mgr inż. Kacper Marut [1)*)]
ORCID: 0000-0001-8015-2108
prof. dr hab. inż. Dariusz M. Bieliński [2)]
ORCID: 0000-0003-0675-4594
dr hab. inż. Przemysław Rybiński [3)]
ORCID: 0000-0001-5131-0699
dr inż. Dawid Dębski [1)]

Cone calorimetry and smoke chamber in the assessment of fire properties of selected systems based on anionic bitumen emulsion

Kalorymetria stożkowa i komora dymowa w ocenie właściwości pożarowych wybranych układów bazujących na anionowej emulsji asfaltowej

DOI: 10.15199/33.2025.07.22

Abstract. The fire properties of selected materials based on anionic bitumen emulsion were investigated using the cone calorimetry method and the smoke optical density chamber. The aim of research was to determine the suitability of both techniques for fire assessment of bituminous construction products and to explore the potential for modifying them to reduce their flammability. Selected flame retardants were introduced into the emulsion-based systems. Calorimetric studies indicate that only the addition of expandable graphite significantly reduces the flammability of bituminous products, even leading to almost complete flame retardancy of the material. However, the optical density and amount of smoke may increase with the addition of flame retardants.
Keywords: anionic bitumen emulsion; flame retardants; cone calorimeter; smoke chamber.

Streszczenie. Zbadano właściwości ogniowe wybranych materiałów bazujących na anionowej emulsji asfaltowej metodą kalorymetrii stożkowej i komory do badania gęstości optycznej dymu. Celem badań było określenie przydatności obu technik w ocenie ogniowej budowlanych wyrobów bitumicznych oraz możliwość ich modyfikacji, aby zmniejszyć palności anionowych emulsji asfaltowych. Do układów bazujących na emulsji wprowadzono wybrane antypireny. Badania kalorymetryczne wskazują, że tylko dodatek grafitu ekspandowanego ogranicza w znaczny sposób palność wyrobów bitumicznych, prowadząc praktycznie do całkowitego uniepalnienia materiału. Natomiast gęstość optyczna i ilość dymu może się zwiększać wraz z dodatkiem antypirenów.
Słowa kluczowe: anionowa emulsja asfaltowa; antypireny; kalorymetr stożkowy; komora dymowa.

Anionic bitumen emulsions and products based on them play a key role in construction due to their excellent waterproofing properties. The ability to control and modify the degree of flammability and smoke emission of these materials is extremely important, particularly in the context of safety and compliance with industry standards. Fire safety of buildings constitutes a fundamental requirement specified in Regulation CPR 305/2011 [1]. According to the guidelines in the relevant harmonized standards, products are classified according to the criteria provided in PN-EN 13501-1:2019-02 [2]. It is assumed that based on the results of tests carried out in accordance with EN ISO 11925-2 [3], asphalt-based waterproofing products belong to the lowest reaction-to-fire classes, i.e., E and F. Classification of a product in higher classes requires an in-depth analysis and additional testing according to the standards referenced in PN-EN 13501-1 [2]. Such testing demands

Anionowe emulsje bitumiczne i wyroby na nich bazujące odgrywają kluczową rolę w budownictwie ze względu na ich dobre właściwości hydroizolacyjne. Możliwość kontroli i modyfikacji stopnia palności oraz emisji dymu z tych materiałów jest sprawą niezwykle istotną, szczególnie w kontekście bezpieczeństwa i zgodności z normami branżowymi. Bezpieczeństwo pożarowe budynku stanowi wymaganie podstawowe określone w rozporządzeniu CPR 305/2011 [1]. Zgodnie z wytycznymi we właściwych normach zharmonizowanych, wyroby klasyfikuje się wg kryteriów podanych w PN-EN 13501-1:2019-02 [2]. Przyjmuje się, że na podstawie wyników badań, przeprowadzanych wg normy EN ISO 11925-2 [3], wyroby hydroizolacyjne bazujące na asfalcie należą do najniższych klas reakcji na ogień, tj. E i F. Ocena wyrobu w innych klasach wymaga przeprowadzenia pogłębionej analizy i wykonania dodatkowych badań wg norm powołanych przez PN-EN 13501-01 [2]. Badania te wymagają dużych nakładów czasowych i materiałowych, np. badanie SBI wg PN-EN 13823:2020-11 [4].

Cennych informacji na temat właściwości spalania różnych materiałów dostarczają zaawansowane techniki oceny palności

[1)] Nexler sp. z o.o.
[2)] Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
[3)] Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii
[*)] Correspondence address: kacper.marut@nexler.com

considerable time and material resources, e.g., the SBI test according to PN-EN 13823:2020-11 [4].

Valuable information on the combustion properties of various materials is provided by advanced laboratory-scale flammability assessment techniques, such as cone calorimetry and smoke optical density chamber tests. Both methods can form the basis for a comprehensive assessment of the flammability of products based on anionic bitumen emulsion [5, 6]. Cone calorimetry is a dynamic method that allows measurement of key parameters related to fire spread in real time, providing detailed analysis of the behavior of a material subjected to high-temperature exposure.

This article discusses measurements using cone calorimetry and its suitability for assessing the flammability of anionic bitumen emulsions [7]. An additional assessment was carried out using the smoke density chamber, which enabled analysis of the intensity of smoke release generated during combustion at a specified radiant heat flux, with or without a pilot flame [8]. The data obtained may prove essential in the event of a fire hazard [9, 10].

The use of these two complementary testing techniques enables a comprehensive assessment of the behavior of products based on anionic bitumen emulsions under fire hazard conditions. The article focuses on the potential use of laboratory tests for the preliminary selection of building materials for costly and time-consuming standardized methods of assessing their degree of flammability. To clarify the scope of the study and avoid terminological misunderstandings, Table 1 presents a comparison of the differences between fire resistance and reaction to fire, which are often mistakenly equated despite referring to different fire-related properties of materials and construction products.

w skali laboratoryjnej, takie jak kalorymetria stożkowa oraz badania w komorze do oznaczania gęstości optycznej dymu. Obie metody mogą stanowić podstawę do kompleksowej oceny palności wyrobów bazujących na anionowej emulsji asfaltowej [5, 6]. Kalorymetria stożkowa to metoda dynamiczna, która umożliwia pomiar kluczowych parametrów związanych z rozprzestrzenianiem się ognia w czasie rzeczywistym, zapewniając szczegółową analizę reakcji materiału poddanego ekspozycji na wysoką temperaturę.

W artykule omówiono pomiary metodą kalorymetrii stożkowej i jej przydatność do oceny stopnia palności anionowych emulsji bitumicznych [7]. Badaniem uzupełniającym ocenę było wykorzystanie komory do określania gęstości optycznej dymu, umożliwiające poznanie intensywności wydzielania dymu wytwarzanego podczas spalania przy określonej wartości gęstości strumienia promieniowania cieplnego i przy obecności lub braku płomienia palnika pilotowego [8]. Uzyskane dane mogą okazać się niezbędne na wypadek wystąpienia zagrożenia pożarowego [9, 10].

Wykorzystanie obu uzupełniających się technik badawczych umożliwia kompleksową ocenę zachowania się wyrobów na bazie anionowej emulsji asfaltowej w warunkach zagrożenia pożarowego. Artykuł skupia się na możliwości wykorzystania badań laboratoryjnych we wstępnej selekcji materiałów budowlanych do kosztownych i czasochłonnych normowych metod oceny ich stopnia palności. W celu doprecyzowania zakresu badań oraz uniknięcia nieporozumień terminologicznych, w tabeli 1 przedstawiono zestawienie różnic pomiędzy ognioodpornością a reakcją na ogień, które często są mylnie utożsamiane, mimo że odnoszą się do odmiennych właściwości ogniowych materiałów i wyrobów budowlanych.

Table 1. Differences between fire resistance and reaction to fire
Tabela 1. Różnice między ognioodpornością a reakcją na ogień

Criterion/Kryterium	Fire Resistance/Ognioodporność	Reaction to Fire/Reakcja na ogień
Scope of assessment/ Zakres oceny	structural elements (e.g., walls, floors, doors)/elementy konstrukcyjne (np. ściany, stropy, drzwi)	materials and products as such/materiały i wyroby jako takie
Purpose of test/Cel badania	assessment of load-bearing capacity, integrity, and thermal insulation/ocena nośności, szczelności ogniowej i izolacyjności cieplnej	assessment of material behavior in the early stage of fire/ocena zachowania materiału w początkowej fazie pożaru
Classification unit/Jednostka klasyfikacyjna	time in minutes (e.g., EI 30, REI 60)/czas w minutach (np. EI 30, REI 60)	letter class (A1–F) with additional markings (s1–s3, d0–d2)/klasa literowa (A1–F) z oznaczeniami dodatkowymi (s1–s3, d0–d2)
Classification standard/ Norma klasyfikacyjna	PN-EN 13501-2	PN-EN 13501-1
Example tests/ Przykładowe badania	fire resistance tests according to EN 1363-1/badania odporności ogniowej wg EN 1363-1	cone calorimetry (ISO 5660-1), smoke chamber (ISO 5659-2)/ kalorymetria stożkowa (ISO 5660-1), komora dymowa (ISO 5659-2),
Analyzed in this article/ Analizowano w artykule	not applicable/nie dotyczy	yes – reaction to fire of bituminous materials was assessed (flammability, smoke emission)/tak – oceniano reakcję na ogień materiałów bitumicznych (palność, emisja dymu)

Materials and Methods

An anionic bitumen emulsion (AEA) with a pH of 12.5 and approximately 60% solids content was used for the tests. Calcium carbonate in the form of limestone powder (WW) with an average particle size of 16.4 µm and H_2O content ≤ 0.3% was used as the filler. The polymeric modifier was an aqueous dispersion of a styrene-butadiene copolymer (DBS) with a pH of 11.0 and approximately 67% solids content. A rheology modifier

Materiały i metody badań

Do badań wykorzystano anionową emulsję asfaltową (AEA) o pH = 12,5 i zawartości części stałych ok. 60%. Jako wypełniacz zastosowano węglan wapnia w postaci mączki wapiennej (WW) o średniej wielkości cząstek 16,4 µm i zawartości H_2O ≤ 0,3%. Modyfikator polimerowy w postaci wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowego (DBS) o pH = 11,0 zawierał ok. 67% części

was used in the form of an aqueous dispersion of a butadiene-acrylonitrile copolymer thickener (DBA) with a pH of 4.5 and approximately 11.5% solids content. Table 2 presents the characteristics of the flame-retardant bituminous product formulations.

Among the large group of flame retardants (FR), those were selected whose presence, in the specified amount, in an anionic bitumen emulsion did not cause adverse reactions leading to its decomposition. These substances include: aluminum hydroxide (AH) with an average particle size of 4 µm and specific surface area (BET) of 12 m^2/g (ALFRIMAL 104 HS); melamine polyphosphate (PM) (Everkem MPP 199); and a series of expandable graphites (GE), whose parameters are presented in Table 3.

All formulations were prepared in a laboratory mixer using a 5 cm diameter gear disc, according to the procedure presented in Table 4.

Table 2. Flame retardant bituminous product formulations
Tabela 2. Formulacje uniepalnionych wyrobów bitumicznych

Component/ Składnik	Content [%]/Zawartość składnika [%]								
	0	AH 5	AH 10	AH 20	PM 5	GE1 5	GE1 10	GE1 20	GE2 – GE7
AEA	80	75	70	60	75	75	70	60	70
WW	10	10	10	10	10	10	10	10	10
DBS	8	8	8	8	8	8	8	8	8
DBA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AH	–	5	10	20	–	–	–	–	–
PM	–	–	–	–	5	–	–	–	–
GE1	–	–	–	–	–	5	10	20	–
GE2-7	–	–	–	–	–	–	–	–	10

AEA – anionic bitumen emulsion; WW – calcium carbonate; DBS – styrene-butadiene copolymer dispersion; DBA – butadiene-acrylonitrile copolymer dispersion; AH – aluminum hydroxide; PM – melamine polyphosphate; GE – expandable graphites (Table 3)
AEA – anionowa emulsja asfaltowa; WW – węglan wapnia; DBS – dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowego; DBA – dyspersja kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego; AH – wodorotlenek glinu; PM – polifosforan melaminy; GE – grafity ekspandowalne (tabela 3)

Table 3. Properties of the graphites used
Tabela 3. Właściwości zastosowanych grafitów

Type of graphite/ Rodzaj grafitu	Onset expansion temperature [°C]/ Temperatura początku ekspansji [°C]	Flake Size [Mesh]/Wielkość płatków [Mesh]	Surface chemistry/Chemiczny charakter powierzchni
GE1	140	50	A
GE2	160	80	N
GE3	180	60	N
GE4	200	100	N
GE5	220	50	N
GE6	220	80	B
GE7	250	50	N

N – neutral; B – basic; A – acidic/N – obojętny; B – zasadowy; A – kwaśny

The components were added to the anionic bitumen emulsion in the following order: WW, DBS, flame retardant, and DBA. The total mixing time for each sample was approximately 15 minutes, ensuring proper homogenization of the components and thickening of the system. Mixing of the individual materials was carried out at room temperature, i.e., 23±2°C. Before application onto the test substrates, the prepared formulations were conditioned in closed containers for one week under laboratory conditions, i.e., at a temperature of 23±2°C and relative humidity of 50±5%. This period was necessary to achieve the desired viscosity that enables proper application of a 2 mm thick coating.

Specific Optical Smoke Density. Bituminous product samples were tested in the smoke density chamber according to ISO 5659-2 [5]. Samples with dimensions of 75 × 75 mm

stałych. Jako modyfikatora reologii użyto zagęstnika wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-akrylonitrylowego (DBA) o pH = 4,5 i zawartości części stałych ok. 11,5%. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę uniepalnionych wyrobów bitumicznych.

Spośród licznej grupy inhibitorów spalania FR (z ang. *flame retardants*) wykorzystano te, których obecność, w danej ilości, w anionowej emulsji asfaltowej nie powodowała negatywnych reakcji prowadzących do jej rozpadu. Są to substancje takie jak: wodorotlenek glinu (AH) o średniej wielkości cząstek 4 µm i powierzchni właściwej (BET) 12 m^2/g (ALFRIMAL 104 HS); polifosforan melaminy (PM) (Everkem MPP 199) oraz seria grafitów ekspandowalnych (GE), których parametry zestawiono w tabeli 3.

Wszystkie formulacje zostały przygotowane w mieszalniku laboratoryjnym z wykorzystaniem tarczy zębatej o średnicy 5 cm, zgodnie z procedurą przedstawioną w tabeli 4.

Table 4. Procedure for preparing individual formulations
Tabela 4. Procedura przygotowania poszczególnych formulacji

Component/Składnik	Mixing Speed [rpm]/Szybkość mieszania [obr./min]	Mixing Time [min]/Czas mieszania [min]
Bitumen emulsion/Emulsja asfaltowa	–	–
Mineral filler/Wypełniacz mineralny	1000	5
Flame retardant/Środek uniepalniający	2000	2
Polymeric modifier/Modyfikator polimerowy	1000	5
Rheology modifier/Modyfikator reologii	3000	3

Do anionowej emulsji asfaltowej wprowadzono składniki w kolejności: WW; DBS; środek uniepalniający i DBA. Łączny czas mieszania każdej próbki wynosił ok. 15 min, co zapewniało właściwą homogenizację komponentów i zagęszczenie układu. Mieszanie poszczególnych materiałów odbywało się temperaturze pokojowej, tj. 23±2°C. Przed nałożeniem na podłoża przewidziane w badaniach, przygotowane formulacje były kondycjonowane w zamkniętych pojemnikach przez okres tygodnia w warunkach laboratoryjnych, tj. w temperaturze 23±2°C i wilgotności 50±5%. Okres ten jest potrzebny do osiągnięcia żądanej lepkości, która umożliwia właściwe nałożenie powłoki o grubości 2 mm.

Właściwa gęstość optyczna dymu. Próbki wyrobów bitumicznych badano w komorze gęstości dymu zgodnie z normą ISO 5659-2 [5]. Próbki o wymiarach 75 x 75 mm i grubo-

and a thickness of 2?mm were tested in the horizontal position. A standard heat flux density for building material tests per this standard was adopted, i.e., 25 kW/m^2. The pilot flame was not used in the test, as the tested samples produced smoke autonomously without its application. Prior to testing, the samples were conditioned for 2 hours at a temperature of 23°C and relative humidity of 50±5%.

During the thermal decomposition of the sample in the chamber, smoke accumulates. Measurement of the attenuation of the light beam passing through the smoke is carried out in accordance with Bouguer's law. Smoke density D [-] is calculated using Equation (1):

$$D = \log I_0/I \quad (1)$$

More often, the specific optical density Ds [-] is used. The equation then takes the following form (2):

$$Ds = D \cdot V/A \cdot L \quad (2)$$

where:
V [m^3] – chamber volume;
A [m^2] – exposed surface area of the sample;
L [m] – path length of the light beam;
I_0 [-] and I [-] – light intensity before and during the test.

The specific optical density of smoke Ds is understood as the optical density of a 1 m thick smoke layer formed in a volume of 1 m^3 during combustion or thermal decomposition of the tested material per unit area of 1 m^2. Two values of specific optical density (Ds) are particularly important during the test: maximum specific optical density (Ds_{max}) and specific optical density at the fourth minute of measurement ($Ds_{(4)}$). Another parameter related to Ds is $VOF_{(4)}$, which represents the area under the optical density curve during the first four minutes of measurement.

Cone calorimeter. Tests using the cone calorimeter were performed in accordance with ISO 5660-1 [6]. Samples with dimensions of 100 × 100 mm and a thickness of 2 mm were tested in the horizontal position at a heat flux density of 35 kW/m^2, which resulted from the limitations of the equipment used and corresponded to the requirements of the aforementioned ISO standard.

The following parameters were determined: time to ignition (TTI); time to flameout (TTF); maximum heat release rate (HRR_{max}); total heat released (THR); maximum effective heat of combustion (EHC_{max}); effective heat of combustion (EHC); average mass loss rate (AMLR); maximum mass loss rate (MLR). Based on the obtained results, the fire hazard was assessed using the calculation of the following parameters:

- **fire propagation rate**, from equation (3) [11]:

$$\frac{1}{t_{flashover}} = \frac{HRR_{max}}{TTI} \quad (3)$$

where:
HRR_{max} – maximum heat release rate;
TTI – time to ignition of the sample;

- **fire growth rate index** (FIGRA), which can be obtained from equation (4) [12]:

ści 2 mm badano w pozycji poziomej. Przyjęto standardową, wg tej normy, gęstość strumienia promieniowania cieplnego w badaniach materiałów budowlanych, tj. 25 kW/m^2. Palnik pilotowy nie został użyty w badaniu, ponieważ badane próbki wydzielały dym samodzielnie, bez konieczności jego zastosowania. Próbki przed badaniem kondycjonowano przez 2 h w temperaturze 23°C i wilgotności 50±5%.

Podczas rozkładu próbki w komorze gromadzi się dym. Pomiar tłumienia wiązki światła przechodzącej przez dym odbywa się zgodnie z prawem Bouguera. Gęstość dymu D [-] oblicza się wg równania (1):

$$D = \log I_0/I \quad (1)$$

Częściej stosuje się właściwą gęstość optyczną Ds [-]. Równanie przyjmuje wtedy następującą postać (2):

$$Ds = D \cdot V/A \cdot L \quad (2)$$

gdzie:
V [m^3] – objętość komory;
A [m^2] – odsłonięta powierzchnia próbki;
L [m] – długość drogi wiązki światła;
I_0 [-] i I [-] – natężenie wiązki światła przed i w trakcie badania.

Przez właściwą gęstość optyczną dymu Ds rozumie się gęstość optyczną warstwy dymu o grubości 1 m, powstałej w objętości 1 m^3, podczas spalania lub rozkładu termicznego badanego materiału na jednostkę powierzchni równą 1 m^2. Podczas badania istotne są dwie wartości właściwej gęstości optycznej (Ds): maksymalna wartość właściwej gęstości optycznej (Ds_{max}) oraz właściwa gęstość optyczna w czwartej minucie pomiaru ($Ds_{(4)}$). Kolejnym parametrem związanym z Ds jest $VOF_{(4)}$, który oznacza obszar pod krzywą o określonej gęstości optycznej w ciągu pierwszych czterech minut pomiaru.

Kalorymetr stożkowy. Badania za pomocą kalorymetru stożkowego wykonano zgodnie z normą ISO 5660-1 [6]. Próbki o wymiarach 100 x 100 mm i grubości 2 mm badano w położeniu poziomym, przy gęstości strumienia promieniowania cieplnego 35 kW/m^2, co wynikało z ograniczeń użytego sprzętu oraz korespondowało z wymaganiami stawianymi przez wymienioną normę ISO.

Oznaczono takie parametry, jak: czas do zapłonu (TTI); czas do zgaśnięcia płomienia (TTF); maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRR_{max}); całkowite wydzielone ciepło THR); maksymalne efektywne ciepło spalania (EHC_{max}); efektywne ciepło spalania (EHC); średnia szybkość utraty masy (AMLR); maksymalna szybkość utraty masy (MLR). Bazując na otrzymanych wynikach, zagrożenie pożarowe zostało ocenione na podstawie wyliczenia takich parametrów jak:

- **współczynnik rozprzestrzeniania się ognia** (z ang. *Fire propagation rate*) z równania (3) [11]:

$$\frac{1}{t_{flashover}} = \frac{HRR_{max}}{TTI} \quad (3)$$

gdzie:
HRR_{max} – maksymalna szybkość wydzielania ciepła;
TTI – czas potrzebny do zapłonu próbki;

- **współczynnik wzrostu pożaru** (z ang. *Fire Growth Rate Index*), który można otrzymać z równania (4) [12]:

$$FIGRA = \frac{HRR_{max}}{tHRR_{max}} \quad (4)$$

where:
$tHRR_{max}$ – time required to reach the maximum heat release rate.

Results and discussion

Cone calorimeter. The study was conducted to obtain a detailed assessment of the flammability of the prepared products. The analysis results are presented in Table 5. The key **parameter HRR_{max}** defines the maximum heat release rate during the combustion of bituminous materials. Based on the values of this parameter, it was found that the introduction of appropriate flame retardants into the system, especially expandable graphite, reduces the risk of fire hazard. The maximum heat release rate for the unmodified material was as high as 187.55 kW/m^2. For bituminous products with the addition of AH in amounts of 5, 10 and 20%, these values were 173.87, 159.20, and 121.76 kW/m^2, respectively. After protecting the sample with a 5% addition of PM, the HRR_{max} value decreased only to 171.70 kW/m^2. However, the most effective in reducing the HRR_{max} parameter was GE1, which reduced it to as low as 43.15 kW/m^2 (with a 5% addition) and achieved flame retardancy to a level below the detection limit already at a 10% addition.

Another important factor analyzed in the discussion of the flammability of materials is THR, i.e., **the total heat released**. The THR value of the reference sample was 55.2 MJ/m^2. The presence of flame retardants in the form of aluminum hydroxide did not significantly affect this parameter, with values of 57.5, 54.8, and 46.5 MJ/m^2 corresponding to additions of 5, 10 and 20%, respectively. A similar situation was observed for the sample containing a 5% addition of melamine polyphosphate, for which the total heat released amounted to 56.1 MJ/m^2. In this context, bituminous products with the addition of GE1 were characterized by a clearly lower THR value – at the level of 45.7 MJ/m^2 for the sample with a 5% addition and below the detection limit for higher amounts of this additive.

Table 5. Parameters characterizing the flammability of products based on anionic asphalt emulsion flame retardant with selected flame retardants (cone calorimetry)
Tabela 5. Parametry charakteryzujące palność wyrobów bazujących na anionowej emulsji asfaltowej uniepalnionych wybranymi antypirenami (kalorymetria stożkowa)

Parameter/ Parametr	0	AH 5%	AH 10%	AH 20%	PM 5%	GE1 5%	GE1 10%	GE1 20%
TTI [s]	89	146	116	198	76	76	45	66
TTF [s]	782	804	852	922	659	1658	72	117
HRR_{max} [kW/m^2]	187,55	173,85	159,92	121,76	171,7	43,15	0*	0*
$tHRR_{max}$ [s]	215	275	240	315	220	385	0*	0*
THR [MJ/m^2]	55,2	57,5	54,8	46,5	56,1	45,7	0*	0*
EHC [MJ/kg]	20,6	20,49	19,96	17,72	20,07	27,1	0*	0*
EHC_{max} [MJ/kg]	72,44	71,46	78,62	68,7	76,61	75,3	0*	0*
AMLR [g/m^2•s]	6,10	6,63	5,77	5,04	6,81	1,15	0*	0*
MLR_{max} [g/s]	0,146	0,122	0,186	0,122	0,129	0,032	0*	0*
$1/t_{flashover}$ [kW/m^2•s]	2,107	1,191	1,379	0,615	2,259	0,568	0*	0*
FIGRA [kW/m^2•s]	0,872	0,632	0,666	0,387	0,780	0,112	0*	0*

TTI – time to ignition, TTF – time to flameout, HRRmax – maximum heat release rate;, THR – total heat released, EHC – effective heat of combustion, EHCmax – maximum effective heat of combustion, AMLR – average mass loss rate, MLRmax – maximum mass loss rate, 1/tflashover – fire propagation index, FIGRA – Fire Growth Rate Index; * values below detection limit
TTI – czas do zapłonu; TTF – czas do zgaśnięcia płomienia; HRR_{max} – max. szybkość wydzielania ciepła; THR – całkowite wydzielone ciepło; EHC – efektywne ciepło spalania; EHC_{max} – max. efektywne ciepło spalania; AMLR – średnia szybkość utraty masy; MLR_{max} – maksymalna szybkość utraty masy; $1/t_{flashover}$ – współczynnik rozprzestrzeniania się ognia; FIGRA – współczynnik wzrostu pożaru; * wartości poniżej progu oznaczalności

$$FIGRA = \frac{HRR_{max}}{tHRR_{max}} \quad (4)$$

gdzie:
$tHRR_{max}$ – czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania się ciepła.

Wyniki badań i dyskusja

Kalorymetr stożkowy. Badanie przeprowadzono w celu uzyskania szczegółowej oceny palności przygotowanych wyrobów. Wyniki analizy podano w tabeli 5. Kluczowy **parametr HRR_{max}** określa maksymalną szybkość wydzielania się ciepła podczas spalania materiałów bitumicznych. Bazując na wartościach tego parametru stwierdzono, że wprowadzenie do układu odpowiednich środków opóźniających palenie, a przede wszystkim grafitu ekspandowanego, zmniejsza ryzyko zagrożenia pożarowego. Maksymalna szybkość wydzielania się ciepła z materiału niemodyfikowanego wynosiła aż 187,55 kW/m^2. W przypadku wyrobów bitumicznych z dodatkiem AH w ilości 5, 10 i 20% wartości te wynosiły kolejno 173,87, 159,20 i 121,76 kW/m^2. Po zabezpieczeniu próbki dodatkiem PM w ilości 5%, wartość HRR_{max} zmniejszyła się zaledwie do poziomu 171,70 kW/m^2. Najskuteczniejszy w redukcji HRR_{max} okazał się jednak GE1, który ograniczył ten parametr aż do wartości 43,15 kW/m^2 zaledwie do 171,70 kW/m^2. Najskuteczniejszy w redukcji parametru HRR_{max} okazał się GE1, który ograniczył ten parametr aż do wartości 43,15 kW/m^2 (przy dodatku 5%) i spowodował uniepalnienie do poziomu poniżej granicy oznaczalności przy dodatku w ilości 10%.

Następnym ważnym czynnikiem, analizowanym przy omawianiu palności materiałów, jest THR, czyli **całkowite wydzielone ciepło**. Wartość THR próbki podstawowej wynosiła 55,2 MJ/m^2. Obecność antypirenów w postaci wodorotlenku glinu nie wpłynęła w istotny sposób na wartość tego parametru i wynosiła ona odpowiednio 57,5, 54,8 i 46,5 MJ/m^2 w przypadku ich ilości 5, 10 i 20%. Podobnie wyglądała sytuacja próbki zawierającej 5% dodatku polifosforanu melaminy, w przypadku której całkowite wydzielone ciepło wyniosło 56,1 MJ/m^2. Na tym tle, wyroby bitumiczne z dodatkiem GE1 cechowały się zdecydowanie najmniejszą wartością THR – na poziomie 45,7 MJ/m^2 w przypadku próbki z dodatkiem 5% i brakiem możliwości oznaczenia przy większych ilościach tego dodatku.

The average mass loss rate (AMLR), which characterizes the combustion dynamics of the material, reached the highest value (6,81 g/m²·s) for the sample with a 5% addition of PM. A high value of this parameter (6,63 g/m²·s) was also observed for the sample with a 5% addition of AH. The sample without flame retardant additives reached a result of 6,10 g/m²·s. Products containing 10% and 20% AH achieved AMLR values of 5.77 and 5.04 g/m²·s, respectively. As in the case of the previously discussed parameters, the samples with expandable graphite additives achieved the lowest values (for a 5% addition, the result was 1,15 g/m²·s, while for the other samples, the value was too low to be determined).

At appropriately high temperatures, intensive breaking of chemical bonds occurs in the macromolecular structures of the polymeric components of the combusted products based on anionic bitumen emulsion. Most of the bonds are broken, leading to the destruction of the asphalt and polymer modifiers. The degradation mechanism depends on the chemical structure of the macromolecules, the heating rate, and the thermal effects of the reactions. The dissociation energy of chemical bonds has a significant impact on the thermal stability of the bituminous product. The results obtained from cone calorimetry determine the fire hazard depending on the fire propagation rate, which is related to the inverse of the flashover time ($1/t_{flashover}$), according to Equation (3) [13]. It should be emphasized, however, that even the product without flame-retardant substances exhibited relatively low fire hazard ($1/t_{flashover}$ = 2.107 kW/m²·s) [14]. The fire propagation rate of products containing aluminum hydroxide was reduced by more than 70% with the addition of 20% AH. In turn, for the sample containing melamine polyphosphate, the parameter value increased slightly (to 2.259 kW/m²·s), while with the use of expandable graphite, the fire propagation rate was reduced even to zero, with only the sample with 5% GE addition achieving a very low value of 0.568 kW/m²·s, which translated into a 73% reduction of the parameter compared to the reference sample.

The value of the FIGRA parameter, describing the ratio of the maximum heat release rate to the time at which this rate is achieved, obtained for the sample containing PM was similar to that of the unmodified sample (approximately 0.80 kW/m²·s), whereas for the other modified products this parameter decreased significantly, reaching 0.632, 0.666, and 0.387 kW/m²·s with the use of 5%, 10%, and 20% AH as additives, respectively, and a maximum of 0.112 kW/m²·s when using GE.

Analysis of the obtained results confirmed **that the use of various flame retardants leads to bituminous products with reduced or even zero fire hazard**. It was found that the use of expandable graphite has the greatest impact on reducing fire hazard; therefore, an identical analysis was carried out using different expandable graphites introduced into the system at a level of 10%, characterized by different properties (Table 3). The tests aimed to confirm their effectiveness and, above all, to select graphite suitable for reducing the flammability of products based on anionic bitumen emulsion (Table 6).

Średnia szybkość utraty masy (AMLR), która charakteryzuje dynamikę spalania materiału, osiągnęła największą wartość (6,81 g/m²·s) w przypadku próbki z dodatkiem PM 5%. Dużą wartością tego parametru (6,63 g/m²·s) cechowała się również próbka z dodatkiem AH 5%. Próbka niezawierająca dodatku antypirenów uzyskała wynik na poziomie 6,10 g/m²·s. Wyroby zawierające 10 i 20% AH uzyskały kolejno wartości AMLR na poziomie odpowiednio 5,77 i 5,04 g/m²·s. Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych parametrów, próbki z dodatkiem grafitu ekspandowanego uzyskały najmniejsze wartości (przy dodatku 5% wynik był 1,15 g/m²·s, a pozostałych próbek nieoznaczalnie mały).

W odpowiednio wysokiej temperaturze następuje intensywne pękanie wiązań chemicznych w makrocząsteczkach polimerowych składników spalanych wyrobów, bazujących na anionowej emulsji asfaltowej. Większość wiązań zostaje zerwana, co prowadzi do zniszczenia asfaltu i modyfikatorów polimerowych. Mechanizm degradacji zależy od budowy chemicznej makrocząsteczek, szybkości ogrzewania i termicznych skutków reakcji. Wartość energii dysocjacji wiązań chemicznych ma istotny wpływ na stabilność termiczną wyrobu bitumicznego. Wyniki uzyskane z kalorymetrii stożkowej określają zagrożenie pożarowe w zależności od szybkości rozprzestrzeniania się pożaru, które zależy od odwrotności czasu rozgorzenia ($1/t_{flashover}$), wg równania (3) [13]. Należy jednak podkreślić, że nawet wyrób niezawierający substancji ograniczających palność cechował się relatywnie niskim zagrożeniem pożarowym ($1/t_{flashover}$ = 2,107 kW/m²·s) [14]. Współczynnik rozprzestrzeniania się ognia wyrobów zawierających wodorotlenek glinu był natomiast mniejszy nawet o ponad 70% przy dodatku AH 20%. Z kolei w przypadku próbki zawierającej polifosforan melaminy wielkość parametru nieznacznie się zwiększyła (do 2,259 kW/m²·s), a przy użyciu grafitu ekspandowanego współczynnik rozprzestrzeniania ognia został ograniczony nawet do zera, a jedynie próbka z dodatkiem GE 5% uzyskała bardzo małą wartość 0,568 kW/m²·s, która przełożyła się na redukcję parametru o 73% w porównaniu z próbką odniesienia.

Wartość parametru FIGRA, opisującego stosunek maksymalnej szybkości wydzielania ciepła do czasu, w którym ta szybkość jest osiągana, uzyskana w przypadku próbki zawierającej PM była podobna, jak próbki niemodyfikowanej (ok. 0,80 kW/m²·s), natomiast w przypadku pozostałych modyfikowanych wyrobów parametr ten znacznie się zmniejszył i wynosił 0,632, 0,666 i 0,387 kW/m²·s, z zastosowaniem kolejno AH 5%, AH 10% i AH 20% jako dodatku, a przy wykorzystaniu GE wyniósł maksymalnie 0,112 kW/m²·s.

Analiza uzyskanych wyników potwierdziła, że **zastosowanie różnych antypirenów prowadzi do otrzymania wyrobów bitumicznych o obniżonym lub nawet zerowym zagrożeniu pożarowym**. Okazało się, że wykorzystanie w tym celu grafitu ekspandowanego ma największy wpływ na redukcję zagrożenia pożarowego, dlatego też przeprowadzono identyczną analizę z wykorzystaniem różnych grafitów ekspandowanych, wprowadzonych do układu w ilości 10%, cechujących się odmiennymi właściwościami (tabela 3). Badania miały na celu potwierdzenie ich skuteczności, a przede wszystkim dobór grafitu do ograniczania palności wyrobów bazujących na anionowej emulsji asfaltowej (tabela 6).

The conducted studies indicate that the introduction of expandable graphites into the anionic bitumen emulsion system significantly reduces its flammability, as confirmed by results obtained using cone calorimetry. It should be emphasized, however, that the flame-retardant effect shows some variability, and the appropriate selection of graphite type can be crucial. Among the tested samples, materials containing GE6 and GE7 exhibited the poorest parameters in terms of flammability reduction, achieving maximum heat release rate (HRR_{max}) values of 25.37 kW/m^2 (GE6) and 35.18 kW/m^2 (GE7), as well as the highest total heat released (THR) values of 27.4 MJ/m^2 (GE6) and 24.8 MJ/m^2 (GE7). Regarding other key parameters, such as $1/t_{flashover}$, which indicates the rate of fire spread, the GE7 sample also reached the highest value of 0.286 kW/m²·s. Similarly, for the FIGRA parameter, samples containing GE3 and GE7 showed the highest values, amounting to 0.091 kW/m²·s (GE3) and 0.057 kW/m²·s (GE7), respectively.

Table 6. Parameters characterizing the flammability of asphalt products made flame retardant with expandable graphites of different characteristics – Table 2 (cone calorimetry)

Tabela 6. Parametry charakteryzujące palność wyrobów asfaltowych uniepalnionych grafitami ekspandowanymi o różnej charakterystyce – tabela 2 (kalorymetria stożkowa)

Parameter/Parametr	GE1	GE2	GE3	GE4	GE5	GE6	GE7
TTI [s]	45	88	93	185	113	103	123
TTF [s]	72	1545	1344	1398	1909	1590	1545
HRR_{max} [kW/m^2]	0*	12,58	24,64	18,32	31,47	25,37	35,18
$tHRR_{max}$ [s]	0*	660	270	710	550	550	615
THR [MJ/m^2]	0*	9,2	11,1	12,8	18,3	27,4	24,8
EHC [MJ/kg]	0*	5,29	8,75	8,82	10,81	15,59	11,68
EHC_{max} [MJ/kg]	0*	42,08	74,25	74,39	59,2	77,21	74,02
AMLR [g/s]	0*	0,01	0,01	0,01	0,008	0,01	0,013
MLR_{max} [g/s]	0*	0,035	0,027	0,03	0,035	0,041	0,035
$1/t_{flashover}$ [kW/m^2•s]	0*	0,143	0,265	0,099	0,278	0,246	0,286
FIGRA [kW/m^2•s]	0*	0,0191	0,091	0,026	0,057	0,046	0,057

TTI – time to ignition, TTF – time to flameout, HRR_{max} – maximum heat release rate; THR – total heat released, EHC – effective heat of combustion, EHC_{max} – maximum effective heat of combustion, AMLR – average mass loss rate, MLR_{max} – maximum mass loss rate, $1/t_{flashover}$ – fire propagation index, FIGRA – Fire Growth Rate Index; * values below detection limit

TTI – czas do zapłonu; TTF – czas do zgaśnięcia płomienia; HRR_{max} – max. szybkość wydzielania ciepła; THR – całkowite wydzielone ciepło; EHC – efektywne ciepło spalania; EHC_{max} – max. efektywne ciepło spalania; AMLR – średnia szybkość utraty masy; MLR_{max} – maksymalna szybkość utraty masy; $1/t_{flashover}$ – współczynnik rozprzestrzeniania się ognia; FIGRA – współczynnik wzrostu pożaru; * wartości poniżej progu oznaczalności

In light of these results, the use of a 10% addition of GE1 had the greatest impact on reducing flammability, with HRR_{max} and THR values for this sample falling below the detection limit. This indicates a significant improvement in fire properties compared to the other tested materials. Moreover, in terms of the $1/t_{flashover}$ and FIGRA parameters, GE1 also showed favorable results, practically eliminating the risk of fire spread and increasing fire intensity, making this material the safest among those tested. The onset expansion temperature and particle size of graphite have a key impact on its fire-retardant properties. Graphites with a lower expansion temperature (GE1 = 140°C) and smaller particle size (50 Mesh) demonstrate better flame-retardant properties, making them more effective in preventing fire spread compared to graphites with higher expansion temperatures and larger particles.

The likely reason for the effectiveness of selected graphites is their expansion during combustion, forming a thermally stable protective layer on the surface of the bituminous product, which significantly hinders mass and energy transfer between the asphalt – polymer product and the flame [15].

Z przeprowadzonych badań wynika, że wprowadzenie grafitów ekspandowanych do układu na bazie anionowej emulsji asfaltowej znacznie ogranicza jego palność, co zostało potwierdzone wynikami uzyskanymi metodą kalorymetrii stożkowej. Należy jednak podkreślić, że efekt uniepalniający wykazuje pewną zmienność, a odpowiedni dobór rodzaju grafitu może mieć kluczowe znaczenie. Spośród badanych próbek, materiały zawierające GE6 i GE7 charakteryzowały się najgorszymi parametrami w kontekście redukcji palności, osiągając wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{max}) na poziomie 25,37 kW/m² (GE6) oraz 35,18 kW/m² (GE7), a także największe wartości całkowitego wydzielania ciepła (THR) wynoszące 27,4 MJ/m² (GE6) oraz 24,8 MJ/m² (GE7). W odniesieniu do pozostałych istotnych parametrów, takich jak $1/t_{flashover}$, który wskazuje na szybkość rozprzestrzeniania się ognia, próbka GE7 również osiągnęła największą wartość 0,286 kW/m²·s. Podobnie, w przypadku parametru FIGRA, próbki zawierające GE3 i GE7 wykazały największe wartości, wynoszące odpowiednio 0,057 kW/m²·s (GE7) oraz 0,091 kW/m²·s (GE3).

W świetle tych wyników, zastosowanie 10% dodatku GE1 miało największy wpływ na redukcję palności, przy czym wartości parametrów HRR_{max} oraz THR w przypadku tej próbki były poniżej progu oznaczalności. Wskazuje to na znaczną poprawę właściwości ogniowych w porównaniu z innymi badanymi materiałami. Ponadto, w odniesieniu do parametrów $1/t_{flashover}$ i FIGRA, GE1 również wykazuje korzystne wyniki, praktycznie eliminując ryzyko rozprzestrzeniania się ognia oraz zwiększenia intensywności pożaru, co czyni ten materiał najbezpieczniejszym z badanych. Temperatura początku ekspansji i wielkość cząsteczek grafitu mają kluczowy wpływ na jego właściwości ogniowe. Grafity o niższej temperaturze ekspansji (GE1 = 140°C) i mniejszych cząstkach (50 Mesh) wykazują lepsze właściwości uniepalniające, dzięki czemu są bardziej skuteczne w zapobieganiu rozprzestrzeniania się ognia w porównaniu z grafitami o wyższej temperaturze ekspansji i większych cząstkach.

Prawdopodobnie, przyczyną skuteczności działania wybranych grafitów jest ich ekspandowanie podczas spalania i tworzenie termostabilnej warstwy ochronnej na powierzchni wyrobu bitumicznego, która w znaczny sposób utrudnia przepływ masy i energii pomiędzy wyrobem asfaltowo-polimerowym a płomieniem [15].

Smoke Optical Density. For the purpose of conducting a broader smoke analysis, values such as the time to reach D_{smax} and, additionally, the specific optical density at 1.5 and 4 minutes – respectively $Ds_{(1.5)}$ and $Ds_{(4)}$ – as well as the area under the specific optical density curve during the first four minutes, $VOF_{(4)}$, were taken into account. The test results are presented in Table 7.

Table 7. Parameters characterizing the density of smoke generated during combustion of the tested products
Tabela 7. Parametry charakteryzujące gęstość dymów powstających podczas spalania badanych wyrobów

Parameter/ Parametr	0	AH 5%	AH 10%	AH 20%	PM 5%	GE1 5%	GE1 10%	GE1 20%
$Ds_{(1,5)}$	5,89	4,75	3,41	2,22	6,33	55,92	26,2	24,92
$Ds_{(4)}$	63,74	94,62	65,97	58,85	88,93	326,8	226,9	103
Ds_{max}	252,2	333,7	173,7	239,2	279	427,1	363,2	160,5
$VOF_{(4)}$	81,51	105,7	73,06	64,25	103,9	543,4	303,5	191,5

$Ds_{(1,5)}$ – specific optical smoke density after 1.5 minutes; $Ds_{(4)}$ – specific optical smoke density after 4 minutes; Ds_{max} – maximum specific optical smoke density; $VOF_{(4)}$ – area under the specific optical smoke density curve during the first 4 minutes of testing [min]
$Ds_{(1,5)}$ – gęstość optyczna właściwa po 1,5 min; $Ds_{(4)}$ – gęstość optyczna właściwa po 4 min; Ds_{max} – maksymalna gęstość optyczna; $VOF_{(4)}$ pole pod krzywą określonej właściwej gęstości optycznej dymu podczas pierwszych 4 minut badania [min]

After reaching the maximum value of D_{smax}, the specific optical density decreases. This occurs due to the dissipation of smoke resulting from its coagulation, sedimentation, evaporation, and condensation on the chamber walls [16]. **According to the accredited method**, during combustion of samples at 25 kW/m^2 without a pilot flame, all tested materials achieved relatively high Ds_{max} values, which were recorded at the end of the test. The highest value – 427.1 – was achieved by the sample containing 5% GE1 addition, while the lowest was noted for the sample with 20% GE1 addition, where the parameter value decreased by as much as 266%. The sample containing 20% AH proved to be the best material among all those tested in terms of smoke-forming properties. It exhibited the lowest specific optical density after four minutes ($Ds_{(4)}$) at 58.85 and the lowest $VOF_{(4)}$ value at 64.25. Such low values of parameters characterizing the smoke-forming tendency of systems containing aluminum hydroxide may result from limiting flammable substances by increasing the proportion of non-combustible inorganic fractions. In the case of samples containing expandable graphite, higher parameter values result from the high carbon content in the sample.

Similarly to cone calorimetry, an analysis was conducted for products containing different expandable graphites (Table 3), whose smoke-forming characteristics are presented in Table 8. A clear trend was observed indicating that samples containing graphite with a higher onset expansion temperature are characterized by lower Ds parameter values. The material with the highest values of $Ds_{(1.5)}$ – 26.2, $D_{s\,(4)}$ – 226.9, and Ds_{max} – 363.2 was the sample with GE1, which has an onset expansion temperature of 140°C. In contrast, the sample with the highest onset expansion temperature (250°C), i. e., GE7, exhibited the lowest values of $Ds_{(1.5)}$ (1.19), $Ds_{(4)}$ (23.05), and Ds_{max} (158.1). This indicates that graphites with a higher onset expansion temperature are more resistant to smoke

Table 8. Parameters characterizing the density of smoke during the combustion of products containing 10% of various GE
Tabela 8. Parametry charakteryzujące gęstość dymów podczas spalania wyrobów zawierających 10% różnych GE

Parameter/ Parametr	GE1	GE2	GE3	GE4	GE5	GE6	GE7
$Ds_{(1,5)}$	26,2	3,12	1,4	1,29	4,42	1,87	1,19
$Ds_{(4)}$	226,9	68,49	58,25	52,06	64,21	53,57	23,05
Ds_{max}	363,2	237,6	248,7	274,4	274,3	212,7	158,1
$VOF_{(4)}$	303,15	74,95	58,27	47,44	72,94	54,21	23,17

$Ds_{(1,5)}$ – specific optical smoke density after 1.5 minutes; $Ds_{(4)}$ – specific optical smoke density after 4 minutes; Ds_{max} – maximum specific optical smoke density; $VOF_{(4)}$ – area under the specific optical smoke density curve during the first 4 minutes of testing [min]
$Ds_{(1,5)}$ – gęstość optyczna właściwa po 1,5 min; $Ds_{(4)}$ – gęstość optyczna właściwa po 4 min; Ds_{max} – maksymalna gęstość optyczna; $VOF_{(4)}$ pole pod krzywą określonej właściwej gęstości optycznej dymu podczas pierwszych 4 minut badania [min]

Optyczna gęstość dymu. W celu przeprowadzenia szerszej analizy dymowej, uwzględniono wartości takie, jak czas do osiągnięcia D_{smax} oraz dodatkowo wartość właściwej gęstości optycznej po 1,5 i 4 min – odpowiednio $Ds_{(1,5)}$ i $Ds_{(4)}$, a także pole pod krzywą określonej gęstości optycznej podczas pierwszych czterech minut $VOF_{(4)}$. Wyniki badań zestawiono w tabeli 7.

Po osiągnięciu maksymalnej wartości Ds_{max}, wartość właściwej gęstości optycznej maleje. Następuje to na skutek zanikania dymu w następstwie jego koagulacji, sedymentacji, parowania i kondensacji na ściankach komory [16]. **Zgodnie z metodą akredytowaną**, podczas spalania próbek przy 25 kW/m^2 bez płomienia pilotującego, wszystkie badane materiały osiągnęły relatywnie duże wartości Ds_{max}, które zarejestrowano wraz z końcem prowadzonego testu. Największą wartość – 427,1 osiągnęła próbka zawierająca 5% dodatku GE1, natomiast najmniejszą próbka z dodatkiem GE1 20%, gdzie zanotowano spadek wartości tego parametru aż o 266%. Próbka zawierająca 20% AH okazała się najlepszym materiałem ze wszystkich testowanych pod względem właściwości dymotwórczych. Cechuje się ona najmniejszą wartością właściwej gęstości optycznej po czterech min ($Ds_{(4)}$), wynoszącą 58,85 i najmniejszą wartością parametru $VOF_{(4)}$, na poziomie 64,25. Tak małe wartości parametrów, określających dymotwórczość układów zawierających wodorotlenek glinu, mogą wynikać z ograniczenia substancji łatwopalnych przez zwiększenie udziału niepalnych frakcji nieorganicznych. W przypadku próbek zawierających grafit ekspandowany większe wartości parametrów wynikają z dużej jego zawartości w próbce węgla.

Podobnie jak w przypadku kalorymetrii stożkowej, przeprowadzono analizę wyrobów zawierających różne grafity ekspandowane (tabela 3), których charakterystyka dymotwórcza została przedstawia w tabeli 8. Zauważono wyraźną tendencję pokazującą, że próbki zawierające grafit o wysokiej temperaturze początku ekspandowania charakteryzują się mniejszymi wartościami parametrów Ds. Materiałem o największej wartości $Ds_{(1,5)}$ – 26,2 oraz $Ds_{(4)}$ – 226,9 i Ds_{max} – 363,2 jest próbka z GE1 o temperaturze początku ekspansji 140°C. Próbka o najwyższej temperaturze początku ekspansji (250°C), tj. GE7 cechuje się natomiast najmniejszymi wartościami parametrów $Ds_{(1.5)}$ (1,19), $Ds_{(4)}$ (23,05) i Ds_{max} (158,1). Oznacza to, że grafity o wyższej temperaturze początku ekspandowania są bardziej odporne na ge-

generation at every stage of a fire. It should be emphasized that although both GE5 and GE6 have the same onset expansion temperature (220°C), GE6 consistently exhibited lower optical smoke density across all measurement stages ($Ds_{(1.5)}$, $Ds_{(4)}$, Ds_{max}, and $VOF_{(4)}$). This difference may result from the smaller flake size of GE6 (80 Mesh) compared to GE5 and possibly also from the alkaline nature of its surface. The impact of flake size is also evident when comparing the optical smoke density of burned samples containing GE3 (60 Mesh) and GE4 (100 Mesh). Despite the higher onset expansion temperature of GE4 (200°C), the measured D_{smax} values are more than 10% higher compared to the GE3 sample with an expansion temperature of 180°C. Small flakes generally have a large surface area relative to their volume, which allows them to expand more uniformly and form an effective thermal barrier [17].

Summary and conclusions

The incorporation of expandable graphite (GE) as a flame retardant into materials based on anionic bitumen emulsion represents a promising and effective strategy for increasing their fire resistance. The use of GE, unlike other tested flame retardants, reduced the flammability of the products in all trials, demonstrating its potential to lower fire hazard and improve safety. Under fire conditions, GE expands to form a protective and insulating char layer on the surface of the bituminous material. This layer acts as an effective insulator, limiting heat transfer to the underlying material and restricting oxygen access to the flammable substrate, thereby slowing down the burning process. Graphite with the lowest onset expansion temperature and flake size, introduced into the system at a 10% level, effectively protects the coating from fire and significantly reduces its flammability. On the other hand, bituminous residues present in the expanded char layer tend to burn for extended periods during testing, causing significant smoke generation. An effective solution in this case may be the use of expandable graphites with a high onset expansion temperature, which reduce the smoke effect while maintaining low material flammability.

The combination of cone calorimetry and smoke density chamber testing provides a comprehensive and effective approach for assessing the behavior of products based on anionic bitumen emulsion under fire conditions in accordance with the requirements for conducting basic fire tests specified in ISO 5659-2 [5] and ISO 5660-1 [6]. The information obtained from analyses conducted using both techniques will enable designers to create safer and less flammable materials in line with the criteria specified in the standards.

This work was carried out as part of the Doctoral Implementation Programme, Edition IV (MEiN), Project No. DWD/4/27/2020.

Received: 27.02.2025
Revised: 19.05.2025
Published: 23.07.2025.

nerowanie dymu w każdym etapie trwania pożaru. Należy podkreślić, że chociaż zarówno GE5, jak i GE6 mają taką samą temperaturę początku ekspandowania (220°C), to GE6 konsekwentnie wykazuje mniejszą gęstość optyczną dymu we wszystkich etapach pomiaru ($Ds_{(1.5)}$, $Ds_{(4)}$, Ds_{max}, jak i $VOF_{(4)}$). Różnica ta może wynikać z mniejszego rozmiaru płatków GE6 (80 Mesh) niż GE5 i być może także alkalicznego charakteru ich powierzchni. Wpływ rozmiaru płatków widać również, porównując ze sobą gęstość optyczną dymu spalanych próbek zawierajacych GE3 (60 Mesh) i GE4 (100 Mesh). Pomimo wyższej temperatury początku ekspandowania GE4 (200°C) wyniki pomiarów Ds_{max} są większe o ponad 10% w porównaniu z próbką GE3 o temperaturze ekspandowania 180°C. Małe płatki mają z reguły dużą powierzchnię w stosunku do swojej objętości, co pozwala im ekspandować bardziej równomiernie i tworzyć skuteczną barierę termiczną [17].

Podsumowanie i wnioski

Włączenie grafitu ekspandowanego (GE), jako środka zmniejszającego palność, do materiałów na bazie anionowej emulsji bitumicznej stanowi obiecującą i skuteczną strategię zwiększania ich odporności ogniowej. Zastosowanie GE, w odróżnieniu od innych badanych antypirenów, zmniejszyło palność wyrobów we wszystkich próbach, pokazując jego potencjał w obniżeniu zagrożenia pożarowego i poprawie bezpieczeństwa. W warunkach pożaru GE ulega ekspandowaniu, tworząc ochronną i izolującą warstwę zwęgliny na powierzchni materiału bitumicznego. Warstwa ta działa jak skuteczny izolator, ograniczając transport ciepła do materiału znajdującego się pod spodem oraz dostęp tlenu do palnego podłoża, spowalnia proces palenia. Grafit o najniższej temperaturze ekspandowania i wielkości płatków, wprowadzony do układu w ilości 10%, skutecznie chroni powłokę przed ogniem i w znacznym stopniu ogranicza jej palność. Z drugiej strony, pozostałości bitumiczne znajdujące się w ekspandowanej warstwie zwęgliny mają jednak tendencję do długiego wypalania się w trakcie pomiaru, powodując znaczne zadymienie. Skutecznym rozwiązaniem mogą być w tym przypadku grafity ekspandowane, których temperatura ekspandowania jest wysoka, ograniczające efekt zadymienia z jednoczesnym utrzymaniem niewielkiej palności materiału.

Połączenie kalorymetrii stożkowej i komory do pomiaru gęstości dymu zapewnia kompleksowe i skuteczne podejście do oceny zachowania się produktów na bazie anionowej emulsji bitumicznej w warunkach pożaru zgodnie z wymaganiami prowadzenia podstawowych badań ogniowych stawianych przez normy ISO 5659-2 [5] i ISO 5660-1 [6]. Informacje otrzymane z analiz prowadzonych obiema technikami pozwolą projektantom na tworzenie bezpiecznych i mniej palnych materiałów zgodnie z kryteriami przewidzianymi w normach.

Praca została zrealizowana w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy edycja IV (MEiN), Projekt nr DWD/4/27/2020.

Artykuł wpłynął do redakcji: 27.02.2025 r.
Otrzymano poprawiony po recenzjach: 19.05.2025 r.
Opublikowano: 23.07.2025 r.

Literature

[1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 305/2011 z 9 marca 2011 r. ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylające dyrektywę Rady 89/106/EWG, Dz. U. L 88 z 4.4.2011, pp. 5 – 43.

[2] PN-EN 13501-1:2019-02: Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków – Część 1: Klasyfikacja na podstawie badań reakcji na ogień, Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.

[3] PN-EN ISO 11925-2:2020-09: Badania reakcji na ogień – Zapalność wyrobów poddawanych bezpośredniemu działaniu płomienia – Część 2: Badania przy działaniu pojedynczego płomienia, Polski Komitet Normalizacyjny, 2020.

[4] PN-EN 13823:2020-11: Badania reakcji na ogień wyrobów budowlanych – Wyroby budowlane, z wyłączeniem posadzek, poddane oddziaływaniu termicznemu pojedynczego płonącego przedmiotu, Polski Komitet Normalizacyjny, 2020.

[5] ISO 5659-2: Plastics – Smoke generation – Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test, International Organization for Standardization, 2012.

[6] ISO 5660-1: Plastics – Simple heat release test using a conical radiant heater and thermopile detector, International Organization for Standardization, 2015.

[7] Bonati A, Rainieri S, Bochicchio G, et al., Characterization of thermal properties and combustion behaviour of asphalt mixtures in the cone calorimeter. Fire Safety Journal. 2015. DOI: 10.1016/j. firesaf. 2015.04.003.

[8] Sonnier R, Dumazert L, Vangrevelynghe M, et al. Intrinsic Smoke Properties and Prediction of Smoke Production in National Bureau of Standards (NBS) Smoke Chamber. Fire. 2023. DOI: 10.3390/fire6030109.

[9] Liang D, Bin H, Jialiang Y, et al. Study on the Cone Calorimeter of Flame-Retardant Asphalt in Proc. of the 6th International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation. 2014. DOI: 10.1109/ICMTMA. 2014.155.

[10] Wolter N, Beber V, Sandinge A, et al. Carbon, Glass and Basalt Fiber Reinforced Polybenzoxazine: The Effects of Fiber Reinforcement on Mechanical, Fire, Smoke and Toxicity Properties. Polymers. 2020. DOI: 10.3390/polym12102379.

[11] Smejda-Krzewicka A, Rybiński P, Bradło D, et al. The Morphology, Mechanical and Dynamic Properties, Fire Hazard and Toxicity of Chloroprene and Butadiene Rubber Composites Cross-Linked with Zinc. Materials. 2023. DOI: 10.3390/ma16031240.

[12] Smejda-Krzewicka A, Rybiński P, Żukowski W. Cross-Linking Characteristics, Morphology, Dynamics, and Mechanical and Thermal Properties of Polychloroprene/Polybutadiene/Nano-Zinc (CR/BR/nZn) Compositions with Reduced Fire Hazard. Materials. 2023, DOI: 10.3390/ma16175804.

[13] Babrauskas V. Describing Product Fire Performance – Manufacturers versus Modelers Needs. Fire and Materials. 1994. DOI: 10.1002/fam.810180504.

[14] Rybiński P, Janowska G, Helwig M, et al. Flammability of butadiene – acrylonitrilerubbers. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. DOI: 10.1023/B: JTAN. 0000017346.71038.14.

[15] Meng F, Amyotte P, Hou X, et al. Suppression effect of expandable graphite on fire hazard of dust layers. Process Safety and Environmental Protection. 2022, DOI: 10.1016/j.psep.2022.10.063.

[16] Kukfisz B. Analiza wymagań bezpieczeństwa pożarowego w zakresie zapalności i intensywności wydzielania dymu wybranych materiałów obiciowych. Przemysł Chemiczny. 2018. DOI: 10.15199/62.2018.12.20.

[17] Li Y, Zou J, Zhou S, et al. Effect of Expandable Graphite Particle Size on the Flame Retardant, Mechanical, and Thermal Properties of Water-Blown Semi-Rigid Polyurethane Foam. Journal of Applied Polymer Science. 2014. DOI: 10.1002/app. 39885.