



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΕΣΣΑΡΩΝ (4) ΧΗΜΙΚΩΝ
ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΣΤΟ ΔΑΣΙΚΟ ΕΙΔΟΣ *OLEAEUROPAEA* ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (ΤΓΑ) ΚΑΙ
ΣΧΕΤΙΚΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ ΘΕΥΓΟΝΟΥ (RLOI)**

ΟΝΟΜΑ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ: ΘΕΟΔΩΡΟΥ ΜΑΡΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Σ. ΛΙΟΔΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2012

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π κ. Λιοδάκη Στυλιανό και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Ι της σχολής Χημικών Μηχανικών κατά το χρονικό διάστημα Απρίλιος – Δεκέμβριος 2011.

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας γίνεται αναφορά στις δασικές πυρκαγιές και στους παράγοντες που τις επηρεάζουν. Επίσης γίνεται αναφορά στη σύσταση των δασικών υλών. Επιπλέον γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τους χημικούς επιβραδυντές, και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη συνέργεια μεταξύ διαφόρων χημικών επιβραδυντών.

Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η διαδικασία της δειγματοληψίας της δασικής ύλης, καθώς επίσης και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων. Στη συνέχεια δίνονται κάποια βιβλιογραφικά στοιχεία για τις δύο αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, και έπειτα περιγράφεται η κάθε πειραματική διαδικασία. Έπειτα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των δύο πειραματικών μεθόδων, και γίνεται συζήτηση και σχολιασμός τους.

Τέλος στα συμπεράσματα παρουσιάζονται οι διαπιστώσεις που έγιναν, και δίνονται μερικές προτάσεις για περαιτέρω μελέτη του θέματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τον Καθηγητή κ. Λιοδάκη Στυλιανό για την ανάθεση του θέματος και την βοήθεια του στη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.
- Τον κ. Μπακιρτζή Δημήτρη για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τη βοήθεια του κατά τη διάρκεια περαίωσης της εργασίας.
- Την κ. Τσαπάρα Βασιλική, Υποψήφιο Διδάκτορα, για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και γενικά την ανεξάντλητη υπομονή που έδειξε μαζί μου μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας.

Ιανουάριος 2012

Θεοδώρου Μάρκος

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο να συμβάλει στην ευρύτερη μελέτη της σχολής Χημικών Μηχανικών, η οποία αφορά το πολυσύνθετο πρόβλημα των δασικών πυρκαγιών. Ειδικότερα ασχολείται με το θέμα των χημικών επιβραδυντών καύσης.

Οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα του πλανήτη, με σοβαρές οικολογικές, οικονομικές, και κοινωνικές συνέπειες. Στην Ελλάδα οι δασικές πυρκαγιές έχουν επιφέρει σοβαρές ζημιές στον τόπο. Το πιο πρόσφατο παράδειγμα των επιπτώσεων των δασικών πυρκαγιών είναι οι δασικές πυρκαγιές στο νομό Ηλείας το 2007, όπου έχασαν τη ζωή τους τουλάχιστον 63 άνθρωποι και το ύψος των ζημιών ανήλθε στα πέντε δισεκατομμύρια ευρώ.

Οι χημικοί επιβραδυντές αποτελούν ουσίες που παρεμποδίζουν την καύση ελαττώνοντας ή παρεμποδίζοντας το ρυθμό διάδοσης της φλόγας. Η έρευνα στο θέμα των χημικών επιβραδυντών έχει σαν στόχο να δημιουργηθούν και να εξελιχθούν επιβραδυντές καύσης οι οποίοι θα είναι οικονομικά προσιτοί, αποτελεσματικοί και φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συνέργειας μεταξύ τεσσάρων κοινών χημικών επιβραδυντών με δύο μεθόδους, τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση και το σχετικό ελάχιστο δείκτη οξυγόνου, καθώς επίσης και η εισαγωγή μίας κανούργιας αριθμητικής μεθόδου για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των χημικών επιβραδυντών.

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετάται η συνέργεια μεταξύ τεσσάρων χημικών επιβραδυντών σε μία δασική ύλη. Η δασική ύλη που χρησιμοποιήθηκε είναι η *Olea europaea*. Οι χημικοί επιβραδυντές που χρησιμοποιήθηκαν είναι το φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), το θειικό αμμώνιο (AS), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) και το βρωμιούχο αμμώνιο (NH_4Br).

Για την θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Mettler Toledo TGA/SDTA 851 και δειγματοφορέας αλούμινας ανοιχτού τύπου. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν μη ισοθερμοκρασιακές ($25 - 600\text{ }^\circ\text{C}$), γραμμικός ρυθμός θέρμανσης $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και περιβάλλον αζώτου με παροχή $50\text{ ml}/\text{min}$.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα διαγράμματα DTG, το υπόλειμμα μάζας, καθώς επίσης και οι αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης των διαγραμμάτων DTG.

Προέκυψε το συμπέρασμα πως η νέα μέθοδος ολοκλήρωσης μπορεί να αποτελέσει κριτήριο επιλογής του καταλληλότερου επιβραδυντή για μία δασική ύλη.

Για την μέθοδο σχετικού ελάχιστου δείκτη οξυγόνου (RLOI) χρησιμοποιήθηκε συσκευή LOI της εταιρείας Dynisco. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μορφή παστίλιας.

Από την μέθοδο αυτή προέκυψε οι τιμές RLOI κάθε δείγματος, οι οποίες και συγκρίθηκαν μεταξύ τους.

Προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Εμφανίζεται συνέργεια στους συνδυασμούς DAP-AS και DAP- NH_4Br .
2. Εμφανίζεται ανταγωνισμός στους συνδυασμούς AS - NaHCO_3 και NaHCO_3 - NH_4Br .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|-----------|
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 1 |
| 1 ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ | 1 |
| 1.1 ΚΑΥΣΗ ΣΤΙΣ ΔΑΣΙΚΕΣ ΠΥΡΚΑΓΙΕΣ..... | 1 |
| 1.2 ΕΙΔΗ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ..... | 3 |
| 1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΑΣΙΚΗΣ ΚΑΥΣΙΜΗΣ ΥΛΗΣ | 3 |
| 1.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΛΑΜΒΑΝΟΥΝ ΧΩΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΔΟΣΗ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ | 5 |
| 1.5 ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ..... | 5 |
| 1.5.1 <i>Γεωμετρικές ιδιότητες δασικών πυρκαγιών.....</i> | <i>6</i> |
| 1.5.2 <i>Φυσικές ιδιότητες δασικών πυρκαγιών.....</i> | <i>7</i> |
| 1.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ, ΕΚΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΥΣΙΜΗΣ ΥΛΗΣ | 8 |
| 1.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΥΡΟΣΒΕΣΗΣ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΥΡΚΑΓΙΩΝ | 10 |
| 2 ΧΗΜΙΚΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ..... | 11 |
| 2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΡΑΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ..... | 12 |
| 2.2 ΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΔΙΑΜΜΩΝΙΟ (DAP) | 12 |
| 2.3 ΘΕΠΙΚΟ ΑΜΜΩΝΙΟ (AS) | 13 |
| 2.4 ΎΕΙΝΟ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ (NAHCO₃) | 15 |
| 2.5 ΒΡΩΜΙΟΥΧΟ ΑΜΜΩΝΙΟ (NH₄BR)..... | 16 |
| 3 ΣΥΝΕΡΓΕΙΑ | 17 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | ΣΥΝΕΡΓΕΙΑ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ..... | 19 |
| 3.1.1 | Φωσφορικές και αλογονούχες ενώσεις | 19 |
| 3.1.2 | Φωσφορικές και αζωτούχες ενώσεις | 22 |
| 3.1.3 | Αλογονούχες ενώσεις και αντιμόνιο | 23 |
| 3.1.4 | Υδροξείδιο του μαγνησίου και βορίδια του ψευδαργύρου | 24 |
| 3.1.5 | Νανοσύνθετα υλικά..... | 25 |
| 3.1.6 | Ανταγωνισμός..... | 26 |
| | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 27 |
| 4 | ΔΑΣΙΚΗ ΥΛΗ..... | 27 |
| 5 | ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ..... | 30 |
| 5.1 | ΓΙΑ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ..... | 30 |
| 5.2 | ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΘΕΥΓΟΝΟΥ RLOI | 31 |
| 6 | ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA) | 31 |
| 7 | LIMITED OXYGEN INDEX (LOI) | 33 |
| 8 | RELATIVE LIMITING OXYGEN INDEX (RLOI)..... | 33 |
| 9 | ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ..... | 34 |
| 9.1 | ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΖΥΓΟΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ | 34 |
| 9.2 | ΠΥΡΙΑΝΤΗΡΙΟ | 34 |
| 9.3 | ΠΡΟΤΥΠΑ ΚΟΣΚΙΝΑ..... | 34 |
| 9.4 | ΧΕΙΡΟΚΙΝΗΤΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΠΡΕΣΑ..... | 35 |
| 9.5 | DRY BOX..... | 35 |
| 9.6 | ΘΕΡΜΟΖΥΓΟΣ..... | 35 |
| 9.7 | ΣΥΣΚΕΥΗ LOI | 36 |

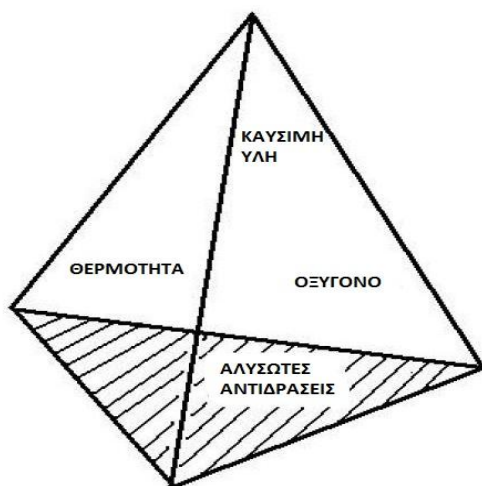
| | | |
|-------------|---|-----------|
| 10 | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | 38 |
| 10.1 | ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ | 38 |
| 10.1.1 | Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης – DTG καμπύλες – Μέθοδος ολοκληρωμάτων | 38 |
| 10.1.2 | Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης – TG καμπύλες – Υπόλειμμα μάζας (charresidue) | 46 |
| 10.1.3 | Συζήτηση αποτελεσμάτων | 54 |
| 10.2 | RELATIVE LIMITING OXYGEN INDEX (RLOI) | 56 |
| 10.2.1 | Αποτελέσματα | 56 |
| 10.2.2 | Συζήτηση αποτελεσμάτων | 61 |
| 11 | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ | 62 |
| 12 | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ | 64 |
| 12.1 | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α | 64 |
| | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 64 |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Δασικές πυρκαγιές

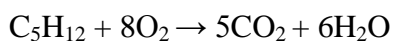
1.1 Καύση στις δασικές πυρκαγιές

Καύση ορίζεται μια σειρά οξειδοαναγωγικών χημικών αντιδράσεων, οι οποίες συνοδεύονται από έκλυση θερμότητας και φωτός. Για να προκύψει η καύση, είναι απαραίτητο να συνυπάρχουν και οι τέσσερις παράγοντες του τετράεδρου της καύσης: καύσιμη ύλη, οξυγόνο, θερμότητα και ελεύθερες αλυσωτές αντιδράσεις.



Εικόνα 1-1.1 Σχηματική αναπαράσταση του τετράεδρου της καύσης

Μέχρι πρόσφατα ήταν γνωστό το τρίγωνο της φωτιάς: καύσιμη ύλη, οξυγόνο και θερμότητα. Η θεωρία όμως αυτή δεν περιείχε τις αλυσωτές αντιδράσεις, οι οποίες αποτελούν μία από τις ικανές και αναγκαίες συνθήκες για την αντίδραση καύσης. Αν για παράδειγμα έχουμε την καύση του πεντανίου, η οποία δίνεται από την πιο κάτω αντίδραση:

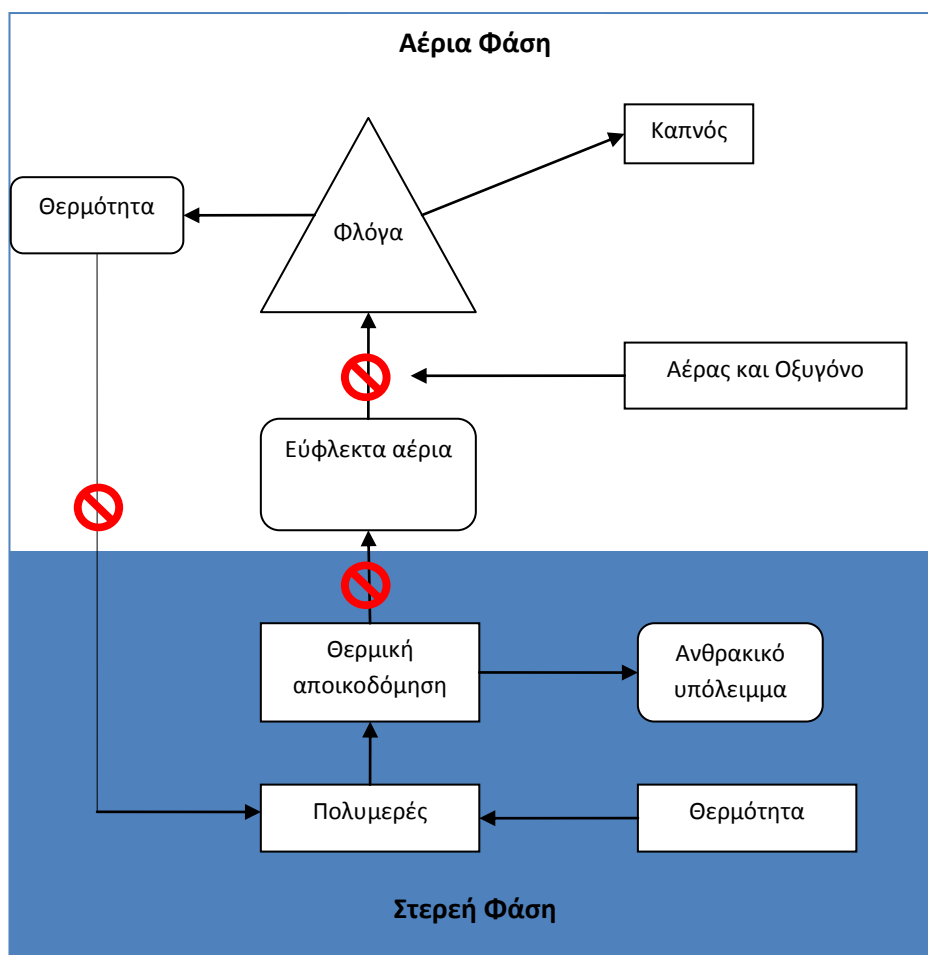


η ταυτόχρονη αντίδραση και των εννιά μοριών είναι πρακτικά αδύνατη. Η αντίδραση αυτή δίνει μόνο τα αρχικά και τελικά προϊόντα της καύσης του πεντανίου. Στην πραγματικότητα η καύση του πεντανίου γίνεται σε στάδια (αλυσωτές αντιδράσεις), μεταξύ ελευθέρων ριζών και του οξυγόνου. Έτσι προέκυψε το τετράεδρο της καύσης,

που αποτελεί τις ικανές και αναγκαίες συνθήκες για εκδήλωση φωτιάς. Εάν εξουδετερωθεί ένας από τους τέσσερις παράγοντες, τότε η καύση σταματά [1].

Καύση πολυμερούς

Κατά την καύση ενός πολυμερούς, το πρώτο στάδιο θεωρείται η πυρόλυση του πολυμερούς στη στερεή φάση, κατά την οποία παράγονται εύφλεκτες πτητικές ενώσεις. Αυτά τα προϊόντα αναμειγνύονται με τον αέρα του περιβάλλοντος, και το αέριομείγμα καίγεται στην αέρια φάση. Από την καύση αυτή στην αέρια φάση παράγεται θερμότητα, μέρος της οποίας επιστρέφει στο πολυμερές και έτσι συνεχίζεται η καύση [2]. Ο “κύκλος της καύσης” ενός πολυμερούς παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2 Κύκλος καύσης ενός πολυμερούς. Τα κόκκινα σήματα αντιπροσωπεύουν τους κύριους τρόπους προσέγγισης για να σταματήσει η καύση

1.2 Είδη δασικών πυρκαγιών

Οι δασικές πυρκαγιές κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το είδος της καύσιμης ύλης που προωθεί τη διάδοση και διατηρεί την καύση. Οι τρεις γενικές κατηγορίες είναι οι πυρκαγιές εδάφους, οι επιφανειακές και οι επικόρυφες πυρκαγιές. Αυτές οι πυρκαγιές μπορεί να προκύψουν ταυτόχρονα ή διαδοχικά κατά τη διάρκεια μιας δασικής πυρκαγιάς[1].

Πυρκαγιές εδάφους

Στις πυρκαγιές εδάφους καίγεται η οργανική ύλη που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της τύρφης. Συνήθως εντοπίζονται λόγω του καπνού που παράγουν. Η διάδοση τους είναι αργή λόγω της μειωμένης ποσότητας οξυγόνου, όμως η αντίδραση καύσης μπορεί να διατηρείται για μέρες, ακόμη και εβδομάδες, προκαλώντας σοβαρές οικολογικές ζημιές.

Επιφανειακές πυρκαγιές

Στις επιφανειακές πυρκαγιές καίγεται η ελεύθερη στην επιφάνεια οργανική ύλη (π.χ νεκρά κλαδιά και φύλλα) και η χαμηλή βλάστηση. Διαδίδονται με μεγάλη ταχύτητα με τη βοήθεια του ανέμου. Η κατάσβεση των επιφανειακών πυρκαγιών μπορεί να γίνει εύκολα.

Επικόρυφες πυρκαγιές

Οι επικόρυφες πυρκαγιές διαδίδονται στις κορυφές των δέντρων. Συμβαίνει κυρίως στα αείφυλλα πλατύφυλλα και στα διφυή δάση τραχείας, χαλεπίου και μαύρης πεύκης. Η ταχύτητα της επικόρυφης πυρκαγιάς στα κωνοφόρα δέντρα είναι αρκετά μεγάλη και ειδικά όταν συνδυάζεται με τα μελέμια του Αυγούστου.

1.3 Χημική σύσταση δασικής καύσιμης ύλης

Οι καύσιμες δασικές ύλες έχουν, κατά προσέγγιση, περιεκτικότητα σε άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο 50, 44 και 5% αντίστοιχα (ποσοστό σε μάζα). Τα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών αποτελούνται κυρίως από οργανικά μόρια με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες (πολυμερή), τα κυριότερα εκ των οποίων είναι:

- **Κυτταρίνη:** Πολυσακχαρίδιο που αποτελείται από γραμμικές ανθρακικές αλυσίδες D-γλυκόζης. Η αντίδραση καύσης του υδρογονάνθρακα αυτού λαμβάνει χώρα στο θερμοκρασιακό διάστημα 300 – 400 °C.
- **Ημικυτταρίνη:** Διακλαδωμένο πολυμερές που αποτελείται από μικρότερες αλυσίδες από ότι η κυτταρίνη, οι οποίες περιέχουν κυρίως πεντόζες και εξόζες. Η αντίδραση καύσης του υδρογονάνθρακα αυτού λαμβάνει χώρα στους 250 °C, και η πλήρης αποικοδόμησή του στους 500 °C.
- **Λιγνίνη:** Αρωματικό πολυμερές που αποτελείται από διάφορα μονομερή του φαινυλοπροπανίου. Είναι θερμικά σταθερό (θερμικά σταθερά είναι τα πολυμερή τα οποία σε υψηλές θερμοκρασίες διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες και δεν μεταβάλλεται η δομή τους) και εξαερώνεται με αργό ρυθμό καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει. Στους 500 °C, παρατηρείται απώλεια μάζας κατά 50%.

Οι δασικές καύσιμες ύλες περιέχουν σε μικρότερο ποσοστό και άλλες ενώσεις, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στο καθορισμό της ευφλεκτικότητας ενός φυτού. Οι ενώσεις αυτές είναι οι εξής:

- Μείγματα διαφόρων ενώσεων (ινοσιτόλες, αμινοξέα, απλά λίπη, καρβοξυλικά οξέα, φαινολικές ενώσεις, τερπένια κτλ.), τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν από το φυτό με διαλύτες (αιθέρα, βενζόλιο, ακετόνη, αιθανόλη κτλ.). Δεν αποτελούν μέρος της δομής των κυτταρικών τοιχωμάτων, έχουν όμως σημαντικές λειτουργίες, όπως τη συνεισφορά στη μεταβολικές διεργασίες και την προστασία του φυτού από παράσιτα. Το ξύλο περιέχει ποσοστό μεταξύ 1 και 5% των ενώσεων αυτό. Κάποιες απ' αυτές τις ενώσεις, όπως τα τερπένια, έχουν σχετικά χαμηλό σημείο βρασμού, και έτσι αεριοποιούνται εύκολα.
- Άλατα: Το ξύλο συνήθως περιέχει λιγότερο από 2% άλατα, ενώ τα φύλλα μπορεί να περιέχουν ποσοστό μεταξύ 5 – 10%. Άλατα που δεν περιέχουν πυρίτιο δρουν ως αρνητικοί καταλύτες κατά της πυρόλυσης, προωθώντας το σχηματισμό ανθρακικού υπολείμματος εις βάρος των εύφλεκτων πτητικών ενώσεων. Έτσι, φυτικά είδη που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό αλάτων χωρίς πυρίτιο καίγονται με μικρότερη φλόγα.

1.4 Μηχανισμοί μεταφοράς θερμότητας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάδοση δασικών πυρκαγιών

Στις δασικές πυρκαγιές παρατηρούνται φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Η θερμότητα μεταφέρεται μέσω τριών μηχανισμών· με αγωγή, με συναγωγή και με ακτινοβολία. Οι μηχανισμοί αυτοί εκδηλώνονται ταυτόχρονα σε δασικές πυρκαγιές [3].

Αγωγή

Όταν καίγεται ένα στερεό καύσιμο, ο μηχανισμός μέσω του οποίου μεταφέρεται θερμότητα στο εσωτερικό του καυσίμου λέγεται αγωγή. Στις δασικές πυρκαγιές, η συνεισφορά θερμότητας του μηχανισμού μέσω αγωγής είναι ελάχιστη. Εν τούτοις, πίσω από τη ζώνη μιας υπό εξέλιξη πυρκαγιάς, η μεταφορά μέσω αγωγής ευθύνεται για τη συνεχή κάυση κορμών και κλαδιών. Συνεπώς, η αγωγή ευθύνεται για την κάυση των υπολειμμάτων, πράγμα που μπορεί να επανεκκινήσει την πυρκαγιά.

Συναγωγή

Στις δασικές πυρκαγιές, ένα μεγάλο μέρος της θερμότητας που απελευθερώνεται μεταφέρεται μέσω συναγωγής. Ο αέρας που έρχεται σε επαφή με το μέτωπο της πυρκαγιάς θερμαίνεται, και ο παραγόμενος καπνός δρα ως μία θερμή μάζα ρευστού η οποία φεύγει από το μέτωπο της πυρκαγιάς με ταχύτητα που εξαρτάται από την ισχύ του ανέμου και την ένταση της πυρκαγιάς. Η θερμή μάζα έρχεται σε άμεση επαφή με άλλες επιφάνειες όπως φύλλα, κλαδιά και κορμούς, τα οποία θερμαίνονται και μπορεί να αναφλεγούν.

Ακτινοβολία

Η ακτινοβολία, μαζί με τη συναγωγή, είναι οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς θερμότητας σε δασικές πυρκαγιές. Η ακτινοβολία θερμαίνει το καύσιμο πριν έρθει σε επαφή με το μέτωπο της πυρκαγιάς, καθιστώντας την έτσι το σημαντικότερο μηχανισμό προθέρμανσης των καυσίμων.

1.5 Γεωμετρικές και φυσικές ιδιότητες δασικών πυρκαγιών

Η γνώση των γεωμετρικών και φυσικών ιδιοτήτων των δασικών πυρκαγιών είναι απαραίτητη για την περιγραφή και κατανόηση της συμπεριφορά τους. Η παράγραφος αυτή παρουσιάζει την κύρια ορολογία που χρησιμοποιείται για περιγραφή των

διαστάσεων μιας δασικής πυρκαγιάς, καθώς επίσης και τις φυσικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των δασικών πυρκαγιών.

1.5.1 Γεωμετρικές ιδιότητες δασικών πυρκαγιών

Οι δασικές πυρκαγιές έχουν συνήθως ακανόνιστο σχήμα. Οι πυρκαγιές μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω περιοχές:

- Μέτωπο: το κομμάτι της πυρκαγιάς που εξαπλώνεται με τη μεγαλύτερη ταχύτητα.
- Πίσω μέρος: το κομμάτι της δασικής πυρκαγιάς που βρίσκεται στην αντίθετη θέση από το μέτωπο.
- Πλαινό μέρος: το κομμάτι της πυρκαγιάς που είναι περίπου παράλληλο με τη φορά διάδοσης της πυρκαγιάς. Βρίσκεται μεταξύ του μετώπου και του πίσω μέρους.

Οι κύριες γεωμετρικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό δασικών πυρκαγιών είναι το ύψος φλόγας, το βάθος, το μήκος και η κλίση. Ο Andersonetal. [4]προτείνει τους εξής ορισμούς:

- Ύψος φλόγας (H σε m): Η μέση μέγιστη έκταση της φλόγας, που είναι κάθετη στο έδαφος, και μετριέται από την κορυφή της φλόγας έως την επιφάνεια του εδάφους.
- Βάθος φλόγας (D σε m): Η απόσταση από το μέτωπο μέχρι το πίσω μέρος της πυρκαγιάς όπου η καύση γίνεται συνεχόμενα.
- Μήκος φλόγας (L σε m): Η απόσταση μεταξύ της άκρης της φλόγας και της επιφάνειας του εδάφους.
- Κλίση φλόγας (βεσε radή μοίρες): Η κλίση μεταξύ της φλόγας στο μέτωπο της πυρκαγιάς και της επιφάνειας του εδάφους.

Η γνώση των χαρακτηριστικών αυτών της φλόγας σε δασικές πυρκαγιές είναι πολύ σημαντική για τον καθορισμό της συμπεριφοράς των πυρκαγιών. Το μήκος της φλόγας δίνει μια εκτίμηση της έντασης της πυρκαγιάς. Το ύψος φλόγας μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την πιθανότητα επέκτασης της πυρκαγιάς σε κορυφές δέντρων. Επιπρόσθετα, γνώση του ύψους και της κλίσης της φλόγας είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της μεταφοράς θερμότητας μέσω ακτινοβολίας. Τέλος, τα

χαρακτηριστικά αυτά της πυρκαγιάς παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατάστροψη στρατηγικής κατάσβεσης.

1.5.2 Φυσικές ιδιότητες δασικών πυρκαγιών

Ρυθμός καύσης

Ο ρυθμός καύσης ορίζεται ως η κατανάλωση καυσίμου ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα καιόμενης περιοχής ($\text{kgs}^{-1}\text{m}^2$).

Ρυθμός διάδοσης

Ο ρυθμός διάδοσης ορίζεται ως το μήκος που καλύπτεται από το μέτωπο της φλόγας ανά μονάδα χρόνου (ms^{-1}). Η μεταβλητή αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για περιγραφή της συμπεριφοράς δασικών πυρκαγιών.

Ευφλεκτικότητα

Ως ευφλεκτικότητα ορίζεται η ευκολία με την οποία ένα υλικό παίρνει φωτιά, είτε αυθόρμητα, είτε υπό ορισμένες συνθήκες. Επειδή όμως ο ορισμός αυτός είναι πολύ γενικός, διαιρέθηκε από τον Anderson το 1970 [5] σε τρεις συνιστώσες:

- Αναφλεξιμότητα (ignitability): η ευκολία με την οποία ένα υλικό αναφλέγεται.
- Διατήρηση της καύσης (sustainability): το μέτρο του πόσο διατηρείται η φλόγα μετά την ανάφλεξη.
- Καυσιμότητα (combustibility): ο ρυθμός καύσης του υλικού μετά την ανάφλεξη.

Το 1994, ο Martin πρόσθεσε ακόμη μία παράμετρο της ευφλεκτικότητας, την κατανάλωση καυσίμου (consumability), η οποία εκφράζει την ποσότητα του υλικού που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης.

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμότητα που παράγεται κατά την αντίδραση καύσης ονομάζεται θερμογόνος δύναμη, και εκφράζεται σε μονάδες θερμότητας ανά μονάδα μάζας ή όγκου του καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση της καύσιμης δασικής ύλης και την περιεχόμενη υγρασία. Η θερμογόνος δύναμη της καύσιμης δασικής ύλης στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ δίνεται κατά προσέγγιση από την ακόλουθη σχέση:

$$H = 3850\alpha_{\kappa} + 5860\alpha_{\lambda} + 7220\alpha_{\varepsilon}$$

όπου,

H: η θερμογόνο δύναμη σε kcal/kg

α_{κ} , α_{λ} , α_{ε} : το ποσοστό (σε δεκαδική μορφή) κυτταρίνης, λυγνίνης και εκχυλισμάτων αντίστοιχα.

Η επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας στη θερμογόνο δύναμη δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$H = a - 600 / (1 + Y\%/100)$$

όπου,

H: η θερμογόνο δύναμη σε cal/g

a: σταθερά εξαρτώμενη από το είδος του καιγόμενου υλικού (κατά μέσο όρο 4500 cal/g)

Y% : η επί τοις εκατό περιεχόμενη υγρασία στο καύσιμο.

1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά δασικών πυρκαγιών, εκτός από τα χαρακτηριστικά της καύσιμης ύλης

Το μέγεθος των δασικών πυρκαγιών μπορεί να καθοριστεί από φυσικές παραμέτρους ή να υπολογιστεί από τις άμεσες συνέπειες των παραμέτρων αυτών (αριθμός εκταρίων που κάηκαν, ανθρώπινες απώλειες κ.ο.κ). Άλλοι παράγοντες όπως βροχόπτωση και ένταση ανέμου, δραστηριότητες πρόληψης και ανακούφισης, σχηματισμός και χημική σύνθεση των καυσίμων, σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με τις αιτίες, την εξέλιξη και τις συνέπειες των δασικών πυρκαγιών.

Παρακάτω αναφέρονται οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάδοση των δασικών πυρκαγιών, οι οποίοι κατηγοριοποιούνται σε δύο ομάδες: μετεωρολογικοί και τοπογραφικοί.

Μετεωρολογικοί παράγοντες

Το κλίμα και οι μετεωρολογικές συνθήκες περιλαμβάνουν μια σειρά μεταβλητών που επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξη των δασικών πυρκαγιών. Για παράδειγμα, η

ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία του αέρα επηρεάζουν την ευφλεκτικότητα των καύσιμων δασικών υλών, η υγρασία του αέρα επηρεάζει την ανάφλεξη και τη διάδοση, η ατμοσφαιρική σταθερότητα καθορίζει μερικώς την ένταση της φωτιάς και τη συμπεριφορά της πυρκαγιάς, και η ταχύτητα και φορά του ανέμου αλλοιώνει την γενική συμπεριφορά της δασικής πυρκαγιάς. Ο άνεμος είναι ίσως ο πιο καθοριστικός παράγοντας. Ο άνεμος μειώνει τη γωνία του μετώπου της πυρκαγιάς με το έδαφος, αποτέλεσμα του οποίου είναι η αύξηση της μεταφοράς θερμότητας μέσω ακτινοβολίας. Επιπρόσθετα, παρουσία ανέμου, η δασική ύλη που δεν έχει καεί θερμαίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό μέσω συναγωγής και αγωγής λόγω της άμεσης επαφής μεταξύ φλόγας και καυσίμου. Ο άνεμος εγγυάται και μεγαλύτερη συνεισφορά οξυγόνου, αυξάνοντας την απόδοση της αντίδρασης καύσης, και συνεισφέρει επίσης στην ξήρανση της άκαυτης δασικής ύλης, επιταχύνοντας τη διαδικασία ανάφλεξης. Συνδυασμένοι, αυτοί οι παράγοντες οδηγούν άμεσα στην αύξηση του ρυθμού διάδοσης της πυρκαγιάς.

Εκτός από το ρυθμό διάδοσης, ο άνεμος επηρεάζει και άλλες πτυχές των δασικών πυρκαγιών. Συγκεκριμένα επιδρά στη μορφολογία της περιμέτρου της πυρκαγιάς, καθώς επίσης και στην εμφάνιση σημειακών πυρκαγιών (φλεγόμενα κομμάτια μεταφέρονται έξω από την κύρια πυρκαγιά προκαλώντας ανάφλεξη και νέες πυρκαγιές).

Τοπογραφικοί παράγοντες

Οι τοπογραφικοί παράγοντες επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά των δασικών πυρκαγιών, λόγω της άμεσης σχέσης τους με τα χαρακτηριστικά της παρούσας βλάστησης και τους μετεωρολογικούς παράγοντες. Για μια δεδομένη χρονική περίοδο, η επίδραση των τοπογραφικών παραγόντων παραμένει σταθερή, καθιστώντας την επίδραση τους στη συμπεριφορά των δασικών πυρκαγιών προβλέψιμη. Οι παράγοντες που παρουσιάζουν σημαντική επίδραση στις δασικές πυρκαγιές είναι η κλίση του εδάφους, ο προσανατολισμός, η διαμόρφωση της περιοχής για ανακούφιση και το υψόμετρο. Η κλίση εδάφους είναι ο σημαντικότερος τοπογραφικός παράγοντας· η επιρροή της είναι παρόμοια με αυτή του ανέμου, στο ότι αυξάνει την κλίση του μετώπου της πυρκαγιάς και επεκτείνει το μήκος της φλόγας, αυξάνοντας το ρυθμό διάδοσης. Η διαφορά μεταξύ της επίδρασης της κλίσης εδάφους και του ανέμου έγκειται στο μέγεθος της επίδρασης. Για παράδειγμα μια

δασική πυρκαγιά που διαδίδεται κάτω από συνθήκες ισχυρών ανέμων εκτείνει το εμβαδό της 100 φορές ταχύτερα από όταν έχουμε ήρεμες συνθήκες. Η ανάλογη επίδραση της κλίσης εδάφους δεν ξεπερνά ως μέγεθος το 20 [3].

1.7 Μέθοδοι πυρόσβεσης δασικών πυρκαγιών

Η δράση κατά των δασικών πυρκαγιών χωρίζεται σε δύο φάσεις· την πρόληψη και την κατάσβεση. Η πρόληψη στοχεύει στη μείωση της εμφάνισης δασικών πυρκαγιών, και περιλαμβάνει τη ενημέρωση και εκπαίδευση του κοινού, την εφαρμογή των νόμων πυροπροστασίας, τη διαχείριση των καυσίμων καθώς επίσης και τη διαχείριση των υποδομών πρόληψης (δρόμοι, πηγές νερού). Η κατάσβεση περιλαμβάνει τις ενέργειες δασοπυρόσβεσης με όλα τα διαθέσιμα μέσα (προσωπικό, αεροσκάφη, πυροσβεστικά οχήματα), καθώς επίσης και το σχέδιο δράσης. Το σχέδιο δράσης εμπρικλείει τις λεπτομέρειες της πορείας που επιλέγεται για την κατάσβεση, καθώς επίσης και της οργάνωσης του προσωπικού και του εξοπλισμού. Υπάρχουν τρεις σημαντικές πτυχές που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την κατάσβεση σχεδίου πυρόσβεσης: η στρατηγική, οι τακτικές και ο χρόνος δράσης. Για την καταπολέμηση δασικών πυρκαγιών υπάρχουν δύο μέθοδοι: η άμεση και η έμμεση. Οι δύο αυτές μέθοδοι αναλύονται παρακάτω.

Άμεση καταπολέμηση

Η άμεση καταπολέμηση αναφέρεται σε οποιαδήποτε ενέργεια εφαρμόζεται απευθείας στο καιόμενο καύσιμο, όπως η χρήση νερού και υλικών όπως αντιπυρικές κουβέρτες. Το προσωπικό πυρόσβεσης που καταφθάνει στον τόπο της πυρκαγιάς πιθανόν να χρησιμοποιήσει αυτές τις άμεσες μεθόδους.

Έμμεση καταπολέμηση

Η έμμεση καταπολέμηση αναφέρεται στις μεθόδους καταστολής όπου η γραμμή ελέγχου βρίσκεται αρκετά μακριά από το ενεργό μέτωπο της πυρκαγιάς. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί φυσικούς ή συνθετικούς επιβραδυντές, και γενικά η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πυρκαγιές υψηλής έντασης που εξαπλώνονται με γρήγορο ρυθμό.

Οι κύριες μέθοδοι έμμεσης καταπολέμησης δασικών πυρκαγιών είναι οι εξής:

- **Scratchlineandcatline:** Η scratchline είναι μια στενή γραμμή που χαράζεται προσωρίνα μέσα στην πυρκαγιά για να ελαττώσει την εξάπλωση της φωτιάς. Οι catlines χαράζονται με μπουλντόζες ή τρακτέρ.
- **Γραμμές πυρασφάλειας:** Οι γραμμές πυρασφάλειας είναι γραμμές που κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας χημικούς επιβραδυντές. Οι χημικοί επιβραδυντές εξετάζονται εκτενέστερα στην παράγραφο 2.
- **Γραμμή ελέγχου:** Η γραμμή ελέγχου είναι μια εικονική γραμμή λίγο έξω από την περίμετρο της πυρκαγιάς.
- **Burningout:** Burningout λέγεται η χρήση φωτιάς για αφαίρεση του άκαυτου καυσίμου μεταξύ της περιμέτρου της φωτιάς και της γραμμής ελέγχου.
- **Ελεγχόμενη κάυση:** Είναι τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μείωση του καυσίμου, όπου ένα μέρος αυτού καίγεται εσκεμμένα κατά τους ψυχρότερους μήνες, για αποτροπή μεγαλύτερων πυρκαγιών κατά το καλοκαίρι.

2 Χημικοί επιβραδυντές

Η ανάγκη για προστασία διαφόρων πολυμερικών υλικών από τη φωτιά, και παράλληλα για προστασία των δασικών εκτάσεων από πυρκαγιές, οδήγησε στην ανακάλυψη και εξέλιξη των χημικών επιβραδυντών. Η χρήση χημικών επιβραδυντών στο σύγχρονο κόσμο έχει τις πηγές τις στο 1820, όταν ο Gay-Lussac ανέπτυξε διάφορες εφαρμογές πυροπροστασίας για το ξύλο χρησιμοποιώντας φωσφορικό αμμώνιο και βορίδια του νατρίου. Η ανακάλυψη αυτή ήταν τόσο μεγάλη, που τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα. Τα επόμενα χρόνια υπήρξαν πολλές προσθήκες στη λίστα των χημικών επιβραδυντών: σουλφίδια, silicates, ενώσεις ψευδαργύρου και ασβεστίου[6].

Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Όμιλο Χημικών Επιβραδυντών (EFRA), η παγκόσμια αγορά των χημικών επιβραδυντών το 2008 υπολογίζεται στα 4.1 δισεκατομμύρια

δολάρια, το 2009 στα 4.3 δις δολάρια και αναμένεται το 2014 να ανεβεί στα 6.1 δις δολάρια.

2.1 Μηχανισμοί δράσης χημικών επιβραδυντών

Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για τους μηχανισμούς δράσης των χημικών επιβραδυντών. Σύμφωνα με τους S. Liidakis et al.[7] αυτοί είναι:

- **Θεωρία φραγμού (barriertheory)**, κατά την οποία ο χημικός επιβραδυντής μονώνει τη δασική ύλη, αποτρέποντας στο οξυγόνο να έρθει σε επαφή με το καύσιμο.
- **Θερμική θεωρία (thermaltheory)**, κατά την οποία ο χημικός επιβραδυντής απορροφά θερμότητα, παρεμποδίζοντας την ανάφλεξη του καυσίμου.
- **Θεωρία μη εύφλεκτων αερίων (Non-combustiblegasesstheory)**, κατά την οποία ο χημικός επιβραδυντής αποσυντίθεται προς μη εύφλεκτα αέρια.
- **Θεωρίαελευθέρων ριζών (freeradicaltraptheory)**, κατά την οποία σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες, οι οποίες επεμβαίνουν στην αλυσίδα διάδοσης της καύσης.
- **Θεωρία αυξημένου ανθρακικού υπολείμματος και μειωμένων πτητικών (Increased char/reduced volatiles theory)**, κατά την οποία ο χημικός επιβραδυντής μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης της πυρόλυσης, κατευθύνοντας την οδό θερμικής αποικοδόμησης του καυσίμου προς παραγωγή περισσότερου ανθρακικού υπολείμματος και λιγότερων πτητικών ενώσεων.

2.2 Φωσφορικό διαμμώνιο (DAP)

Το φωσφορικό διαμμώνιο, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ήταν από τους πρώτους χημικούς επιβραδυντές που χρησιμοποιήθηκαν. Το DAPείναι χημικός επιβραδυντής μακράς διάρκειας. Συνήθως χρησιμοποιείται ως διάλυμα σε νερό, όπου όταν αυτό εξατμιστεί, το “ενεργό άλας” συνεχίζει να αναστέλλει την εξέλιξη της φλόγας. Τα “ενεργά άλατα” αλλοιώνουν το μηχανισμό πυρόλυσης, προωθούν το σχηματισμό ανθρακικού υπολείμματος και νερού και επιβραδύνουν την εξέλιξη της φωτιάς [8].

Το φωσφορικό διαμμώνιο χρησιμοποιείται ως χημικός επιβραδυντής κυρίως σε δασικά καύσιμα. Στην Ελλάδα έχει μελετηθεί εκτενώς η χρήση του ως χημικός επιβραδυντής σε πολλά δασικά είδη. Ο S. Liidakiset al. [8]μελέτησαν την επίδραση

του φωσφορικού διαμμωνίου (DAP) και του θεικού αμμωνίου στο χρόνο ανάφλεξης και στην οδό πυρόλυσης σε κοινά δασικά είδη της Μεσογείου. Οι δοκιμές αυτανάφλεξης έδειξαν ότι οι χημικοί επιβραδυντές επιβραδύνουν το χρόνο ανάφλεξης του καυσίμου, και η θερμική ανάλυση έδειξε πως οι επιβραδυντές μετατόπισαν τις κορυφές απώλειας μάζας του DTG σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και αυξήθηκε επίσης η μάζα του ανθρακικού υπολείμματος.

Το 2000, η A. APappa[9] χρησιμοποίησε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και φασματομετρία μάζας με άμεση εισαγωγή (DI – MS), για να μελετήσει την επίδραση του DAP και του AS στην πυρόλυση κυτταρίνης και πευκοβελονών *Pinushalepensis*. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως και οι δύο χημικοί επιβραδυντές επιδρούν σημαντικά στην πυρόλυση. Στην περίπτωση της κυτταρίνης μειώθηκε η θερμοκρασία πυρόλυσης και αυξήθηκε η συνολική μάζα των προϊόντων πυρόλυσης. Στην περίπτωση των πευκοβελονών, η θερμότητα των αντιδράσεων πυρόλυσης μειώθηκε και το ανθρακικό υπόλειμμα αυξήθηκε σημαντικά.

Το DAP όμως έχει μελετηθεί και ως χημικός επιβραδυντής και σε άλλα υλικά. Ο Ngakan Putu Gede Suardana et al. [10] μελέτησαν την επίδραση του φωσφορικού διαμμωνίου στην ευφλεκτικότητα και στις μηχανικές ιδιότητες ενός βιοσύνθετου υλικού (ρητίνες και φυσικές ίνες). Η θερμική ανάλυση των δειγμάτων με DAP έδειξε ότι αύξηση του ποσοστού του επιβραδυντή στα δείγματα είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη θερμική συμπεριφορά του υλικού.

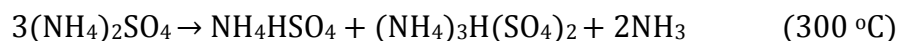
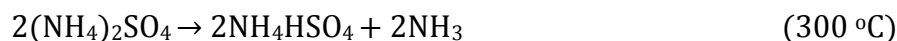
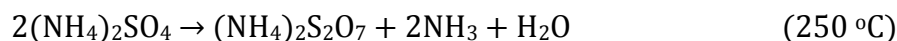
Ο πιο γνωστός εμπορικός επιβραδυντής με βάση το DAP είναι το Phoschsch. Πάντως η πιο μεγάλη ποσότητα DAP που παράγεται καταναλώνεται ως λίπασμα και όχι ως επιβραδυντής δασικών πυρκαγιών. Το φωσφορικό διαμμώνιο χρησιμοποιείται και ως αναστολέας της διάβρωσης.

2.3 Θεικό αμμώνιο (AS)

Τα θεικά άλατα του αμμωνίου δρουν μέσω δύο μηχανισμών:

1. Μέσω ενός μηχανισμού αφυδάτωσης του θεικού οξέος.
2. Μέσω σχηματισμού αμμωνίας, η οποία παράγεται κατά τη θερμική διάσπαση του επιβραδυντή, και η οποία κατευθύνει την θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης προς παραγωγή περισσότερου οξέος και λιγότερων πτητικών ενώσεων [1] [8].

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διάσπαση του θειικού αμμωνίου είναι οι εξής:



Το $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ είναι χημικά ασταθές και διασπάται σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



Το AS είναι πολύτιμο αζωτούχο λίπασμα αλλά χρησιμοποιείται κατά κόρον ως επιβραδυντής δασικών πυρκαγιών. Είναι δυο φορές πιο διαλυτό και πιο φτηνό από το DAP.

Η ανάφλεξη είναι σημαντικός παράγοντας στην μελέτη της ευφλεκτικότητας των δασικών καυσίμων. Είναι το μεταβατικό στάδιο από την προθέρμανση στην καύση, και μπορεί να είναι πιλοτική ή αυθόρμητη ανάφλεξη. Η πιλοτική ανάφλεξη προκύπτει από μία μικρή πηγή (pilot), ενώ στην αυθόρμητη ανάφλεξη δεν υπάρχει πιλοτική πηγή, αλλά απαιτείται να υπάρχει μεγαλύτερη ροή θερμότητας. Ο S. Liodakis et al. [11] μελέτησαν την επίδραση του θειικού αμμωνίου και του φωσφορικού διαμμωνίου στην αυθόρμητη ανάφλεξη πευκοβελονών *Pinushalepensis*. Οι επιβραδυντές επηρέασαν σημαντικά τη δασική ύλη, προκαλώντας αύξηση του χρόνου ανάφλεξης και του firepoint (η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία προκύπτει καύση με φλόγα).

Οι χημικοί επιβραδυντές δεν εφαρμόζονται αποκλειστικά σε δασικά καύσιμα, αλλά σε μία ευρεία γκάμα φυσικών και συνθετικών πολυμερών, όπως τα υφάσματα. Το βαμβάκι αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στην κατασκευή υφασμάτων. Η παγκόσμια αγορά βαμβακιού υπολογίζεται στα 12 δισεκατομμύρια δολάρια. Το βαμβάκι όμως είναι εξαιρετικά εύλεκτο. Έτσι έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για εφαρμογή χημικών επιβραδυντών στα βαμβακερά υφάσματα, για προστασία τους από φωτιά. Ο S. M. Mostashari et al. [12] μελέτησε την επίδραση του θειικού αμμωνίου στην ευφλεκτικότητα βαμβακερού υφάσματος. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση έδειξε

ότι παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού υπολείμματος, το οποίο εμποδίζει τα παραγόμενα πτητικά να έρθουν σε επαφή με τη φλόγα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με τη θεωρία φραγμού των χημικών επιβραδυντών.

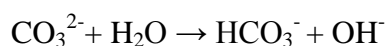
Ο G. J. Griffin μελέτησε το 2011 την επίδραση του θειικού αμμωνίου, ανάμεσα σε άλλους επιβραδυντές, στην πυρόλυση βαγάσσης ζαχαροκάλαμου [13]. Βαγάσση είναι το ινώδες υλικό που μένει μετά την εξαγωγή του χυμού από τα ζαχαροκάλαμα. Χρησιμοποιείται ως βιοκαύσιμο. Η θερμική ανάλυση των δειγμάτων βαγάσσης με θειικό αμμώνιο έδειξαν ότι ο χημικός επιβραδυντής αυξάνει το ποσό ανθρακικού υπολείμματος που παράγεται, και μειώνει τη θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη θερμική αποικοδόμηση.

2.4 Όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃)

Το όξινο ανθρακικό νάτριο δρα στην αέρια φάση. Όταν διασπάται, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται αλλοιώνει τη συμπεριφορά των πτητικών ενώσεων που παράγονται κατά την πυρόλυση του πολυμερούς. Αυτό επιτυγχάνεται με:

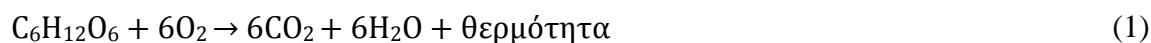
1. Την αραίωση του εύφλεκτου μίγματος αέρα και πτητικών με διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά τη διάσπαση του NaHCO₃.
2. Την παρεμπόδιση του μηχανισμού ελευθέρων ριζών στη φλόγα, μέσω ενώσεων που εκλύει ο χημικός επιβραδυντής που δρουν ως διασπαστές αλυσίδας.

Υπάρχουν δύο μηχανισμοί που εξηγούν τη συμπεριφορά του NaHCO₃. Ο πρώτος λέει ότι τα ανθρακικά άλατα διασπώνται κατά τη πυρόλυση, και στη συνέχεια υδρολύονται από το παραγόμενο νερό, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα ιόντα υδροξυλίου, σύμφωνα με τη θεωρία ηλεκτρονίων του Lewis, προκαλούν αφυδάτωση του μορίου της κυτταρίνης σχηματίζοντας καρβανιόντα. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα αναμειγνύεται με το μείγμα αέρα – πτητικών, αραιώνοντας το, επιβραδύνοντας την διαδικασία καύσης.

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

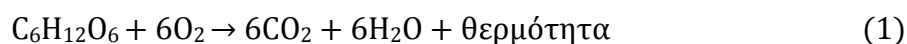


κατά την καύση της κυτταρίνης παράγεται νερό, το οποίο διασπάται σε ελεύθερες ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές δεσμεύονται από το καυστικό νάτριο (αντιδράσεις 4,5,6). Στην αντίδραση 7 παράγεται οξείδιο του νατρίου, οπότε επαναλαμβάνονται οι αντιδράσεις 4 έως 7. Αποτέλεσμα αυτού είναι η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

OD. Bakirtziset al. [14] διερεύνησαν την επίδραση του όξινου ανθρακικού νατρίου στην πυρόλυση και καύση κοινών δασικών ειδών στη Μεσόγειο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη NaHCO_3 στις δασικές ύλες μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης της πυρόλυσης. Επίσης αυξήθηκε η καθυστέρηση στο χρόνο αυτόματης ανάφλεξης και η διάρκεια της καύσης.

2.5 Βρωμιούχο αμμώνιο (NH_4Br)

Ο μηχανισμός που εξηγεί την επιβραδυντική δράση του βρωμιούχου αμμωνίου είναι ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Η δέσμευση των ελευθέρων ριζών που προκύπτουν από το νερό της καύσης, αποτελεί την αιτία διακοπής της αλυσωτής αντίδρασης της φωτιάς. Η αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την παραπάνω διαδικασία είναι οι εξής:



Κατά την καύση της κυτταρίνης (αντίδραση 1) εκλύεται νερό, το οποίο διασπάται σε ελεύθερες ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίου (αντίδραση 2). Οι ρίζες αυτές δεσμεύονται από ιόντα βρωμίου και μόρια υδροβρωμίου αντίστοιχα (αντιδράσεις 4, 5). Το υδροβρώμιο παράγεται από τη θερμική διάσπαση του βρωμιούχου αμμωνίου (αντίδραση 3). Κατά την αντίδραση 5 παράγονται ιόντα βρωμίου, οπότε οι αντιδράσεις 4,5 επαναλαμβάνονται συνεχώς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται προϊόντα τα οποία είναι σταθερότερο από θερμοδυναμικής απόψεως, τα οποία εμποδίζουν την αλυσωτή αντίδραση της φωτιάς.

Το βρωμιούχο αμμώνιο χρησιμοποιείται ως χημικός επιβραδυντής κυρίως σε μοριοσανίδες (Chipboard). Η πιθανή χρήση του όμως σε επιβραδυντές δασοπυρόσβεσης δεν αναφέρεται πουθενά στη βιβλιογραφία.

3 Συνέργεια

Ορισμός

Ο όρος συνέργεια, όπως χρησιμοποιείται στην σημερινή ορολογία χημικών επιβραδυντών, ορίζει το συνδυασμένο αποτέλεσμα δύο ή περισσότερων χημικών πρόσθετων, το οποίο είναι μεγαλύτερο από το προβλεπόμενο αποτέλεσμα κάθε χημικής ένωσης ξεχωριστά. Με μαθηματικούς όρους η συνέργεια μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$I > I_A + I_B$$

όπου **I**: η ικανότητα επιβράδυνσης του συνδυασμού δύο πρόσθετων **A** και **B** με συνολική περιεκτικότητα **X** και **I_A** και **I_B** η ικανότητα επιβράδυνσης των **A** και **B** ξεχωριστά με περιεκτικότητα **X** αντίστοιχα.

Η επιβράδυνση της φωτιάς σε πολυμερή επιτυγχάνεται μέσω ενός ή περισσότερων χημικών ή/και φυσικών μηχανισμών, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα είτε στην στερεή είτε στην αέρια φάση. Φαινόμενα συνέργειας παρατηρούνται σε δύο περιπτώσεις: στη μία περίπτωση συνδυάζονται δύο ή περισσότεροι μηχανισμοί, ενώ στην άλλη ο συνδυασμός διαφόρων χημικών επιβραδυντών επιφέρει ενίσχυση ενός κοινού μηχανισμού.

Με τις απαιτήσεις της αγοράς για νέα συστήματα χημικών επιβραδυντών να πληθαίνουν, και τις εφαρμογές νέων νομοθεσιών για προστασία του πολίτη και του περιβάλλοντος, οι διάφοροι ερευνητές προσπαθούν να συνδυάσουν διάφορα είδη χημικών επιβραδυντών, οι οποίοι παρουσιάζουν μεταξύ τους συνέργεια.

Ένας από τους κύριους λόγους για τους οποίους διερευνάται η συνέργεια μεταξύ διαφόρων χημικών επιβραδυντών, είναι γιατί κάποιες κατηγορίες επιβραδυντών, όταν καίγονται, εκλύουν τοξικά αέρια. Οι αλογονούχοι χημικοί επιβραδυντές καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας αγοράς χημικών επιβραδυντών, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό όμιλο χημικών επιβραδυντών (EFRA). Τα τελευταία όμως χρόνια, έχουν γίνει πολλές έρευνες οι οποίες υποστηρίζουν ότι οι αλογονούχοι χημικοί επιβραδυντές έχουν τοξικές επιδράσεις τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον [15][16][17]. Έτσι δημιουργήθηκε η ανάγκη για μερική ή πλήρη αντικατάσταση τους. Το 2003, ο Zhenzhong Li et al. διερεύνησε τη πιθανή συνέργεια μεταξύ γραφίτη και υδροξειδίου του μαγνησίου σε EVA (συμπολυμερές αιθυλενίου και οξικού βινυλίου)[18]. Το EVA χρησιμοποιείται ευρέως σε επικαλύψεις καλωδίων και σε μονωτικά υλικά. Όμως οι χημικοί επιβραδυντές που προστίθενται στα πολυμερή αυτά είναι συνήθως αλογονούχοι. Έτσι ο Zhenzhong Li διερεύνησε αν μπορούν να αντικατασταθούν οι αλογονούχοι επιβραδυντές με ένα καινούργιο σύστημα χημικών επιβραδυντών. Τα αποτελέσματα των ερευνών έδειξαν ότι ο γραφίτης παρουσιάζει συνέργεια με το $Mg(OH)_2$, βελτιώνοντας την ολική θερμική συμπεριφορά του μείγματος.

Είναι κρίσιμο, όταν εφαρμόζονται χημικοί επιβραδυντές σε ένα υλικό, να επηρεάζονται όσο το δυνατόν λιγότερο αρνητικά οι μηχανικές ιδιότητες του εκάστοτε πολυμερούς. Οι A De Chirico et al. εξέτασαν την επίδραση της λιγνίνης μαζί με φωσφορικές ενώσεις και τριοξείδιο του αργιλίου, στη θερμική συμπεριφορά πολυπροπυλενίου (PP)[19]. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, αφού το μίγμα

χημικών επιβραδυντών δεν επηρέασε αρνητικά της μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, και παρουσίασε επίσης συνέργεια κατά τη θερμική ανάλυση.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην προσπάθεια έυρεσης συστημάτων χημικών επιβραδυντών που παρουσιάζουν συνέργεια είναι ο οικονομικός. Πολλοί από τους χημικούς επιβραδυντές που χρησιμοποιούνται σήμερα στην έχουν υψηλό κόστος αγοράς. Εάν όμως βρεθούν συστήματα δύο ή περισσότερων επιβραδυντών που να παρουσιάζουν συνέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε ισόποση ή και μικρότερη αναλογία, τότε θα έχουν μεγαλύτερο οικονομικό όφελος.

Ο Mostasharietal. [20]διερεύνησε την εφαρμογή βρωμιούχου αμμωνίου σε συνδυασμό με τριοξείδιο του αντιμονίου, πάνω σε βαμβακερό ύφασμα. Το δείγμα παρουσίασε καλή θερμική συμπεριφορά, και λόγω της συνέργειας μεταξύ των δύο επιβραδυντών, η ποσότητα χημικών επιβραδυντών που απαιτείται για πυροπροστασία του υφάσματος είναι σαφώς μικρότερη. Έτσι, το κόστος για προστασία του πολυμερούς από φωτιά μειώθηκε σημαντικά.

Δύο πολύ σημαντικές έννοιες στη χημεία των επιβραδυντών καύσης είναι η προσθετικότητα και ο ανταγωνισμός. Η προσθετικότητα είναι το άθροισμα της δράσης κάθε χημικού επιβραδυντή που βρίσκεται σε ένα υλικό, αλλά είναι πάντοτε μικρότερη από τη συνέργεια. Ο ανταγωνισμός είναι ένα αρνητικό φαινόμενο· η συνδυασμένη δράση δύο ή περισσότερων χημικών επιβραδυντών σε ένα πολυμερές, είναι μικρότερη από το άθροισμα της επιβραδυντικής δράσης κάθε χημικού επιβραδυντή ξεχωριστά[21].

3.1 Συνέργεια μεταξύ διαφόρων ενώσεων

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η συνέργεια που παρατηρείται μεταξύ διαφόρων χημικών ενώσεων, και αναφέρονται παραδείγματα από τη βιβλιογραφία. Τα υποκεφάλαια έχουν χωριστεί σύμφωνα με τα άτομα των ενώσεων στα οποία οφείλεται η παρατηρούμενη συνέργεια (P, N, αλογόνο κ.ο.κ).

3.1.1 Φωσφορικές και αλογονούχες ενώσεις

Ο μηχανισμός που ορίζει την συνέργεια μεταξύ φωσφορούχων και αλογονούχων επιβραδυντών δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος, και σε αντίθεση με μείγματα αλογόνου-αντιμονίου, η συνέργεια μεταξύ των δύο δεν μπορεί να γενικευτεί. Έχουν διατυπωθεί

αρκετές θεωρίες, από τις οποίες η πιο διαδεδομένη υποστηρίζει ότι το φωσφόρο αντιδρά με το αλογόνο, παράγοντας φωσφορικά οξυαλογονίδια, κάτι το οποίο δεν έχει αποδειχτεί όμως πειραματικά.

Ο JosephGreen[22] μελέτησε την συνέργεια μεταξύ φωσφόρου και βρωμίου σε μείγμα θερμοπλαστικών πολυμερών. Ο ερευνητής σημείωσε πως η βιβλιογραφία περιέχει αρκετούς ισχυρισμούς σχετικά με τη συνέργεια μεταξύ επιβραδυντών φωσφόρου και βρωμίου, η οποία όμως εμφανίζεται μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα αποτελέσματα του έδειξαν ότι υπάρχει εμφανής αλληλεπίδραση μεταξύ βρωμίου και φωσφόρου, και ότι η συνέργεια μεταξύ των δύο ενισχύεται ακόμη περισσότερο όταν τα δύο στοιχεία είναι ενσωματωμένα στο ίδιο μόριο. Ο JosephGreen[22] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ίσως η ενσωμάτωση βρωμίου και φωσφόρου στο ίδιο μόριο να είναι, κατά βάρος, ο καλύτερος συνδυασμός επιβραδυντών φλόγας.

Ο EuiSoLee[23] μελέτησε πιθανή συνέργεια DAP και τετραβρωμοδιφαινόλη-A (TBBPA), σε υφάσματα από βαμβάκι και πολυεστέρα. Σε ύφασμα από 50% πολυεστέρα και 50% βαμβάκι, βρέθηκε μέσω θερμικής ανάλυσης (TGA) ότι όταν η συγκέντρωση του διαλύματος TBBPA είναι ίση με τη συγκέντρωση του DAP, η συνέργεια που εμφανίζεται είναι μέγιστη.

Οι G. Avondo et al. [24] διερεύνησαν τον ρόλο του βρωμίου και του φωσφόρου ως επιβραδυντές σε πολυεστέρες. Έγιναν μετρήσεις σε PET με μόνο βρωμιούχο επιβραδυντή, μόνο φωσφορούχο επιβραδυντή και επιβραδυντή που περιείχε στο μόριο του βρώμιο και φωσφόρο. Αν και η συνέργεια δεν ήταν το υπό μελέτη ζήτημα, εν τούτοις φάνηκε ότι ο επιβραδυντής που περιείχε και τα δύο στοιχεία στο μόριο του είχε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Οι G. Avondo et al. απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό σε δύο μηχανισμούς. Ο φωσφόρος από τη μία τείνει να κατευθύνει τη θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς προς σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακικού και αρωματικού υπολείμματος. Το υπόλειμμα αυτό εμποδίζει την μεταφορά των καύσιμων αερίων προς τη φλόγα. Στην αέρια φάση το βρώμιο εμποδίζει τις αντιδράσεις οξειδωσης, μειώνοντας έτσι το ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να τροφοδοτείται λιγότερη θερμότητα στο στερεό, και έτσι να μειώνονται οι ρυθμοί τήξης, αποικοδόμησης και εξαέρωσης.

Το 2002, οι P. J. Davies et al. [25] διερεύνησαν την πιθανή συνέργεια φωσφόρου και αλογόνων σε εφαρμογές επιβραδυντών σε υφάσματα, λόγω της ανάγκης για αντικατάσταση του αντιμονίου σε συστήματα επιβραδυντών. Οι ερευνητές αρχικά αμφέβαλαν για το αν υπάρχει συνέργεια μεταξύ των δύο, αποδίδοντας τους ισχυρισμούς για συνέργεια φωσφόρου και αλογόνων σε παραπλανητικά αποτελέσματα λόγω των μαθηματικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση τους. Όμως πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν πιο πειστικά αποτελέσματα για συνέργεια μεταξύ φωσφόρου και αλογόνων. Ο Davies τόνισε πως σε πολλές περιπτώσεις παρερμηνεύεται η προσθετική δράση ως συνέργεια. Σε πειραματικό επίπεδο, εξέτασαν την πιθανή συνέργεια μεταξύ δύο απλών επιβραδυντών (βρωμιούχο αμμώνιο και DAP), μέσω LOI. Τα αποτελέσματα τους συνιστούν ότι οι πιθανότητες ύπαρξης συνέργειας μεταξύ του φωσφόρου και του αλογόνου είναι υψηλές. Η συνέργεια όμως μεταξύ των δύο αυτών στοιχείων δεν είναι τόσο μεγάλη όσο η συνέργεια αλογόνων – αντιμονίου.

Το 2010, οι S. M. Mostashari et al. [26] μελέτησαν τη συνέργεια μεταξύ ερυθρού φωσφόρου (RP) και χλωριούχου ασβεστίου, για να δημιουργήσουν βαμβακερό ύφασμα με επιβραδυντική ικανότητα, και να είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν θερμοβαρυνμετρική ανάλυση για να εξετάσουν την πιθανή συνέργεια αυτή. Το βαμβακερό ύφασμα εμβαπτίστηκε σε διαλύματα ερυθρού φωσφόρου και χλωριούχου ασβεστίου, ξεχωριστά και σε συνδυασμό. Η θερμική ανάλυση των δειγμάτων, έδειξε σαφή ύπαρξη συνέργειας μεταξύ των δύο ενώσεων, εν συγκρίσει με τα δείγματα που είχαν τον κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερες απώλειες μάζας στο εν λόγω δείγμα εντοπίστηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι στα άλλα δείγματα. Ο Mostashari εξήγησε το φαινόμενο αυτό, λέγοντας πως το μείγμα επιβραδυντών λειτούργησε ως καταλύτης, σταθεροποιώντας θερμικά την διεργασία καύσης του πολυμερικού υποστρώματος. Εν τέλει ο Mostashari υπέδειξε ότι ξεχωριστά οι επιβραδυντές αυτοί μπορεί να οδηγήσουν σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Σε συνδυασμό όμως, και καλύτερη επιβραδυντική ικανότητα παρουσιάζουν – λόγω συνέργειας – και μειώνεται η ποσότητα των τοξικών και διαβρωτικών αερίων που απελευθερώνονται κατά την κάυση τους.

3.1.2 Φωσφορικές και αζωτούχες ενώσεις

Η συνέργεια μεταξύ φωσφόρου και αζώτου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ιδιαίτερα σε πολυμερή με βάση την κυτταρίνη, όπως το βαμβάκι.

Οι Sunghyun Nam et al. [27] μελέτησαν τη συνέργεια φωσφόρου – αζώτου σε βαμβακερά υφάσματα με DAP και ουρία ((NH₂)₂CO). Συγκεκριμένα διενεργήθηκαν πειράματα σε όργανο θερμικής ανάλυσης σε περιβάλλον καθαρού αζώτου, και λήφθηκαν τα αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμοβαρυσμικής (DTG). Προτού μελετήσουν την συνέργεια μεταξύ ουρίας και φωσφορικού διαμμωνίου, εξετάστηκε η επίδραση κάθε ουσίας ξεχωριστά στο υπό μελέτη βαμβακερό ύφασμα. Ακολούθως εξετάστηκε η συνέργεια μεταξύ των δύο χημικών επιβραδυντών σε διάφορες αναλογίες, και βρέθηκε ότι η βέλτιστη αναλογία %P : %N είναι 2,5 : 4,6. Για να εξηγήσουν την συνεργιστική δράση μεταξύ φωσφόρου και αζώτου, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν την εξίσωση Kissinger για να υπολογίσουν την ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης:

$$\ln(\beta / T_{\max}^2) = \ln(A R / E_a) - (E_a / R T_{\max})$$

όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, β ο ρυθμός θέρμανσης (K/min), A η σταθερά Arrhenius (min⁻¹) και R η σταθερά των αερίων (8,314 JK⁻¹mol⁻¹). Η προσθήκη της αζωτούχας ένωσης στο βαμβακερό ύφασμα με DAP, έδειξε αύξηση της E_a με μέγιστη τιμή της σε αναλογία %P : %N να είναι 2,5 : 4,6. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού αζώτου προκάλούσε μείωση της E_a.

Οι Sabyasachi Gaan et al. [28] μελέτησαν την επίδραση τριών ενώσεων αζώτου ((NH₂)₂CO, (H₂NC(=NH)NH₂)₂·H₂CO₃ και ρητίνη μελαμίνης) στην επιβραδυντική ικανότητα πολυμερούς που περιείχε στο μόριο του φώσφορο (TPB). Από τις μετρήσεις LOI που πήραν, υπήρχε σαφής ένδειξη συνέργειας μεταξύ του TPB και ενώσεων αζώτου. Επίσης διενεργήθηκαν μετρήσεις SEM, ATR-FTIR και XPS, αποτέλεσμα των οποίων ήταν να προταθούν δύο μηχανισμοί δράσης των υπό μελέτη επιβραδυντών. Κατά τη διεργασία κάυσης, το TPB είτε αποικοδομείται προς ανθρακικό υπόλειμμα είτε εξαερώνεται σχηματίζοντας πτητικά καύσιμα. Τα αζωτούχα πρόσθετα διασπώνται προς αμμωνιακές ενώσεις, καταλύοντας την αποικοδόμηση του TPB προς όξινα φωσφορικά παράγωγα. Το αποτέλεσμα είναι στην

επιφάνεια του ανθρακικού υπολείμματος να σχηματιστεί μία προστατευτική επικάλυψη, αποτελούμενη από πολυμερή που περιέχουν στο μόριο τους P-N-O.

Η μελαμίνη είναι μια οργανική ένωση, η οποία περιέχει στο μόριο της άζωτο. Όταν αναμειγνύεται με ρητίνες, παρουσιάζει επιβραδυντικές ιδιότητες, λόγω της απελευθέρωσης αερίου αζώτου κατά την κάυση του. Οι Junfeng Xiaοetal. [29] μελέτησαν την πιθανή συνέργεια μεταξύ μελαμίνης και *triphenyl phosphate* (TPP) σε *poly(butylene terephthalate)*. Η ανάλυση έγινε με αρκετές μεθόδους: θερμοβαρυστρική ανάλυση (TG), limiting oxygen index (LOI), UL94, δυναμικό FTIR και πυρόλυση/GC/MS. Η θερμική ανάλυση TG έδειξε ότι σε βέλτιστη αναλογία, η οποία καθορίστηκε ως 10% μελαμίνη και 20% TPP, οι δύο επιβραδυντές παρουσιάζουν συνέργεια. Πιο συγκεκριμένα, το μείγμα τους αλληλεπιδρά με το PBT, προωθώντας τη δημιουργία ανθρακικού υπολείμματος. Η ανάλυση μέσω πυρόλυσης/GC/MS, έδειξε ότι οι δύο επιβραδυντές μαζί, αλλάζουν την οδό θερμικής αποικοδόμησης του PBT, και τροποποιούν τις συστάσεις των προϊόντων της αέριας και στερεής φάσης κατά την πυρόλυση.

3.1.3 Αλογονούχες ενώσεις και αντιμόνιο

Συστήματα χημικών επιβραδυντών βασιζόμενα στη συνέργεια μεταξύ αλογόνων και αντιμονίου χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια για ευρύ φάσμα πολυμερών: πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυολεφίνες, πολυουρεθάνες, πολυακρυλονιτρίλια και πολυστερίνες[30].

Η δράση των αλογονούχων (Cl, Br) επιβραδυντών μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη οξειδίου του αντιμονίου (Sb_2O_3). Το οξείδιο του αντιμονίου αντιδρά με τα οξέα που παράγουν οι αλογονούχοι επιβραδυντές (HCl, HBr), σχηματίζοντας οξυαλογονίδια αντιμονίου, τα οποία είναι πολύ βαρύτερα από τα αλογονοξέα, παρατείνοντας έτσι το χρόνο παραμονής τους στη φλόγα. Τα οξυαλογονίδια οδηγούν στο σχηματισμό $SbCl_3$ ή $SbBr_3$, τα οποία δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες όπως $H\cdot$ [31].

Οι Li Yuοetal. [32] μελέτησε την επίδραση ενός οργανικού βρωμιούχου επιβραδυντή (FR-10) και οξειδίου του αντιμονίου σε μείγματα πολυμερών από αιθυλένιο, προπυλένιο και διένιο. Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ήταν EPDM, και διεξήχθη θερμική ανάλυση σε τέσσερα δείγματα: καθαρό EPDM, EPDM με προσθήκη FR-10, EPDM με προσθήκη Sb_2O_3 και EPDM με προσθήκη FR-10/ Sb_2O_3 .

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση έδειξε ότι η χωριστή προσθήκη των δύο επιβραδυντών βελτίωσε ελάχιστα την ικανότητα επιβράδυνσης του πολυμερούς, ενώ το μείγμα FR-10 - Sb_2O_3 παρουσίασε αισθητή αύξηση στην ικανότητα επιβράδυνσης του EPDM.

Οι S. M. Mostashari et al. [33] διερεύνησαν μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης τη συνέργεια τριοξειδίου του αντιμονίου και ενός χημικού επιβραδυντή που περιείχε χλώριο ($SnCl_2 \cdot H_2O$), στην επιβράδυνση φλόγας πάνω σε βαμβακερό ύφασμα. Η απόδοση του μείγματος σε αναλογία 1:1, ήταν πολύ μεγαλύτερη από ότι η απόδοση στην επιβράδυνση του κάθε χημικού ξεχωριστά. Οι ερευνητές απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό σε τρεις μηχανισμούς: στο μηχανισμό Χημικής Δράσης, σύμφωνα με την οποία προωθείται ο σχηματισμός στερεού ανθρακικού υπολείμματος παρά πτητικά προϊόντα πυρόλυσης, στο μηχανισμό Στερεής Φάσης κατά τον οποίο μειώνεται η ποσότητα καύσιμων αερίων και ευνοείται και πάλι ο σχηματισμός ανθρακικού υπολείμματος και νερού, και στο μηχανισμό Ελευθέρων Ριζών, σύμφωνα με τον οποίο οι ρίζες αλογόνου αντικαθιστούν ρίζες υψηλής ενέργειας (H^\cdot και OH^\cdot), μειώνοντας έτσι τις εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ ριζών που οδηγούν στο σχηματισμό φλόγας. Οι S. M. Mostashari et al. [33] τόνισαν τη σημασία της συνέργειας στους χημικούς επιβραδυντές, τόσο για οικονομικούς λόγους (μείωση κόστους λόγω μικρότερης ποσότητας κάθε χημικού πρόσθετου), όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους (μείωση τοξικών προϊόντων από τη καύση κάποιων επιβραδυντών).

Σε μία άλλη μελέτη, ο Mostashari [34] διερεύνησε την συνέργεια μεταξύ τριοξειδίου του αντιμονίου και βρωμίδιο του λιθίου, πάνω σε βαμβακερό ύφασμα. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης παρουσίασαν αποδεκτή απόδοση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο επιβραδυντών, με αποτέλεσμα να θεωρήσουν οι ερευνητές το μείγμα των δύο ως καλή εναλλακτική λύση, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους.

3.1.4 Υδροξείδιο του μαγνησίου και βορίδια του ψευδαργύρου

Η Antonietta Genovese et al. [35] έκανε μια εκτενής μελέτη προσπαθώντας να δώσει μια δομική και θερμική επεξήγηση της συνέργειας μεταξύ των επιβραδυντών υδροξείδιο του μαγνησίου και βορίδιο του ψευδαργύρου. Το υδροξείδιο του μαγνησίου δρα ως επιβραδυντής μέσω δύο μηχανισμών. Την ώρα που το $Mg(OH)_2$ μετατρέπεται σε MgO , απορροφάται θερμότητα, διότι η μετατροπή αυτή είναι ενθόθερμη. Στη συνέχεια επειδή σχηματίζεται και νερό, τα πτητικά που παράγονται

κατά την καύση του πολυμερούς διαλύονται. Τα βορίδια του ψευδαργύρου είναι ένυδρες ενώσεις, και έτσι με την άυξηση της θερμοκρασίας απελευθερώνουν νερό. Ο σημαντικότερος όμως μηχανισμός μέσω του οποίου δρουν τα βορίδια είναι ο σχηματισμός ενός υαλώδους ανόργανου στρώματος, το οποίο εμποδίζει τα πτητικά καύσιμα να απελευθερωθούν, και προστατεύει το υλικό από τη φλόγα.

Οι Antonietta Genovese et al. [35] χρησιμοποίησαν εμπορικά διαθέσιμο $Mg(OH)_2$, καθώς επίσης και δύο εμπορικά διαθέσιμα βορίδια του ψευδαργύρου, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ και $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, εμποτισμένα σε πολυμερές EPDM. Η θερμική ανάλυση έδειξε πως το πρώτο βορίδιο αντέδρασε με το υδροξείδιο του μαγνησίου σχηματίζοντας κρυσταλλικό προϊόν ορθοβορίδιο του μαγνησίου ($3MgO \cdot B_2O_3$), και παραπροϊόν κρυσταλλικό ZnO . Το άλλο βορίδιο δεν αντέδρασε με το $Mg(OH)_2$.

3.1.5 Νανοσύνθετα υλικά

Τα τελευταία χρόνια, έχουν ξεπροβάλει ως πιθανοί χημικοί επιβραδυντές διάφορα υβριδικά ανόργανα/οργανικά υλικά, όπως *montmorillonite* (MMT), *hectorite* (HET) και *magadite* (MGH). Οργανικά/ανόργανα νανοσύνθετα πολυμερή έχουν πολύ ανώτερες ιδιότητες από τα παρθένα πολυμερή, όπως αυξημένη θερμική σταθερότητα, θερμική αντίσταση, μηχανικές αντοχές και μειωμένη απορρόφηση υγρασίας.

Ο Everson Kandare et al. [21] εξέτασαν κάποιους πιθανούς χημικούς επιβραδυντές - *copper hydroxy dodecyl sulfate* (CHDS), *organically-modified montmorillonite* (Cloisite 15A), and *resorcinol di-phosphate* (RDP) – οι οποίοι προστέθηκαν σε καθαρό PVE, είτε ξεχωριστά είτε συνδυασμένα. Οι μετρήσεις τους διεξήχθησαν με θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA) και θερμιδομετρία κώνου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων επιβεβαίωσαν την καταλληλότητα των τριών αυτών ενώσεων ως χημικοί επιβραδυντές. Συνέργεια εντοπίστηκε μόνο στο δείγμα PVE/CHDS/15A-5/5%, αλλά μόνο μέσω της θερμιδομετρίας κώνου, ενώ με θερμοβαρυστική ανάλυση δεν εντοπίστηκε συνέργεια μεταξύ των δύο επιβραδυντών.

Οι ρητίνες βινυλικού εστέρα είναι ενώσεις που παράγονται από εστεροποίηση μιας εποξυ ρητίνης με ακόρεστο μονοκαρβοξυλικό οξύ. Οι ρητίνες αυτές δίνουν σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης με χαμηλό κόστος, και σε σύγκριση με τους περισσότερους ακόρεστους πολυεστέρες, παρουσιάζουν καλύτερες υλικές και μηχανικές ιδιότητες. Η

GraceChigwadaetal. [36] διερεύνησαν αν υπάρχει συνέργεια μεταξύ βινυλικού εστέρα και φωσφορούχων χημικών επιβραδυντών. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν εμπορικούς βινυλικούς εστέρες, καθώς επίσης και εμπορικούς φωσφορούχους επιβραδυντές. Από τη θερμική ανάλυση (TG) που έγινε στα δείγματα, οι ερευνητές έφτασαν στα εξής συμπεράσματα:

- Η ύπαρξη νανοσύνθετου υλικού και χημικού επιβραδυντή δεν αλλάζει τη θερμοκρασία έναρξης της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς.
- Το ανθρακικό υπόλειμμα παρουσία του φωσφορικού άλατος είναι πολύ μεγαλύτερο από την περίπτωση καθαρού εποξύ βινυλικού εστέρα. Αυτό συνιστά πως υπάρχει συνέργεια μεταξύ του φωσφορούχου επιβραδυντή και του νανοσύνθετου υλικού.

Το 2005, η Grace Chigwada et al.[37]ετοίμασαν ένα νανοσύνθετο υλικό που περιείχε στο μόριο του χλώριο και βρώμιο. Διερεύνησαν στη συνέχεια μέσω θερμοβαρυσμτρικής ανάλυσης και θερμιδομετρία κώνου τις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η προσθήκη αλογόνων, και ιδιαίτερα βρωμίου σε νανοσύνθετα υλικά αυξάνει την επιβραδυντική ικανότητα του υλικού.

3.1.6 Ανταγωνισμός

Ο ανταγωνισμός μεταξύ χημικών επιβραδυντών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους όρους στη χημεία των επιβραδυντών καύσης. Ο ανταγωνισμός είναι αρνητικό φαινόμενο, δηλαδή είναι κάτι ανεπιθύμητο 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 μας επιτρέπει να αποκλείσουμε πιθανούς συνδυασμούς των επιβραδυντών αυτών σε συγκεκριμένα υλικά.

ΟΑ. Castrovinci et al. [38]μελέτησαν την πιθανή ανταγωνιστική δράση μεταξύ πολυφωσφορικού αμμωνίου και υδροξειδίου του αργιλίου σε συμπολυμερές βουταδιενίου – στυρενίου. Η θερμική ανάλυση του δείγματος με μόνο πολυφωσφορικό αμμώνιο έδειξε ότι ο επιβραδυντής επιδρά θετικά στη θερμική συμπεριφορά του συμπολυμερούς, σχηματίζοντας μία ανόργανη προστατευτική

επιφάνεια 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.

Το 1996, η Caroline Gerard et al. [39] μελέτησεπιθανή συνέργεια και ανταγωνισμό μεταξύ πολυφωσφορικού αμμωνίου και δύο άλλων υλικών σε εποξύ ρητίνη. Τα δύο υλικά ήταν νανοσωλήνες άνθρακα και *octamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ρητίνης με πολυφωσφορικό αμμώνιο και νανοσωλήνες άνθρακα, έδειξε ότι τα δύο υλικά εμφανίζουν ανταγωνιστική δράση μεταξύ τους. Αντιθέτως ο συνδυασμός πολυφωσφορικού αμμωνίου και *octamethyl polyhedral oligomeric silsesquioxane* οδηγεί σε πολύ βελτιωμένη θερμική συμπεριφορά του υλικού, πράγμα που δείχνει ότι τα δύο υλικά έχουν συνέργεια μεταξύ τους.

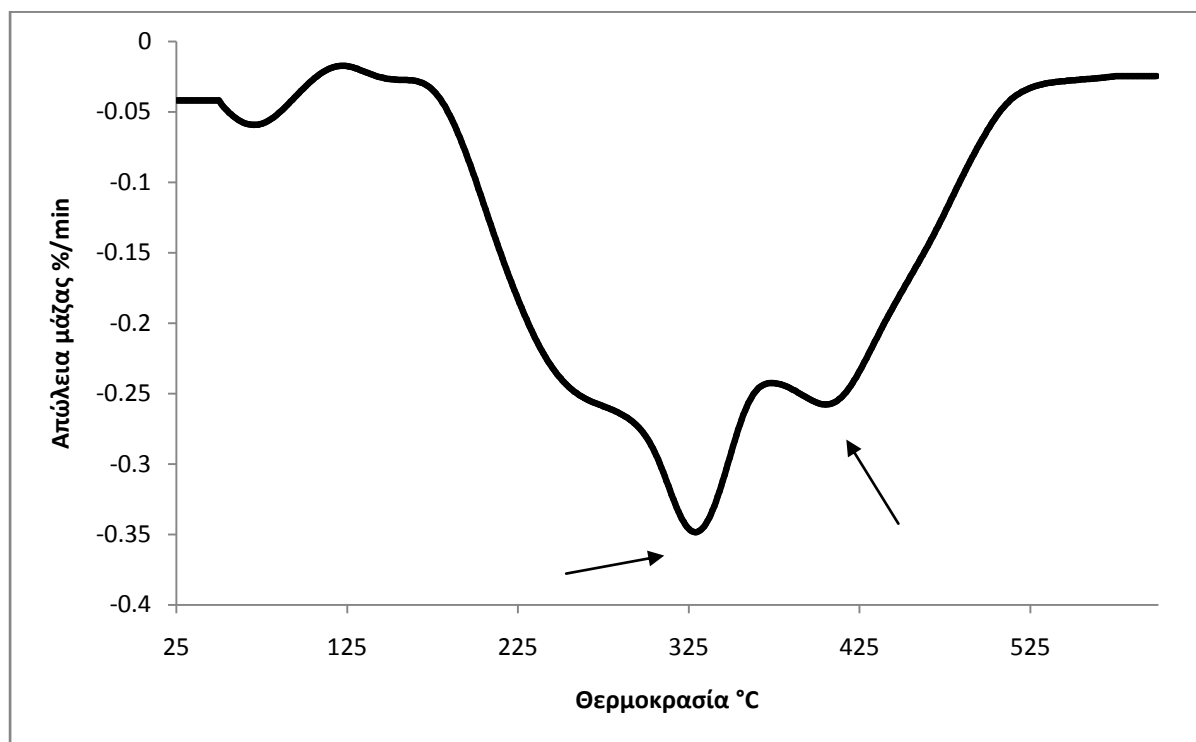
Υπάρχουν περιπτώσεις όπου δύο χημικοί επιβραδυνές εμφανίζουν συνέργεια όταν συνδυάζονται σε ένα υλικό, αλλά σε κάποιο άλλο πολυμερές να υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ τους. Ένα τέτοιο παράδειγμα μελέτησε ο D. Davies και ο A.R. Horrocks το 1985 [40]. Στην παράγραφο 3.1.2 αναφέραμε ότι μεταξύ φωσφορικών και αζωτούχων ενώσεων εμφανίζεται συνέργεια. O.D. Davies et al. έδειξαν ότι σε βαμβακερό ύφασμα, η προσθήκη αζωτούχας ένωσης (συμπύκνωμα ουρίας – φορμαλδεύδης) σε βαμβακερό ύφασμα στο οποίο είχε ήδη εφαρμοστεί χημικός επιβραδυντής (όξινο φωσφορικό νάτριο), η επιβραδυντική δράση του όξινου φωσφορικού νατρίου μειωνόταν, πράγμα που έδειξε ότι οι δύο επιβραδυντές εμφανίζουν ανταγωνιστική δράση μεταξύ τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4 Δασική ύλη

Η δασική ύλη που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η *Olea europaea*. Το είδος αυτό επιλέχθηκε, λόγω της επιδεκτικότητας του στη δράση

των χημικών επιβραδυντών. Το 2009, οι Bakirtzisetal. [14] παρατήρησαν ότι οι δασικές ύλες που εμφανίζουν περισσότερες από μία κύριες κορυφές απώλειας μάζας, είναι πιο επιδεκτικές στη δράση των χημικών επιβραδυντών. Στο Διάγραμμα 4-1 δίνεται το η DTGκαμπύλη της διάσπασης του δασικού είδους *Oleaeuropaea*, όπου φαίνονται καθαρά οι δύο κύριες κορυφές απώλειας μάζας. Η *Oleaeuropaea* είναι επίσης κυρίαρχο είδος στα μεσογειακά οικοσυστήματα και κυρίως σε παράκτιες τουριστικές περιοχές και σε ζώνες μίξεως δάσους-κατοικιών. Στοιχεία που αφορούν στη διαδικασία της δειγματοληψίας της δασικής αυτής ύλης καθώς και την υγρασία της παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.



Διάγραμμα 4-1. DTG καμπύλη του δασικού είδους *Olea europaea*

| | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| Ημερομηνία | 25 Φεβρουαρίου 2011 |
| Τοπική ώρα | 11.00 - 13.00 |
| Θέση | Καλοπούλα, Υμηττός / Αττική |
| Γεωγραφικές συντεταγμένες | 37° 58' 13'' N 23° 48' 20'' E |

| | |
|------------------------|---|
| Υψόμετρο | 487 m |
| Έκθεση | W – NW |
| Μέση κλίση | 70% |
| Μητρικό πέτρωμα | Ασβεστόλιθος |
| Δασική ύλη | <i>Olea europaea</i> |
| Παρατηρήσεις | <ol style="list-style-type: none"> 1. Οι γεωγραφικές συντεταγμένες και το υψόμετρο βρέθηκαν με χρήση GPS και η έκθεση με χρήση πυξίδας. 2. Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται σε ακτίνα 50 m γύρω από τις προαναφερθείσες συντεταγμένες |

Πίνακας 4-1. Δελτίο δειγματοληψίας δασικής ύλης

Τα δείγματα συλλέχθηκαν ύστερα από μια μακριά περίοδο ανομβρίας για να αποφευχθεί η επίδραση της υγρασίας, προς ανάπτυξη μικροβίων (πχ. μύκητες και βακτήρια). Απαραίτητη προϋπόθεση για την διεξαγωγή της ήταν να έχουν παρέλθει τουλάχιστον δύο εικοσιτετράωρα από την τελευταία βροχόπτωση στην περιοχή αυτή, κάτι που ακολουθήθηκε στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν για τη συλλογή της απαραίτητης δασικής ύλης. Σε αντίθετη περίπτωση τα δείγματα θα περιείχαν μεγάλο ποσοστό υγρασίας και κατά συνέπεια θα επηρεάζονταν οι μετρήσεις. Επίσης η δειγματοληψία έγινε από μία ζώνη δειγματοληψίας με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διασπορά των δειγμάτων και τελικά να ληφθεί το πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα. Για το λόγο αυτό δόθηκε προσοχή στη θέση συλλογής στο δέντρο, στην ηλικία των δέντρων, στο μέγεθος του επιλεγόμενου φυλλώματος, στην έκθεση στον ήλιο και σε άλλα στοιχεία που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Τα συλλεχθέντα δείγματα δασικής ύλης τοποθετήθηκαν σε κλειστές τσάντες πολυαιθυλενίου και μεταφέρθηκαν αμέσως στο εργαστήριο.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διαλογή του φυλλώματος από τα τυχόν υπόλοιπα μέρη της δασικής ύλης και αμέσως μετά οι δασικές ύλες τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε φούρνο κενού για 24 ώρες και θερμοκρασία 48 °C. Οι συνθήκες ξήρανσης ήταν τέτοιες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να αποφευχθεί η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών.

Ακολούθησε λειοτριβήση των δασικών υλών με τη χρήση εργαστηριακού μύλου και κοσκίνιση με σειρά πρότυπων μηχανικών κόσκινων με διαμέτρους οπών 315 και 200 μm . Στη συνέχεια λαμβάνεται το κλάσμα της κοκκοποιημένης δασικής ύλης με διαστάσεις (d) μεγαλύτερες των 200 μm και μικρότερες των 315 μm δηλαδή: $200 \mu\text{m} < d < 315 \mu\text{m}$.

5 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι χημικοί επιβραδυντές που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία είναι το φωσφορικό διαμμώνιο (DAP), το θειικό αμμώνιο (AS), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) και το βρωμιούχο αμμώνιο (NH_4Br). Οι συντακτικοί τύποι καθώς επίσης και οι φυσικές ιδιότητες των τεσσάρων αυτών επιβραδυντών δίδονται στο Παράρτημα Α.

5.1 Για τη θερμική ανάλυση

Τα τελικά δείγματα που παρασκευάστηκαν είχαν μάζα 0.5 g. Τα δείγματα *Olea europaea* με έναν επιβραδυντή είχαν ποσοστό επιβραδυντή 10%, ενώ τα δείγματα με δύο επιβραδυντές περιείχαν ποσοστό 5% από κάθε επιβραδυντή.

Αρχικά ζυγίστηκε με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ακριβείας η απαιτούμενη ποσότητα δασικής ύλης και χημικού επιβραδυντή για κάθε δείγμα. Η ποσότητα που ζυγίστηκε τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες, οι οποίες προηγουμένως είχαν ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια προστέθηκε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού στο μείγμα, και ακολούθησε ανάδευση μέχρι που το μείγμα έγινε ομοιογενές. Οι κάψες τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο για 24 ώρες, για να εξατμιστεί το νερό. Αφού απομακρύνθηκε η περιεχόμενη υγρασία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια, τα οποία προηγουμένως είχαν πλυθεί με απιονισμένο νερό και τοποθετηθεί σε πυριαντήριο για 24 ώρες. Τα φιαλίδια σφραγίστηκαν με πλαστικά πώματα. Στον Πίνακα 5-1 αναγράφονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

| Αριθμός δείγματος | Περιεχόμενο δείγματος |
|-------------------|--|
| Δείγμα 1 | <i>Olea europaea</i> |
| Δείγμα 2 | <i>Olea europaea</i> 90%, DAP 10% |
| Δείγμα 3 | <i>Olea europaea</i> 90%, AS 10% |
| Δείγμα 4 | <i>Olea europaea</i> 90%, NaHCO_3 10% |

| | |
|-----------|--|
| Δείγμα 5 | <i>Olea europaea</i> 90%, NH ₄ Br |
| Δείγμα 6 | <i>Olea europaea</i> 90%, DAP 5%, AS 5% |
| Δείγμα 7 | <i>Olea europaea</i> 90%, DAP 5%, NaHCO ₃ 5% |
| Δείγμα 8 | <i>Olea europaea</i> 90%, DAP 5%, NH ₄ Br 5% |
| Δείγμα 9 | <i>Olea europaea</i> 90%, AS 5%, NaHCO ₃ 5% |
| Δείγμα 10 | <i>Olea europaea</i> 90%, AS NH ₄ Br 5% |
| Δείγμα 11 | <i>Olea europaea</i> 90%, NaHCO ₃ 5%, NH ₄ Br 5% |

Πίνακας 5-1. Λίστα δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη πειραματική διαδικασία

Εφ' όσον μελετάμε πιθανές αλληλεπιδράσεις χημικών επιβραδυντών, έχουμε χωρίσει τα δείγματα σε ομάδες, έτσι ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ δύο επιβραδυντών ξεχωριστά και του συνδυασμού τους. Δίνονται πιο κάτω οι ομάδες.

| Ομάδα 1 | Ομάδα 2 | Ομάδα 3 | Ομάδα 4 | Ομάδα 5 | Ομάδα 6 |
|------------------------------|--|--|---|---|--|
| <i>Olea europaea</i> | <i>Olea europaea</i> | <i>Olea europaea</i> | <i>Olea europaea</i> | <i>Olea europaea</i> | <i>Olea europaea</i> |
| <i>Olea europaea</i> DAP | <i>Olea europaea</i> DAP | <i>Olea europaea</i> DAP | <i>Olea europaea</i> AS | <i>Olea europaea</i> AS | <i>Olea europaea</i> NaHCO ₃ |
| <i>Olea europaea</i> AS | <i>Olea europaea</i> NaHCO ₃ | <i>Olea europaea</i> NH ₄ Br | <i>Olea europaea</i> NaHCO ₃ | <i>Olea europaea</i> NH ₄ Br | <i>Olea europaea</i> NH ₄ Br |
| <i>Olea europaea</i> DAP, AS | <i>Olea europaea</i> , DAP, NaHCO ₃ | <i>Olea europaea</i> , DAP, NH ₄ Br | <i>Olea europaea</i> AS, NaHCO ₃ | <i>Olea europaea</i> AS, NH ₄ Br | <i>Olea europaea</i> NaHCO ₃ NH ₄ Br |

Πίνακας 5-2. Ομάδες δειγμάτων

5.2 Για τη μέθοδο οξυγόνου RLOI

Όπως και στην παραπάνω διαδικασία, παρασκευάστηκαν 11 δείγματα. Το κάθε δείγμα είχε μάζα 5 g. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα χωρίστηκε σε δέκα μικρότερα δείγματα των 0,5 g το καθένα, και με τη βοήθεια υδραυλικής χειροκίνητης πρέσας, κατασκευάστηκαν δέκα παστίλιες από κάθε δείγμα. Οι παστίλιες κατασκευάστηκαν σε πίεση 8 ton για 90 δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια οι παστίλιες τοποθετήθηκαν σε drybox για 24 ώρες.

6 Θερμοβαρυστρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυστρική (TG) είναι η μελέτη της σχέσης μεταξύ της μάζας ενός δείγματος και της θερμοκρασίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη οποιασδήποτε

φυσικής (όπως εξάτμιση) και χημικής (όπως θερμική αποικοδόμηση) διεργασίας που προκαλεί την απελευθέρωση πτητικών ουσιών από ένα υλικό. Τα πολυμερή διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα. Το “αποτύπωμα” του κάθε πολυμερούς (εύρος θερμοκρασιών και κινητική θερμικής αποικοδόμησης) που λαμβάνουμε μέσω του TG, μας επιτρέπει να διακρίνουμε ένα πολυμερές από ένα άλλο ταχύτατα και με χιλιοστόγραμμαμες ποσότητες υλικού.

Η μάζα και η θερμότητα αποτελούν δύο από τις πρώτες φυσικές και θερμοδυναμικές έννοιες που μελετήθηκαν. Ωστόσο, η χρησιμότητα της μεταβολής μάζας συναρτηθεί της θερμοκρασίας έχει αναγνωριστεί τα τελευταία χρόνια. Τα πρώτα πειράματα θερμοβαρυμετρίας που διεξήχθησαν, περιελάμβαναν θέρμανση δειγμάτων σε γνωστές θερμοκρασίες, και στη συνέχεια απομακρύνονταν για ζύγιση σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Η ιδέα της συνεχόμενης ζύγισης του δείγματος ενώ θερμαίνεται ήρθε πρώτα από τους Urbain και Boulangert το 1912. Κατασκεύασαν μία συσκευή αποτελούμενη από μία κλασική ζυγαριά, και το δείγμα κρεμόταν από τη ζυγαριά μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο. Αν και η συσκευή αυτή αποτελεί ίσως τον πρώτο θερμοζυγό, δεν εξελίχθηκε, και για αυτό το λόγο η εφεύρεση του θερμοζυγού αποδίδεται στον Hondato το 1915. Η εφεύρεση του ήταν αξιόπιστη, και επέτρεπε επίσης τη μείωση του ρυθμού θέρμανσης όταν παρουσιάζονται απώλειες μάζας (θερμοβαρυμετρία ελεγχόμενου δείγματος SCTG).

Η θερμοβαρυμετρία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για θερμική ανάλυση ανόργανων ουσιών. Το 1949, ο Jellinek μελέτησε τη θερμική αποικοδόμηση μερικών σημαντικών πολυμερών, μεταξύ αυτών το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο. Ένα άρθρο από τον Chiuto το 1966 περιελάμβανε τις περισσότερες εφαρμογές της θερμοβαρυμετρίας στη μελέτη των πολυμερών, και προέβλεπε το συνδυασμό του TG άλλες αναλυτικές μεθόδους όπως τη φασματοσκοπία υπερύθρου και τη φασματοσκοπία μάζας.

Η βιβλιογραφία που ασχολείται με τη θερμοβαρυμετρία και τις χρήσεις της για χαρακτηρισμό πολυμερών είναι απέραντη. Σχεδόν κάθε επιστημονικό περιοδικό που ασχολείται με την επιστήμη πολυμερών περιλαμβάνει παραδείγματα χρήσης της μεθόδου αυτής, και δύο εξ' αυτών, το *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* και το *Thermochimica Acta*, είναι αφιερωμένα εξ' ολοκλήρου στη θερμική ανάλυση. Τα

περιοδικά αυτά συχνά αναφέρουν και περιγράφουν τις τελευταίες εξελίξεις στις τεχνικές και την οργανολογία [38].

7 Limited oxygen index (LOI)

Το 1966, οι Fenimore και Martin ανέπτυξαν τη μέθοδο του LOI (Limited Oxygen Index) η οποία υπολογίζει την ευφλεκτικότητα των πολυμερών υλικών σε σχέση με την χημική τους σύσταση. Το δείγμα τοποθετείται κάθετα μέσα σε μια γυάλινη καπνοδόχο σε συνθήκες σταθερής ροής μίγματος οξυγόνου-αζώτου. Στην κορυφή του δείγματος δίνεται τεχνητή φλόγα και το δείγμα καίγεται προς τα κάτω. Η αναλογία του μίγματος αλλάζει σε κάθε δοκιμή μέχρι να προσδιοριστεί το ποσοστό του οξυγόνου που συντηρεί την καύση έως ένα κρίσιμο μήκος ή για κάποιον κρίσιμο χρόνο. Το ποσοστό αυτό του οξυγόνου λέγεται δείκτης οξυγόνου και ορίζεται ως :

$$L.O.I. = [O_{2,cr}] / ([O_{2,cr}] + [N_2]) \quad (1)$$

όπου $[O_{2,cr}]$ είναι η ελάχιστη συγκέντρωση οξυγόνου που συντηρεί την καύση μέχρι το κρίσιμο μήκος ή χρόνο και $[N_2]$ η συγκέντρωση αζώτου στο μίγμα. Αν το αέριο μίγμα παρέχεται υπό σταθερή πίεση, ο παρανομαστής της εξίσωσης (1) είναι σταθερός διότι οποιαδήποτε πτώση της μερικής πίεσης του οξυγόνου για παράδειγμα ισοσταθμίζεται από μια αύξηση της μερικής πίεσης του αζώτου. Ο δείκτης του οξυγόνου (L.O.I.) συχνότερα εκφράζεται ως ποσοστό παρά ως κλάσμα.

Το ποσοστό του ατμοσφαιρικού αέρα σε οξυγόνο είναι 20,95% κατ'όγκο και για αυτό οποιοδήποτε υλικό με δείκτη οξυγόνου μικρότερο από αυτό τον αριθμό καίγεται ιδιαίτερα εύκολα. Αντίθετα, η τάση ενός πολυμερούς για ανάφλεξη και διάδοση της φλόγας μειώνεται ή ακόμα και μηδενίζεται όταν ο δείκτης είναι μεγαλύτερος από 20,95. Ένας μεγάλος δείκτης οξυγόνου υποδηλώνει ότι το υλικό χρειάζεται μεγάλη αναλογία οξυγόνου για να καεί. Επίσης η καύση δεν μπορεί να συντηρηθεί για $L.O.I. > 100$ και τέτοιοι αριθμοί δεν μπορούν να έχουν φυσική σημασία [5].

8 Relative limiting oxygen index (RLOI)

Το 2008 οι S. Liou και Seta. [42] χρησιμοποίησαν μία εναλλακτική μέθοδο για τη μέτρηση της ευφλεκτικότητας δασικών υλών, τη μέθοδο σχετικού δείκτη ελαχίστου

οξυγόνου (RLOI). Η μέθοδος αυτή δεν υπακούει στα διεθνή πρότυπα ASTM D 2863. Κατά τη μέθοδο αυτή τα δείγματα παρασκευάζονται σε μορφή ταμπλέτας, 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. Στην εργασία αυτή θα χρησιμοποιήσουμε αυτή τη μέθοδο.

9 Οργανολογία

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας, τα μηχανικά κόσκινα, η μηχανική πρέσα, η συσκευή LOI και ο θερμοζυγός.

9.1 Αναλυτικός ζυγός ακριβείας

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.

9.2 Πυριαντήριο

Με την συσκευή αυτή επιδιώκεται συνήθως η απομάκρυνση υγρασίας από ευπαθή, θερμικά ευαίσθητα στερεά υλικά τα οποία μπορούν να αποσυντεθούν ή να οξειδωθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Για την ξήρανση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε πυριαντήριο της εταιρείας Heraeus, σε θερμοκρασία 30 °C για 24 ώρες.

9.3 Πρότυπα κόσκινα

Προκειμένου να λάβουμε ένα συγκεκριμένο κλάσμα της κοκκοποιημένης δασικής ύλης χρησιμοποιήσαμε μία σειρά πρότυπων κοσκίων τυποποιημένων κατά DIN 4188 και συγκεκριμένα αυτά με άνοιγμα οπών μεγέθους 315 και 200 μm. Τα κόσκινα έχουν κυλινδρικό σχήμα εσωτερικής διαμέτρου 20 cm με μικρό ύψος (6 cm), και προσαρμόζονται επ' αλλήλων κατά σειρά ελαττωμένου μεγέθους οπών προκειμένου να σχηματιστεί στήλη κοσκίων. Το δείγμα προστίθεται στο ανώτερο κόσκινο και με μηχανική παλινδρομική κίνηση ορισμένου χρόνου επιτυγχάνεται

διαχωρισμός μεγέθους, με δεδομένο ότι το πέρασμα του ενός κόσκινου είναι η τροφοδοσία για το επόμενο.

Η διεργασία του κοσκινίσματος εκτελέστηκε αυτόματα από ηλεκτροκίνητο αυτόματο τάρακτρο της γερμανικής εταιρείας Fritsch επί 10 min και με ένταση 7 από διατιθέμενη κλίμακα 1-10. Η περιοχή μεγέθους των σωματιδίων δασικής ύλης που τελικά λαμβάνουμε, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι εκείνη με διαστάσεις μεγαλύτερες των 200 μm και μικρότερες των 315 μm.

9.4 Χειροκίνητη υδραυλική πρέσα

Η παρασκευή των παστιλιών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση χειροκίνητης υδραυλικής πρέσας Specac, με δυνατότητα μέγιστης πίεσης τους 15 ton.

9.5 Dry box

Στο drybox τοποθετούνται τα δείγματα μετά την ξήρανση τους μέχρι και την ώρα των πειραμάτων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από τα δείγματα.

9.6 Θερμοζυγός

Ένα σύγχρονο όργανο θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

1. Ένα ευαίσθητο ζυγό ακριβείας
2. Ένα φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα
3. Μια βάση καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων

Για τη διεξαγωγή πειραμάτων θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Mettler μοντέλου TGA/SDTA 851 συνδεδεμένος με ηλεκτρονικούπολογιστή και λογισμικό STAR-e για επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Στο Σχήμα 8-1 δίνεται μια εικόνα του θερμοζυγού που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 9-1. Θερμοζυγός Mettler-Toledo

9.7 Συσκευή LOI

Η συσκευή LOI, όπως σχεδιάστηκε από τους Fenimore και Martin, αποτελείται από τρία βασικά μέρη: ροόμετρα και βαλβίδες που ελέγχουν την σύσταση του μίγματος οξυγόνου και αζώτου καθώς και τον ρυθμό ροής τους, ένα θάλαμο ξήρανσης 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, ο οποίος αποτελείται από:

- Θάλαμος καύσης: Πρόκειται για γυάλινο σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 75–100mm, ύψους 450–500 mm και πάχους 3 mm με αντοχή στη θέρμανση.
- Θάλαμος ξήρανσης: 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 βοηθάται από μικρούς μεταλλικούς συνδετήρες που στερεώνουν το δείγμα στην βάση και το κρατούν κάθετα στο κέντρο της στήλης.

- Παροχές αερίου: Πρόκειται για δύο φιάλες N₂ και O₂ (με περιεκτικότητα σευγρασία μικρότερη του 0,1%) συνδεδεμένες στεγανά με υποδοχείς της συσκευής.
- Ροόμετρα ελέγχου παροχής αερίων και έλεγχος συσκευής: Στη συσκευή είναιπροσαρμοσμένα δύο ροόμετρα ελέγχου της παροχής των αερίων μέσα από τοθάλαμο καύσης. Η ροή των αερίων από τις φιάλες τους ρυθμίζεται από τιςβαλβίδες των φιαλών στα 40±2mm/s στους 23±2°C και για τα δύο αέρια.
- Βαλβίδες ελέγχου συγκέντρωσης των αερίων: Χρησιμοποιούνται γιατροποποίηση της συγκέντρωσης του μίγματος N₂ και O₂ σε κάθε πείραμα.
- Φλόγα ανάφλεξης: Πρόκειται για πιλοτική φλόγα από σωλήνα φυσικού αερίουεσωτερικής διαμέτρου 2±1 mm και μήκους 40 mm.
- Χρονόμετρο και χάρακας: Το χρονόμετρο μετρά περιόδους μέχρι 5 min μεακρίβεια ±0,5 s.
- Απαγωγός καπνού: Υπάρχει απαγωγός ώστε να αφαιρείται ο καπνός από τηνκαπνοδόχο χωρίς να μεταβάλλεται το ποσοστό ροής αερίου ή οι θερμοκρασίεςστο θάλαμο καύσης.
- Συρμάτινο δίχτυ: Βρίσκεται στην βάση του θαλάμου καύσης και κατακρατά τιςστάχτες από την καύση των δειγμάτων για να μην εισέρχονται στον θάλαμοανάμιξης του μίγματος αερίων N₂ και O₂[1].

Στο Σχήμα 8-1 δίνεται μια εικόνα της συσκευής LOI της εταιρείας Dynisco..



Εικόνα 9-2: Σχηματική διάταξη της συσκευής LOI

10 Πειραματική διαδικασία

10.1 Θερμοβαρυστρική Ανάλυση

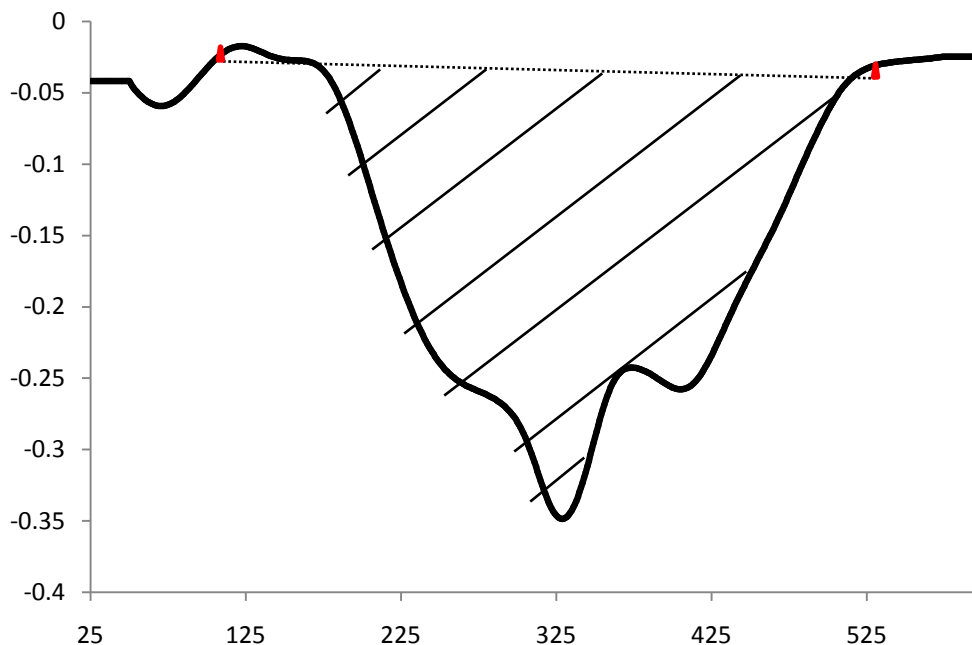
Από το κάθε δείγμα που φτιάξαμε, τοποθετήθηκαν περίπου 10 mg σε αλούμινα, η οποία τοποθετήθηκε στη συνέχεια μέσα στο θερμοζυγό. Τα πειράματα εκτελέστηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 25 με 600 °C, και με γραμμικό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Ο λόγος που επιλέχθηκε σχετικά χαμηλός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ήταν για να επιτευχθεί υψηλή ανάλυση στις καμπύλες DTG και να εξασφαλιστεί η μικρότερη δυνατή απόκλιση μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του φούρνου. Ως ατμοσφαιρικές συνθήκες για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε άζωτο, με ρυθμό παροχής 50 mL/min.

10.1.1 Αποτελέσματα θερμοβαρυστρικής ανάλυσης – DTG καμπύλες–Μέθοδος ολοκληρωμάτων

Όταν μελετώνται οι καμπύλες DTG ενός δείγματος καύσιμης ύλης που περιέχει χημικό επιβραδυντή, οι δύο σημαντικότερες αλλαγές που πρέπει να επιφέρει ο επιβραδυντής στην καμπύλη είναι η μετατόπιση της καμπύλης προς τα πάνω, και η μετατόπιση της κύριας κορυφής απώλειας μάζας προς τα αριστερά. Μετατόπιση της DTG καμπύλης προς τα πάνω σημαίνει πως ο επιβραδυντής μειώνει το ρυθμό απώλειας μάζας του δείγματος κατά την καύση. Μετατόπιση της κύριας κορυφής προς τα αριστερά, δηλαδή προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, σημαίνει πως οι εύφλεκτες πτητικές ενώσεις που παράγονται απελευθερώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες απ' αυτές της αυτανάφλεξης τους.

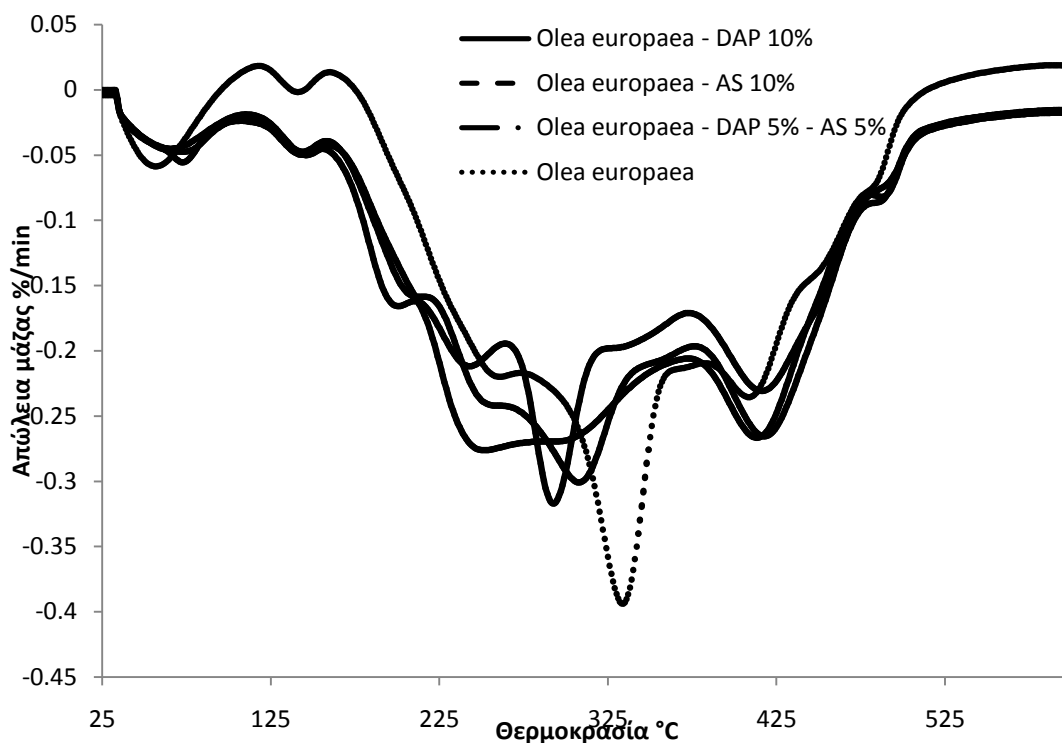
Η επιλογή κατάλληλου επιβραδυντή για μία καύσιμη ύλη γίνεται με βάση διάφορα κριτήρια, όπως θερμοκρασία ανάφλεξης, η διατήρηση της φλόγας κ.ο.κ [42]. Για να απλοποιήσουμε τη διαδικασία επιλογής του καταλληλότερου επιβραδυντή, αποφασίσαμε να εισάγουμε μια νέα αριθμητική μέθοδο, η οποία βασίζεται στον υπολογισμό εμβαδού μέσω ορισμένων ολοκληρωμάτων. Χρησιμοποιώντας το λογισμικό του θερμοζυγού STARe, θέτουμε τα άκρα μιας ευθείας τα οποία εφάπτονται σε δυο σημεία της καμπύλης DTG. Στη συνέχεια το λογισμικό υπολογίζει το εμβαδό της επιφάνειας ανάμεσα στην καμπύλη και την ευθεία, και μας δίνει μια αριθμητική τιμή. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στην Εικόνα 10-1.1. Η αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης αντιπροσωπεύει το εμβαδό της γραμμοσκιασμένης περιοχής. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλους τους επιβραδυντές, και σε

όλους τους επιβραδυντές τα θερμοκρασιακά όρια που εφάπτεται η ευθεία με την καμπύλη είναι ίδια. Σκοπός είναι να εξεταστεί αν ο επιβραδυντής με την μικρότερη τιμή παρουσιάζει και την καλύτερη επιβραδυντική δράση.



Εικόνα 10-1.1 Απεικόνιση της ολοκλήρωσης μιας καμπύλης DTG

Στα διαγράμματα 10-1.1 έως 10-1.6 δίνονται οι DTGκαμπύλες των δειγμάτων. Εφόσον η μελέτη πιθανής αλληλεπίδρασης είναι το αντικείμενο της παρούσας εργασίας, στο κάθε διάγραμμα έχουμε την DTGκαμπύλη της δασικής ύλης, του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά και του συνδυασμού τους. Κάτω από κάθε διάγραμμα δίνονται οι αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης κάθε καμπύλης.



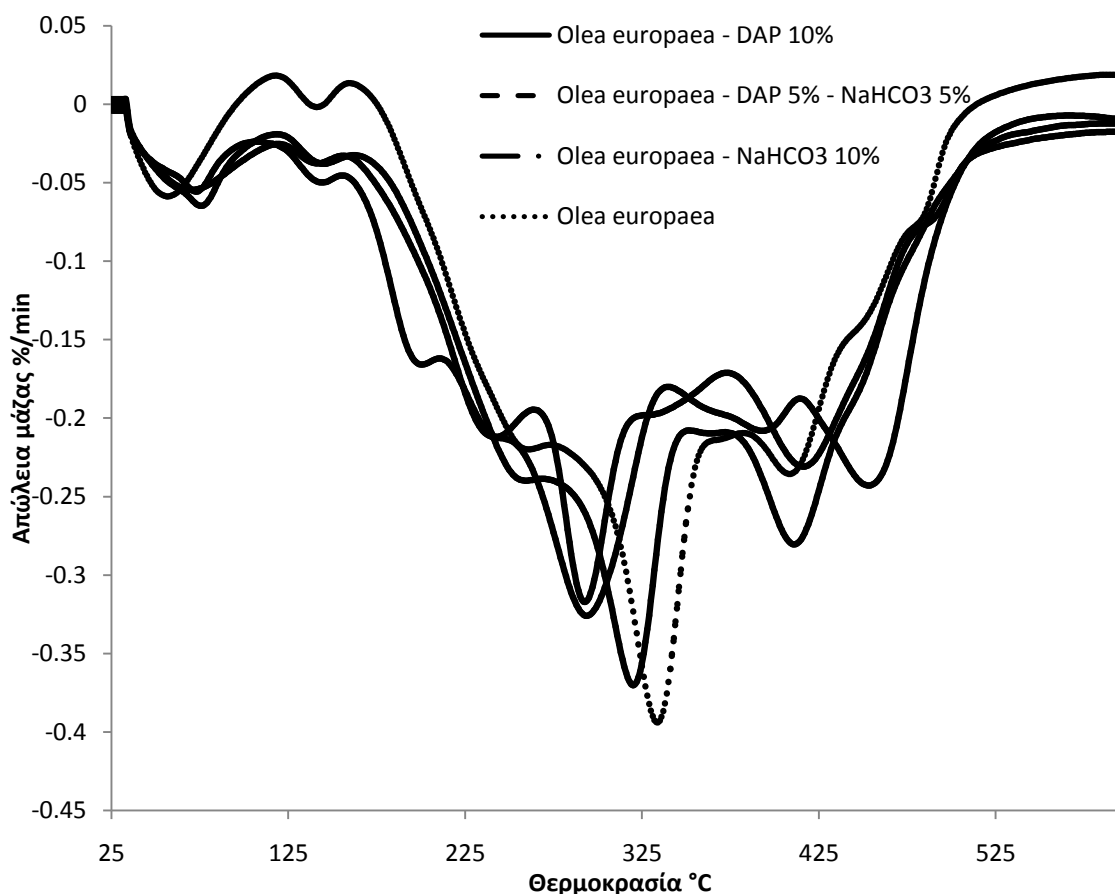
Διάγραμμα 10-1.1. DTG καμπύλες των α) *Olea europaea* β) *Olea europaea* - DAP γ) *Olea europaea* - AS και δ) *Olea europaea*-DAP-AS

| Ομάδα 1 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 10% | 54,70 |
| <i>Olea europaea</i> – AS 10% | 62,26 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 5% - AS 5% | 60,41 |

Πίνακας 10-1.1. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 1

Σύμφωνα με το διάγραμμα 10-1.1, η κύρια κορυφή απώλειας μάζας της *Olea europaea*, η οποία αντιστοιχεί στην θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης, εμφανίζεται στους 335 °C. Το DAP μετατοπίζει την κορυφή προς τα πάνω, άρα έχουμε χαμηλότερο ρυθμό απώλειας μάζας. Το DAP επίσης μετατοπίζει την κύρια κορυφή απώλειας μάζας προς χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 292 °C. Το AS σπάει την κύρια κορυφή σε δύο μικρότερες κορυφές, οι οποίες εμφανίζονται στους 247 °C και 297 °C που σημαίνει ότι περιπλέκει την πυρολυτική οδό της καύσιμης ύλης. Οι δύο αυτές κορυφές βρίσκονται πιο ψηλά από την κύρια κορυφή απώλειας μάζας της δασικής ύλης. Ο συνδυασμός DAP – AS μετατοπίζει την κύρια κορυφή απώλειας μάζας προς χαμηλότερη θερμοκρασία (308 °C), η οποία όμως είναι ψηλότερη από τις

κύριες κορυφές στα διαγράμματα του DAP και AS. Ο ρυθμός απώλειας μάζας στην κύρια κορυφή του συνδυασμού DAP – AS βρίσκεται ανάμεσα στο ρυθμό απώλειας μάζας για το DAP και AS ξεχωριστά.



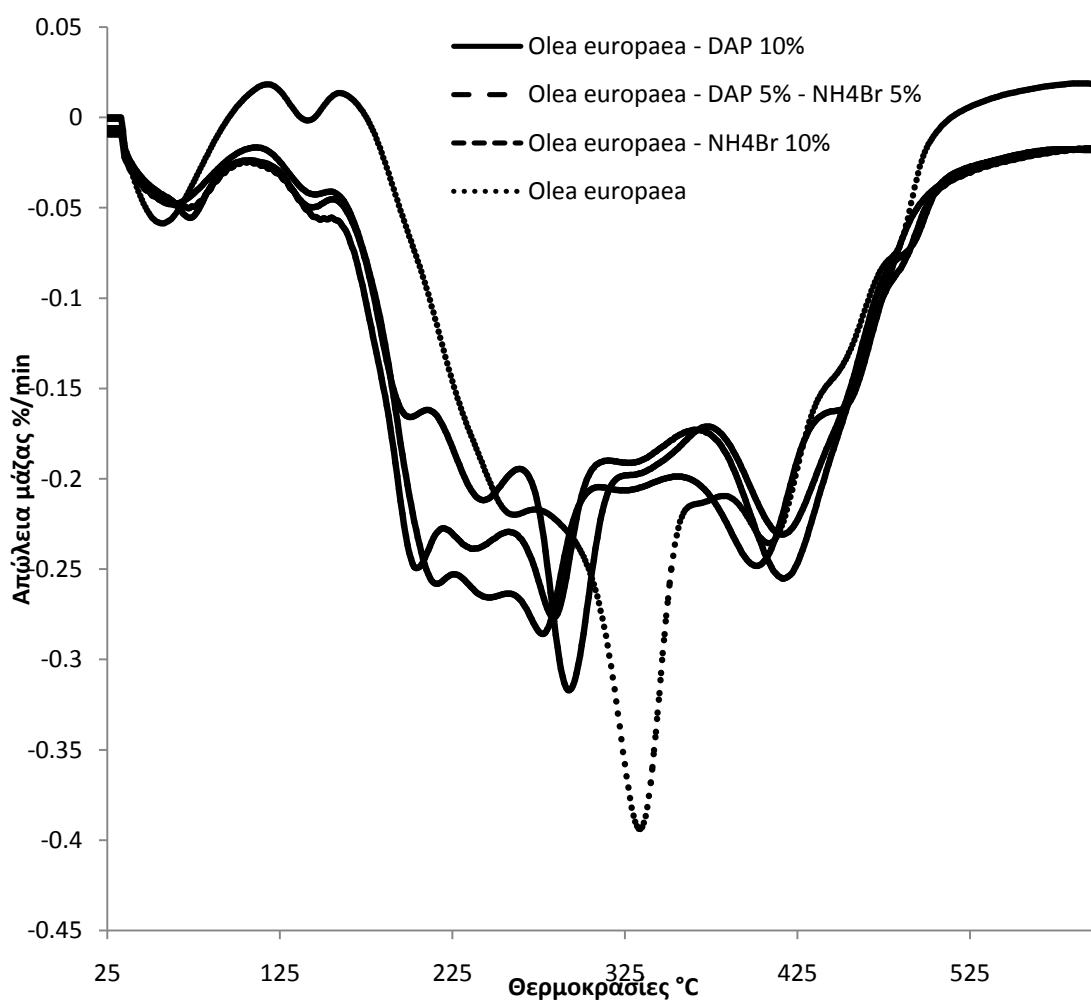
Διάγραμμα 10-1.2 DTG (καμπύλες τωνα) *Olea europaea* β) *Olea europaea* – DAP γ) *Olea europaea* – NaHCO₃ και δ) *Olea europaea* – DAP – NaHCO₃

| Ομάδα 2 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|---|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 10% | 54,70 |
| <i>Olea europaea</i> – NaHCO ₃ 10% | 57,78 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 5% - NaHCO ₃ 5% | 60,86 |

Πίνακας 10-1.2. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 2

Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 10-1.2 η μετατόπιση της κύριας κορυφής απώλειας μάζας της *olea europaea* εξαιτίας του NaHCO₃ είναι ελάχιστη. Η κύρια

κορυφή του δείγματος που περιέχει NaHCO_3 μετατοπίζεται από τους $335\text{ }^\circ\text{C}$ στους $322\text{ }^\circ\text{C}$. Στη καμπύλη του *Olea europaea* – DAP– NaHCO_3 , η κύρια κορυφή απώλειας μάζας εμφανίζεται στους $293\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ ο ρυθμός απώλειας μάζας έχει μειωθεί κατά 0,06.

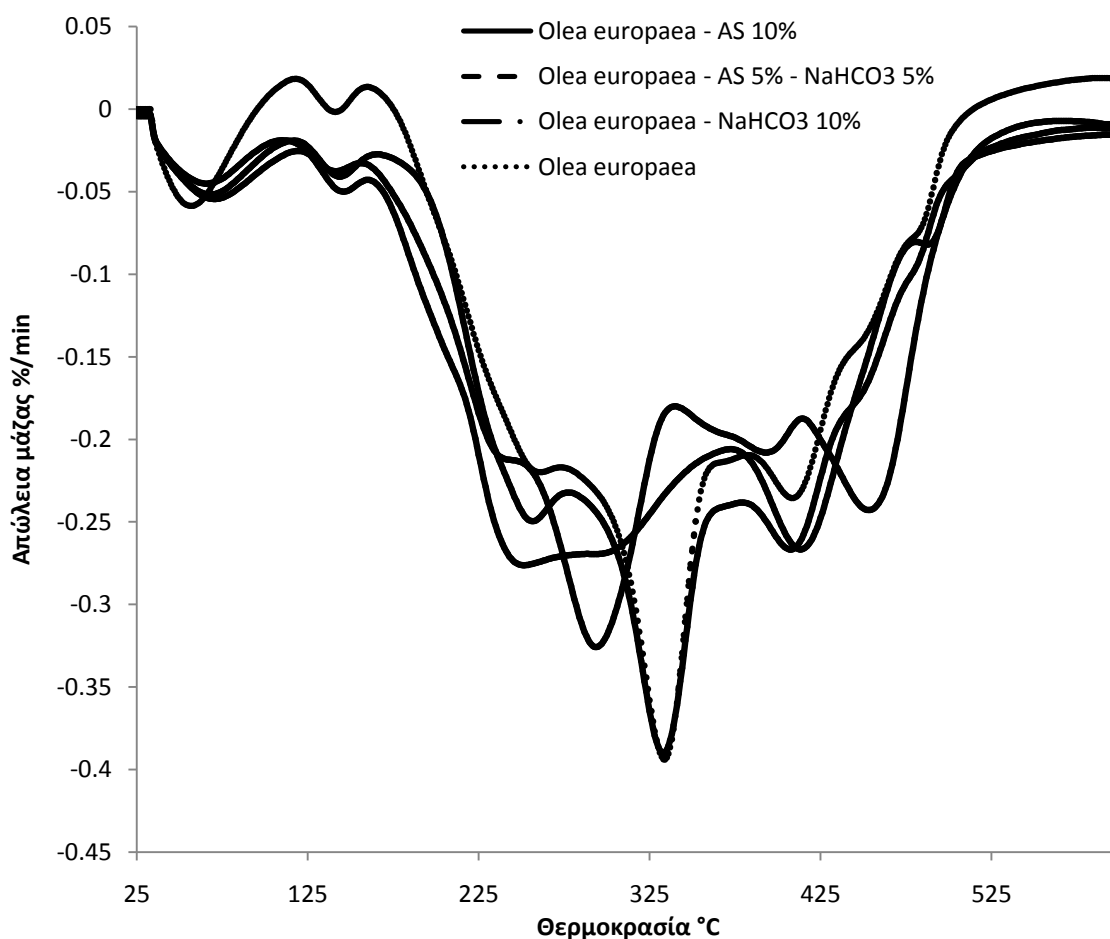


Διάγραμμα 10-1.3 DTGκαμπύλες(α) *Olea europaea*(β) *Olea europaea* – DAP(γ) *Olea europaea* – NH_4Br (δ) *Olea europaea* – DAP – NH_4Br

| Ομάδα 3 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|---|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 10% | 54,70 |
| <i>Olea europaea</i> – NH_4Br 10% | 61,58 |
| <i>Olea europaea</i> – DAP 5% - NH_4Br 5% | 59,14 |

Πίνακας 10-1.3. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 3

Το διάγραμμα 10-1.3 δείχνει ότι το NH_4B μετατοπίζει την κύρια κορυφή απώλειας μάζας από τους 335 °C στους 276 °C. Επίσης στην καμπύλη εμφανίζεται και μια επιπρόσθετη κορυφή στους 246 °C. Ο ρυθμός απώλειας μάζας της κύριας κορυφής είναι μικρότερος από ότι της *olea europaea* κατά 0,1081.

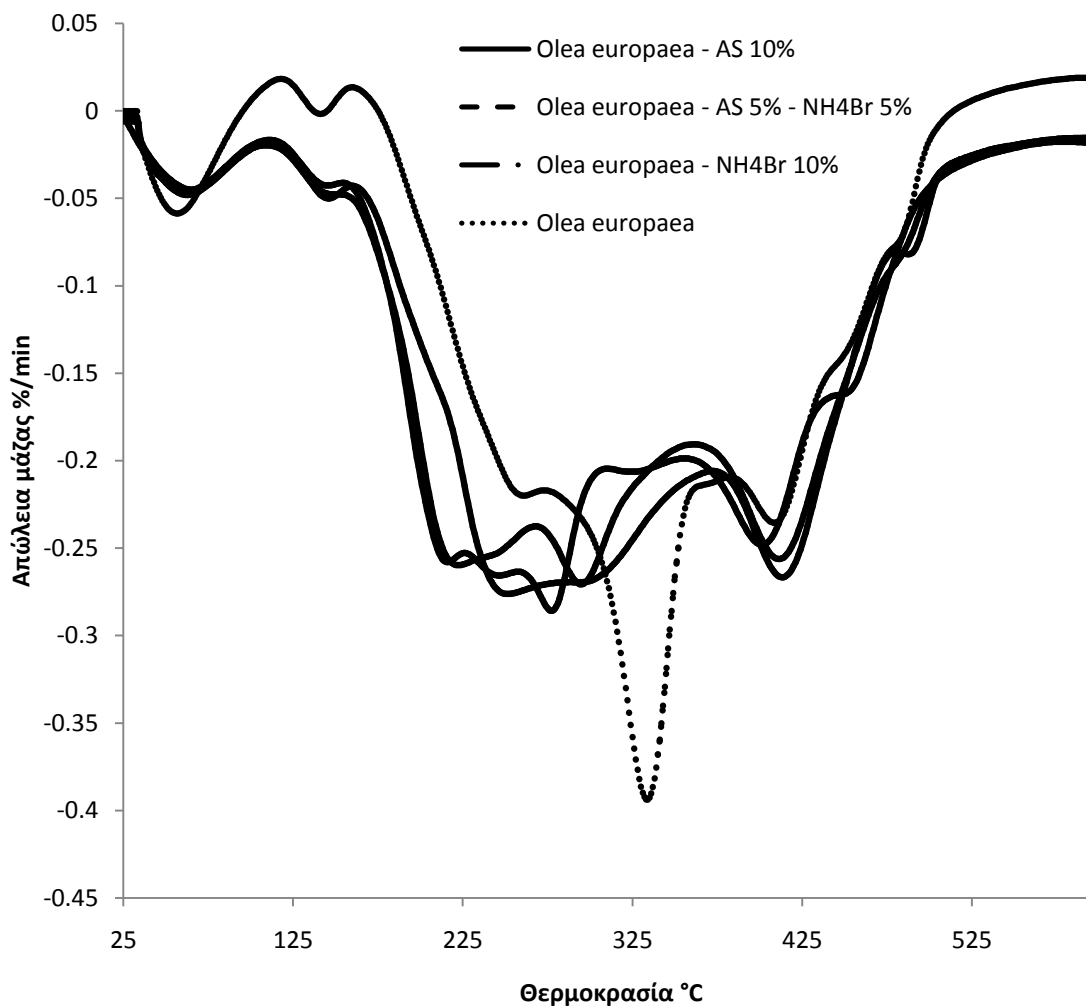


Διάγραμμα 10-1.4 DTG καμπύλες των α) *Olea europaea* β) *Olea europaea* – AS γ) *Olea europaea* – NaHCO_3 και δ) *Olea europaea* – AS – NaHCO_3

| Ομάδα 4 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|--|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – AS 10% | 62,26 |
| <i>Olea europaea</i> – NaHCO_3 10% | 57,78 |
| <i>Olea europaea</i> – AS 5% - NaHCO_3 5% | 62,57 |

Πίνακας 10-1.4. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 4

Στο διάγραμμα 10-1.4 είναι εμφανής από την DTGκαμπύλη του Olea – AS–
NaHCO₃ ότι υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των δύο επιβραδυντών. Η κύρια κορυφή
απώλειας μάζας ταυτίζεται σχεδόν με αυτή της καθαρής *olea europaea*.

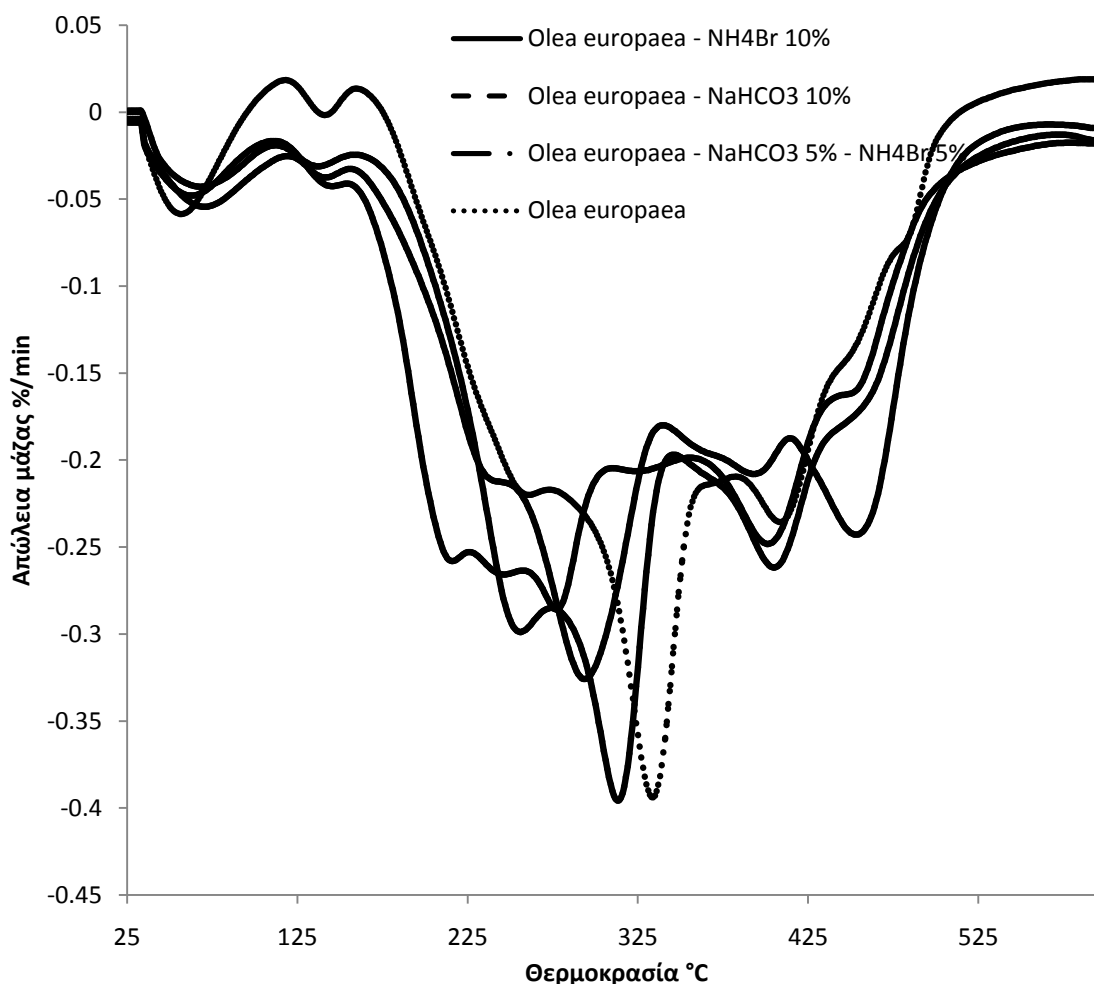


Διάγραμμα 10-1.5 DTG καμπύλες των α) Oleaeuropaea β) Oleaeuropaea – AS γ) Oleaeuropaea –
NH₄Br και δ) Oleaeuropaea – AS – NH₄Br

| Ομάδα 5 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|---|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – AS 10% | 62,26 |
| <i>Olea europaea</i> – NH ₄ Br 10% | 61,58 |
| <i>Oleaeuropaea</i> – AS 5% - NH ₄ Br 5% | 61,7 |

Πίνακας 10-1.5. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 5

Στο διάγραμμα 10-1.5, φαίνεται ότι η δράση μεταξύ του AS και του NH_4Br είναι προσθετική. Η κύρια κορυφή απώλειας μάζας της καμπύλης Olea – AS – NH_4Br βρίσκεται μεταξύ των δύο άλλων καμπυλών. Και πάλι παρατηρούμε πως το δείγμα που περιέχει AS– NH_4Br εμφανίζει σαφώς βελτιωμένη θερμική συμπεριφορά από ότι η *olea europaea*.



Διάγραμμα 10-1.6. DTG καμπύλες των α) *Olea europaea* β) *Olea europaea* – NaHCO_3 γ) *Olea europaea* – NH_4Br και δ) *Olea europaea* – NaHCO_3 – NH_4Br

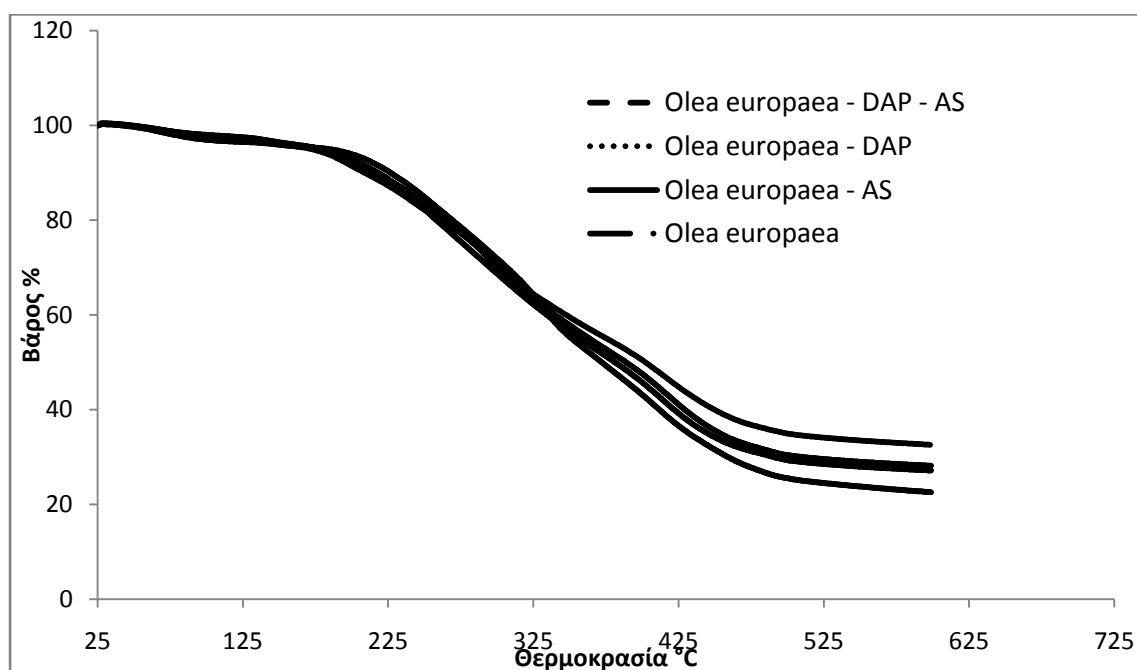
| Ομάδα 6 | Αριθμητική τιμή ολοκλήρωσης |
|--|-----------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 66,81 |
| <i>Olea europaea</i> – NaHCO_3 10% | 57,78 |
| <i>Olea europaea</i> – NH_4Br 10% | 61,58 |
| <i>Olea europaea</i> - NaHCO_3 5% - NH_4Br 5% | 62,99 |

Πίνακας 10-1.6. Αριθμητικές τιμές ολοκλήρωσης Ομάδας 6

Στο Διάγραμμα 10-1.6, παρατηρούμε ότι η DTGκαμπύλη του NH_4Br είναι μετατοπισμένη υψηλότερα και πιο αριστερά από την καμπύλη του NaHCO_3 . Η καμπύλη όμως του $\text{Olea} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Br}$ μας δείχνει ότι ο συνδυασμός των δύο αυτών επιβραδυντών δεν είναι ωφέλιμος, αφού η κύρια κορυφή απώλειας μάζας της καμπύλης βρίσκεται ελαφρά μετατοπισμένη προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς όμως σημαντική επίπτωση στη θερμική συμπεριφορά της δασικής ύλης. Παρατηρούμε δηλαδή ανταγωνισμό μεταξύ των δύο επιβραδυντών.

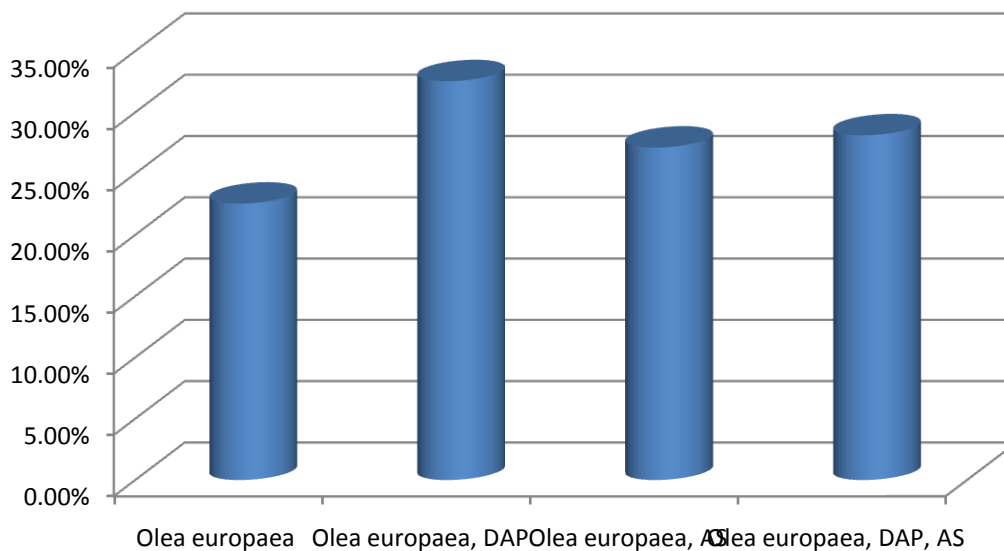
10.1.2 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης - TG καμπύλες-Υπόλειμμα μάζας (charresidue)

Πιο κάτω δίνονται τα διαγράμματα TG, καθώς επίσης και το ποσοστιαίο ανθρακικό υπόλειμμα μάζας .



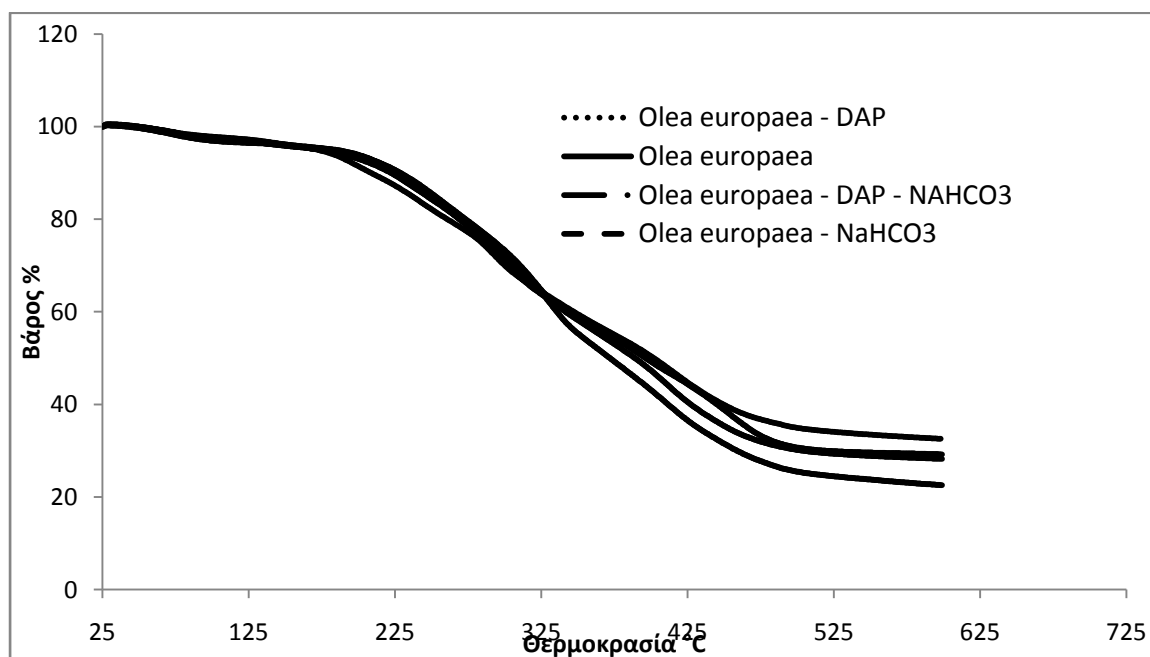
Διάγραμμα 10-1.7α. TGκαμπύλες των *Olea europaea*, *Olea europaea* - DAP, *Olea europaea* - AS, *Olea europaea* - DAP - AS

| Ομάδα 1 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|--------------------------------|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 32,55 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 27,13 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, AS | 28,13 % |



Διάγραμμα 10-1.7β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 1

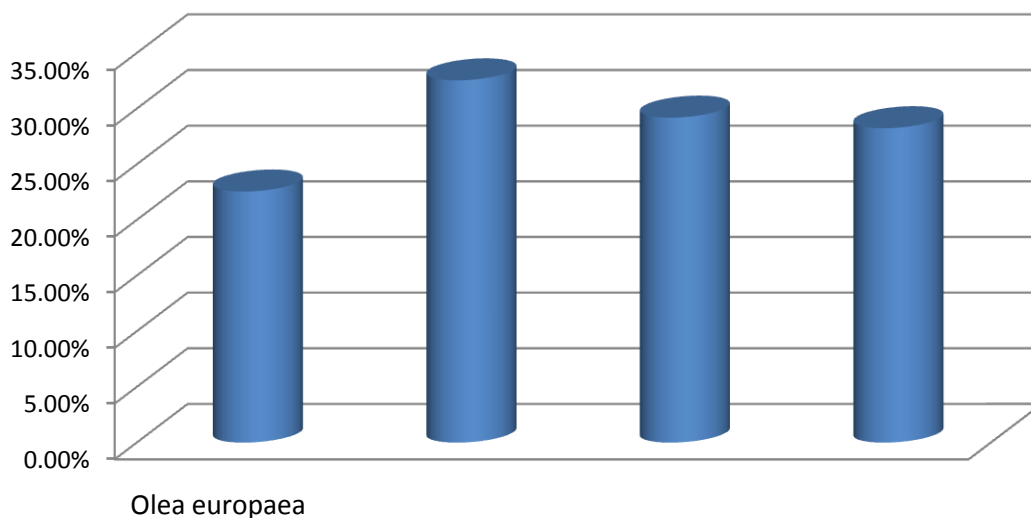
Σύμφωνα με τον Πίνακα 10-1.7 και το Διάγραμμα 10-1.7β, το μεγαλύτερο ανθρακικό υπόλειμμα εμφανίζει το δείγμα που περιέχει μόνο το DAP. Στο συνδυασμό DAP – AS δεν φαίνεται να υπάρχει συνεργιστική δράση στη στερεή φάση, αφού το υπόλειμμα μάζας του συνδυασμού DAP–AS βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές για τον κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά.



Διάγραμμα 10-1.8α. TG καμπύλες των Olea europaea, Olea europaea - DAP, Olea europaea - NaHCO₃, Olea europaea - DAP - NaHCO₃

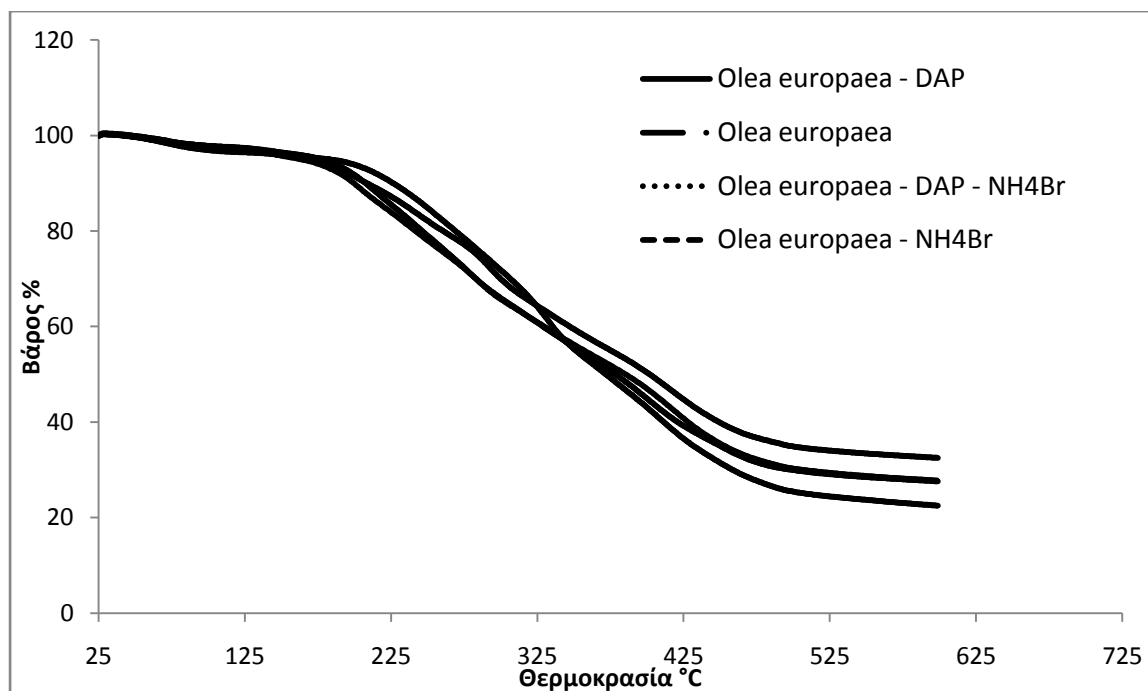
| Ομάδα 2 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|--|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 32,55% |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ | 29,2 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, NaHCO ₃ | 28,25 % |

10-2



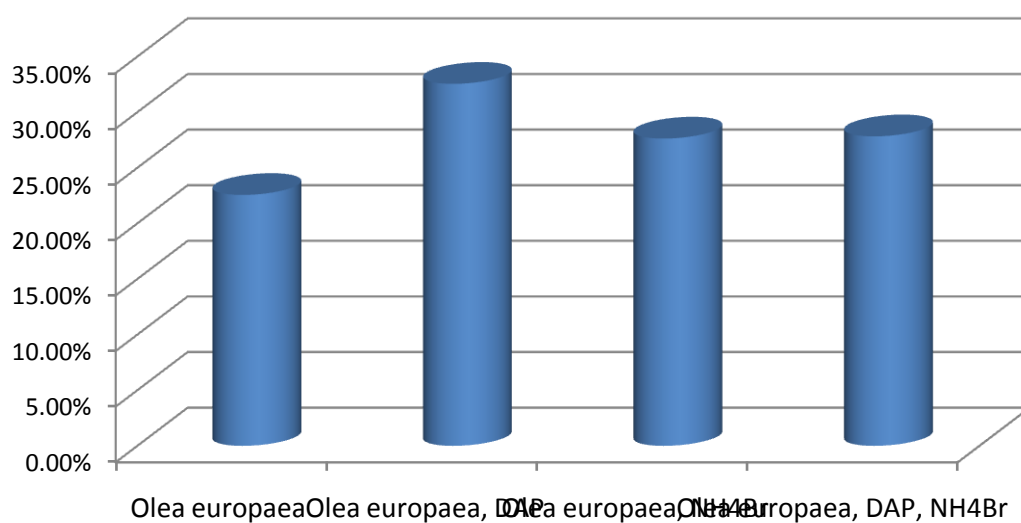
Διάγραμμα 10-1.8β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 2

Σύμφωνα με τον Πίνακα 10-1.8, το DAP εμφανίζει και πάλι το υψηλότερο ποσοστό ανθρακικού υπολείμματος. Το ανθρακικό υπόλειμμα μάζας του συνδυασμού DAP – NaHCO₃ είναι μικρότερο του υπολείμματος του DAP και του NaHCO₃ ξεχωριστά. Αυτό πιθανόν να συνιστά κάποιον ανταγωνισμό στη στερεή φάση.



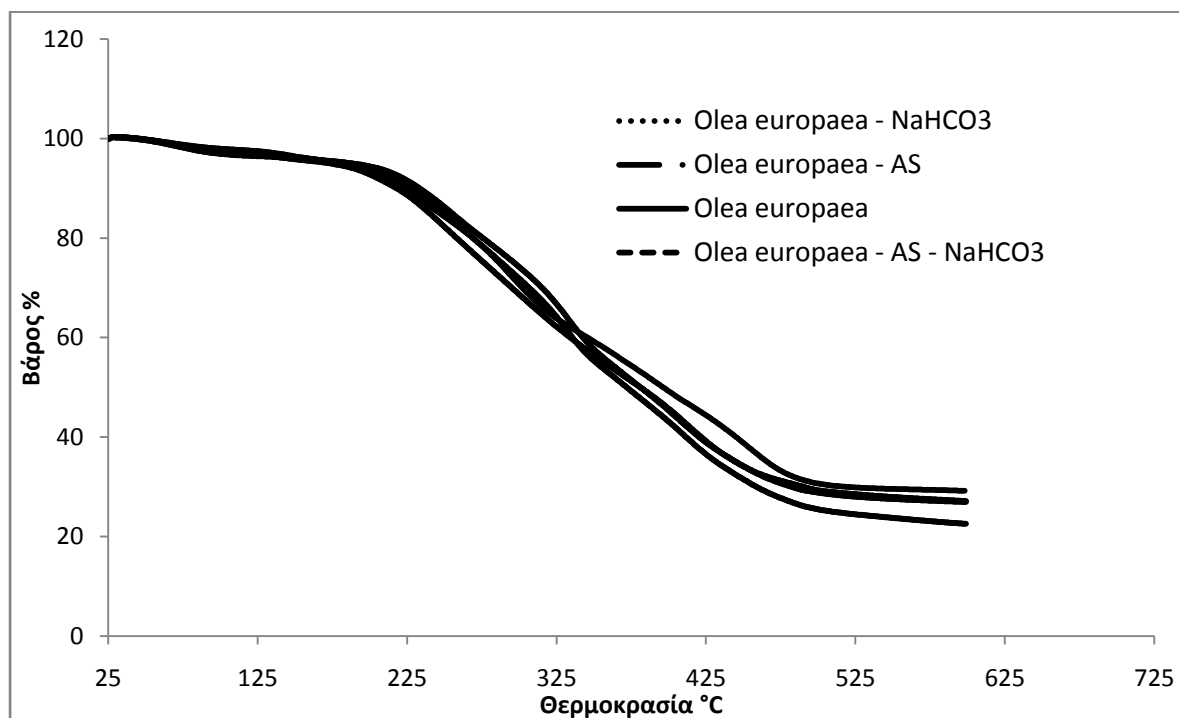
Διάγραμμα 10-1.9α. ΤΓκαμπύλες των *Olea europaea*, *Olea europaea* - DAP, *Olea europaea* - NH₄Br, *Olea europaea* - DAP-NH₄Br

| Ομάδα 3 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|--|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 32,55% |
| <i>Olea europaea</i> , NH ₄ Br | 27,63 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, NH ₄ Br | 27,83 % |



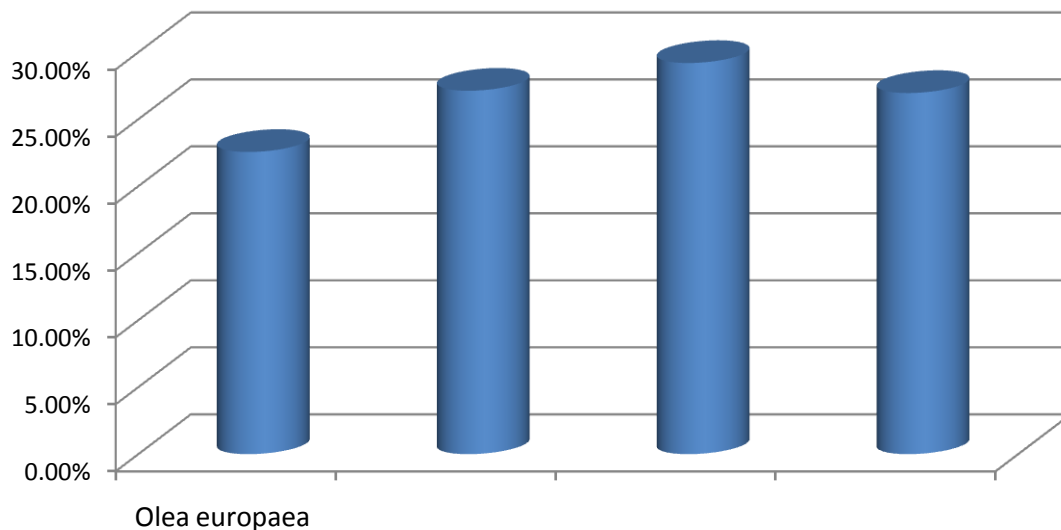
Διάγραμμα 10-1.9β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 3

Στον Πίνακα 10-1.9, παρατηρούμε ότι στο δείγμα που περιέχει μόνο DAP παράγεται το μεγαλύτερο ποσοστό ανθρακικού υπολείμματος. Ο συνδυασμός DAP – NH₄Br εμφανίζει υπόλειμμα λίγο μεγαλύτερο από ότι το δείγμα που περιέχει μόνο NH₄Br.



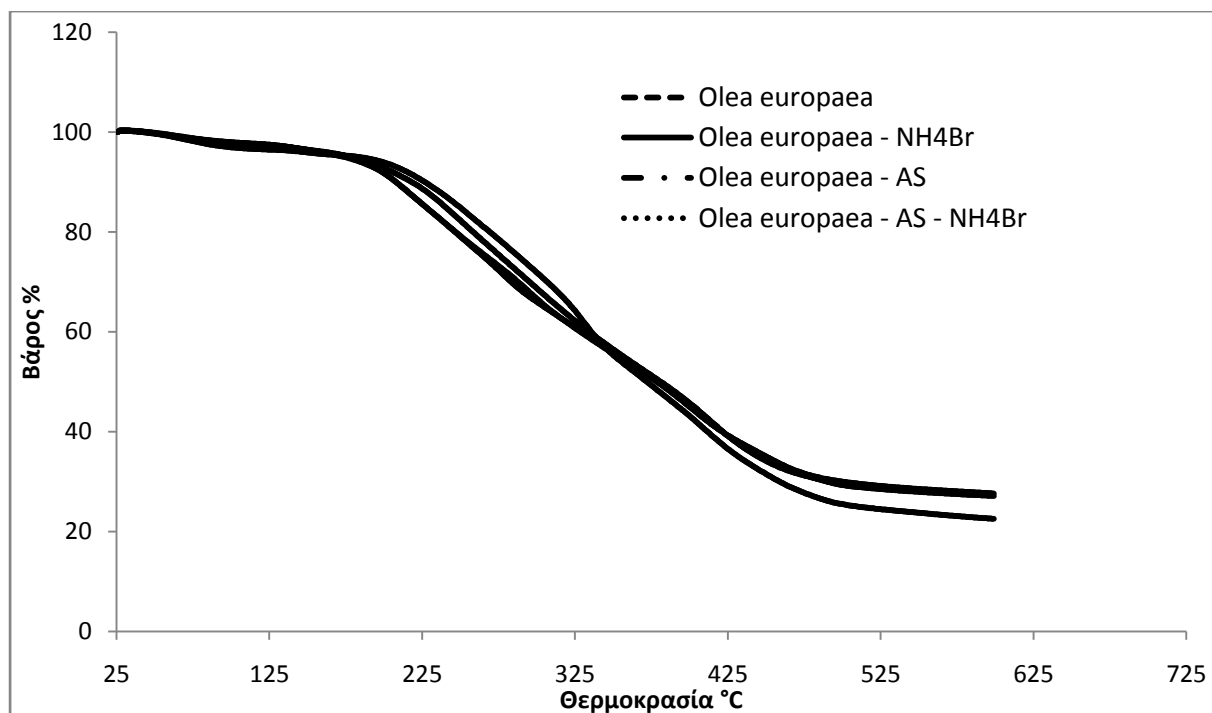
Διάγραμμα 10-1.10α. ΤΓκαμπύλες των *Olea europaea*, *Olea europaea* - AS, *Olea europaea* - NaHCO₃, *Olea europaea* - AS - NaHCO₃

| Ομάδα 4 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|---|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 27,13 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ | 29,2 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS, NaHCO ₃ | 26,96 % |



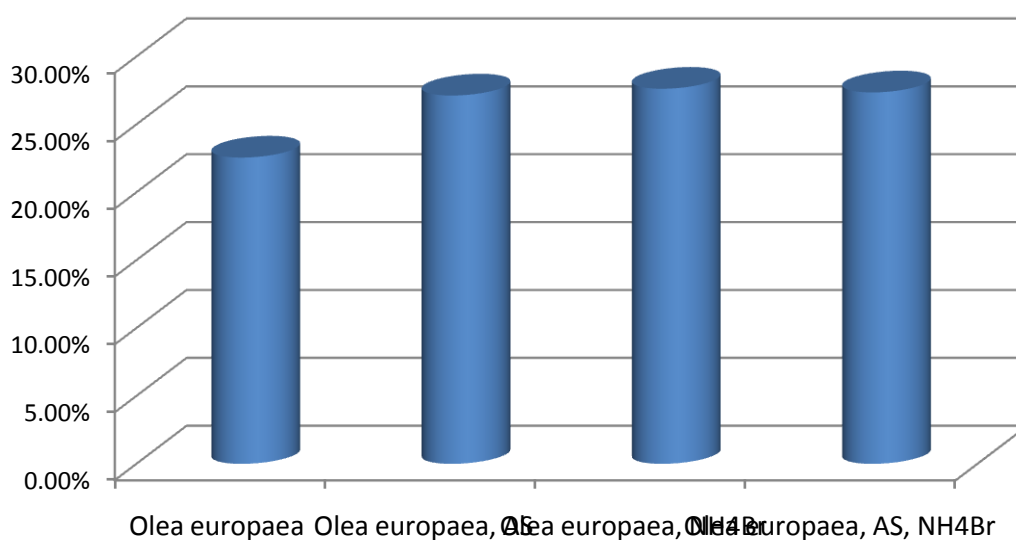
Διάγραμμα10-1.10β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 4

Σύμφωνα με τον Πίνακα 10-1.10, το μεγαλύτερο ποσοστό ανθρακικού υπολείμματος παράγεται κατά τη θερμική επεξεργασία του δείγματος που περιέχει μόνο NaHCO_3 . Στο συνδυασμό $\text{AS} - \text{NaHCO}_3$ παρατηρείται κάποιος ανταγωνισμός στη στερεή φάση, διότι το ανθρακικό υπόλειμμα του δείγματος που περιέχει και τους δύο επιβραδυντές είναι σαφώς μικρότερο από το υπόλειμμα του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά.



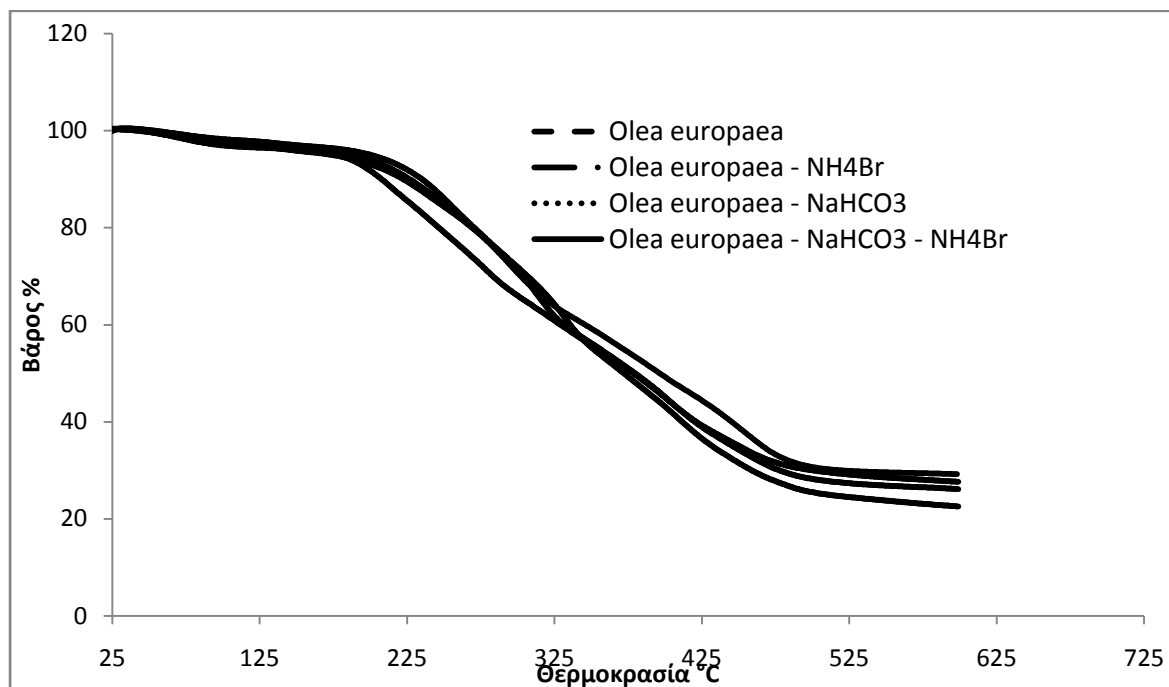
Διάγραμμα 10-1.11α. TGκαμπύλεςτωνOleaευροραεα, Oleaευροραεα - AS, Oleaευροραεα – NH₄Br, Oleaευροραεα - AS–NH₄Br

| Ομάδα 5 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|---|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 27,13 % |
| <i>Olea europaea</i> , NH ₄ Br | 27,63 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS, NH ₄ Br | 27,36 % |



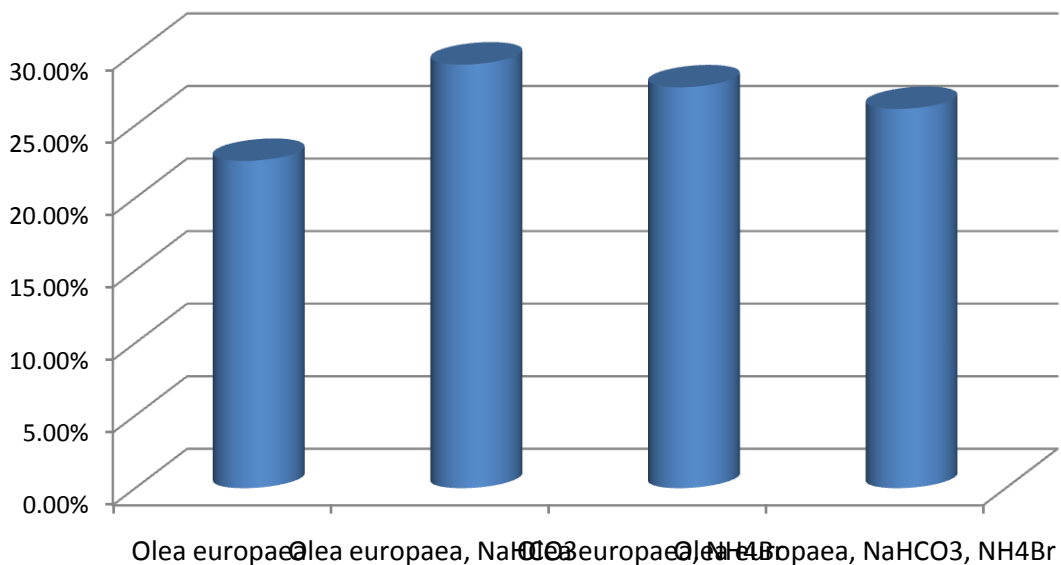
Διάγραμμα10-1.11β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 5

Στον Πίνακα 10-1.11, παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ανθρακικού υπολείμματος παράγεται κατά τη θερμική επεξεργασία του δείγματος *Olea europaea*- NH_4Br . Οι τιμές για το ανθρακικό υπόλειμμα του συνδυασμού $\text{AS-NH}_4\text{Br}$ και του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά δεν διαφέρουν κατά πολύ, πράγμα που υποδεικνύει ότι οι δύο αυτοί επιβραδυντές πιθανόν να μην αλληλεπιδρούν στη στερεή φάση.



Διάγραμμα 10-1.12α. TGκαμπύλες των *Olea europaea*, *Olea europaea*- NaHCO_3 , *Olea europaea* - NH_4Br , *Olea europaea*- NaHCO_3 - NH_4Br

| Ομάδα 6 | Ανθρακικό υπόλειμμα μάζας |
|--|---------------------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,56 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO_3 | 29,2 % |
| <i>Olea europaea</i> , NH_4Br | 27,63 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO_3 , NH_4Br | 26,14 % |



Διάγραμμα10-1.12β. Γραφική απεικόνιση ανθρακικού υπολείμματος Ομάδας 6

Σύμφωνα με τον Πίνακα 10-1.12, στο δείγμα που περιέχει μόνο NaHCO₃ παράγεται μεγαλύτερο ανθρακικό υπόλειμμα από ότι στο δείγμα που περιέχει μόνο NH₄Br. Στο συνδυασμό NaHCO₃ – NH₄Br παρατηρείται ανταγωνιστική δράση μεταξύ των δύο επιβραδυντών, αφού το ανθρακικό υπόλειμμα μάζας του συνδυασμού τους είναι μικρότερο από το υπόλειμμα του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά.

10.1.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Ένας από τους στόχους της παρούσας εργασίας είναι η εισαγωγή μίας αριθμητικής μεθόδου με την οποία θα μπορεί να επιλέγεται ο καταλληλότερος επιβραδυντής για ένα υλικό, χωρίς την προσφυγή σε διάφορα κριτήρια επιλογής που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Η μέθοδος αυτή μπορεί να φανεί πολύ χρήσιμη στην επιλογή χημικού επιβραδυντή για ένα καύσιμο υλικό. Αυτό δε σημαίνει βέβαια ότι η αριθμητική μέθοδος ολοκλήρωσης αναιρεί τα υπόλοιπα κριτήρια. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί π.χ για παρουσίαση εργασιών οι οποίες συγκρίνουν χημικούς επιβραδυντές, χωρίς να χρειάζεται ο αναγνώστης να μελετήσει τις καμπύλες TG και DTG.

Συγκρίνοντας τις τιμές που λάβαμε από την αριθμητική μέθοδο ολοκλήρωσης με τις τιμές του ανθρακικού υπολείμματος μάζας, παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος αυτή μπορεί να αποτελέσει ένα κριτήριο επιλογής επιβραδυντή για εφαρμογή σε διάφορα υλικά.

Όσον αφορά τώρα τις πιθανές αλληλεπιδράσεις των χημικών επιβραδυντών, από τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης δεν παρατηρείται κάποια θετική αλληλεπίδραση (συνέργεια) στους έξι (6) συνδυασμούς επιβραδυντών. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει συνέργεια μεταξύ κάποιων εκ των έξι συνδυασμών, αλλά ότι δεν παρουσιάζεται στη στερεή φάση. Παρατηρήσαμε όμως ανταγωνιστική δράση στους συνδυασμούς $AS - NaHCO_3$ και $NaHCO_3 - NH_4Br$. Αυτό οφείλεται πιθανόν

10.2 Relative Limiting Oxygen Index (RLOI)

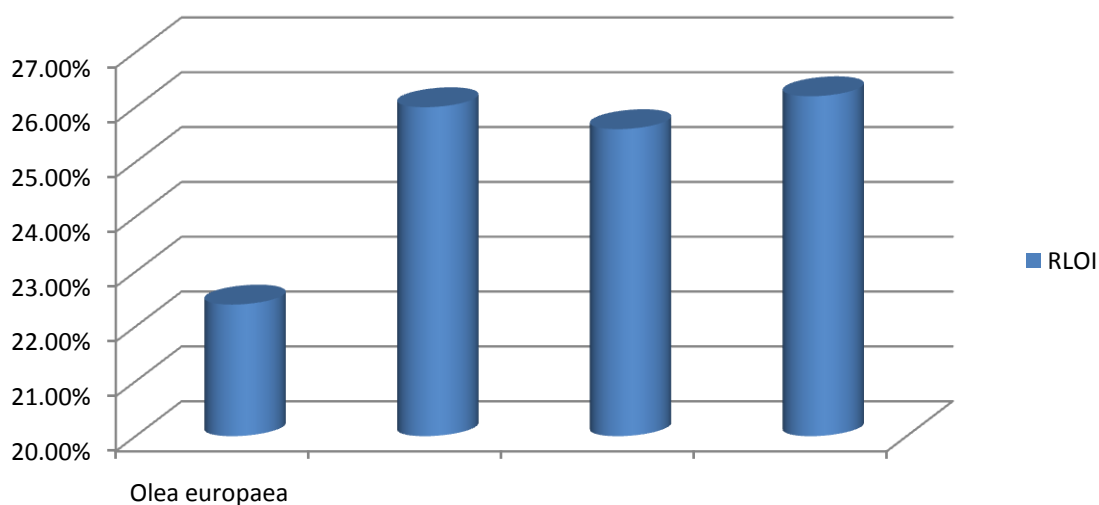
Όπως προαναφέρθηκε, παρασκευάστηκαν δέκα παστίλιες για κάθε δείγμα. Η παστίλια τοποθετείται κάθετα στο θάλαμο ελεγχόμενου περιβάλλοντος. Στην πάνω άκρη του δείγματος δίνεται τεχνητή φλόγα για δέκα δευτερόλεπτα, και στη συνέχεια εξετάζεται αν η φλόγα διατηρείται. Εξετάζοντας μια σειρά δειγμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου, καθορίζεται ο σχετικός δείκτης ελαχίστου οξυγόνου.

10.2.1 Αποτελέσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του RLOI. Τα αποτελέσματα δίνονται ξεχωριστά για κάθε ομάδα δειγμάτων.

| Ομάδα 1 | RLOI |
|--------------------------------|--------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 26 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 25,6 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, AS | 26,2 % |

Πίνακας 10-2.1. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 1



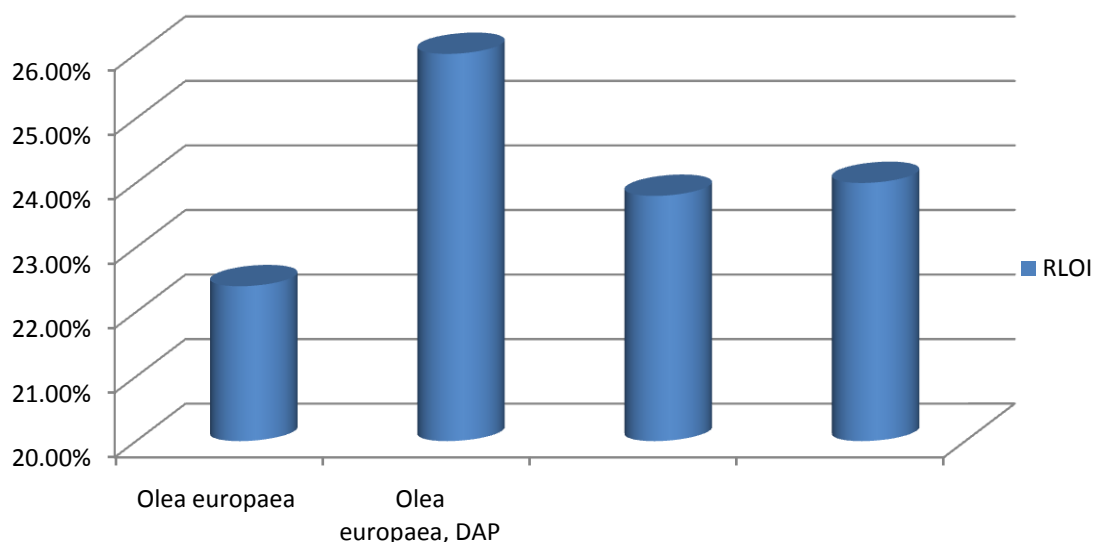
Διάγραμμα 10-2.1. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 1

Από τα αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 1, παρατηρούμε ότι το δείγμα που περιέχει μόνο DAP εμφανίζει υψηλότερο σχετικό δείκτη οξυγόνου από το δείγμα που περιέχει μόνο AS. Ο συνδυασμός DAP – AS έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μεγαλύτερος σχετικός δείκτης οξυγόνου από ότι στα δείγματα με έναν επιβραδυντή,

που σημαίνει ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο επιβραδυντών στην αέρια φάση.

| Ομάδα 2 | RLOI |
|--|-------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 26 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ | 23,8 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, NaHCO ₃ | 24 % |

Πίνακας 10-2.2. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 2



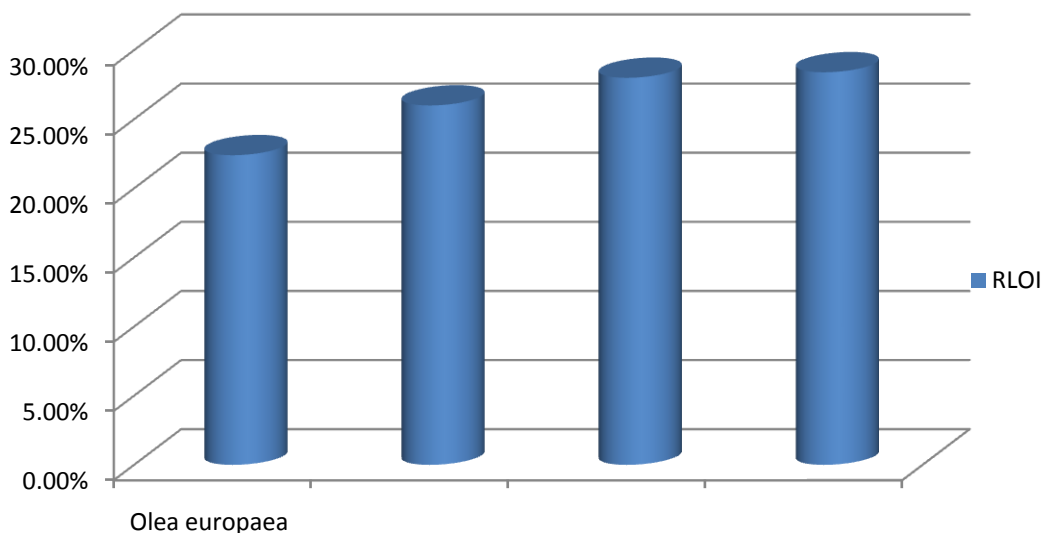
Διάγραμμα 10-2.2. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 2

Από τα αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 2, βλέπουμε ότι τον μεγαλύτερο σχετικό δείκτη οξυγόνου εμφανίζει το δείγμα που περιέχει μόνο DAP. Ο συνδυασμός DAP – NaHCO₃ φαίνεται να μην είναι ωφέλιμος, αφού η τιμή RLOI του συνδυασμού είναι πολύ κοντά στην τιμή RLOI του δείγματος που περιέχει μόνο NaHCO₃, η οποία είναι πολύ χαμηλή.

| Ομάδα 3 | RLOI |
|----------------|-------------|
|----------------|-------------|

| | |
|--|--------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP | 26 % |
| <i>Olea europaea</i> , NH ₄ Br | 28 % |
| <i>Olea europaea</i> , DAP, NH ₄ Br | 28,4 % |

Πίνακας 10-2.3. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 3



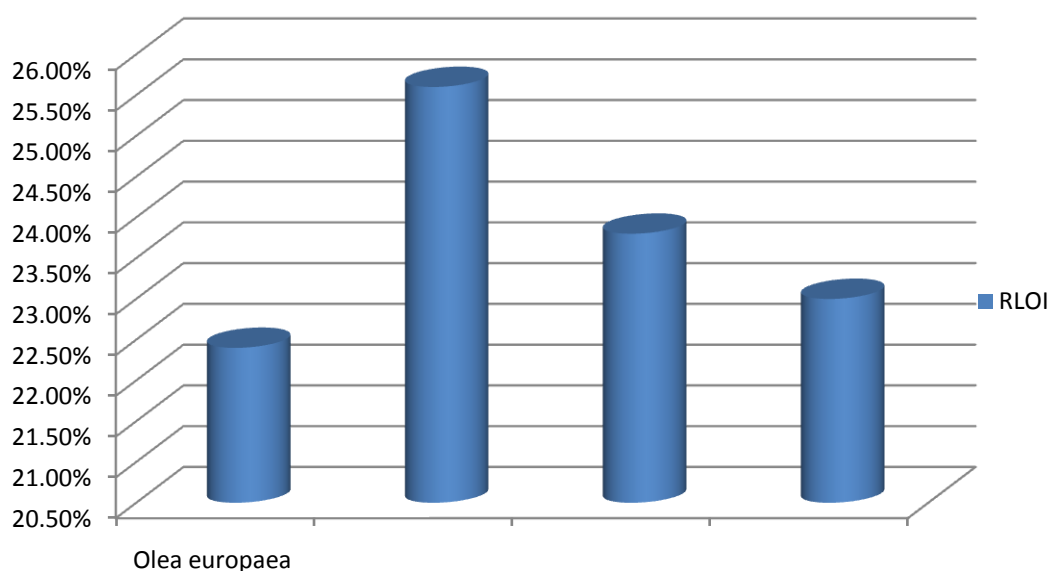
Διάγραμμα 10-2.3. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 3

Για την Ομάδα 3, παρατηρούμε ότι το NH₄Br είναι πολύ αποτελεσματικός επιβραδυντής στην αέρια φάση, αφού η τιμή RLOI για το δείγμα που περιέχει μόνο NH₄Br είναι κατά 2 ποσοστιαίες μονάδες μεγαλύτερη από την τιμή του δείγματος με μόνο DAP. Ακόμη, ο συνδυασμός DAP – NH₄Br εμφανίζει ακόμη μεγαλύτερο RLOI, που σημαίνει ότι οι επιβραδυντές DAP–NH₄Br αλληλεπιδρούν θετικά στην αέρια φάση.

| | |
|----------------|-------------|
| Ομάδα 4 | RLOI |
|----------------|-------------|

| | |
|---|--------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 25,6 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ | 23,8 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS, NaHCO ₃ | 23 % |

Πίνακας 10-2.4. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 4

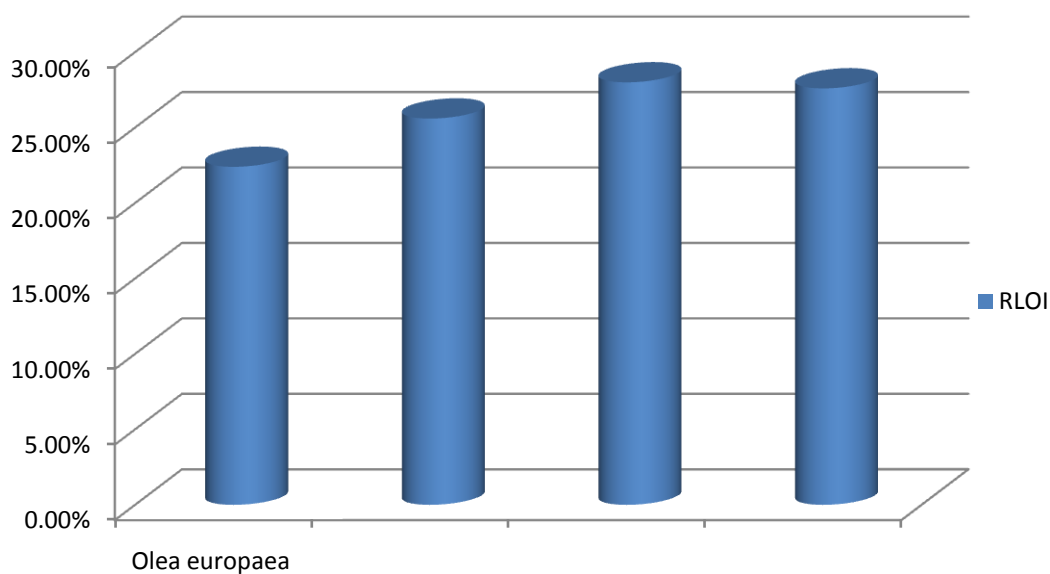


Διάγραμμα 10-2.4. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 4

Από τα αποτελέσματα για την Ομάδα 4, παρατηρούμε ότι το δείγμα που περιέχει μόνο AS εμφανίζει μεγαλύτερο σχετικό δείκτη οξυγόνου από ότι το δείγμα που περιέχει μόνο NaHCO₃. Επίσης, ο συνδυασμός AS – NaHCO₃ εμφανίζει RLOI μικρότερο από τον δείκτη κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά. Αυτό συνιστά ανταγωνισμό μεταξύ των δύο επιβραδυντών, πράγμα το οποίο παρατηρήσαμε και στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

| Ομάδα 5 | RLOI |
|---|-------------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS | 25,6 % |
| <i>Olea europaea</i> , NH ₄ Br | 28 % |
| <i>Olea europaea</i> , AS, NH ₄ Br | 27,6 % |

Πίνακας 10-2.5. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 5

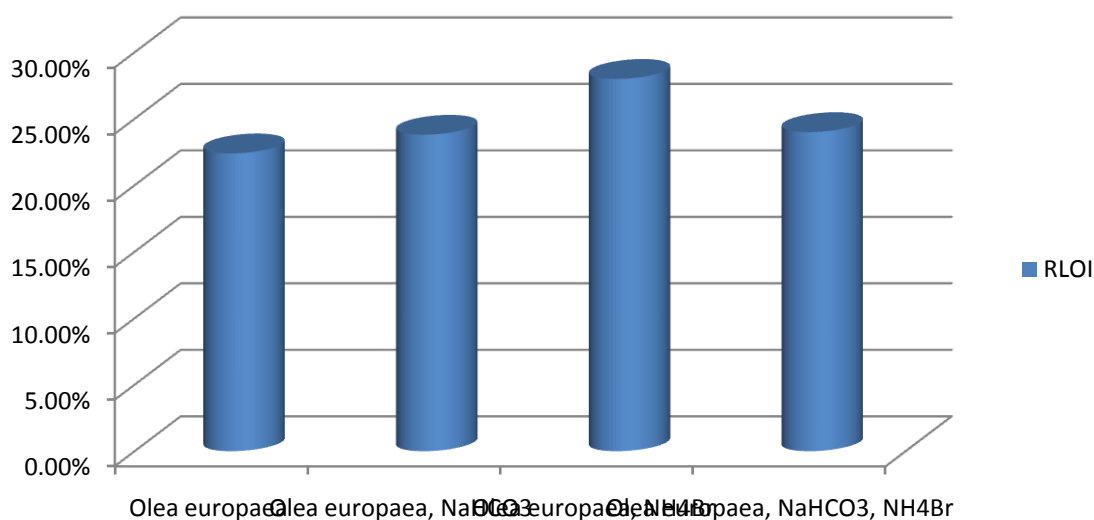


Διάγραμμα 10-2.5. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 5

Από τα αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 5, βλέπουμε ότι ο σχετικός δείκτης οξυγόνου για το δείγμα που περιέχει μόνο NH₄Br είναι μεγαλύτερος από το σχετικό δείκτη οξυγόνου του δείγματος που περιέχει μόνο AS. Ο συνδυασμός AS – NH₄Br δεν εμφανίζει κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των επιβραδυντών.

| Ομάδα 6 | RLOI |
|--|--------|
| <i>Olea europaea</i> | 22,4 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ | 23,8 % |
| <i>Olea europaea</i> , NH ₄ Br | 28 % |
| <i>Olea europaea</i> , NaHCO ₃ , NH ₄ Br | 24 % |

Πίνακας 10-2.6. Αποτελέσματα μετρήσεων RLOI για την Ομάδα 6



Διάγραμμα 10-2.6. Αποτελέσματα RLOI για την Ομάδα 6

Σύμφωνα με τον Πίνακα 10-2.6, τον μεγαλύτερο σχετικό δείκτη οξυγόνου για την Ομάδα 6 εμφανίζει το δείγμα που περιέχει μόνο NH₄Br. Ο συνδυασμός NaHCO₃ – NH₄Br δεν επιφέρει θετικά αποτελέσματα στη δασική μας ύλη, αφού ο σχετικός δείκτης οξυγόνου για το δείγμα αυτό είναι πολύ μικρός.

10.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η μέθοδος RLOI χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή για μελέτη της συνέργειας μεταξύ χημικών επιβραδυντών στην αέρια φάση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων RLOI είναι πολύ ενδιαφέροντα, διότι σε κάποιους από τους συνδυασμούς χημικών επιβραδυντών παρατηρήθηκε συνέργεια μέσω του RLOI, ενώ στην θερμική ανάλυση δεν παρατηρήθηκε το ίδιο.

Στο συνδυασμό DAP – NH₄Br ο RLOI του μετρήθηκε ήταν μεγαλύτερος από τον RLOI του DAP και του NH₄Br ξεχωριστά. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι δύο αυτοί επιβραδυντές εμφανίζουν συνέργεια μεταξύ τους, αλλά μόνο στην αέρια φάση. Το DAP είναι ένας επιβραδυντής που δρά και στην αέρια και στην στερεή φάση, ενώ το NH₄Br δρα στην αέρια φάση [30]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του RLOI, οι δύο αυτοί επιβραδυντές όταν συνδυαστούν, ενισχύουν τον μηχανισμό επιβράδυνσης στην αέρια φάση.

Παρομοίως και στο συνδυασμό DAP – AS παρατηρείται συνεργιστική δράση μεταξύ των δύο επιβραδυντών. Ο RLOI του συνδυασμού DAP – AS είναι μεγαλύτερος από τον RLOI του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά.

Στους συνδυασμούς AS – NaHCO₃ και NaHCO₃–NH₄Br εμφανίζεται ανταγωνιστικότητα μεταξύ των χημικών επιβραδυντών. Οι τιμές RLOI του κάθε συνδυασμού βρίσκονται ανάμεσα στις τιμές RLOI του κάθε επιβραδυντή ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης.

Βλέπουμε ότι σε δύο από τους έξι συνδυασμούς χημικών επιβραδυντών (DAP – AS και DAP–NH₄Br), ενώ στη θερμοβαρυμετρική ανάλυση δεν παρατηρήθηκε συνέργεια μεταξύ των επιβραδυντών του κάθε ζεύγους, αντίθετα με τη μέθοδο σχετικού ελαχίστου δείκτη οξυγόνου παρατηρήθηκε συνέργεια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι επιβραδυντές ενισχύουν το μηχανισμό δράσης στην αέρια φάση και όχι στη στερεή.

11 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία στόχος ήταν η μελέτη αλληλεπιδράσεων τεσσάρων κοινών επιβραδυντών κάυσης με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και τη μέθοδο σχετικού ελαχίστου δείκτη οξυγόνου, καθώς επίσης και η εισαγωγή μίας αριθμητικής μεθόδου για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των χημικών επιβραδυντών. Οι δύο συνδυασμοί χημικών επιβραδυντών που εμφανίζουν συνέργεια μεταξύ τους είναι ο DAP–AS και DAP–NH₄Br. Η συνέργεια αυτή παρατηρήθηκε μόνο στις μετρήσεις του RLOI, όχι όμως και με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση, στην οποία παρατηρήθηκε προσθετική δράση μεταξύ των επιβραδυντών. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι επιβραδυντές αυτοί ενισχύουν τον μηχανισμό δράσης μόνο στην αέρια φάση και

όχι στη στερεή. Επίσης στους συνδυασμούς $AS-NaHCO_3$ και $NaHCO_3-NH_4Br$ παρατηρήθηκε ανταγωνισμός μεταξύ των χημικών επιβραδυντών. Προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών δράσης στους πιο πάνω συνδυασμούς, για να αποκτήσουμε μια καλύτερη εικόνα του πως εμφανίζεται συνέργεια μεταξύ των προαναφερθέντων χημικών επιβραδυντών.

Στην εργασία αυτή περιοριστήκαμε σε μία μόνο αναλογία στους συνδυασμούς χημικών επιβραδυντών. Είναι πιθανόν, με συνδυασμό των επιβραδυντών αυτών σε διάφορες αναλογίες να βρεθεί μια βέλτιστη αναλογία έτσι ώστε οι συνδυασμοί αυτοί να παρουσιάζουν την καλύτερη αποτελεσματικότητα. Προτείνεται να εξεταστούν σε μελλοντικές εργασίες διάφορες αναλογίες ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες για τους πιο πάνω επιβραδυντές.

12 Παραρτήματα

12.1 Παράρτημα Α

| Χημική ένωση | M_r | Εμφάνιση | Οσμή | Σημείο τήξης | Διαλυτότητα |
|--------------------|--------|--------------------------|------------------|--------------|---|
| DAP | 132,06 | Λευκό κρυσταλλικό στερεό | Άοσμο | 155 °C | 57.5g/100g H ₂ O (0 °C) 106.7g/100g H ₂ O (100 °C) |
| AS | 132.14 | Λευκό στερεό | Ελαφρά αμμωνιακή | 513±2°C | 6 g/100g H ₂ O (0 °C) 103.8g/100g H ₂ O (100 °C) |
| NaHCO ₃ | 84 | Λευκό στερεό | Άοσμο | 50 °C | 69g/100g (0 °C) |
| NH ₄ Br | 97.94 | Λευκό υγροσκοπικό στερεό | | 452 °C | 78.3g/100g H ₂ O (25 °C) |

Πίνακας 12-1. Συντακτικοί τύποι και φυσικές ιδιότητες χημικών επιβραδυντών

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Αντωνόπουλου, Ιωάννη Κ.** Διερεύνηση της αντυρικής δράσης διαφόρων χημικών πρόσθετων για την κατάσβεση δασικών πυρκαγιών σε ζώνες μείξεως δάσους-κατοικιών. *ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ*. Athens : ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, 2009.
2. *THEROLEOFPYROLYSISINPOLYMERCOMBUSTIONANDFLAMERETARDANCE*. **CULLIS, C.F.** London : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1987, Vol. 11.
3. **Costafreda, Alba Àgueda**. EFFECTS OF LONG-TERM FOREST FIRE RETARDANTS ON FIRE INTENSITY, HEAT OF COMBUSTION OF THE FUEL AND FLAME EMISSIVITY. Universitat Politècnica de Catalunya : s.n., 2009.
4. *Evaluating models to estimate flame characteristics for free-burning fires using laboratory and field data*. **Anderson W, Pastor E, Butler B, Catchpole E, Dupuy JL, Fernandes P, Guijarro M, Mendes-Lopes JM, Ventura J**. Figueira da Foz, Portugal : s.n., 2006.
5. **Βασιλική, Τσαπάρα**. «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ PINUS HALEPENSIS, QUERCUS COCCIFERA, PISTACIA LENTISCUS ΚΑΙ ΞΗΡΟΤΑΠΗΤΑ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIMITING OXYGEN INDEX». Athens : s.n., 2007.

6. *Protection from fire*. **Mcintyre, C. R.** s.l. : SOLID WOOD PROCESSING, 2004.
7. *Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of Pinus halepensis needles*. **S. Liodakis, D. Vorisis, I.P. Agiovlasis**. Athens : Thermochemica Acta, 2006, Vol. 444.
8. *Autoignition and thermogravimetric analysis of forest species treated with fire retardants*. **S. Liodakis, D. Bakirtzis, A.P Dimitrakopoulos**. 1-2, Athens : Thermochemica Acta, 2003, Vol. 399.
9. *A comparative study of the effects of fire retardants on the pyrolysis of cellulose and Pinus halepensis pine-needles*. **A.A. Pappa, N.E. Tzamtzis, M.K. Statheropoulos, S.E. Liodakis, G.K. Parissakis**. Athens, Greece : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, Vol. 31.
10. *Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites*. **Ngakan Putu Gede Suardana, Min Seuck Ku, Jae Kyoo Lim**. Bali, Indonesia : Materials and Design, 2011, Vol. 32.
11. *The effect of (NH₄)₂HPO₄ and (NH₄)₂SO₄ on the spontaneous ignition properties of Pinus halepensis pine needles*. **S. Liodakis, D. Bakirtzis, E. Lois, D. Gakis**. 5, Athens : Fire Safety Journal, 2002, Vol. 37.
12. *COMBUSTION PATHWAY OF COTTON FABRICS TREATED BY AMMONIUM SULFATE AS A FLAME-RETARDANT STUDIED BY TG*. **S. M. Mostashari, S. Z. Mostashari**. Rasht, Iran : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, Vol. 91.
13. *The effect of fire retardants on combustion and pyrolysis of sugar-cane bagasse*. **Griffin, G.J.** 17, Melbourne, Australia : Bioresource Technology, 2011, Vol. 102.
14. *Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on ligno-cellulosic materials*. **D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, S. Liodakis, W. Ahmed**. s.l. : Thermochemica Acta, 2009, Vol. 486.
15. *Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife*. **Darnerud, Per Ola**. 6, Sweden : Environment International, 2003, Vol. 29.
16. *Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD)*. **Per Eriksson, Celia Fischer, Maria Wallin, Eva Jakobsson, Anders Fredriksson**. Sweden : Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005, Vol. 21.
17. *“Novel” brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust: Implications for human exposure*. **Nadeem Ali, Stuart Harrad, Emma Goosey, Hugo Neels, Adrian Covaci**. Antwerp, Belgium : Chemosphere, 2011, Vol. 83.

18. *Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends.* **Zhenzhong Li, Baojun Qu.** 3, China : Polymer Degradation and Stability, 2003, Vol. 81.
19. *Flame retardants for polypropylene based on lignin.* **A De Chirico, M Armanini, P Chini, G Cioccolo, F Provasoli, G Audisio.** 1, Milano, Italy : Polymer Degradation and Stability, 2002, Vol. 79.
20. *Flame-retardancy of a Cellulosic Fabric by the Application of Synergistic Effect between Ammonium Bromide and Antimony(III) Oxide.* **MOSTASHARI, Seyed Morteza MOAFI, Hadi Fallah.** Rasht, Iran : Chinese Journal of Chemistry, 2009, Vol. 27.
21. *Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants.* **Everson Kandare, Grace Chigwada, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie, Jeanne M. Hossenlopp.** Marquette University, Milwaukee : Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 91, pp. 1209-1218.
22. *Phosphorus-Bromine Flame Retardant Synergy in a Polycarbonate/Polyethylene Terephthalate Blend.* **Green, Joseph.** Princeton, NJ : Journal of Fire Sciences, 1994, Vol. 12, pp. 257-267.
23. **Lee, Eui So.** Possible Phosphorus-Bromine Synergy in Polyester-Cotton Fabrics Treated with Tetrabromobisphenol-A and Diammonium Phosphate. Incheon, Korea : Department of Textile Engineering, Inha University, 2001 .
24. *The Role of Phosphorus and Bromine in Flame Retardancy.* **G. Avondo, C. Vovelle and R. Delbourgo.** Orleans Cedex : Combustion and Flame, 1978, Vol. 31, pp. 7-16.
25. *Possible phosphorus/halogen synergism in flame retardant textile backcoatings.* **P. J. Davies, A. R. Horrocks A. Alderson.** Bolton : Fire and Materials, 2002, Vol. 26.
26. *TG studies of synergism between red phosphorus (RP)–calcium chloride used in flame-retardancy for a cotton fabric favorable to green chemistry.* **S. M. Mostashari, S. Baie.** Budapest, Hungary : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, Vol. 99, pp. 431-436.
27. *PHOSPHORUS-NITROGEN SYNERGISM IN THE FIRE BARRIER OF GREIGE COTTON NONWOVEN FABRICS.* **Sunghyun Nam, Dharnidhar V. Parikh, Brian Condon.** New Orleans, LA : Beltwide Cotton Conferences, 2010.
28. *Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus-nitrogen synergism.* **Sabyasachi Gaan, Gang Sun, Katherine Hutches, Mark H. Engelhard.** California : Polymer Degradation and Stability, 2007, Vol. 93, pp. 99-108.
29. *Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphite in poly(butylene terephthalate).* **Junfeng Xiao, Yuan Hu, Ling Yang, Yibing Cai, Lei Song, Zuyao Chen, Weicheng Fan.** Anhui, China : Polymer Degradation and Stability, 2006, Vol. 91, pp. 2093-2100.
30. **A.R. Horrocks, D. Price.** *Fire Retardant Materials.* s.l. : CRC Press, 2001.

31. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*. **F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois**. s.l. : Materials Science and Engineering, 2009, Vol. 63, pp. 100-125.
32. *The effect of decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide on the flame retardation of ethylene-propylene-diene copolymer/polypropylene blends*. **Li Yu, Wenjun Wang, Weidong Xiao**. Wuhan, China : Polymer Degradation and Stability, 2004, Vol. 86, pp. 69-73.
33. *Thermogravimetry Studies Concerning the Synergism of Antimony Trioxide-Tin(II)Chloride Dihydrate on the Flame-Retardancy of a Cotton Fabric*. **S. M. Mostashari, Baie S.** Rasht, Iran : Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, Vol. 48, pp. 48-52.
34. *THERMOGRAVIMETRY STUDIES OF COTTON FABRIC'S FLAME-RETARDANCY BY MEANS OF SYNERGISM OF LITHIUM BROMIDE AND ANTIMONY TRIOXIDE*. **S. M. Mostashari, S. Baie**. 1, Rasht, Iran : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, Vol. 94, pp. 91-101.
35. *Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate*. **Antonietta Genovese, Robert A. Shanks**. Melbourne, Australia : Polymer Degradation and Stability, 2006.
36. *Fire retardancy of vinyl ester nanocomposites: Synergy with phosphorus-based fire retardants*. **Grace Chigwada, Panchatapa Jash, David D. Jiang, Charles A. Wilkie**. Milwaukee, United States : Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 89, pp. 85-100.
37. *Synergy between nanocomposite formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes*. **Grace Chigwada, Panchatapa Jash, David D. Jiang, Charles A. Wilkie**. Milwaukee, USA : Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 88.
38. *Ammonium polyphosphate–aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene–styrene block copolymer*. **A. Castrovinci, G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez, M. Vouters**. Alessandria, Italy : European Polymer Journal, 2005, Vol. 41.
39. *Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin*. **Caroline Gérard, Gaëlle Fontaine and Serge Bourbigot**. s.l. : Polymers Advanced Technologies, 1996.
40. *Nitrogen-Phosphorous Antagonism in Flame-Retardant Cotton*. **D. Davies, A.R. Horrocks**. U.K : s.n.
41. **Hourston, Duncan M. Price and Douglas J.** *Thermogravimetry of Polymers*. Chichester : John Wiley & Sons, 2000.
42. *How to measure the particle ignitability of forest species by TG and LOI*. **S. Liidakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, V. Tsapara**. Athens : Thermochimica Acta, 2008, Vol. 477.