

Kamila Mizera
Maciej Celiński
Monika Borucka
Jan Przybysz
Agnieszka Gajek



Palność płyt warstwowych i środków uniepalniających w nich stosowanych

Materiały informacyjne

Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Projekt nr III.PB.04 pt. *Opracowanie innowacyjnych środków uniepalniających do zastosowania w płytach warstwowych*

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy: dr inż. Kamila Mizera, dr inż. Maciej Celiński, dr inż. Monika Borucka, mgr inż. Jan Przybysz, dr Agnieszka Gajek

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

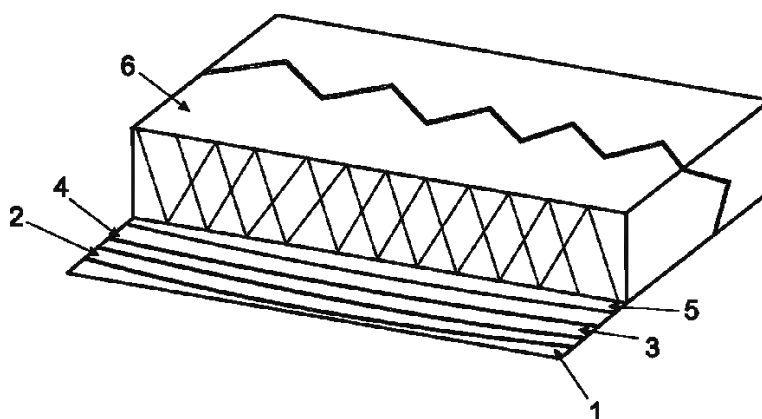
© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2022

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (48-22) 623 36 98, www.ciop.pl

Płyty warstwowe to efektywne kosztowo prefabrykaty powszechnie stosowane jako materiał zapewniający dobrą izolację termiczną i akustyczną [1]. Znajdują zastosowanie przede wszystkim w fasadach, ściankach działowych, dachach i sufitach budynków, zarówno mieszkalnych, jak i przemysłowych. Najczęściej wykorzystywane są w budynkach gospodarczych, halach sportowych, magazynach i elektrowniach [2].

Płyta warstwowa (rys. 1) jest kompozytem wytworzonym z co najmniej dwóch składowych o różnych właściwościach fizycznych. Standardowe płyty trójwarstwowe składają się z dwóch okładzin, wykonanych z materiału konstrukcyjnego o dobrych parametrach wytrzymałościowych (np. stal, tworzywa sztuczne, dural) oraz warstwy wypełniającej (np. pianka, polistyren, wełna mineralna) o dobrych własnościach termicznych i anizotropowych [3].



Rys. 1. Budowa płyty warstwowej: 1 - stalowa blacha – rdzeń okładziny, 2 - powłoka cynkowa, 3 - warstwa pasywacyjna, 4 - lakier ochronny, 5 - klej, 6 - rdzeń z materiału termoizolacyjnego [CIOP-PIB, opracowanie własne]

Zastosowanie rdzenia piankowego pozwala znacząco obniżyć masę płyty, co wpływa na obniżenie wagi całej konstrukcji, a zwiększenie odległości między okładzinami zapewnia wymaganą wytrzymałość i sztywność płyty warstwowej [4].

Płyty poliizocyjanurowe (PIR) są materiałem termoizolacyjnym o bardzo niskim deklarowanym współczynniku przewodzenia ciepła 0,022 W/mK. Początkowo wykorzystywane przez wojsko amerykańskie w samolotach o znaczeniu bojowym i raketach kosmicznych szybko znalazły zastosowanie w budynkach użytku publicznego. W przypadku pianek PIR izocyjanianu jest dużo więcej niż w standardowych pianach poliuretanowych. Zwiększenie ilości izocyjanianu kosztem polioliu pozwala na uzyskanie pianki o dużo lepszych właściwościach niepalnych. Jednak z toksykologicznego punktu widzenia podczas

spalania pianki PIR powstają w dymach niebezpieczne produkty spalania takie jak gazy duszące

(tj. tlenek węgla i cyjanowodór) oraz drażniące (tj. niektóre halogenowodory, węglowodory i ich utlenione pochodne) [6]. Gazy duszące zmniejszają dopływ tlenu do tkanek, co powoduje depresję aktywności ośrodkowego układu nerwowego, zawroty głowy, utratę przytomności i śmierć. Substancje drażniące, powodują czasowe upośledzenie narządów wzroku, ze względu na ich powstające podrażnienia oczu, ale także górnych dróg oddechowych. Długotrwałe narażenie na tego typu środki może powodować uszkodzenie struktury płuc [5]. Wśród stosowanych w praktyce środków zmniejszających palność materiału największe znaczenie mają związki fosforu, boru, bromu i chloru. Jednak pomimo bardzo dobrych właściwości ograniczających palność, halogenowe środki zmniejszające palność wykazują wysoką toksyczność produktów powstających podczas ich spalania. Ponadto wykazują one także silne właściwości korozyjne, dlatego też duża część halogenowych środków zmniejszających palność została wycofana z użycia. Obecnie promuje się badania w poszukiwaniu nowych bezpieczniejszych dla ludzi i środowiska związków chemicznych o podobnych lub lepszych właściwościach niż halogenopochodne środki zmniejszające palność.

Idealny środek zmniejszający palność (FR) powinien być tani i łatwo dostępny, a także powinien zapewniać maksymalną wydajność przy jak najmniejszym udziale procentowym i nie wpływać na właściwości mechaniczne polimeru oraz charakteryzować się dobrą stabilnością chemiczną (tj. odpornością na światło, starzenie, hydrolizę i temperaturę). Z drugiej strony od środka ograniczającego palność oczekuje się, że zacznie „działać” poniżej temperatury rozkładu samego polimeru. W związku z obecnie panującymi trendami taki środek powinien być również przyjazny dla środowiska, czyli nietoksyczny, bezwonny, nie wytwarzać żrących produktów o korozyjnych właściwościach, a podczas spalania powinien wydzielać możliwie małe ilości dymu i toksycznych gazów.

Obecnie najpopularniejszymi i najwydajniejszymi środkami zmniejszającymi palność są tak zwane uniepalniacze *instumescent* (IFR). Mechanizm działania uniepalniaczy IFR polega na powstaniu zwęglonej warstwy. Tworzenie zwęgliny jest procesem złożonym z wielu etapów z których można wyróżnić fragmentację łańcucha, tworzenie sprzężonych wiązań podwójnych, cyklizację, aromatyzację, zespolenie pierścieni aromatycznych, grafityzację itp. [7].

Z chemicznego punktu widzenia zwęglina jest więc gęsto usieciowanym, porowatym ciałem stałym składającym się z policyklicznych węglowodorów aromatycznych, których uporządkowanie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

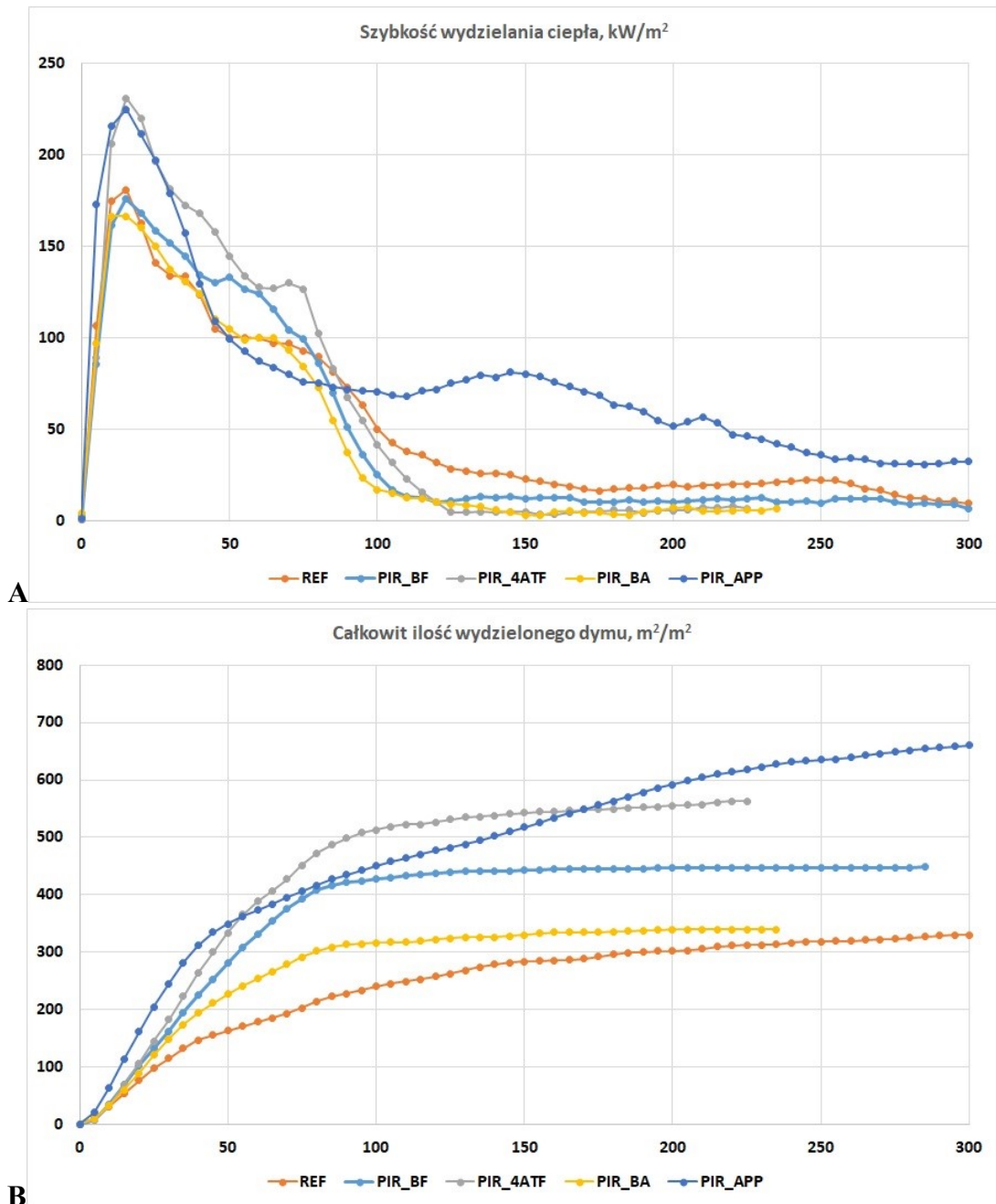
Zwęglina służy jako bariera chroniąca materiał przed wpływem zewnętrznego promieniowania cieplnego oraz jako „środek” stabilizujący warstwę węglową przed utlenieniem do tlenku i ditlenku węgla. Rozmiary i struktura zwęgliny są ściśle związane ze składem chemicznym polimeru. Zwęglina może przyjmować postać zwartego filmu na powierzchni materiału lub spienionej (pod wpływem powstających produktów gazowych) struktury chroniącej dolne warstwy materiału przed oddziaływaniem ciepła.

W CIOP-PIB prowadzono projekt III.PB.04, którego celem była ocena palności powszechnie stosowanych płyt warstwowych oraz opracowanie i wytworzenie nowych związków lub mieszanin chemicznych, których dodatek spowoduje obniżenie zarówno palności jak i dymotwórczości płyt warstwowych. W ramach drugiego etapu projektu wytypowano trzy związki, które nie były wcześniej stosowane jako środki ograniczające palność pianek PIR, mogące wykazywać korzystny efekt związany z ograniczaniem palności badanych materiałów:

- fosforan boru (BF),
- fosforan 4-amino-1,2,4-triazolu (4ATF),
- pentaboran amonu (BA).

Celem porównania wytworzono również piankę PIR z komercyjnie stosowanym środkiem zmniejszającym palność polifosforanem amonu (APP).

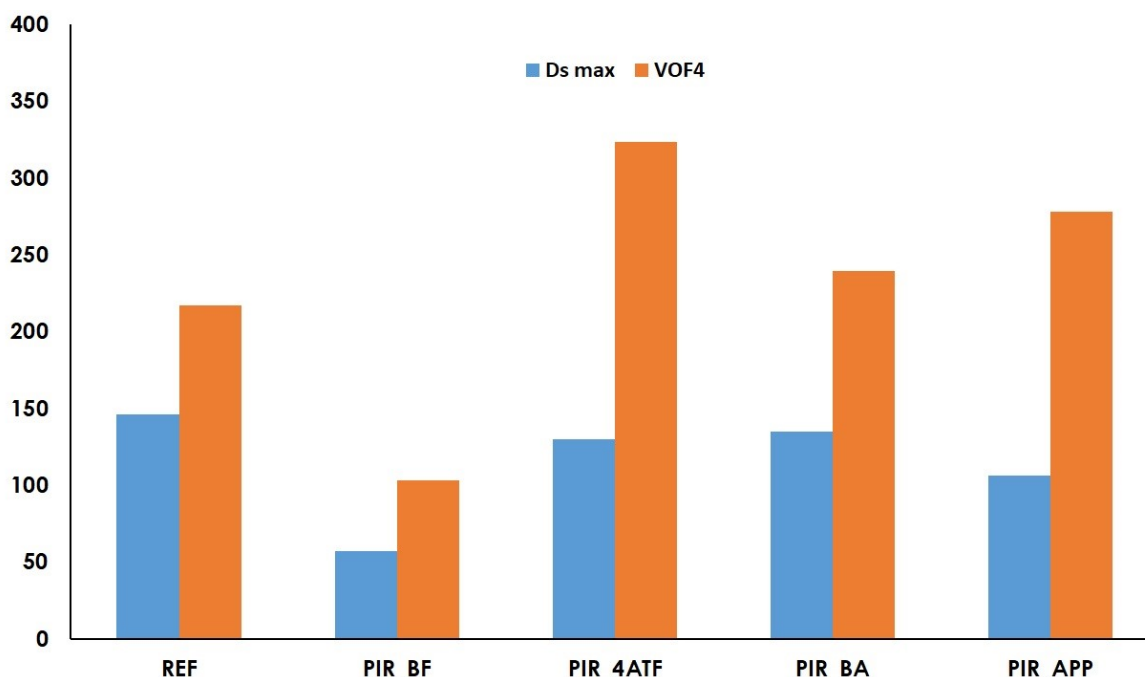
Na rys. 2a zaprezentowano przykładowe krzywe szybkości wydzielania ciepła uzyskane podczas spalania na kalorymetrze stożkowym. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) jest kluczowym parametrem potrzebnym do oceny zagrożenia pożarowego, jakie stanowią badane materiały i produkty ich rozkładu. Dzięki niemu można wyciągnąć wnioski na temat wielkości pożaru, tempa wzrostu pożaru oraz w konsekwencji, ilości i jakości uwalnianego dymu. Charakterystyka krzywych pokazuje występowanie maksymalnego pikę HRR już na początku spalania materiałów. W przypadku uniepalnionych pianek PIR wartość ta jest niższa niż u materiałów REF i PIR_APP. Po okresie ok. 150 s obserwowane jest wygaszenie materiałów, z wyjątkiem PIR_APP. Z kolei całkowita ilość wydzielonego dymu (rys. 2b) wykazuje zwiększenie jego ilości po zastosowaniu środków zmniejszających palność. Jest to efektem zastosowania uniepalniaczy w postaci proszkowej. Jednak najwyższa wartość całkowitej ilości wydzielonego dymu wystąpiła dla materiału PIR_APP.



Rys. 2. Przykładowe krzywe szybkości wydzielenia ciepła (A) i całkowitej ilości wydzielonego dymu (B) uzyskane podczas badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla pianek PIR: referencyjnej (REF), z polifosforanem boru (PIR_BF), z fosforanem 4-amino-1,2,4-triazolu (PIR_4ATF), z pentaboranem amonu (PIR_BA) i z polifosforanem amonu (PIR_APP)

Budowa struktury spęczniałej zwęgliny jest warunkowana składem chemicznym i dynamiką jej tworzenia (kinetyka procesu pęcznienia). Badane pianki PIR zostały zbadane na komorze do badania dymotwórczości pod kątem ich zadymienia. Materiały charakteryzowały się niższą maksymalną gęstością optyczną dymu (D_s), szczególnie materiał PIR_BF (Rys. 3). Dodatkowo parametr VOF4 informujący o emisji dymu w ciągu pierwszych 4 minut trwania pożaru (rys. 3) był również najniższy dla pianki PIR_BF. Zastosowanie

fosforanu boru w piance PIR prawdopodobnie sprzyjało tworzeniu się warstwy zwęglonej, która o połowę zmniejszyła gęstość wydzielanych dymów. W przypadku pozostałych materiałów wartości te były wyższe niż w materiale porównawczym.



Rys. 3. Wyniki wykonane podczas badania z wykorzystaniem komory dymotwórczej dla pianek PIR: referencyjnej (REF), z polifosforanem boru (PIR_BF), z fosforanem 4-amino-1,2,4-triazolu (PIR_4ATF), z pentaboranem amonu (PIR_BA) i z polifosforanem amonu (PIR_APP)

W ramach przeprowadzonych badań analizowano także wpływ środków zmniejszających palność na wartość indeksu tlenowego (Tabela).

Na podstawie badań indeksu tlenowego można stwierdzić że w przypadku modyfikacji kompozycji poliizocyjanurowych środkami zmniejszającymi palność PIR_BF i PIR_4ATF, indeks tlenowy nieoczekiwanie uległ pogorszeniu w stosunku do materiału referencyjnego. Można wnioskować, że może to być związane z temperaturą podczas procesu spieniania. W przypadku tych systemów temperatura była najniższa, co mogło wpłynąć na trudności wytworzenia pierścieni izocyjanurowych, które tworzą się w temperaturze wyższej niż wiązania uretanowe. Najkorzystniejszą poprawę indeksu tlenowego odnotowano w przypadku pianki zmodyfikowanej APP.

Ważnym parametrem w przypadku wytwarzania pianek jest ich gęstość pozorna (Tabela).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja środkami uniepalniającymi 4ATF, BF i APP wpłynęła znacząco na wartość gęstości pozornej

zmodyfikowanych pianek. Najmniejsze zmiany w porównaniu do materiału referencyjnego zaobserwowano w przypadku pianki PIR_BA. W przypadku pianki PIR_4ATF stwierdzono zwiększenie gęstości pozornej o ok. 10%, natomiast wprowadzenie do kompozycji poliizocyanurowej środka BF spowodowało zmniejszenie tej gęstości, co może wskazywać, że substancja ta zawiera wodę.

Tabela. Wpływ uniepalniaczy na wartość indeksu tlenowego i gęstość pozorną pianek PIR

Pianka	Indeks tlenowy, %	Gęstość pozorna, kg/m³
REF	21,6	47,8 (0,4)
PIR_BF	20,5	39,5 (1,2)
PIR_4ATF	21,3	59,5 (0,5)
PIR_BA	22,0	45,2 (0,0)
PIR_APP	25,3	51,6 (3,5)

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę analizowane właściwości otrzymanych materiałów piankowych, stwierdzono, że zastosowanie środka zmniejszającego palność w postaci fosforanu boru było korzystne pod względem zmniejszenia palności oraz dymotwórczości badanych materiałów. Jednak ważne jest, aby zwrócić uwagę na zmniejszenie się gęstości pozornej i indeksu tlenowego tego materiału (PIR_BF), gdyż w przypadku pianek niekorzystna jest zmiana gęstości pozornej, gdyż ma to wpływ na ich właściwości.

Bibliografia

- [1] Andrade P., Lagerqvist O., Simões R., Sas G.: On global and local buckling response of structural angle sandwich panels, *Thin-Walled Structures* 2022, 180, 109835.
- [2] Crewe RJ., Hidalgo JP., Sorensen MX., McLaggan M., Molyneux Sh., Welch S., Jomaas G., Torero JL., Stec AA., Hull TR.: Fire Performance of Sandwich Panels in a Modified ISO 13784-1 Small Room Test: The Influence of Increased Fire Load for Different Insulation Materials, *Fire Technology* 2018, 54, 819–852.
- [3] Giunta d’Albani AW., de Kluiver LL., de Korte ACJ., van Herpen RAP., Weewer R., Brouwers HJH.: Mass loss and flammability of insulation materials used in sandwich panels during the pre-flashover phase of fire, *Fire and Materials* 2017, 41, 779–796.
- [4] Usta F., Türkmen HS., Scarpa F.: High-velocity impact resistance of doubly curved sandwich panels with re-entrant honeycomb and foam core, *International Journal of Impact Engineering* 2022, 165, 104230.
- [5] Alarie Y.: Toxicity of fire smoke, *Critical Reviews in Toxicology* 2002, 32, 259-289.
- [6] Wi S., Yang S., Yun BY., Kang Y., Kim S.: Fire retardant performance, toxicity and combustion characteristics, and numerical evaluation of core materials for sandwich panels, *Environmental Polluton* 2022, 312, 120067.
- [7] Duquesne S., Bourbigot S.: Char formation and characterization. In: Wilkie C., Morgan A.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press, Boca Raton 2009, 239–260.