

ONDERZOEKSRAPPORT

in opdracht van de Onderzoeksraad voor Veiligheid



Sectie Organische Chemie, Vrije Universiteit Amsterdam

Inhoudsopgave

<i>Inleiding</i>	<i>p. 3</i>
<i>Onderzoeksvragen</i>	<i>p. 3</i>
<i>Onderzoeksopzet</i>	<i>p. 4</i>
<i>Resultaten:</i>	
<i>Onderzoeksvraag 1</i>	<i>p. 6</i>
<i>Onderzoeksvraag 3</i>	<i>p. 7</i>
<i>Onderzoeksvraag 4</i>	<i>p. 11</i>
<i>Onderzoeksvraag 5</i>	<i>p. 12</i>
<i>Onderzoeksvraag 6</i>	<i>p. 13</i>
<i>Onderzoeksvraag 7</i>	<i>p. 15</i>
<i>Onderzoeksvraag 8</i>	<i>p. 16</i>
<i>Onderzoeksvraag 9</i>	<i>p. 17</i>
<i>Onderzoeksvraag 10</i>	<i>p. 19</i>
<i>Onderzoeksvraag 11</i>	<i>p. 20</i>
<i>Conclusie</i>	<i>p. 23</i>

Inleiding

Naar aanleiding van uw memo d.d. 20 mei 2011 en verdere correspondentie hebben wij een analyse uitgevoerd van een harsachtig product. Onderzocht is het brandgedrag van deze stof in aan- en afwezigheid van xyleen, het uitdampingsgedrag van deze stof bij verhoogde temperatuur en de oplosbaarheidseigenschappen van deze stof in verschillende media.

Onderzoeksvragen

Eén van de producten die een onderdeel vormt van het onderzoek naar de brand die op 5 januari 2011 bij Chemie-Pack te Moerdijk is ontstaan is een harsachtig product. Van dit product is bekend dat het een vlampunt van > 160 °C heeft. Het onderzoek op de VU is ingesteld naar de chemische eigenschappen van het harsachtige product. Specifiek zijn de volgende vragen onderzocht:

1. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een vlammetje aan te steken?
2. Indien het product bij de genoemde temperaturen tot ontbranding is gekomen: onderhoudt de brand zichzelf, dooft de brand zichzelf, of is er sprake van een versnelling in de uitbreiding van de brand?
3. Gaat het materiaal bij de genoemde temperaturen uitdampen, en zo ja, welke stoffen bevatten deze dampen? Zijn de uitgedampte stoffen te ontsteken?

Vervolgens zijn ook andere ontstekingsbronnen onderzocht, te weten:

4. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een vonk aan te steken?
5. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een warm oppervlak aan te steken?
6. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met brandend xyleen aan te steken?

Tot slot betreffende de oplosbaarheidseigenschappen van het harsachtige product:

7. Wat is de oplosbaarheid van de hars in water met alkalisch reinigingsmiddel (licht alkalische zeep; pH 10)?
8. Wat is de oplosbaarheid van de hars in xyleen?

Tijdens het lopende onderzoek (d.d. 20 juni 2011 en 05 juli 2011) zijn enkele aanvullende onderzoeksvragen geformuleerd die de eigenschappen van het harsachtige product in aanwezigheid van xyleen achterhalen:

9. Zal de xyleen tot ontbranding komen in aanwezigheid van warme hars op 45 °C door middel van spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk, of een warm oppervlak?
10. Wanneer een relatief kleine hoeveelheid xyleen in contact komt met warme hars op 45 °C en de kans krijgt om 25 minuten te mengen, zal de xyleen dan tot ontbranding te brengen zijn door middel van danwel spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk of een warm oppervlak?
11. Wanneer een gelijke hoeveelheid xyleen in contact komt met warme hars op 45 °C en de kans krijgt om 25 minuten te mengen, zal de xyleen dan tot ontbranding te brengen zijn door middel van danwel spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk of een warm oppervlak?

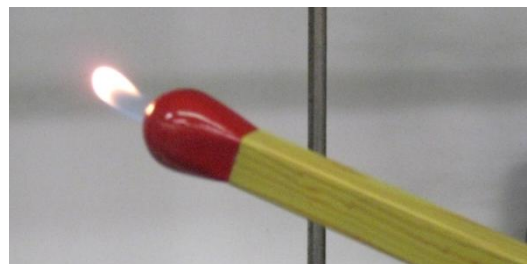
Onderzoeksopzet

Vragen 1, 2, 4, 5, 6, 9, 10 en 11, verder te noemen 'ontstekingstests', zijn onderzocht met behulp van één uniforme testopstelling. Een hoeveelheid van 100 gram hars (± 10 gram) is in een cilindervormige glazen schaal met hoogte 7.5 cm en diameter 14 cm (een zogenaamde kristalliseerschaal) geplaatst. De schalen zijn op verwarmingsplaten met externe temperatuursensor geplaatst in een zuurkast met actieve afzuiging, zoals te zien in figuur 0.1. In deze opstelling is de laagdikte van de hars ongeveer 1.1 cm, het oppervlak van de hars is 154 cm^2 . Onder 'kamertemperatuur' is verstaan een temperatuur van $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

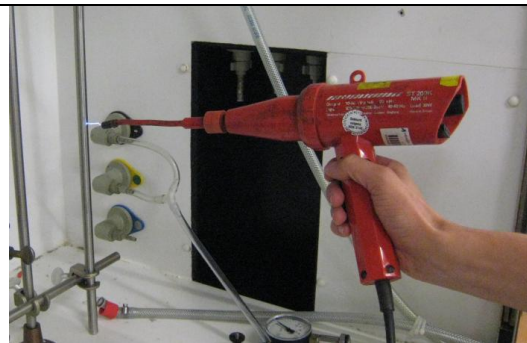
Ontstekingsbron 'vlammetje' is gedefinieerd als de (gele) vlam van een aansteker (zie figuur 0.2), werkend op vloeibaar butaangas. Als ontstekingsbron 'vonk' zijn de vonken van een fornuisaansteker en de elektrostatische ontlading (ingesteld op 10 en 55 kV) van een ST200K MKII lekdetectiepistool van Edwards High Vacuum (zie figuur 0.3) gebruikt. Ontstekingsbron 'warm oppervlak' is gedefinieerd als een elektrisch verwarmingselement met een temperatuur van $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (zie figuur 0.4). Door middel van een stopwatch en fotocamera zijn in de tijd observaties over het brandgedrag na ontsteking gemaakt.



Figuur 0.1: Opstelling ontstekingstests, met externe temperatuursensor zichtbaar.



Figuur 0.2: Gasaansteker gebruikt voor ontsteking met vlam.



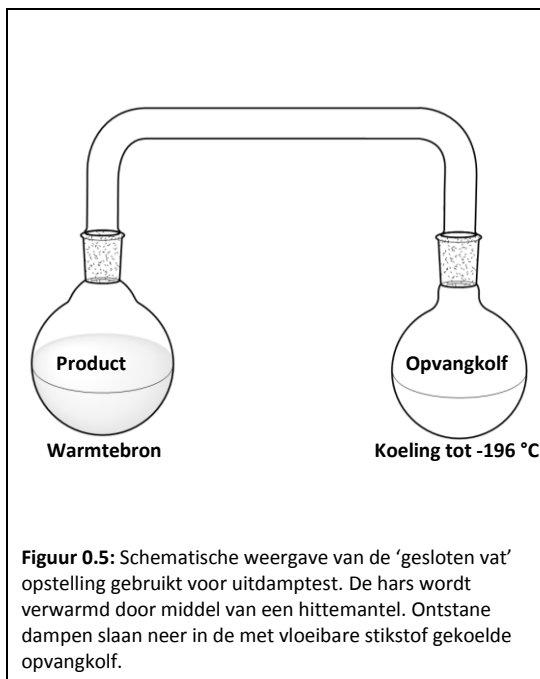
Figuur 0.3: Lekdetectiepistool gebruikt als vonkenbron.



Figuur 0.4: Elektrisch verwarmingselement gebruikt als warm oppervlak.

Voorafgaande aan elk ontstekings-experiment is de hars op temperatuur gebracht met behulp van externe temperatuursensor en verwarmingsplaat, en heeft deze 15 minuten de tijd gekregen te equilibreren.

Vraag 3, verder te noemen de 'uitdampingstest' werd onderzocht door middel van een sterk gekoelde opvangkolf (gekoeld in vloeibaar stikstof) aangesloten op een verwarmde 250 mL rondbodempkolf met een hoeveelheid hars erin, zoals weergegeven in figuren 0.5 en 0.6 (de 'gesloten vat' opstelling). Het systeem werd aangesloten op een drukmeter om eventuele afwijking van de standaarddruk te meten, welke van invloed zou kunnen zijn op de dampspanning van componenten in de hars. Als controle-experiment is een 250 mL rondbodempkolf met hars gebruikt welke niet aangesloten is op een opvangsysteem (de 'open vat' opstelling).



De gewichtsafname van de kolf, en de gewichtsafname van het controle-experiment kan worden gebruikt om het gewichtsverlies door uitdamping inzichtelijk te maken. Gebruikte weegschaal is een Mettler PM300, nauwkeurigheid 10 mg.

Opgevangen materiaal is geanalyseerd door middel van GC/MS, model HP 5890 series II (GC) gekoppeld aan een HP 5972 series (MS).

Ook zijn uitdampingstests uitgevoerd door middel van een platte kristalliseerschaal om gewichtsverlies door uitdamping in kaart te brengen, met behulp van een opstelling als in figuur 0.1.

Tot slot is een moleculair destilleerapparaat (MDA) gebruikt om door middel van destillatie inzicht te krijgen in de samenstelling van de hars. Het principe van een MDA berust op een gekoeld oppervlak waaraan gasvormige componenten van het te destilleren mengsel condenseren, om uiteindelijk in een opvangkolf te belanden.

Oplosbaarheidstests (vragen 7 en 8) zijn uitgevoerd met behulp van volumetrisch glaswerk, een weegschaal en een roerplaat. Als alkalisch reinigingsmiddel is een waterige ammoniumhydroxide-oplossing met pH-waarde 10 gebruikt.

Resultaten

1. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een vlammetje aan te steken?

De hars is op temperatuur gebracht in een opstelling zoals beschreven in de onderzoeksopzet. Door de gele vlam van een normale aansteker (zie figuur 0.2) bij de hars te houden gedurende 30 seconden is onderzocht of de hars tot ontbranding te brengen is door middel van deze ontstekingsbron. Zoals in tabel 1.1 weergegeven is, was het resultaat voor alle onderzochte temperaturen negatief; de hars kan niet ontstoken worden met een vlammetje.

Tabel 1.1: Resultaten ontstekingstests met vlam. Luchtvochtigheid tijdens deze tests bedroeg 69%.

Test nummer	Temperatuur hars (°C)	Testresultaat	Opmerkingen
1.1	25 °C	Geen ontsteking	
1.2	45 °C	Geen ontsteking	
1.3	60 °C	Geen ontsteking	
1.4	70 °C	Geen ontsteking	
1.5	80 °C	Geen ontsteking	

Voor deze vraag is de **vervolgvraag 2** aangaande het gedrag na ontbranding dus niet van toepassing. Waar van toepassing zal onderzoeksvraag 2 ter plekke beantwoord worden in de rest van dit verslag.

3. Gaat het materiaal bij de genoemde temperaturen uitdampen, en zo ja, welke stoffen bevatten deze dampen? Zijn de uitgedampte stoffen te ontsteken?

3a. Uitdampingsgedrag product

In een eerste verkenning van het uitdampingsgedrag van de hars is de 'gesloten vat' opstelling gebruikt, zoals vermeld in de onderzoeksopzet, bij temperaturen van 45 °C en 80 °C gedurende twee uur. Het waargenomen gewichtsverlies is zeer gering; in de tot -196 °C gekoelde opvangkolf werden geen vaste of vloeibare verbindingen aangetroffen. De controle-experimenten waarbij de hars aan de lucht kan uitdampen in de 'open vat' opstelling tonen nauwelijks gewichtsverlies bij de onderzochte temperaturen van 45 °C en 80 °C (zie tabel 3.1).

Tabel 3.1: Gewichtsverlies product bij verwarming in 'gesloten vat' opstelling. Controle-experiment betreft de 'open vat' opstelling. De druk was in alle experimenten 1000 mbar.

Test no.	Tijd (h)	Temp. (°C)	Begingewicht hars (g)	Gewichtsverlies hars (%)	Gewichtsverlies hars (g)	Gewichtsverlies controle-experiment (%)
3.1	2 h	45 °C	95.19 g	0.032 %	0.03 g	0.000 %
3.2	2 h	80 °C	95.53 g	0.116 %	0.11 g	0.063 %
3.3	4 h	200 °C	97.11 g	0.134 %	0.13 g	1.219 %

Ook in de extreme situatie waarbij de hars gedurende vier uur tot 200 °C verwarmd werd is slechts een geringe gewichtsafname waargenomen. Tijdens dit experiment kon wel een (zeer geringe) hoeveelheid vloeistof worden opgevangen in de ontvangende kolf. Het controle-experiment in de 'open vat' opstelling liet een duidelijk gewichtsverlies van 1.22 % zien. Het controle-experiment ging gepaard met het ontstaan van een witte nevel in de kolf, welke uit de kolf werd meegevoerd door de ventilatie in de zuurkast.

Deze observatie verklaart de discrepantie in gewichtsverlies tussen het 'gesloten vat' en 'open vat' experiment, wanneer aangenomen wordt dat de hars-damp slechts hoogkokende componenten bevat die actief afgevoerd moeten worden door een luchtstroom boven het oppervlak. In de 'gesloten vat' opstelling zullen de hoogkokende gassen condenseren voor zij het opvangvat bereikt hebben.

Omdat hierdoor alleen bij controle-experiment 3.3 een noemenswaardige gewichtsafname is waargenomen, zijn experimenten 3.4 tot 3.6 uitgevoerd met een 'open vat' opstelling, met als doel beter inzicht te krijgen in het gedrag van de hars bij hogere temperaturen (zie tabel 3.2). Opvallend was dat gedurende het opwarmen van de hars naar 180 °C op geen enkel moment gasbellen of andere verstoringen werden waargenomen welke kunnen duiden op het ontsnappen van vluchtige componenten; de kleur en helderheid van de hars bleven gedurende het opwarmen constant.

Tabel 3.2: Gewichtsverlies hars bij verwarming in 'open vat' opstelling.

Test nummer	Tijdsduur (h)	Temperatuur (°C)	Begingewicht hars (g)	Gewichtsverlies hars (g)	Gewichtsverlies hars (%)
3.4	2 h	120 °C	95.47 g	0.05 g	0.052 %
3.5	3.5 h	150 °C	95.42 g	0.20 g	0.210 %
3.6	4 h	180 °C	100.24 g	0.42 g	0.418 %
3.7 ^(a)	1 h	200 °C	82.25 g	9.67 g	11.757 %

a: uitgevoerd in een open kristalliseerschalen, niet in rondbodemkolf.

Ook is in experiment 3.7 (zie tabel 3.2) een hoeveelheid hars op een kristalliseerschaal geplaatst en gedurende een uur op 200°C gehouden in een opstelling zoals die weergegeven in figuur 0.1. Bij dit experiment ontstond de eerder waargenomen witte nevel boven het vloeistofoppervlak (zie figuren 3.1 en 3.2). Het bleek dat deze witte nevel zeer eenvoudig aan te steken was met de vlam van een aansteker, maar niet met een vonk van 55 kV (zie figuur 3.2). Na ontsteking met een aansteker bleef de brand gedurende 2 minuten woeden alvorens het experiment beëindigd werd. Er is geen nader onderzoek ingesteld naar het ontsteken van de nevel met brandend xyleen of een heet oppervlak.



Figuur 3.1: Experiment 3.7 tijdens opwarmen, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lichte dampvorming is zichtbaar in de kristalliseerschaal.

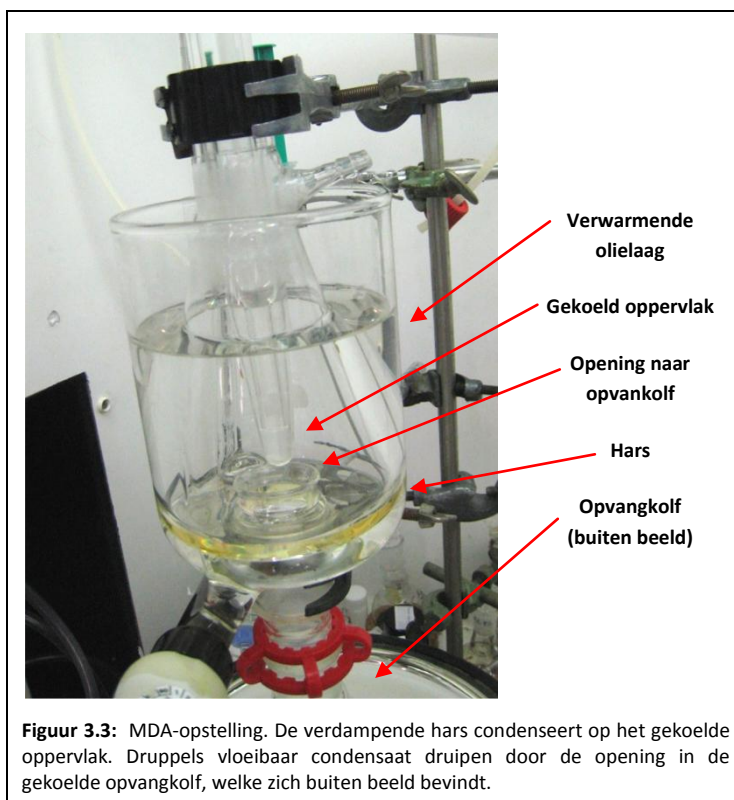


Figuur 3.2: Poging tot ontsteking van de hars door middel van 55 kV statische ontlading. Duidelijk zichtbaar is de nevel die vormt bij de heersende harstemperatuur van $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. De vlam van een aansteker was wel in staat deze nevel te ontsteken.

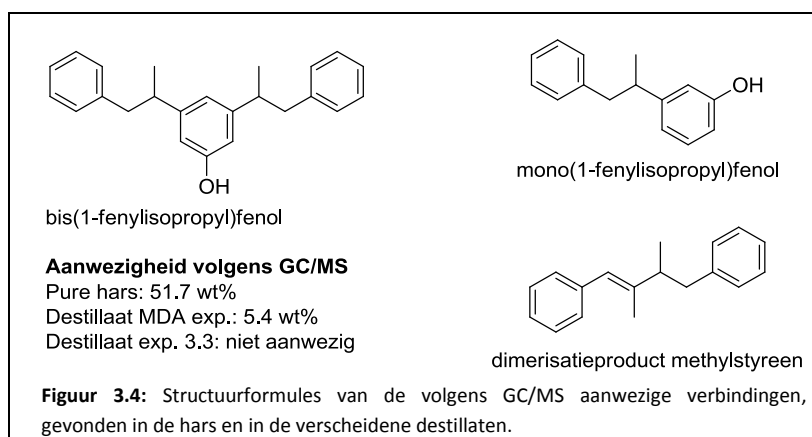
Concluderend bij dit onderdeel kan worden gesteld dat in het temperatuurbereik $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de mate van gewichtsverlies verwaarloosbaar te noemen is. Er konden in dit temperatuurbereik geen uitgedampte verbindingen worden opgevangen voor verdere chemische analyse. Uit de experimenten in tabel 3.1 en 3.2 valt echter af te leiden dat de hars wel degelijk gewicht kan verliezen onder invloed van verhoogde temperatuur. De bij $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ontstane witte nevel is met een vlam te ontsteken, doch niet met een vonk.

3b: Analyse van uitgedampte verbindingen

Om toch inzicht te verkrijgen in de chemische samenstelling van de gevormde brandbare nevel is getracht door middel van een 'moleculair destillatie apparaat' (MDA) deze nevel te condenseren in een gekoelde opvangkolf. Figuur 3.3 toont een foto van de gebruikte MDA-opstelling. Na een twee uur durende MDA-destillatie van de hars bij een temperatuur van 185 °C is 1460 mg van een stroperige, troebele, vaalwit gekleurde vloeistof opgevangen. Deze substatie is geanalyseerd door middel van GC/MS. Ook de vloeistof opgevangen in experiment 3.3, en de pure hars zijn geanalyseerd.



De vloeistof opgevangen met behulp van MDA-destillatie bij 185 °C bevat volgens GC/MS analyse verschillende isomeren van bis(1-fenylisopropyl)fenol, mono(1-fenylisopropyl)fenol en producten van de dimerisatiereactie van methylstyreen. De pure hars bevat dezelfde substanties in afwijkende verhoudingen; in het destillaat wordt relatief minder van het zwaardere (dus hoger kokende) bis(1-fenylisopropyl)fenol aangetroffen. In de vloeistof opgevangen in experiment 3.3 wordt helemaal geen bis(1-fenylisopropyl)fenol aangetroffen. Figuur 3.4 toont enkele structuurformules van de aangetroffen verbindingen.



3c: Brandgevaarlijkheid van uitgedampte verbindingen

Van de uitgedampte verbindingen is geen MSDS-veiligheidsinformatie beschikbaar. De vlam van een aansteker was niet in staat het MDA-destillaat bij kamertemperatuur tot ontbranding te brengen. Door de geringe hoeveelheid opgevangen stof zijn geen verdere tests uitgevoerd. Omdat de ontstane damp minder van het hoger kokende bis(1-fenylisopropyl)fenol bevat, kan redelijkerwijs verondersteld worden dat de opgevangen vloeistof gemakkelijker tot ontsteking te brengen is dan de hars zelf.

4. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een vonk aan te steken?

Door middel van de verschillende vonkbronnen is getracht de hars tot ontsteking te brengen. Resultaten zijn weergegeven in tabel 4.1, in geen van de gevallen vond ontsteking plaats.

Tabel 4.1: Resultaten ontstekingstests met vonk uit fornuisaansteker en lekdetectiepistool (ingesteld op 10 en 55 kV; zie figuur 0.3). Luchtvochtigheid bedroeg 69%.

Test nummer	Temperatuur hars (°C)	Ingestelde spanning	Testresultaat	Opmerkingen
4.1a	25 °C	fornuisaansteker	Geen ontsteking	
4.1b	25 °C	10 kV	Geen ontsteking	
4.1c	25 °C	55 kV	Geen ontsteking	
4.2a	45 °C	fornuisaansteker	Geen ontsteking	
4.2b	45 °C	10 kV	Geen ontsteking	
4.2c	45 °C	55 kV	Geen ontsteking	
4.3a	60 °C	fornuisaansteker	Geen ontsteking	
4.3b	60 °C	10 kV	Geen ontsteking	
4.3c	60 °C	55 kV	Geen ontsteking	
4.4a	70 °C	fornuisaansteker	Geen ontsteking	
4.4b	70 °C	10 kV	Geen ontsteking	
4.4c	70 °C	55 kV	Geen ontsteking	
4.5a	80 °C	fornuisaansteker	Geen ontsteking	
4.5b	80 °C	10 kV	Geen ontsteking	
4.5c	80 °C	55 kV	Geen ontsteking	

5. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C, met een warm oppervlak aan te steken?

In dit experiment werd getracht de hars te laten ontbranden door gedurende 60 seconden een verwarmingselement van 180 °C (zie figuur 0.4) in de hars te houden. In geen van de gevallen vond ontsteking plaats. Bij de hoogste twee harstemperaturen werd de vorming van een witte nevel rond het warme oppervlak waargenomen.

Tabel 5.1: Resultaten ontstekingstests met een warm oppervlak.

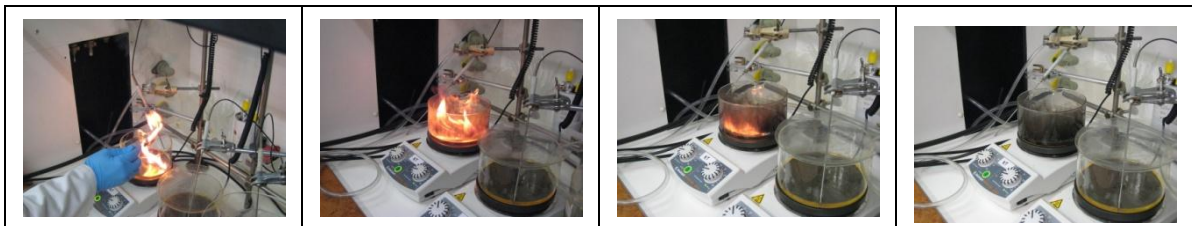
Test nummer	Temperatuur hars (°C)	Temperatuur warm oppervlak	Testresultaat	Opmerkingen
5.1	25 °C	180 °C	Geen ontsteking	
5.2	45 °C	180 °C	Geen ontsteking	
5.3	60 °C	180 °C	Geen ontsteking	
5.4	70 °C	180 °C	Geen ontsteking	Er ontstaat een kleine hoeveelheid witte nevel
5.5	80 °C	180 °C	Geen ontsteking	Er ontstaat een kleine hoeveelheid witte nevel

6. Komt de hars tot ontbranding wanneer wordt getracht deze bij verschillende temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C en 80 °C, met brandend xyleen aan te steken?

5 mL xyleen is op een lepel aangestoken en bij de verwarmde hars gegoten. Het verloop van de brand is op foto vastgelegd met een tijdsinterval van 1 minuut, daarnaast is de temperatuur van de hars gemeten met behulp van een contactthermometer. De brandduur van 5 mL xyleen in een kristalliseerschaal zonder hars is 1 minuut.

Test 6.1: Harsachtig product op 25 °C (luchtvochtigheid 76 %):

Na toevoeging van 5 mL brandend xyleen brandt het mengsel gedurende 1 minuut waarbij de hars een temperatuur bereikt van 88 °C. Hierna dooft de brand uit. Onderstaande foto's geven de brand weer op T = 0, 1, 2 en 3 minuten na ontsteking.



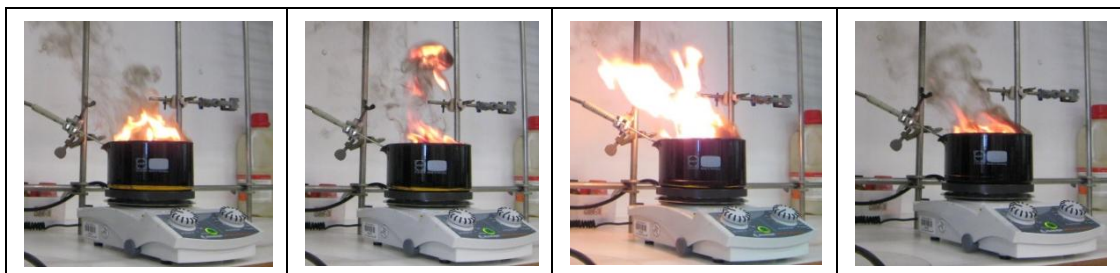
Test 6.2: Harsachtig product op 45 °C (luchtvochtigheid 58 %):

Na toevoeging van 5 mL brandend xyleen brandt het mengsel 4 minuten alvorens het experiment beëindigd wordt. De foto's geven de omvang van de brand weer op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, de temperatuur van het mengsel is respectievelijk 88, 119, 147 en 170 °C. De brand groeit langzaam uit en de vlammen nemen toe in omvang. Dit gedrag wordt echter niet goed gereflecteerd in onderstaande foto's door het onregelmatige, grillige karakter van de vlammen.



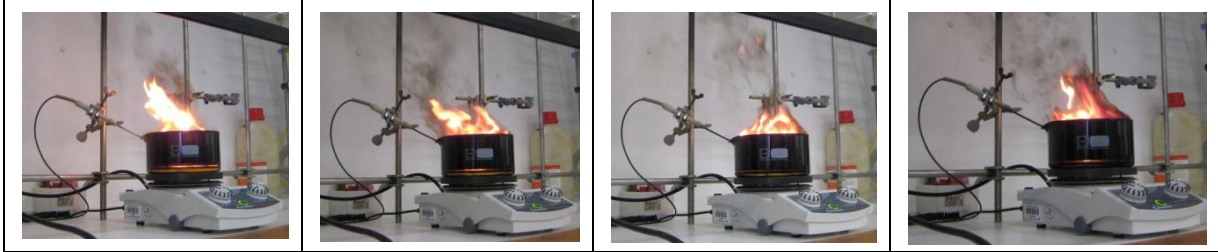
Test 6.3: Harsachtig product op 60 °C (luchtvochtigheid 56 %):

Na toevoeging van 5 mL brandend xyleen brandt het mengsel 4 minuten alvorens het experiment beëindigd wordt. De foto's geven de omvang van de brand weer op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, de temperatuur van het mengsel is respectievelijk 110, 150, 178 en 201 °C. Er werd een versnelling en toename van de omvang van de brand waargenomen.



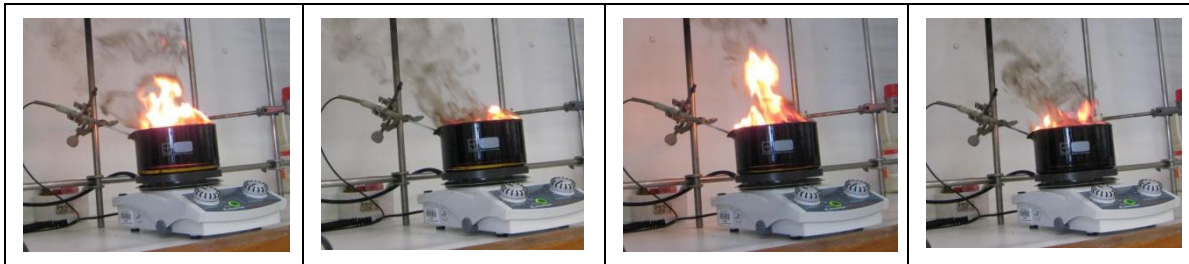
Test 6.4: Harsachtig product op 70 °C (luchtvochtigheid 56 %):

Na toevoeging van 5 mL brandend xyleen brandt het mengsel 4 minuten alvorens het experiment beëindigd wordt. De foto's geven de omvang van de brand weer op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, de temperatuur van het mengsel is respectievelijk 111, 148, 175 en 197 °C. Er werd een versnelling en toename van de omvang van de brand waargenomen.



Test 6.5: Harsachtig product op 80 °C (luchtvochtigheid 56 %):

Na toevoeging van 5 mL brandend xyleen brandt het mengsel 4 minuten alvorens het experiment beëindigd wordt. De foto's geven de omvang van de brand weer op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, de temperatuur van het mengsel is respectievelijk 126, 159, 187 en 209 °C. Ten opzichte van de lagere starttemperaturen stijgt de temperatuur in het mengsel sneller en neemt de intensiteit van de brand (rookontwikkeling, vlammen) nog sneller toe.



7. Wat is de oplosbaarheid van de hars in water met alkalisch reinigingsmiddel (licht alkalische zeep; pH 10)?

De oplosbaarheid van de hars in een water/ammonia mengsel (pH 10) is nihil. Wanneer één druppel hars van circa 30 µL aan 100 mL sterk geroerde ammoniakoplossing wordt toegevoegd, vormt zich in eerste instantie een fijne suspensie van hars in water. Na een nacht onaangeroerd te hebben gestaan is op het oppervlak van de waterige oplossing een druppel niet-mengbaar vloeibaar materiaal zichtbaar, waarschijnlijk de hars die uit de suspensie is getreden.

Wanneer de hars in grotere hoeveelheden aan de ammoniakoplossing wordt toegevoegd, wordt geen menging waargenomen.

Het oplosbaarheidsgedrag van de hars in aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen (surfactanten) is niet onderzocht.

8. Wat is de oplosbaarheid van de hars in xyleen?

De hars en xyleen zijn volledig mengbaar in elke verhouding. Tijdens het toevoegen van 97 gram hars aan 100 mL xyleen is er een kleurverandering en een verandering in de viscositeit waargenomen. Er is geen indicatie gevonden dat de hars niet volledig zou mengen met xyleen. Het mengsel is vervolgens afgekoeld tot 0 °C, ook bij deze temperatuur zijn de hars en xyleen volledig mengbaar en wordt geen ontmenging waargenomen.

De resultaten van vragen 7 en 8 zijn in overeenstemming met wat logischerwijs kan worden verondersteld aan de hand van de GC/MS analyse van het harsachtige product.

9. Zal de xyleen tot ontbranding komen in aanwezigheid van warme hars op 45 °C door middel van spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk, of een warm oppervlak?

Om aanvullend inzicht te krijgen in het ontbrandingsgedrag van xyleen/harsmengsels zijn experimenten uitgevoerd waarbij de xyleen niet brandend toegevoegd wordt aan de hars, maar beide componenten al in de testopstelling aanwezig zijn. Hierna worden verscheidene ontstekingsbronnen getest op het mengsel.

In de experimenten van onderdeel 9 is steeds 5 mL xyleen is toegevoegd wanneer de hars 10 minuten op een constante temperatuur van 45 °C is. De verschillende ontstekingsbronnen zijn getest 30 seconden nadat het xyleen is toegevoegd (zie tabel 9.1). In dit tijdsinterval kan menging van de componenten door convectiestromen of diffusie verwaarloosd worden; voor deze experimenten wordt dus een soortgelijk resultaat verwacht als voor de ontsteking met reeds brandend xyleen in onderdeel 6. Het brandgedrag zal hieronder worden beschreven voor de tests waarbij ontsteking succesvol bleek, te weten ontsteking met een vlam en een 10 kV vonk.

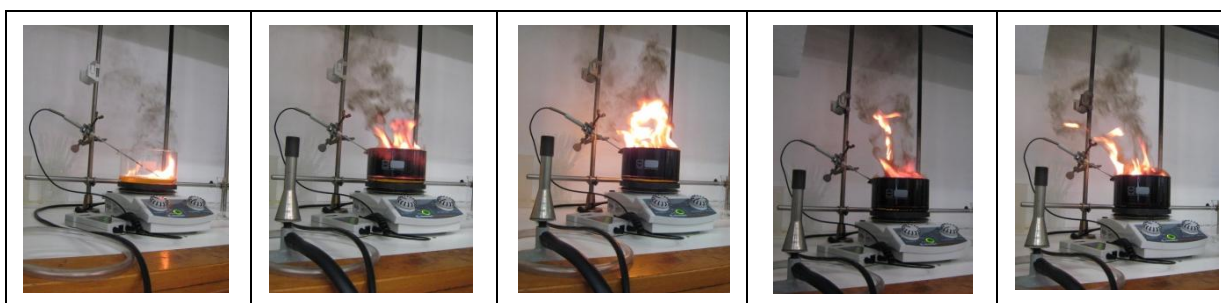
Tabel 9.1: Resultaten ontstekingstests (hars op 45 °C, 5 mL xyleen, luchtvochtigheid 74 %).

Test nummer	Temperatuur hars (°C)	Ontstekingsbron	Testresultaat	Opmerkingen
9.1	45 °C	Geen	Geen ontbranding	
9.2	45 °C	Vlam	Ontbranding	
9.3	45 °C	Fornuisaansteker	Geen ontbranding	
9.4	45 °C	Lekdetectiepistool (10 kV)	Ontbranding	
9.5	45 °C	Lekdetectiepistool (55 kV)	Niet getest ^(a)	
9.6	45 °C	Warm oppervlak (180 °C)	Geen ontsteking	Er ontstond nevel

a: 55 kV is niet getest omdat 10 kV voldoende was om het mengsel te laten ontbranden.

Test 9.2: Harsachtig product op 45 °C en 5 mL xyleen, ontstekingsbron vlam:

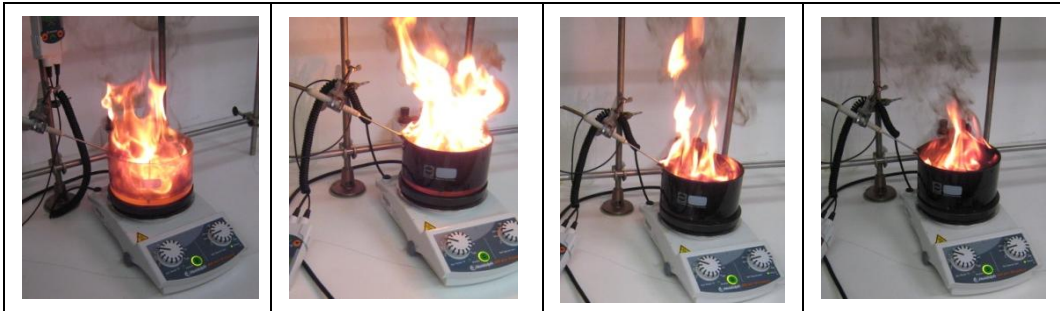
Na 10 minuten equilibratie van de hars op 45 °C werd 5 mL xyleen toegevoegd, welke vervolgens na 30 seconden is aangestoken door middel van een vlam. Het mengsel ontbrandt met enige moeite en de brand breidt zich uit. De brand gaat ook na 60 seconden door¹, waaruit blijkt dat naast de xyleen ook de hars tot ontbranding komt. Het experiment liep gedurende 4 minuten voordat het beëindigd werd. Tijdens het experiment is de temperatuur gemeten op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, de temperatuur bedroeg hier respectievelijk 92, 142, 172 en 192 °C. Voor beter inzicht in de ontwikkeling van de brand geeft onderstaande fotoserie (T = 0, 1, 2, 3 en 4 minuten) ook de brand enkele seconden na ontsteking (meest linker foto) weer.



¹ De brandduur van 5 mL xyleen in de gebruikte kristalliseerschalen is circa 60 seconden, zie ook onderdeel 6.

Test 9.4: Harsachtig product op 45 °C en 5 mL xyleen, ontsteking met lekdetectiepistool (10 kV):

Na 10 minuten equilibratie van de hars werd 5 mL xyleen toegevoegd, welke vervolgens na 30 seconden is aangestoken door middel van een vonk van 10 kV. Tijdens dit experiment is wederom te zien dat de brand begint als brandend xyleen. In de loop van de eerste minuut raakt de xyleen uitgeput en begint de hars te branden, hetgeen gekenmerkt wordt door walmende, roetende vlammen. Brandend xyleen oogt in vergelijking met brandende hars minder 'roetend' met hogere, helder gele vlammen (zie ook experiment 11.3). Tijdens het experiment was de temperatuur respectievelijk 109, 133, 152 en 179 °C, gemeten op T = 1, 2, 3 en 4 minuten na ontsteking. Onderstaande foto's geven de brand op deze tijdstippen weer.



10. Wanneer een kleine hoeveelheid xyleen (5 mL) in contact komt met warme hars (100 gram) op 45 °C en de kans krijgt om 25 minuten te mengen, zal de xyleen dan tot ontbranding te brengen zijn door middel van danwel spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk of een warm oppervlak?

In deze serie experimenten krijgt een kleine hoeveelheid xyleen de tijd om te mengen met de warme hars. Aan een kristalliseerschaal met 100 gram hars op 45 °C is 5 mL xyleen toegevoegd. Het mengsel wordt 25 minuten op 45 °C gehouden alvorens getracht wordt dit te ontsteken met de verschillende ontstekingsbronnen. Tabel 10.1 geeft een overzicht van de behaalde resultaten, welke voor elke ontstekingsbron geen ontbranding opleverden.

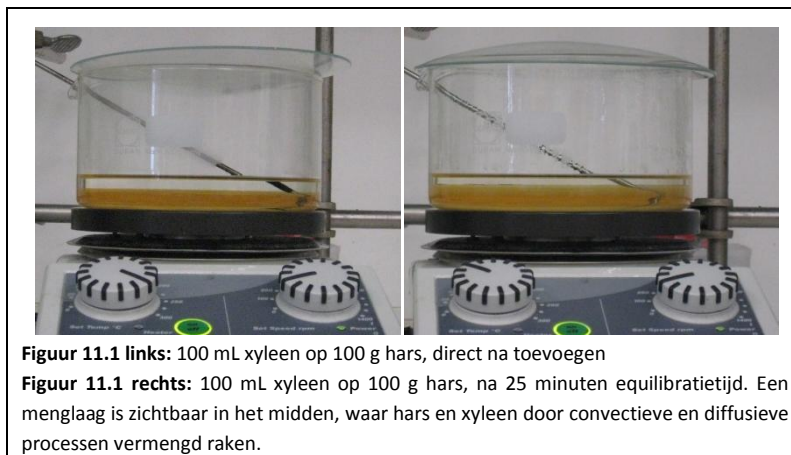
Tabel 10.1: Resultaten ontstekingstests (hars op 45 °C, 5 mL xyleen, 25 minuten op 45 °C, luchtvochtigheid 66 %)

Test nummer	Temperatuur mengsel (°C)	Ontstekingsbron	Testresultaat	Opmerkingen
10.1	45 °C	Geen	Geen ontbranding	
10.2	45 °C	Vlam	Geen ontbranding	Rond de ontstekingsbron ontstaat witte nevel
10.3	45 °C	Fornuisaansteker	Geen ontbranding	
10.4	45 °C	Lekdetectiepistool (10 kV)	Geen ontbranding	
10.5	45 °C	Lekdetectiepistool (55 kV)	Geen ontbranding	
10.6	45 °C	Warm oppervlak (180 °C)	Geen ontbranding	Rond de ontstekingsbron ontstaat witte nevel

De tests waarbij 5 mL xyleen gedurende 25 minuten de kans krijgt te mengen met de hars laten zien dat zo'n mengsel niet te ontsteken is met een vlam, vonk of warm oppervlak. Gedurende deze tijd vermengt de xyleen zich geheel met de hars en ontstaat er een homogeen mengsel, waarboven niet voldoende xyleendamp hangt om ontbranding mogelijk te maken. Wordt de xyleen echter na toevoeging aan de warme hars direct aangestoken met een vlam of vonk, waarbij dus ongemengde xyleen aanwezig is als laagje bovenop de hars, dan ontbrandt het mengsel zoals waargenomen in experimenten 9.2 en 9.4.

11. Wanneer een gelijke hoeveelheid xyleen (100 mL) in contact komt met warme hars (100 gram) op 45 °C en de kans krijgt om 25 minuten te mengen, zal de xyleen dan tot ontbranding te brengen zijn door middel van danwel spontane zelfontbranding, een vlammetje, een vonk of een warm oppervlak?

100 gram hars wordt opgewarmd tot 45 °C en vervolgens word 100 gram xyleen toegevoegd. Het mengsel wordt 25 minuten op 45 °C gehouden voordat er geprobeerd wordt om het te ontsteken met de verschillende ontstekingsbronnen. Deze experimenten beschrijven het limiterende scenario waarin zoveel xyleen aanwezig is dat de componenten niet zonder opzettelijke menging tot een homogeen mengsel verworden. Er is dus gekozen om het hars/xyleenmengsel niet met de hand tot een homogeen mengsel te roeren. Er zijn na 25 minuten nog duidelijk 2 lagen te zien in het mengsel (zie figuur 11.1), waarbij de xyleen bovenop de hars drijft. Het brandgedrag zal hieronder worden beschreven voor de tests waarbij ontsteking succesvol bleek, te weten ontsteking met een vlam en een 10 kV vonk (zie tabel 11.1).



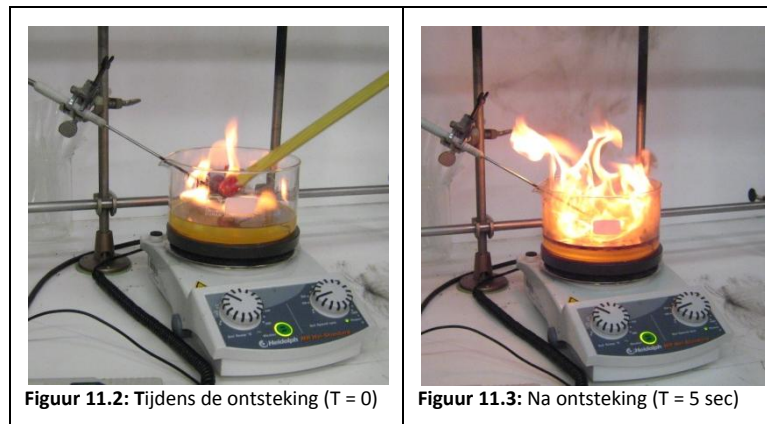
Tabel 11.1: Resultaten ontstekingstests (hars op 45 °C, 100 gr xyleen, 25 minuten op 45 °C, luchtvochtigheid 66 %).

Test nummer	Temperatuur mengsel (°C)	Ontstekingsbron	Testresultaat	Opmerkingen
11.1	45 °C	Geen	Geen ontbranding	
11.2	45 °C	Vlam	Ontbranding	
11.3	45 °C	Vlam	Ontbranding	100 mL xyleen, geen hars ^(a)
11.4	45 °C	Fornuisaansteker	Geen ontbranding	
11.5	45 °C	Lekdetectiepistool (10 kV)	Ontbranding	
11.6	45 °C	Lekdetectiepistool (55 kV)	Niet getest ^(b)	
11.7	45 °C	Warm oppervlak (180 °C)	Geen ontbranding	Er ontstaat witte nevel, de xyleen kookt

a: Dit betreft een onderzoek naar het brandgedrag van 100 mL brandend xyleen. **b:** 55 kV is niet getest omdat 10 kV voldoende was om het mengsel te laten ontbranden.

Test 11.2 Harsachtig product op 45 °C met 100 mL xyleen, ontstekingsbron vlam:

Nadat de hars en xyleen 25 minuten de tijd hadden gehad om te mengen werd geprobeerd het mengsel aan te steken met een vlam. Het mengsel komt tot ontbranding, de brand is aanzienlijk heftiger dan bij de testen met 5 mL xyleen; de omvang van de brand bereikt sneller een maximum, en de vlammen reiken tot hoog in de zuurkast. Onderstaande foto's geven de ontwikkeling van de brand weer tijdens de ontsteking en direct na de ontsteking, ongeveer 5 seconden later.



Tijdens het experiment is de temperatuur gemeten op T = 1, 2, 3 en 4 minuten, op deze tijdstippen zijn foto's gemaakt (zie onder). De temperatuur was respectievelijk 57, 69, 201 en 246 °C. Door de extra laagdikte van de 100 mL xyleen is het moeilijk om een exacte temperatuur van het mengsel te verkrijgen. De temperaturen op tijdstip 1 en 2 minuten zijn gemeten in het mengsel en de temperaturen op tijdstip 3 en 4 minuten zijn gemeten aan het oppervlak van het mengsel.



Door hevige roetvorming in de kristalliseerschaal en in het mengsel zelf kon na afloop van de experimenten niet vastgesteld worden of de warmteontwikkeling tijdens de brand verdere menging van de componenten tot gevolg had. Waarschijnlijk wordt de hevigheid van de branden in onderdeel 11 veroorzaakt door de grotere hoeveelheid xyleen, welke mogelijk aan het brandende oppervlak als vrijwel ongemengde xyleen aanwezig is. Het is niet met zekerheid te zeggen of de hars in deze experimenten tot 4 minuten ook tot ontbranding is gekomen. De temperatuur is hier echter hoog genoeg voor gebleken. Ook wijst de hoeveelheid aangetroffen roet in de kristalliseerschaal op het ontstaan van een harsbrand.

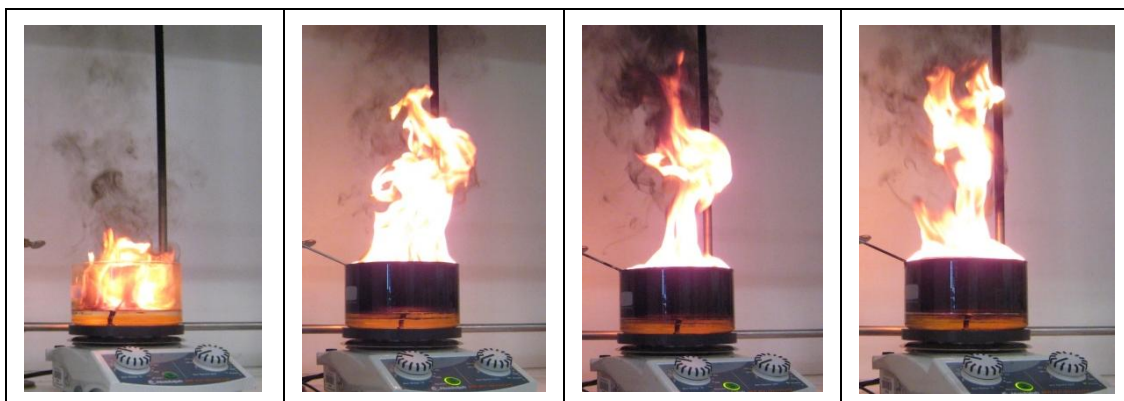
Test 11.3 100 mL xyleen, ontstekingsbron vlam:

Om hier meer inzicht in te krijgen is een brandtest test uitgevoerd met 100 mL xyleen op 45 °C. Het xyleen is aangestoken met een vlam, de temperatuur op T = 1, 2, 3 en 4 minuten bedroeg respectievelijk 119, 143, 180 en 229 °C. Onderstaande foto's geven de brand weer direct na ontsteking (T = 0) en na 1, 2, 3 en 4 minuten. De brand dooft niet uit binnen vier minuten. Wederom is duidelijk te zien dat gedurende het experiment (4 minuten) puur xyleen heftiger brandt dan een mengsel van hars en 5 mL xyleen. Wat betreft de ontwikkeling en het karakter van de brand oogt dit experiment als testen 11.2 en 11.5. De kristalliseerschaal bleef langer doorzichtig, wat een aanwijzing is voor verminderde roetvorming.



Test 11.5 Harsachtig product op 45 °C met 100 g xyleen, ontstekingsbron lekdetectiepistool 10 kV:

Nadat de hars en xyleen 25 minuten de tijd hadden gehad om te mengen werd geprobeerd het mengsel aan te steken met een vonk van 10 kV. Het mengsel vliegt onmiddellijk in brand en de brand is aanzienlijk heftiger dan bij de testen met slechts 5 mL xyleen. De brand neemt snel in hevigheid toe, door de forse toename van de brand en de hoogte van de vlammen is dit experiment uit veiligheidsoverweging vroegtijdig na 3 minuten beëindigd. Tijdens het experiment is de temperatuur gemeten op T = 1, 2 en 3 minuten, welke respectievelijk 113, 170 en 175 °C bedroeg. Onderstaande foto's geven de opstelling weer enkele seconden na ontsteking (T = 0) en op T = 1, 2 en 3 minuten.



Conclusie

Opsommend kan het volgende geconcludeerd worden betreffende het brandgedrag van de pure hars in afwezigheid van xyleen:

- De hars kan niet worden ontstoken met de ontstekingsbronnen zoals gedefinieerd in de onderzoeksopzet, te weten een vlammetje, een vonk, of warm oppervlak bij alle onderzochte temperaturen, te weten kamertemperatuur, 45 °C, 60 °C, 70 °C en 80 °C.
- De hars kan wel worden ontstoken met een vlam wanneer de hars een temperatuur van circa 200 °C heeft bereikt. Karakteristiek bij het bereiken van een temperatuur van 200 °C is de vorming van een witte nevel boven het oppervlak van de warme hars. Er zijn geen experimenten uitgevoerd bij het door de producent opgegeven vlampunt van 160 °C.
- De hars kan wel worden ontstoken wanneer aan circa 100 g hars een hoeveelheid reeds brandend xyleen (5 mL) wordt toegevoegd. De brand breidt zich uit en dooft niet, zelfs nadat redelijkerwijs verondersteld kan worden dat alle xyleen opgebrand is.

In aanwezigheid van xyleen kan het volgende worden geconcludeerd betreffende het gedrag van hars/xyleenmengsels:

- Een vat met 100 g hars met een temperatuur van 45 °C en 5 mL xyleen kan niet worden ontstoken door middel van spontane zelfontbranding of met een warm oppervlak.
- Een vat met 100 g hars met een temperatuur van 45 °C en 5 mL xyleen kan wel worden ontstoken door middel van een vlam of een vonk, waarbij opgemerkt moet worden dat de xyleen vóór ontsteking bovenop de hars drijft.
- Wanneer een vat met 100 g hars en 5 mL xyleen gedurende 25 minuten de tijd krijgt te vermengen tot een homogeen mengsel kan dit niet meer ontstoken worden door eender welke ontstekingsbron.
- Wanneer een vat met 100 gram hars en 100 mL xyleen gedurende 25 minuten de tijd krijgt te vermengen kan dit ontstoken worden met behulp van een vlam of een vonk, waarbij opgemerkt moet worden dat na 25 minuten nog geen homogeen hars/xyleen mengsel gevormd is en vóór ontsteking nog steeds een laag xyleen bovenop de hars drijft. De ontbranding van dit mengsel leidt ook tot een uitbreidende brand, die intenser werd gekarakteriseerd dan de brand van 100 g hars + 5 mL xyleen.
- Het is niet onderzocht hoe een homogeen mengsel van 100 gram hars en 100 mL xyleen zich gedraagt onder bovenstaande omstandigheden.
- In de gebruikte testopstelling brand 5 mL xyleen na ontsteking gedurende circa 60 seconden.
- In de gebruikte testopstelling brand 100 mL xyleen na ontsteking langer dan 4 minuten.

Betreffende de oplosbaarheidseigenschappen van de hars werd geconcludeerd dat deze niet oplost in een waterige ammoniakoplossing met pH 10, maar slechts bovenop de waterige fase blijft drijven. In xyleen is de hars in elke verhouding mengbaar. Wel moet opgemerkt worden dat voor snelle menging enig roeren vereist is, hetgeen door de hoge viscositeit van het harsachtige product veroorzaakt wordt.

Onderzoek naar de chemische samenstelling van de brandbare witte nevel welke zich vormt uit de vloeibare hars bij een temperatuur van circa 200 °C wees uit dat deze voornamelijk de meest laagkokende componenten van de hars bevat, te weten isomeren van mono(1-fenylisopropyl)fenol en isomeren van het dimerisatieproduct van methylstyreen. Hoewel van deze verbindingen geen brandbaarheidsgegevens beschikbaar zijn, kan chemisch gezien aangenomen worden dat deze verbindingen brandbaar zijn. Er werden geen producten waargenomen in de damp die zouden kunnen ontstaan bij degradatie van de hars.

Uit het bovenstaande wordt geconcludeerd dat de hars, hoewel deze bij temperaturen tot 80 °C in geen geval tot ontsteking gebracht kon worden, door de aanwezigheid van brandend xyleen tot een zodanige temperatuur gebracht kan worden dat een zichzelf uitbreidende harsbrand kan ontstaan. Wanneer xyleen toegevoegd wordt aan de warme hars, zullen beide componenten afhankelijk van de mate van mechanische menging danwel door convectieve en diffusieve mengprocessen met elkaar mengen. Een homogeen mengsel van een kleine hoeveelheid xyleen (5 mL op 100 g hars) kan niet worden ontstoken bij 45 °C; wanneer deze hoeveelheid xyleen in niet-gemengde staat bovenop de hars aanwezig is zal een zichzelf uitbreidende brand ontstaan na succesvolle ontsteking.

11-07-2011
Amsterdam