, Int. J. Wildland Fire 10 (2001) 23–27.