

# Uniepalnianie tworzyw sztucznych

■ JACEK IWKO

## Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych

**W artykule przedstawiono podstawy metod uniepalniania tworzyw sztucznych ze wskazaniem na mechanizmy uniepalniania oraz rodzaje antypirenów ze względu na pierwiastek inhibitujący proces palenia. Omówiono aktualne trendy obowiązujące w tej dziedzinie, szczególnie w kierunku zmniejszenia szybkości wydzielania ciepła oraz emisji dymu. Przedstawiono również zwięzłe metody badań odporności materiałów polimerowych na palenie, koncentrując się głównie na klasach palności opracowanych na podstawie standardów UL (Underwriters Laboratories) oraz tzw. Euroklas, które zaliczają obowiązywać we wszystkich państwach europejskich.**

### Metody uniepalniania materiałów polimerowych

Środki zmniejszające lub opóźniające palność tworzyw sztucznych należą do ogromnej grupy związków chemicznych. Różnorodność zarówno ich budowy, jak również sposobu działania na materiał polimerowy powodują, że nie istnieje uniwersalny antypiren, który znalazłby zastosowanie jako dodatek do wszystkich materiałów polimerowych.

Właściwości tworzyw sztucznych, w tym ich cechy palne zależą oczywiście od właściwości wszystkich składników mieszanki. Najczęściej decydujące znaczenie ma tu polimer, lecz wszystkie dodatki, a nawet zanieczyszczenia wywierają pewien wpływ na właściwości materiału, co umożliwia regulowanie w szerokim zakresie właściwości tworzywa. Najczęściej stosuje się dodatki polepszające podstawowe właściwości polimeru, lecz niekiedy poprawiając jedną właściwość, pogarsza się inne. Z punktu widzenia cech pożarowych dobrym

przykładem może tu być PVC – twardy poli(chlorek winylu) ma duży indeks tlenowy i jest uważany za polimer niepalny (klasa palności VO – objaśnienia w dalszej części), natomiast dodatek plastyfikatora powoduje, że wprawdzie poprawiają się właściwości mechaniczne i przetwórcze, lecz palność tego materiału znacznie wzrasta (klasa palności V2) oraz obniżają się jego właściwości elektryczne.

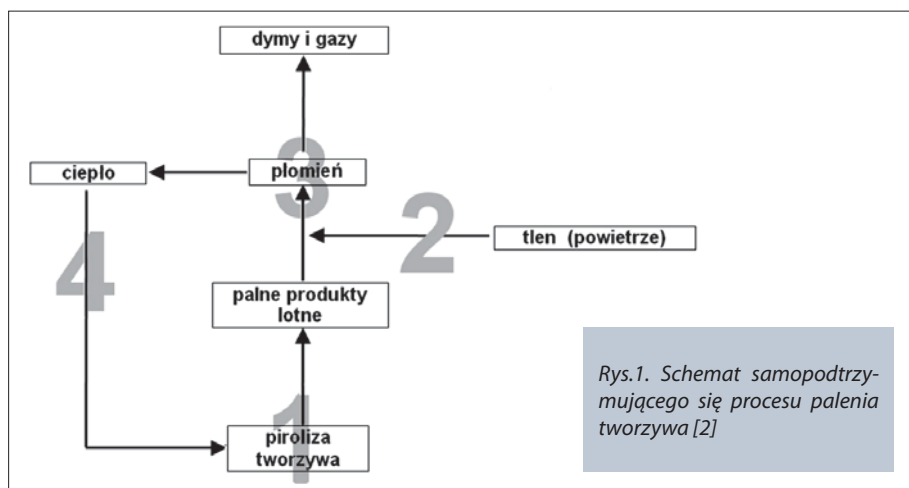
Zmniejszania palności wynikającego ze stosowania antypirenów nie należy rozpatrywać w stosunku do pojedynczych związków wprowadzonych do polimeru, lecz z punktu widzenia całej palącej się kompozycji polimerowej. Jak wspomniano wcześniej, występowanie zagrożeń pożarowych zależy głównie od:

- zapalności tworzywa;
- szybkości rozprzestrzeniania się ognia;
- szybkości uwalniania energii cieplnej do otoczenia;
- powstawania toksycznych produktów spalania;
- stopnia korodującego działania powstających gazów.

Skuteczność antypirenów stosowanych przed rokiem 1970 [12] była oceniana

na podstawie ich zdolności do opóźniania zapalności materiału oraz zmniejszania szybkości rozprzestrzeniania się ognia. Po tym okresie nastąpił przełom w badaniach nad środkami zmniejszającymi palność tworzyw, a dowodzą tego badania prowadzone w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Główna uwaga skupia się w nich na szybkości wydzielania energii cieplnej oraz ilości i rodzaju toksycznych produktów pirolizy i spalania tworzyw [12, 13].

Idealny środek opóźniający lub zmniejszający palność powinien eliminować wszystkie wymienione powyżej zagrożenia pożarowe. W praktyce jest to niestety niemożliwe i wymaga najczęściej pewnego kompromisu. Decyzja o zastosowaniu odpowiedniego antypirenu powinna być podjęta ostrożnie i z rozwagą. Antypiren może np. spełniać doskonale swoją rolę, ale jedynie do momentu zapalenia się kompozycji. Innym przykładem mogą być dobre właściwości uniepalniające dany materiał, lecz po zapaleniu następuje wzmoczone wydzielanie się toksycznych gazów. Jedną z dróg rozwiązania tego problemu może być modyfikacja stosowanego tworzywa do materiału bardziej stabilnego termicz-



Rys.1. Schemat samopodtrzymującego się procesu palenia tworzywa [2]

nie, zawierającego najczęściej w swojej budowie ugrupowania aromatyczne. Rozwiązania tego typu stosuje się głównie w tworzywach termo- i chemoutwardzalnych, wiążą się one jednak z wysokim kosztem uzyskania tych materiałów. Tańszym procesem jest uniepalnianie materiałów polimerowych na drodze fizycznego ich mieszania z odpowiednim antypirenem. Rozwiązanie takie jest stosowane głównie w przypadku modyfikacji tworzyw termoplastycznych [14].

Rola działania środków zmniejszających palność tworzyw polega przede wszystkim na przerwaniu wszelkimi możliwymi sposobami cyklu samopodtrzymującego się palenia, którego schemat przedstawiono na rys. 1. Cyframi 1–4 oznaczono możliwe miejsca przerwania cyklu.

Dodatki zmniejszające palność materiałów polimerowych mogą ingerować w przedstawiony cykl następująco [2]:

- zmieniając przebieg pirolizy poprzez zmniejszenie ilości palnych, lotnych produktów małowcząsteczkowych, a sprzyjając tworzeniu się mniej palnej, zwęglonej powłoki pełniącej rolę bariery pomiędzy tworzywem a płomieniem (1);
- odcięcie dopływu tlenu (2);
- hamowanie rozprzestrzeniania się ognia za pomocą zawartych w nich chlorowcopochodnych, które skutecznie dezaktywują wolne rodniki sprzyjające procesowi palenia (3);
- zmniejszając ilość ciepła wydzielanego przez płomień i sprzężonego z całym procesem, co zapobiegnie kolejnym reakcjom pirolizy (4).

## Podział środków zmniejszających palność

Środki opóźniające palenie (antypireny) są to związki chemiczne, które inhibują proces zapalenia się oraz wpływają na zmniejszenie szybkości reakcji pirolizy i/lub utleniania się tworzyw podczas kontaktu z płomieniem. Można je podzielić w zależności od rodzaju polimeru na [15]:

- związki reaktywne, gdzie atomy pierwiastków zmniejszających palność zostały wbudowane w cząsteczki polimerów podczas syntezy lub sieciowania; stosuje się je głównie do poliestrów, poliuretanów czy epoksydów;
- związki addytywne, które nie reagują z polimerem i są dodawane w procesie przetwarzania; stosowane są głównie do termoplastów.

Typowymi grupami związków addytywnych stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych są [15]:

- niepalne napełniacze mineralne (powodują „rozcieńczenie” tworzywa podatnego na palenie);

- związki zdolne do reakcji endotermicznych, np. dehydratacji, dekarboksylacji (zmniejszają ilość ciepła w strefie spalania);
- związki hamujące proces depolimeryzacji (wydzielające się monomery to na ogół związki palne, powiększające strefę płomienia);
- powłoki ochronne zdolne do wytworzenia bariery ognioochronnej, która dodatkowo może tworzyć strukturę porowatą – tworzy się w ten sposób powłoka izolacyjna odcinająca głębsze warstwy polimeru od dostępu ognia.

## Rodzaje związków zmniejszających palność ze względu na pierwiastek inhibujący

Palność tworzyw sztucznych zmniejszyła się do niedawna najczęściej poprzez dodatek do materiałów polimerowych związków chloru lub bromu lub też poprzez wprowadzenie w ich strukturę chemicznie związanego chlorowca w postaci odpowiednich związków. Jak wspomniano w pierwszej części artykułu, bardzo duże znaczenie dla procesu spalania mają reakcje zachodzące w fazie gazowej o charakterze rodnikowym. Procesy te są bardzo skutecznie hamowane przez rodniki chloru i bromu powstające z rozkładu antypirenów halogenowych, takich jak chloroparafina (zawierająca do 70% wag.  $Cl_2$ ), HET czy aromatyczne związki bromu, stosowane zazwyczaj synergicznie z tlenkiem antymonu  $Sb_2O_3$  lub związkami fosforowymi. Dodatkową korzyścią stosowania tego typu antypirenów jest ich niska cena. Związki bromu, takie jak np. polibromowane etery difenyłowe, tetrabromobisfenol A czy bromowane poliolefiny są częściej stosowane od pochodnych chlorowych, jako że wykazują lepsze właściwości opóźniające palenie, jednak charakteryzują się większą emisją dymu w czasie ich spalania [2, 4, 5, 8, 9, 11, 14, 22, 24, 25].

Efekty synergiczne zachodzące pomiędzy różnymi związkami chemicznymi zaliczyć należy do jednych z najważniejszych zjawisk przy omawianiu systemów opóźniających palenie (FRS, *Flame Retardant Systems*). Synergizm typu halogen – antymon obserwowany jest głównie przy uniepalnianiu poliestrów, poliamidów, poliolefin, poliuretanów, PAN i PS. W przeciwieństwie do związków halogenowych, które działają hamująco na proces palenia tylko w fazie gazowej, zastosowanie układów halogen – antymon powoduje, że wydzielający się w pierwszej chwili halogenowodór (HCl lub HBr) reagując z  $Sb_2O_3$  wydzielają zarówno  $SbCl_3$ , który uwalniany do fazy gazowej hamuje procesy spalania przebiegające w tej

fazie, jak również  $SbOCl$ , który pozostając w fazie stałej, również wpływa hamująco na proces palenia. Zatem działanie hamujące ma miejsce w obu fazach, co znakomicie polepsza zamierzony efekt [16].

W krajach członkowskich UE dąży się jednak obecnie do ograniczenia stosowania metody uniepalniania z wykorzystaniem chlorowców. Choć jest ona bardzo skuteczna i tania, to jednak wydzielające się w trakcie spalania chlorowodór i bromowodór jako związki silnie korozyjne i drażniące oraz występujące duże zadyrmienie będące efektem stosowania aromatycznych związków bromu spowodowały, że podjęte zostały próby znalezienia alternatywnych rozwiązań. Działania te nawiązują do rządowych projektów zalecających ograniczenia w stosowaniu chlorowców. Należy pamiętać, że straty wynikłe z korozji urządzeń znajdujących się w strefie pożaru, a wywołane przez halogenowodory obecne w gazach pożarowych często przekraczają bezpośrednie straty pożarowe. Istnieje w związku z tym duże prawdopodobieństwo, iż w najbliższych latach obowiązkowe stanie się odstąpienie od stosowania halogenowych modyfikatorów uniepalniających [16].

Obecnie dominuje kierunek uniepalniania na drodze wprowadzania związków addytywnych, a więc nie łączących się z polimerem. W tym zakresie przeważają doniesienia o stosowaniu antypirenów bezhalogenowych, w tym związków fosforu. Gazowe produkty rozkładu związków zawierających fosfor są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej [18]. Do podstawowych grup związków fosforowych należą fosforany alkilowe i aryłowe. Stosuje się niekiedy również nieorganiczne materiały fosforowe, głównie czerwony fosfor oraz poli(fosforan amonowy) [8]. Korzyści stosowania tego typu antypirenów to przede wszystkim, oprócz podwyższonej odporności na palenie, zmniejszona emisja dymu oraz brak toksycznych produktów spalania. Tworzywa polimerowe zawierające fosfor ulegają ponadto w fazie stałej dekompozycji termicznej z wydzieleniem kwasu fosforowego, który w końcowym efekcie dehydrogenuje polimer, wskutek czego tworzy się ochronna warstwa koksu. Mechanizm ten jest szczególnie efektywny w przypadku modyfikacji polimerów o dużej zawartości tlenu [8]. Jednak stosowanie związków fosforu w polimerowych materiałach konstrukcyjnych nie jest pozbawione wad, z których ważniejszymi są mniejsza odporność termiczna oraz zwiększona chłonność wody.

Szczególnie dużo korzyści daje stosowanie antypirenów stanowiących związki fosforowo–azotowe. Pomiędzy fosforem i azotem występuje bowiem również

efekt synergiczny, który znacząco wpływa na poprawę odporności materiałów polimerowych na palenie [2, 4, 5, 8, 22, 24, 25]. Największą rolę wśród tej grupy uniepalniaczy mają wszelkie amonowe pochodne fosforowe. Sugeruje się głównie stosowanie polifosforanu amoniowego lub poli(fosforanu melaminy). W przemyśle uzyskano dobre wyniki uniepalniając żywicę poliestrową z wykorzystaniem właśnie połączeń melaminowo – fosforowych [8,16]. Efekt synergiczny występujący w przypadku omawianych związków nie jest zależny od stosunku wagowego azot – fosfor, a raczej od zastosowanych związków azotowych. Np. użycie zamiast związków aminowych nityli także zawierających azot spowoduje efekt przeciwny do zamierzonego [4, 26], a więc zmniejszenie odporności na palenie.

Bardzo popularną techniką uniepalniania tworzyw jest modyfikacja antypirenami działającymi poprzez endotermiczną dehydratację [2, 4, 5, 8, 9, 16, 18, 21, 24, 25]. W tej grupie dominuje stosowanie  $Mg(OH)_2$  i  $Al(OH)_3$ , ale dotyczy to tylko specjalnych ich gatunków, charakteryzujących się zmodyfikowaną powierzchnią i odpowiednimi wymiarami ziaren materiału [4, 16]. Pod wpływem podwyższonej temperatury następuje rozkład tych materiałów, co powoduje obniżenie temperatury tworzywa. W wyniku rozkładu wydziela się para wodna, która rozcieńcza gazowe produkty dekompozycji polimeru, zmniejszając w ten sposób ich palność. Tworzące się w wyniku ich rozkładu tlenki magnezu i glinu mają stosunkowo dużą pojemność cieplną, co dodatkowo obniża temperaturę polimeru. Ostatnie badania [10] wskazują również, że zastosowanie wodorotlenku magnezu  $Mg(OH)_2$  nie tylko wywołuje efekt uniepalnienia w wyniku jego termicznej analizy, ale również powoduje znaczne zmniejszenie ilości powstającego dymu i, co ciekawe, zmianę barwy dymu z ciemnej, z dużą ilością cząstek stałych, na dym o kolorze jasnym. Ma to szczególne znaczenie podczas akcji ratowniczych w pożarach, umożliwia bowiem łatwiejsze znalezienie poszkodowanych oraz dróg ewakuacji. Zastosowanie wodorotlenków powoduje ponadto wydatne zmniejszenie kwasowości produktów spalania. Istotną wadą wodorotlenków jako opóźniaczy palenia jest konieczność zastosowania znacznych ilości tych czynników w celu uzyskania odpowiedniego efektu uniepalniającego (ponad 50%), co powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych tworzyw [18, 21].

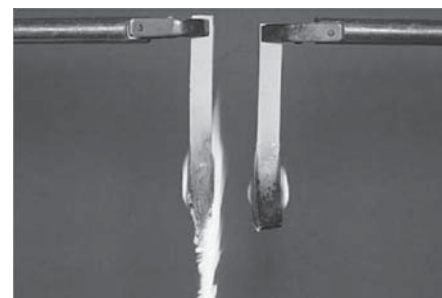
W ostatnich latach zaczęto rozwijać kierunek uniepalniania tworzyw konstrukcyjnych poprzez dodawanie związków boru [2, 4, 5, 16, 25]. Stosuje się tutaj głównie borany cynku i innych metali oraz kwas bo-

rowy. Działają one głównie jako antypireny synergiczne, wzmacniając działanie innych związków zmniejszających palność, głównie chlorowych. Zmniejszają one również emisję dymu w trakcie spalania [8, 16].

W badaniach najnowszych znaleźć można prace wykazujące bardzo dobre efekty uniepalniające oraz zmniejszające dymotwórczość z wykorzystaniem antypirenów cynowo – cynkowych [16, 19, 20]. Skuteczność tej metody modyfikacji, głównie za pomocą heksahydroksycynianu (IV) cynku  $Zn[Sn(OH)_6]$ , wykazano w odniesieniu do prawie wszystkich tworzyw, w tym głównie termoplastów. Stabilizujący wpływ tego typu uniepalniaczy tłumaczy się utworzeniem przez związki cyny skutecznej bariery powierzchniowej, blokującej transport ciepła ze strefy spalania do głębszych warstw materiału [19].

Od niedawna, szczególnie w odniesieniu do żywic poliestrowych stosuje się modyfikacje polegające na otrzymaniu tzw. węglowych powłok ognioochronnych, które pod wpływem źródła ciepła pęcznią (powłoki puchnące – *intumescent coatings*), tworząc porowatą, zwęgloną masę chroniącą materiał przed dostępem ognia [2, 5, 8, 14, 17, 24, 25]. Mechanizm tworzenia powłoki ochronnej nie został jeszcze dokładnie zbadany. Stwierdzono, że aby tworzywo wykazywało tendencję do tworzenia piankowych powłok ochronnych musi zawierać w sobie co najmniej trzy klasy związków [24, 26]: kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się in situ podczas jego ogrzewania), związek polimerowy (posiadający ugrupowania hydroksylowe lub ich pochodne) oraz związek azotowy (aminę lub amid). Przypuszcza się, że powłoka ognioochronna powstaje w wyniku reakcji dehydratacji polimeru zachodzącej w obecności energii cieplnej i kwasu jako promotora zwęglania. Substancje lotne tworzą się podczas degradacji termicznej aminy/amidu, jak również podczas dehydratacji i degradacji samego polimeru i powodują pęcznienie powłoki. Wyszukiwano również propozycje, że amina/amid katalizuje reakcję dehydratacji polimeru prowadzącą do powstawania zwęglonej bariery [14, 24]. Powłoki puchnące jako opóźniacze palenia nie są jednak pozbawione wad. Znaczna cena odpowiednio modyfikowanych tworzyw oraz ich słabe właściwości elektryczne [23] są podstawową barierą w szerokim ich zastosowaniu.

W ostatnich latach obserwuje się duży wzrost zainteresowania dodatkiem nanonapełniaczy, jako modyfikatorów różnych właściwości materiałów polimerowych, w tym również ich cech ognioodpornych. Zwiększoną odporność na palenie uzyskuje się już przy niewielkiej zawartości mont-



Rys.2. Porównanie spalania próbek kopolimeru EVA (po lewej) oraz nanokompozytu EVA/MMT [28]

morylonitu, rzędu 2-6% [4, 5, 24, 28].

Ponieważ główną siłą napędową pożaru jest szybkość uwalniania ciepła HRR, o czym była mowa w pierwszej części artykułu, wysiłki przy otrzymywaniu nowych rodzajów antypirenów powinny być położone głównie na to, aby w szczególności przyczyniły się do obniżenia wartości HRR podczas spalania tych materiałów. I tak, przeprowadzone badania [4, 23, 24] wskazują wyraźnie, że stosowanie nanonapełniaczy znacznie obniża maksymalną wartość HRR. PS zmodyfikowany tylko 3% montmorylonitu (MMT) wykazuje zmniejszenie wysokości piku HRR o 48%, modyfikacja kopolimeru EVA oraz PA-6 za pomocą 5% MMT obniża wielkość piku HRR o 47% w przypadku EVA, a aż o 63% dla PA-6 [23].

Stwierdzono, że już przy zawartości ok. 2% MMT zmniejszeniu ulega nie tylko HRR, ale również ilość wydzielanych produktów lotnych. Zaobserwować można ponadto zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się płomienia oraz całkowite zahamowanie niebezpiecznego zjawiska spadania kropli płonącego tworzywa, co zobrazowano na rys. 2 [28].

Osiągnięcie znacznej poprawy stabilności termicznej tworzyw polimerowych przy zastosowaniu tak niewielkich ilości nanomodyfikatora jest szczególnie atrakcyjne w porównaniu do innych antypirenów. Poprawie ulegają bowiem niektóre właściwości mechaniczne i fizyczne tak otrzymanych tworzyw polimerowych, takie jak sztywność (bez zmiany udarności), stabilność wymiarowa czy właściwości barierowe. Wzrasta również ich odporność chemiczna [1, 6, 29, 30].

Korzystny efekt stosowania nanonapełniaczy na poprawę właściwości uniepalniających tłumaczy się w literaturze kilkoma podstawowymi mechanizmami [16]. Po pierwsze, podkreśla się zwiększoną zdolność nanokompozytów do tworzenia w procesie spalania ochronnej warstwy koksu, która uniemożliwia swobodny transport odpowiednich składników z i do obszaru spalania. Z drugiej strony, wskazuje się na zwiększoną zdolność wmiatania wolnych rodników przez dodatki nieorganiczne w podwyższonych temperaturach,

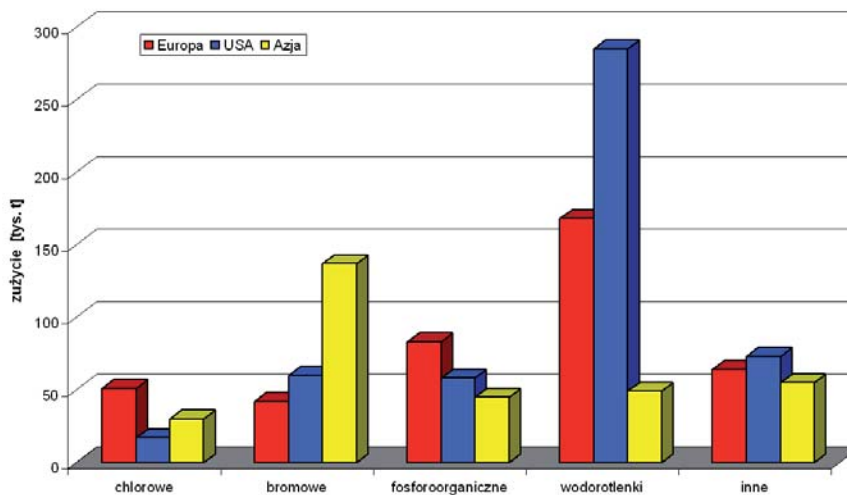


co w rezultacie powoduje przerwanie kinetycznego łańcucha palenia. Nanododatki rozmieszczone w nieuporządkowany sposób w tworzywie mogą także działać inhibitująco na proces palenia poprzez wydłużenie drogi lotnych związków organicznych do granicy płomienia.

Biorąc pod uwagę różne czynniki, o których mowa poniżej, najbardziej popularnymi antypirenami w Europie oraz w Stanach Zjednoczonych są związki z grupy wodorotlenków, co liczbowo przedstawiono na rys 3. W Azji natomiast dominuje wykorzystanie związków bromu, gdzie ich zużycie ponad trzykrotnie przekracza zużycie wodorotlenków (w Europie i USA zużycie wodorotlenków jest prawie 4-krotnie większe od retardantów bromowych) [8, 9]. Należy pamiętać, że różnice te wynikają nie tyle z ilości i rodzaju wytwarzanych produktów z różnych materiałów polimerowych w różnych częściach świata, lecz w głównej mierze z międzynarodowych i krajowych uregulowań prawnych w dziedzinie dopuszczalności stosowania różnego typu związków chemicznych wchodzących w skład retardantów pod kątem ich wpływu na środowisko i zdrowie człowieka, jak również różnych standardów palności oraz dopuszczalnych norm bezpieczeństwa w różnych krajach dla uniepalnianych tworzyw polimerowych znajdujących zastosowanie w przemyśle elektrycznym i elektronicznym, budowlanym, transporcie itd. Zużycie retardantów w świecie wzrasta powoli, ale systematycznie i w roku 2004 wynosiło 1,5 miliona ton przy stabilnym od kilku lat wzroście ok. 5% rocznie [25].

## Metody badań odporności tworzyw na zapłon i spalanie

Odporność materiałów polimerowych na palenie określić można za pomocą umownych wskaźników jakościowych i rzadziej ilościowych, wyznaczanych wieloma metodami badawczymi różniącymi się zarówno warunkami pomiaru, jak i kształtem oraz wymiarami próbek. Określa się przy tym podatność na zapoczątkowanie reakcji spalania, szybkość rozprzestrzeniania się płomienia, odporność na penetrację ognia w głąb tworzywa, efekty cieplne spalania, skład jakościowy i ilościowy gazowych produktów spalania (również w aspekcie ich toksyczności) oraz gęstość wydzielającego się dymu [21]. Normy odniesienia opracowane są zarówno na szczeblu państwowym (polska PN, niemiecka DIN, angielska BS, włoska UNI, amerykańska ASTM i in.), jak i międzynarodowym (ISO dla wyrobów technicznych i IEC specyficzne dla zastosowań elektrycznych). Istnieją również, uznawane w skali międzyna-



Rys. 3. Zużycie retardantów w zależności od ich rodzaju oraz regionów świata w 2001 r. [9]

wej, tzw. standardy UL (*Underwriters Laboratories*).

Metodą chyba najczęściej stosowaną w Polsce, charakteryzującą w sposób ilościowy odporność na zapłon i spalanie tworzyw jest wyznaczanie wskaźnika tlenowego *OI* (*Oxygen Index*). Wskaźnik ten oznacza najmniejsze objętościowe natężenie przepływu tlenu w mieszaninie z azotem, które w określonych warunkach pomiaru podtrzymuje stałe palenie się próbki tworzywa. Metoda ta jest wciąż udoskonalana i rozwijana, m.in. po zmodyfikowaniu można ją wykorzystać do badania tworzyw w postaci granulatu, włókien, folii, pianek, a nawet do scharakteryzowania gazowych produktów rozkładu tworzyw [21].

Zalety tej metody spowodowały duże zainteresowanie opracowaniem modeli matematycznych, umożliwiających teoretyczne wyznaczenie wartości *OI* tworzyw i uzależnienie jej od budowy chemicznej polimeru, składu tworzywa, kształtu próbki oraz warunków procesu spalania. Na uwagę zasługuje tu model Kanury [21] uwzględniający wprawdzie najwięcej czynników wpływających na proces palenia się tworzywa, ale wprowadzający również wiele założeń nie do końca potwierdzonych doświadczalnie. Model ten, jak i wiele innych, umożliwia oczywiście wyznaczenie jedynie przybliżonej wartości *OI* nie

uwzględniając w większości przypadków skład tworzywa, niektórych warunków spalania, jak również metody przetworstwa badanego wyrobu. Z tego też względu wartość *OI* wciąż najczęściej wyznacza się doświadczalnie.

W literaturze opisano też wiele innych metod badania palności tworzyw, spośród których najczęściej wymienia się metody wykorzystujące sposób wg normy UL 94. Standardy UL są przypuszczalnie najpowszechniej stosowanymi na całym świecie normami charakteryzującymi tworzywa sztuczne jako surowce.

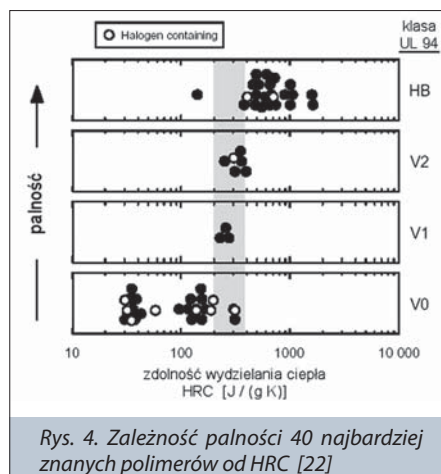
Wyróżnić można kilka typów pomiarów palności wykorzystujące normę UL 94 różniące się m.in. sposobem ułożenia próbki (pionowe i poziome) oraz rodzajem i grubością badanego materiału. Dla tworzyw sztucznych najbardziej powszechne zastosowanie ma norma UL 94 V, która określa cztery klasy materiałów zdefiniowane (wg wzrastającej palności) jako V0, V1, V2 oraz HB. Opisuje ona nie tylko właściwości palne próbki rozumiane jako czas palenia, ale również charakteryzuje materiał pod względem odrywania się z niego płonących kropli. W tabeli 1 scharakteryzowano wszystkie cztery klasy materiałów.

Właściwości palne polimerów są w oczywisty sposób powiązane z ich zdolnością wydzielania ciepła HRC (*Heat Release Ca-*

Tabela 1. Klasy palności dla materiałów polimerowych wg normy UL 94V [15]

klasa	kryteria
V0	$t_{pal} < 50$ , bawełna nie zapala się
V1	$t_{pal} < 150$ , bawełna nie zapala się
V2	$t_{pal} < 150$ , bawełna zapala się
HB	Nie spełnia powyższych kryteriów

$t_{pal}$  – suma czasów (najdłuższych) palenia pięciu z dziesięciu poddanych testowi próbek [s]  
bawełna – próbka bawełny umieszczona pod palącą się próbką w celu analizy jej zapalenia od płonących kropli tworzywa



Rys. 4. Zależność palności 40 najbardziej znanych polimerów od HRC [22]

pację), co zostało dobrze zobrazowane na rys. 4. Widać wyraźnie, że polimery, dla których  $HRC < 200 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , sklasyfikowane zostały do grupy V0 materiałów o najlepszych właściwościach niepalnych, natomiast tworzywa o  $HRC > 400 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  są w grupie HB o najmniejszej odporności na palenie. Podział materiałów na klasy palności V0, V1, V2 oraz HB koreluje zatem bardzo dobrze z odpowiednimi zakresami wartości HRC.

Jak wspomniano w pierwszej części artykułu, najbardziej istotną wielkością z punktu widzenia ochrony pożarowej jest szybkość uwalniania ciepła, która może być postrzegana jako siła napędowa tego procesu. Z inżynierskiego punktu widzenia uniwersalnym testem dla uniepalnianych tworzyw sztucznych jest kalorymetr stożkowy. Oprócz średniej oraz szczytowej wartości HRR umożliwia on pomiary całkowitej ilości wydzielonego ciepła, średniego wydatku tlenu węgla (CO), średniej powierzchni zadymienia, wyznaczenie krzywych TGA i innych wielkości [23].

Wśród metod badawczych na uwagę zasługuje również badanie odporności na żarzenie, którego istota polega na pomiarze długości spalanej części próbki tworzywa i czasu jej spalania. Zapłon próbki jest wymuszony zetknięciem jej w ciągu 180s z prętym karborundowym rozgrzanym do temp. 955°C.

Do wyznaczania palności tworzyw stosuje się ponadto inne techniki pomiarowe, jak np. normę europejską SBI, próbę zapalności rozżarzonym drutem, wyznaczenie temperatury zapłonu i samozapłonu, badania termowizyjne, wydzielania dymu, badania toksyczności produktów rozkładu i spalania oraz symulacje przebiegu i efektów pożaru [21].

Na koniec warto nieco uwagi poświęcić obecnie obowiązującym przepisom budowlanym, a dokładniej klasyfikacji ogniowej materiałów budowlanych. W obecnie obowiązujących przepisach budowlanych wymagania odnośnie właściwości ogniowych materiałów lub wyrobów nie są zbyt restrykcyjne. Wynika to z faktu, że przepisy

te były tworzone w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku, a więc w czasach, gdy praktyka budowlana oparta była głównie na wielkiej płycie oraz osłonowych ścianach z betonu komórkowego, co gwarantowało stosunkowo wysokie bezpieczeństwo pożarowe. Kolejne ich nowelizacje to tylko niewielkie korekty, w których raczej zezwala się pod odpowiednimi warunkami na zastosowanie wyrobów palnych, nie wprowadzając zasadniczo ograniczeń dla materiałów o gorszych parametrach ogniowych. Jednak ostatnia dekada przyniosła w Polsce zasadnicze zmiany na rynku budowlanym. Wyższe wymagania odnośnie standardu użytkowego, energooszczędności i walorów estetycznych powodowały, że materiały mineralne zaczęły coraz częściej przegrywać pod względem konkurencyjności z wyrobami z tworzyw sztucznych. Wyraźne zwiększenie udziału tworzyw zaczęło jednak w coraz większym stopniu wpływać na bez-

pieczeństwo pożarowe budynków, co dotyczy zwłaszcza wyrobów izolacji cieplnej [7].

Pochodząca z lat osiemdziesiątych klasyfikacja ogniowa materiałów budowlanych z różnych powodów nie odpowiada już obecnie stosowanym materiałom. Analogiczna sytuacja ma miejsce z klasyfikacją określającą stopień rozprzestrzeniania ognia, opartą na metodykach opracowywanych dla przestarzałych rozwiązań technologicznych – konstrukcyjnych. Obie te klasyfikacje operują charakterystykami opisowymi, co wywołuje nieporozumienia i wprowadza mylne opinie dotyczące bezpieczeństwa pożarowego budynków. Zaproponowano zatem [7] przejście na prosty i spójny system tzw. Euroklas, które jednoznacznie opisują materiały budowlane ze względu na:

- szybkość wydzielania energii;
- czas działania płomieni niezbędny do zapalenia się wyrobu;

Tabela 2. Euroklasy – klasyfikacja podstawowa [27]

Euroklasa	kryteria materiału	przykłady
A1	niepalny, minimalna wartość CS	wełna mineralna kamienna
A2	niepalny, WRP < 120 lub niska wartość CS, WRP < 120	płyta gipsowo - kartonowa
B	WRP < 120, zapalny małym płomieniem, L < 15	twardy PVC
C	WRP < 250, zapalny małym płomieniem, L < 15	sklejka z dodatkiem uniepalniacza
D	WRP < 750, zapalny małym płomieniem, L < 15	drewno ze środkami ognioochronnymi
E	zapalny małym płomieniem, L < 15	samogasnące, spienione tworzywa sztuczne
F	nie spełnia żadnych kryteriów	tworzywa sztuczne

WRP - współczynnik rozwoju pożaru (przyrost szybkości wydzielania energii) [W/s]  
L – droga przemieszczenia się płomienia [cm] w czasie t = 60 s  
CS – ciepło spalania [kJ/kg]

Tabela 3. Euroklasy - klasyfikacja dodatkowa: płonące krople [27]

klasyfikacja	kryteria	przykłady
d0	brak płonących kropli i odpadów płonących w ciągu 600 s	wełna mineralna
d1	brak płonących kropli i odpadów płonących dłużej niż 10 s w ciągu 600 s	sklejka
d2	nie spełnia kryteriów d0 ani d1	spieniony PS

Tabela 4. Euroklasy - klasyfikacja dodatkowa: dym [27]

klasyfikacja	kryteria	przykłady
s1	SWD < 30 i CID < 50	płyta gipsowo – kartonowa
s2	SWD < 180 i CID < 200	drewno ze środkami ognioochronnymi
s3	SWD < 180 lub CID < 200	guma, spieniony PU

SWD - szybkość wytwarzania dymu [m<sup>2</sup>/s]  
CID - całkowita ilość wytworzonego dymu [m<sup>2</sup>] w czasie 600 s

- szybkość i zasięg rozprzestrzeniania się płomieni.

Klasyfikację podstawową Euroklas przedstawiono w tabeli 2.

Przy pełnej klasyfikacji materiałów klas A2 – E uwzględnia się dodatkowo występowanie płonących kropli (podklasy d0, d1 i d2 – tabela 3) oraz wytwarzanie dymu (podklasy s1, s2 i s3 – tabela 4).

Do zakwalifikowania wyrobu do poszczególnych klas oraz podklas wykorzystywane są następujące badania [7]:

- badanie niepalności (wg ISO 1182);
- badanie wyznaczania ciepła spalania (wg EN ISO 1716);
- badanie reakcji na pojedynczy płonący przedmiot (nowa metoda badania);
- badanie zapalności przy małym płomieniu (wg EN ISO 11925-2).

Do oznaczenia klas A1 i A2 mają zastosowanie badania 1 i 2, dla klas A2, B, C i D – badanie 3, natomiast badanie 4 – dla klas B, C, D i E.

Szczegółowe wymagania związane z ochroną cieplną budynków określają rozporządzenie MSWiA z dn. 30 września 1997r. oraz Dz.U. nr 132/97 [7]. Zostały w nich zastrzone wcześniejsze wymagania, określone w PN-91/B-02020, głównie w obszarze budownictwa jednorodzinnego. Przykładowo, maksymalna wartość współczynnika przenikania ciepła  $k$  dla ścian warstwowych została zmniejszona z  $k = 0,55$  do  $k = 0,30$  W m<sup>2</sup> K<sup>-1</sup>. Oznacza to w praktyce zwiększenie grubości warstwy izolacyjnej lub zastosowanie materiałów o mniejszym współczynniku  $k$ .

Wprowadzone zmiany w przepisach są powodem, dla którego warto przyjrzeć się bliżej europejskim klasyfikacjom ogniowym materiałów. Istnieje bowiem duża szansa, że nowa klasyfikacja europejska materiałów budowlanych da w rezultacie nowe podejście do problematyki bezpieczeństwa budynków wykonanych z materiałów z tworzyw sztucznych. Nowa klasyfikacja ogniowa materiałów obejmować będzie kolejne grupy materiałów budowlanych i niedługo powinna się pojawić na opakowaniach wszystkich materiałów i wyrobów we wszystkich krajach europejskich. Wraz ze zmianą świadomości inwestorów, jasna i czytelna informacja pozwoli im na samodzielną ocenę właściwości danego materiału budowlanego [7, 27].

## Podsumowanie

Najbardziej perspektywicznym kierunkiem w rozwoju teorii bezpieczeństwa szerokiego użytkowania tworzyw sztucznych w przemyśle wydaje się być komputerowe modelowanie procesów spalania polimerów [3]. Doświadczalne badania makroskopowych właściwości procesów

spalania umożliwiają sprawdzenie poprawności modeli teoretycznych. Modelowanie pożarów w dużej skali, które stało się możliwe dzięki rozwojowi techniki komputerowej, dostarcza danych wyjściowych do prognozowania ryzyka zapalenia się wyrobów wykonanych z tworzyw i opracowania stosownych sposobów przeciwdziałania. Modelowanie takie umożliwia także ujawnienie ilościowych powiązań pomiędzy potencjalnym ryzykiem pożaru a wynikami laboratoryjnych badań, prowadzonych w małej skali nad spalaniem materiałów polimerowych.

Tylko w obiektach mieszkalnych w naszym kraju odnotowuje się rocznie ponad 23 tysiące pożarów [11]. Statystyki pożarowe wykazują, że zdecydowanie najwięcej ofiar pochłaniają pożary właśnie w budynkach mieszkalnych, w których w Polsce rocznie ginie ok. 500 osób, a 70% z nich to ofiary zetknięcia się z dymem i toksycznymi produktami spalania tworzyw sztucznych. W celu ciągłego zmniejszania strat osobowych i materialnych obserwuje się obecnie szybki rozwój prac nad różnego typu nowymi rodzajami antypirenów, opartymi m.in. na związkach cyny, synergicznych połączeniach azotu i fosforu oraz nanomodifikatorach. Również jednolita klasyfikacja materiałów budowlanych pod kątem ich właściwości palnych ułatwi świadomy wybór tych materiałów, które zapewnią większe poczucie bezpieczeństwa zarówno na etapie budowy, jak również w sytuacji wystąpienia pożaru. Oprócz opisanych powyżej modyfikacji materiałów polimerowych należałoby zwrócić większą uwagę na wyposażenie mieszkań w ciągle tak mało popularne w naszym kraju automatyczne czujniki dymu, które już we wczesnej fazie pożaru alarmują lokatorów o powstałym zagrożeniu, umożliwiając często ugaszenie pożaru w zarodku oraz znacznie ograniczając straty materialne, a co najważniejsze, ratując zdrowie i życie ludzkie.

## Literatura

- [1] Tien Y.I., Wei K.H., *Polymer*, 2001, 42, 3213.
- [2] Horrocks A.R., Price D., *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 2001.
- [3] Boryniec S., Przygocki W., *Polimery*, 1999, 44, 87.
- [4] Grand A.F., Wilkie Ch.A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marc Dekker Inc., New York 2000.
- [5] Murphy J., *Additives for Plastics*, Elsevier Sci. Ltd, 2001.
- [6] Kornmann X., Berglund A., Sterte J., *Pol. Eng. Sci.*, 1998, 38, 1351.
- [7] Praca zbiorowa, *Izolacje*, 2003, 4, 24.

- [8] Leisewitz A., Kruse H., Schramm E., *Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals*, Research Report of the German Federal Ministry for the Environment, Frankfurt/M 2000.
- [9] Materiały statystyczne firmy SRI Consulting, www.sriconsulting.com, 2001.
- [10] Garbarski J., Fabijański M., *Polimery*, 2004, 49, 283.
- [11] Sawicki T., *Bezpieczeństwo Pracy*, 2003, 7/8, 43.
- [12] Levchik S.V., Camino G. et al., *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 61, 507.
- [13] Costa L. et al., *J. Appl. Pol. Sci.*, 1998, 68, 1067.
- [14] Szczurek T., *Poliestry powłokotwórcze o zwiększonej odporności na palenie*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2003.
- [15] Żuchowska D., *Polimery Konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 2000.
- [16] Kicko-Walczak E., Jankowski P., *Polimery*, 2004, 49, 747.
- [17] Penczek P., *Mat. Konf. Flame Retardants 2000*, Londyn, 6-9.02.2000, 1, 105.
- [18] Mazela W., Czub P., Pielichowski J., *Polimery*, 2005, 50, 100.
- [19] Kicko-Walczak E., *Polimery*, 2003, 48, 351.
- [20] Kicko-Walczak E., *J. Appl. Pol. Sci.*, 2003, 88, 2851.
- [21] Samuła B., *Polimery*, 2004, 49, 191.
- [22] *Polymer Flammability*, Final Report, US Department of Transportation, Washington 2005.
- [23] Beyer G., *Plast. Addit. & Comp.*, 2002, 10, 22.
- [24] Pritchard G., *Plastic Additives, An A – Z Reference*, Chapman & Hall, London 1998.
- [25] Ceresana Research, *Market Study: Flame Retardants*, Ceresana Research, Konstanz 2006.
- [26] Laperre J. et al., *Unitex*, 2001, 6, 20
- [27] Dreger M., *Ochrona Przeciwpożarowa*, 2002, 1, 12.
- [28] Kiersnowski A., *Otrzymywanie, struktura i właściwości nanokompozytów z warstwowych glinokrzemianów i poli(ε-kaprolaktonu)*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2005.
- [29] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., *Macrom. Chem. Phys.*, 1999, 200, 661
- [30] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T.J., *Epoxy-Clay Nanocomposites* w "Polymer-Clay Nanocomposite" (red. Pinnavaia T.J., Beall G.W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 127.

Dr inż. Jacek Iwko  
Laboratorium Tworzyw Sztucznych  
Politechnika Wroclawska