

# **EPLA 2010**

**Prof. dr hab. inż. dr h.c. B. Jurkowski**  
E-mail: [Boleslaw.Jurkowski@put.poznan.pl](mailto:Boleslaw.Jurkowski@put.poznan.pl)

## **Sposoby zmiany palności tworzyw sztucznych**

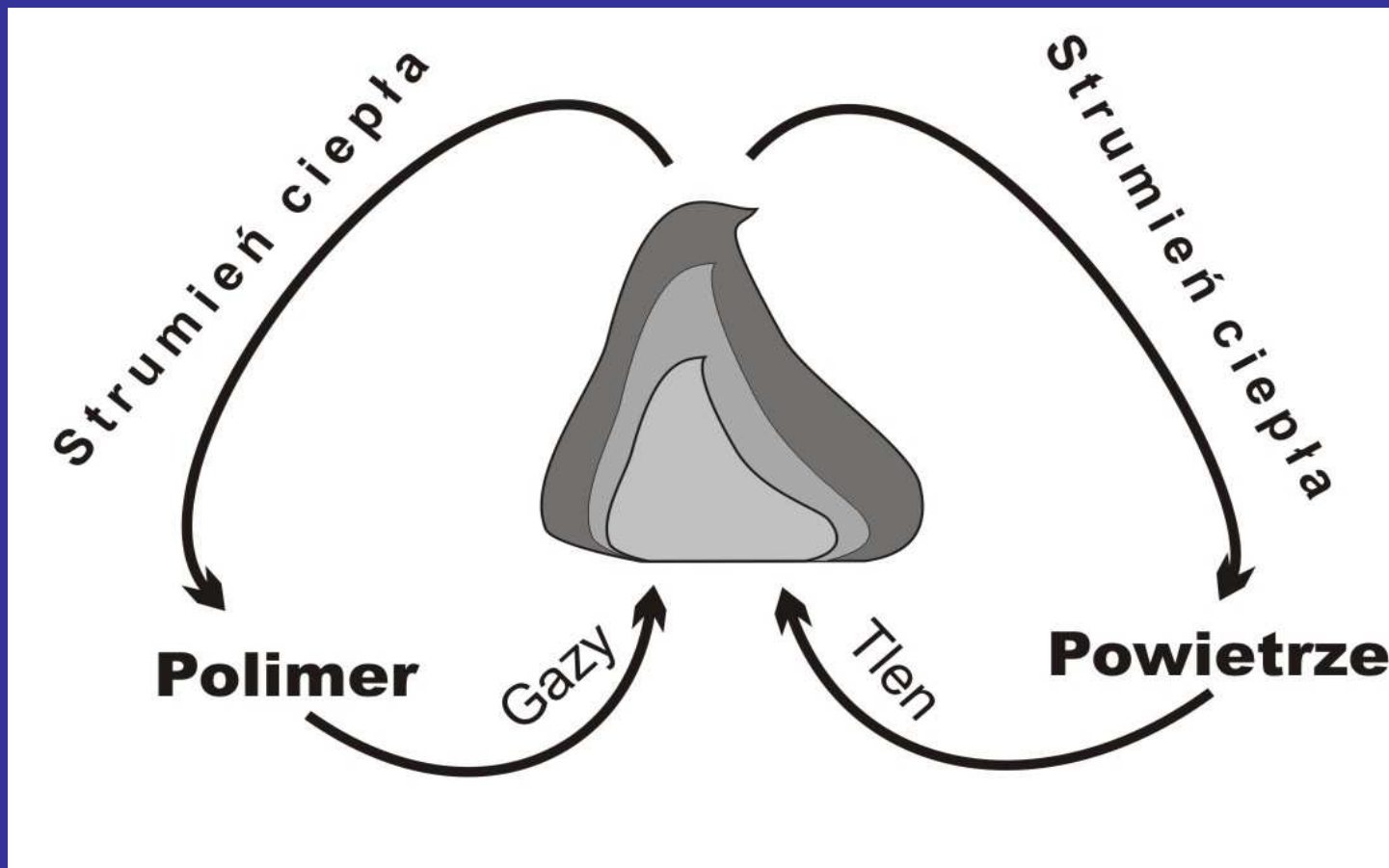
**Poznań, 3 luty 2010**

# Wstęp

- Podczas palenia polimery wydzielają dużo ciepła, dymów i produktów gazowych mających często właściwości toksyczne. Dlatego palność większości polimerów ogranicza ich wykorzystanie do wytwarzania **tylko** niektórych wyrobów do zastosowań cywilnych i obronnych.

**Straty spowodowane pożarami  
wynoszą od 0,1 do 0,4% PKB +  
niewymierne szkody w postaci utraty  
przez ludzi życia lub zdrowia.**

# Uproszczony schemat oddziaływań podczas palenia się polimeru



## **Skutki nagrzewania**

**Polimery termoplastyczne w podwyższonej temperaturze mięknią, a przy dalszym podgrzewaniu wszystkie polimery ulegają pirolizie. Dlatego podczas pożaru kształt i porowatość wyrobów z nich wykonanych ulega zmianie.**

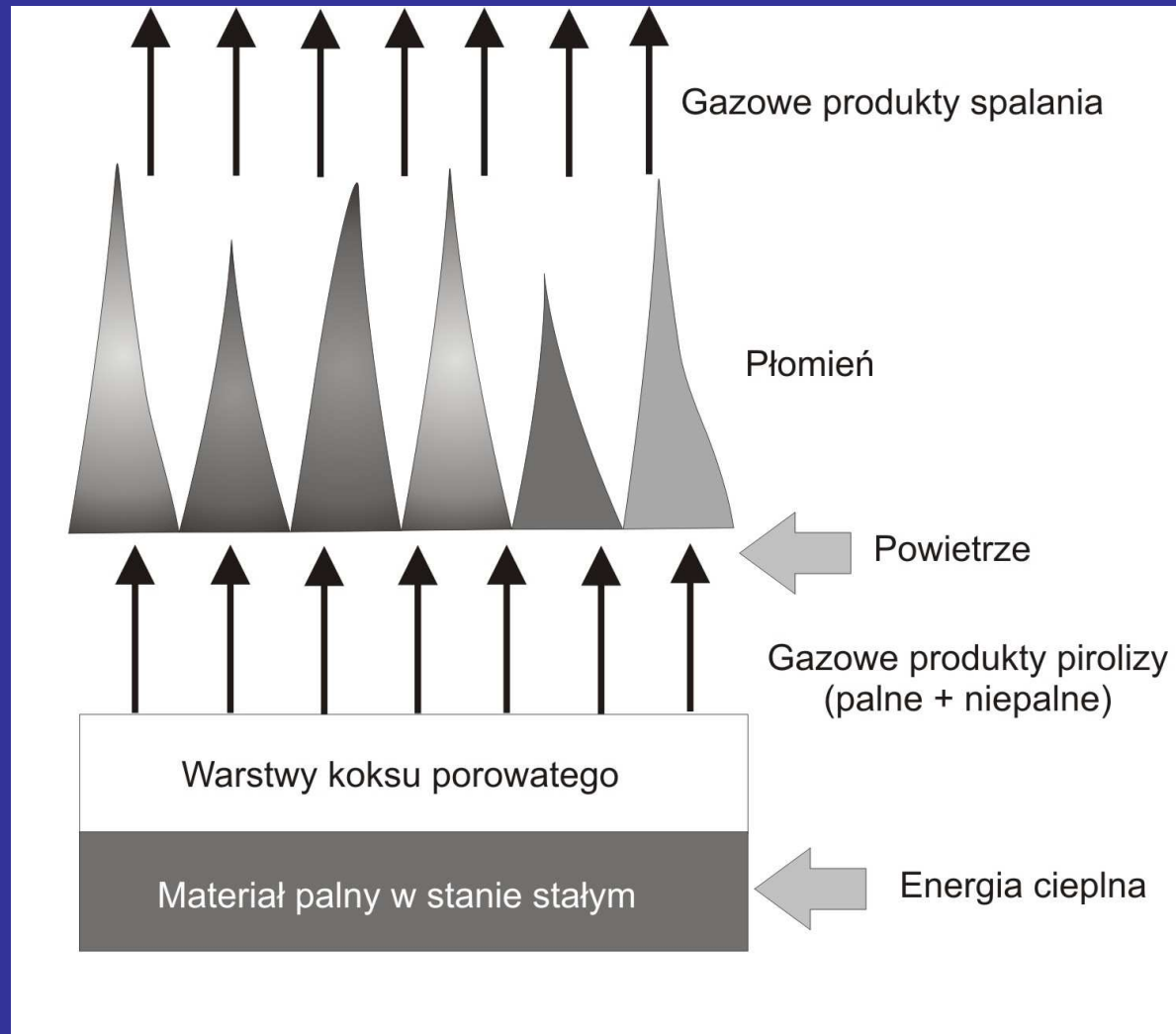
**Czy to jest ważne?**

**To z kolei wpływa na kinetykę ich rozkładu termicznego, zwanego pirolizą lub gazyfikacją, i na palenie się gazowych produktów tej pirolizy. W konsekwencji, podczas pożaru powstaje duża ilość dymów o różnym składzie.**

## Uwaga!

*Trudno porównywać wyniki badań materiałów o identycznym składzie chemicznym, ale mające różną postać fizyczną.*

# Pierwsze przybliżenie schematu procesu palenia się materiału polimerowego



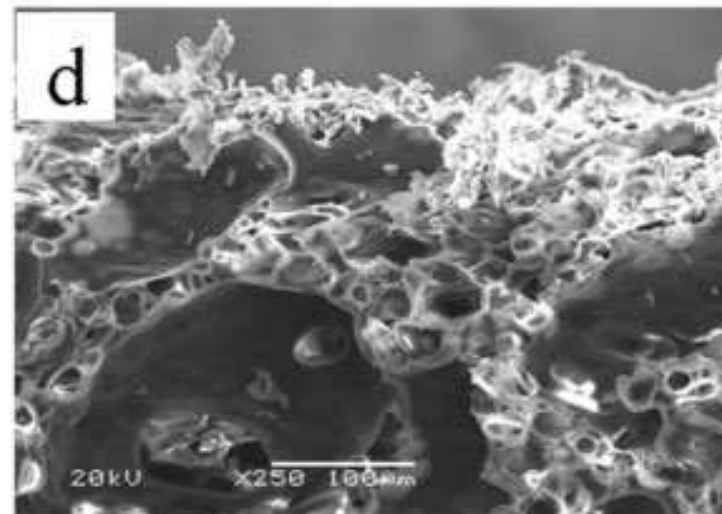
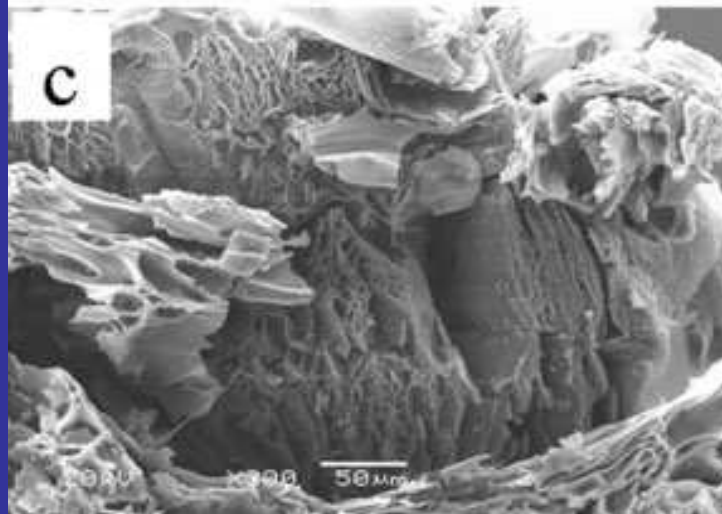
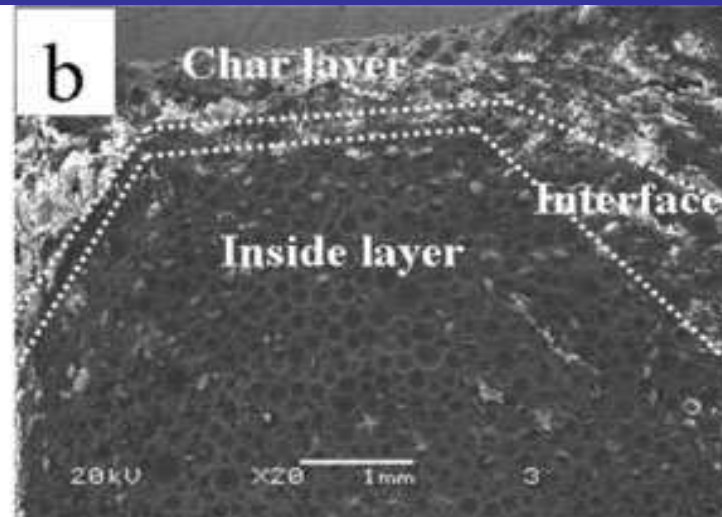
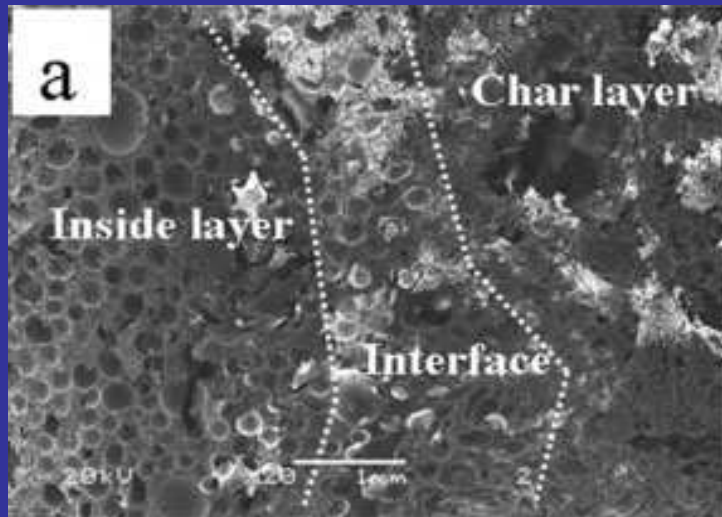
**Postać materiału (od której zależy gęstość upakowania struktury) decyduje o szybkości dyfuzji tlenu i przenikalności gazów, o przenikalności ciepła na skutek przewodzenia, konwekcji i promieniowania, oraz o szybkości wydzielania ciepła na zewnątrz.**

- **Zapłon materiałów tekstylnych i silnie porowatych, szczególnie z otwartymi porami, następuje pod wpływem **mniejszej ilości energii** niż w przypadku materiałów litych, często wystarczy iskra.**

# Koks

- **Na palącym się materiale na skutek pirolizy jego warstwy wierzchniej powstaje zwęglina, zwana koksem.**

SEM koksu: a) pow. 20x, pianka PU + 10 phr ekspandowanego grafitu, b) pow. 20x, pianka PU + 10 phr DBDPE, c) pow. 300x, pianka PU + 10 phr ekspandowanego grafitu, d) pow. 250x, pianka PU + 10 phr DBDPE; *char layer* – warstwa koksu, *interface* – warstwa pośrednia, *inside layer* – warstwa wewnętrzna jeszcze nieulegająca destrukcji.



- **Dyfundujące przez warstwę koksu gazowe produkty pirolizy, powodują tworzenie struktury porowatej.**
- **Produkty ciekłe zaś, przybliżając się do płomienia, ulegają podgrzaniu i destrukcji, w wyniku czego powstaje dodatkowa porcja produktów gazowych.**

**Im dłuższy jest czas do zapłonu i większa potrzebna energia, tym materiał jest mniej podatny na zapłon.**

**Odporność na zapłon w znacznym stopniu zależy od szybkości nagrzewania powierzchni materiału do temperatury zapłonu, a szybkość ta zależy m.in. od przewodnictwa ciepła w głąb materiału i rozpraszania energii.**

- **Zapalność materiału zależy więc od warunków panujących w jego otoczeniu**
  - **strat ciepła,**
  - **szybkości dopływu tlenu,**
  - **szybkości wydzielania palnych produktów pirolizy itp.**

- **Ciepło spalania większości materiałów polimerowych wynosi od 16 do 46 MJ/kg,**
- **Ciepło spalania polimerów fluorowych wynosi tylko 5 MJ/kg.**

- **Wartość strat jest w przybliżeniu proporcjonalna do różnicy temperatury w strefie palenia się i w otaczającym środowisku i w istotnym stopniu zależy od warunków wymiany ciepła. Z uwagi na te straty do podtrzymania palenia niezbędna jest energia spalania większa od sumy energii potrzebnej na pirolizę materiału i energii straconej.**

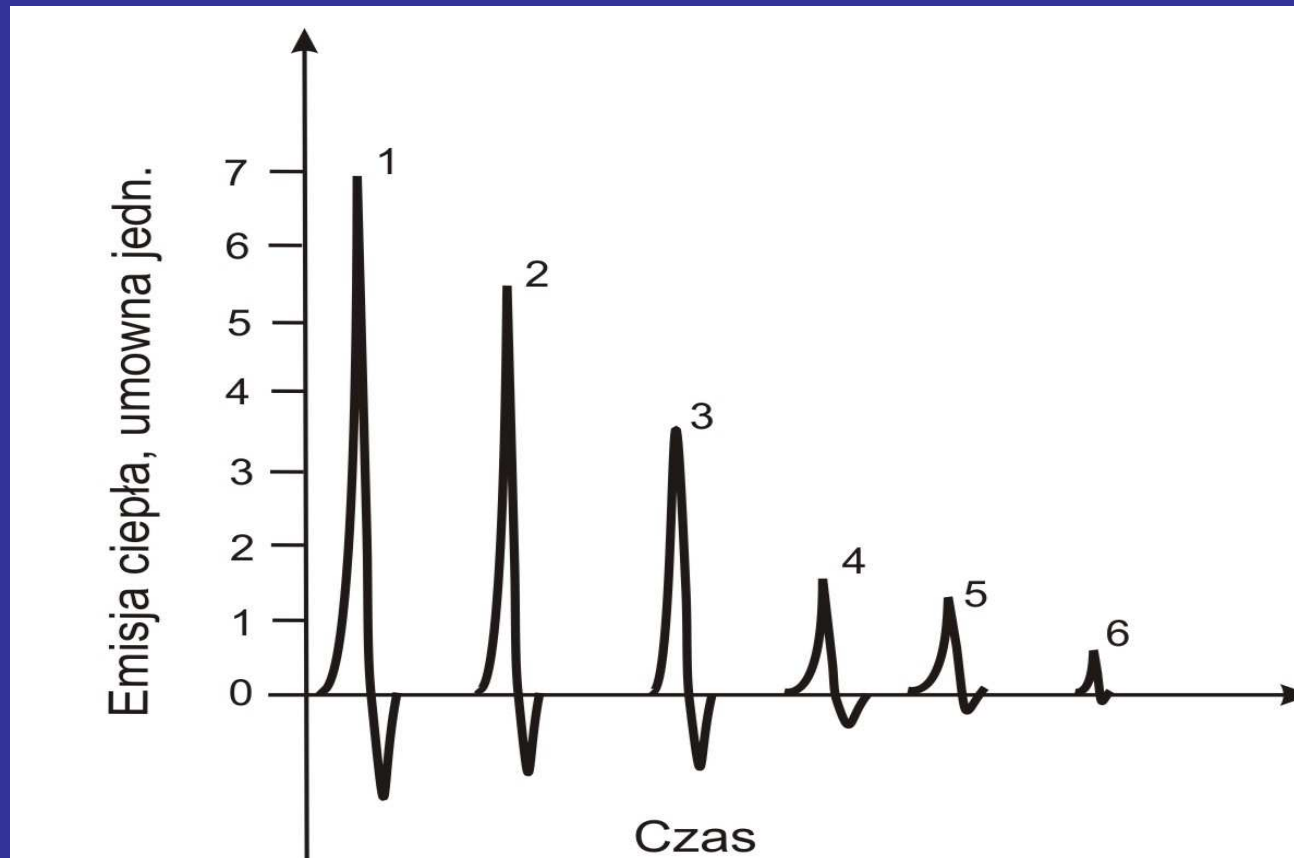
**Straty ciepła zmieniają się w przedziale od 10 do 25 MJ/kg, oznacza to, że polimery fluorowe są samogasnące.**

- **Włókna z polimerów aromatycznych zwykle charakteryzują się ciepłem spalania na poziomie od 10 do 15 MJ/kg, co jest równe zużyciu ciepła na nagrzewanie materiałów polimerowych i ich pirolizę. Dlatego są one trudnopalne.**

# Zapłon

- **Zapłon i palenie się materiałów w strumieniu tlenu rozpoczyna się w niższej temperaturze i jest bardziej intensywne niż w powietrzu, które zawiera również niepalne gazy.**

Emisja ciepła z próbek nagrzewanych z szybkością 260°C/min do temperatury 930°C z wygrzewaniem w tej temperaturze przez 10 s. Wykresy są przesunięte wzdłuż osi czasu, aby charakter zmian był bardziej widoczny: 1 – polietylen, 2 – polipropylen, 3 – polistyren, 4 – poli(tereftalan etylenu), 5 – poli(keton etylenu), 6 – polibenzoimidazol



- **Ciemne dymy dezorientują ludzi i nie pozwalają odnaleźć drogi ewakuacji z palącego się pomieszczenia. Dlatego szybkość wydzielania dymów wyznacza niezbędny czas ewakuacji ludzi. Względy bezpieczeństwa wymuszają stosowanie materiałów stabilnych termicznie, niepodatnych na zapłon, jak najmniej palnych, emitujących mało ciepła i toksycznych dymów.**

- **Dla niektórych zastosowań potrzebna jest bardzo duża odporność na ogień. Tymczasowe magazyny paliw i amunicji mogą być zabezpieczone przed ogniem, na przykład przez przykrycie ich ochronnymi płachtami z włókien węglowych powlekanymi samogasnącym PVC, PTFE lub kauczukiem silikonowym.**

**Nie zawsze jednak wystarczy,  
aby materiał miał dobre  
właściwości izolacji termicznej i  
nie ulegał szybkiej destrukcji w  
warunkach użytkowania  
wykonanego z niego wyrobu.  
Wtedy konieczne jest stosowanie  
materiałów ablacyjnych.**

# Ablacja

**to jeden z procesów zachodzących pod wpływem ognia, polegający na chłodzeniu spowodowanym odparowaniem lub sublimacją składników kompozytu lub produktów jego pirolizy. Opóźnia to, co prawda, zapłon materiałów polimerowych, ale go nie eliminuje.**

Odporność termiczna zewnętrznej powłoki statków kosmicznych musi wynosić 400 h w temperaturze 350°C lub 80 h w temperaturze 550°C, a w ciągu krótkiego czasu nawet powyżej 3000°C, dlatego na takie powłoki wykorzystuje się materiały z polimerów specjalnych, które działają **na zasadzie ablacji.**

- **Podczas odpalania silnika raketowego na paliwo stałe izolacja umieszczona pomiędzy obudową a paliwem poddawana jest działaniu temperatury przewyższającej  $2000^{\circ}\text{C}$  oraz ciśnieniu powyżej  $7\text{ MPa}$ .**

- **Dodatkowo na izolację tę działają zmienne siły ściskające, rozciągające i ścinające w atmosferze utleniającej. W tych warunkach prędkość przepływających gazów i cząstek stałych może przekraczać 10 Ma.**

- **Podczas ablacji PA6 modyfikowanego mineralnym nanonapełniaczem tworzy się nieorganiczno-organiczny koks zmniejszający szybkość ubytku masy, co najmniej o rząd wielkości w stosunku do polimeru niemodyfikowanego. Następuje to po wprowadzeniu tylko 2 phr\* ( $\approx 0,8\%$  obj.) eksfoliowanego krzemianu warstwowego typu miki.**

\*phr – części wagowe na 100 części wagowych polimeru.

- **Materiały ablacyjne często się składają z kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych (NBR), kopolimeru etylenowo-propylenowego dienowego (EPDM) lub żywic fenolowych wzmocnionych przez napełnienie (powyżej 50%) włóknami (ciętymi i ciągłymi albo tkaninami grafitowymi, węglowymi, szklanymi lub kevlarowymi) lub napełniaczami w postaci cząstek (krzemionki, krzemianów, tlenków metali lub azbestu).**

- **W gumach kauczuk otacza dobrze zdyspergowany wypełniacz mineralny, na przykład krzemionkę. Taka guma pali się tak długo, aż w popiele będzie tylko krzemionka i tlenki metali, które wprowadzono do kauczuku podczas sporządzania mieszanki gumowej.**

# Etapy palenia się materiału polimerowego

- **Spalanie warstwy wierzchniej materiału może być zainicjowane przez dostarczenie energii wystarczającej do wywołania miejscowej pirolizy, w wyniku której nastąpi wydzielenie palnych gazów zdolnych do zapłonu.**

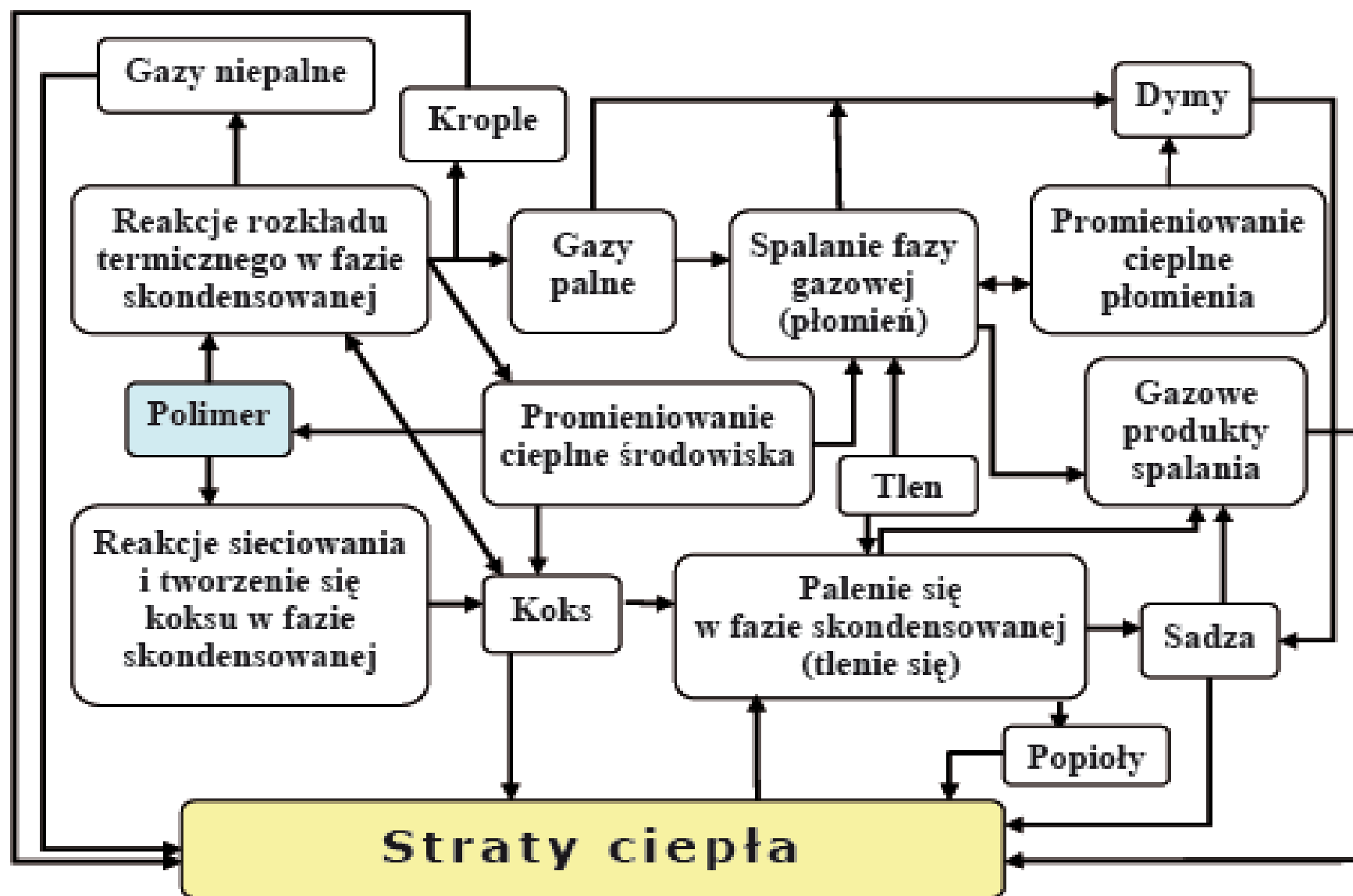
- **Samozapłon** może być spowodowany rozkładem biologicznym, przebiciem izolacji kabli elektrycznych, wyładowaniami elektrostatycznymi czy tarcieniem.
- W czasie badań laboratoryjnych zapłon wywołuje się gorącą iskrą lub płomieniem, bądź rozgrzanym drutem, a podczas symulacji tankowania rakiety także strumieniem tlenu, czyli musi być użyte zewnętrzne źródło energii.

- **Przed zapłonem następuje nagrzanie wstępne, zwykle miejscowe i powierzchniowe, zależne od natężenia zewnętrznego źródła ciepła, przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego materiału oraz ciepła zużytego na przemiany fazowe w materiale i straty do otoczenia.**

## **Krople**

- **Na skutek topnienia mogą powstać krople materiału, które kapiąc, zabierają ze sobą część energii cieplnej, co obniża miejscową temperaturę powierzchni materiału, a tym samym wpływa na pirolizę oraz jej konsekwencje, w tym ewentualny zapłon i szybkość palenia.**
- **Ale kapanie materiału może powodować rozprzestrzenianie ognia.**

# Rozwinięty schemat oddziaływań podczas palenia polimeru



- **Powyżej 400°C zaczyna się piroliza materiałów polimerowych.**
- **W przypadku specjalnych trudnopalnych temperatura początku pirolizy jest wyższa.**
- **W temperaturze od 500 do 700°C zachodzi intensywna piroliza materiału**

- **W jej wyniku powstają gazy, z których większość jest palna – mogą one ulec zapłonowi i dostarczyć energii do dalszej pirolizy materiału.**
- **Jeśli powstaną drobne cząstki produktów pirolizy, które w tej temperaturze emitują promieniowanie w zakresie widzialnej części spektrum, płomień będzie widoczny.**

## Tlenie

- **W początkowym stadium pożaru, gdy moc źródła zapłonu jest zbyt mała do zapoczątkowania pirolizy, a temperatura otoczenia jest stosunkowo niska, obserwuje się bezpłomieniowe spalanie folii, włókien i pianek, zachodzące między 600 a 700°C, zwane tleniem, z jednoczesnym miejscowym emitowaniem światła, zwanym żarzeniem.**

- **W wyniku tlenia może powstać dosyć ciepła, aby spowodować istotny wzrost temperatury, zależny od wymiany ciepła z otoczeniem, i w konsekwencji intensywna piroliza materiału.**
- **Jeśli ilość uwolnionego ciepła będzie większa niż jego zużycie na reakcje endotermiczne i straty do otoczenia, to może nastąpić rozprzestrzenienie pożaru zwane propagacją.**

**Reakcje między gazowymi produktami pirolizy a tlenem z powietrza zależą od temperatury w różnych strefach płomienia.**

- **Dlatego w warunkach pożaru mamy zwykle niecałkowite spalanie, zależne od rozkładu temperatury na przekroju płomienia.**
- **Jeśli będzie wystarczający dostęp tlenu i odpowiednio wysoka temperatura, może zachodzić dopalanie części toksycznych dymów.**

- **W temperaturze od 500 do 700°C zachodzą reakcje rekombinacji prowadzące do powstania struktur grafitowych porowatego koksu.**

**Po co nam ta informacja?**

- Warstwa koksu na powierzchni palącego się materiału reguluje doprowadzanie ciepła w jego głąb. Piroliza polimeru, powodująca wydzielanie gazów, i rozszerzalność cieplna prowadzą do naprężeń w koksie, który – **jeśli nie będzie wzmocniony** – łatwo pęka, a to powoduje dalszą erozję palącego się materiału.

- **W miarę postępu pirolizy koks powstaje z coraz głębszych warstw materiału. Wtedy w kontakcie z powietrzem następuje jego utlenianie – żarzenie się, aż do całkowitego spalenia – pozostają tylko części nieorganiczne w postaci popiołu. Wtedy szybkość ubytku masy jest 10 razy mniejsza niż podczas pirolizy.**

# Ocena odporności na ogień

**Dla projektantów i konstruktorów ważne są m.in.:**

- **Do jakiej temperatury trzeba nagrzać materiał, aby się zapalił?**
- **Ile energii trzeba dostarczyć w celu wystąpienia zapłonu?**
- **Ile energii trzeba dostarczyć dla podtrzymania pirolizy materiału?**

- **Jak szybko ogień będzie się rozprzestrzeniał na powierzchni i w głąb materiału?**
- **Czy łatwo jest ugasić pożar i czy jest on groźny dla otoczenia?**
- **Czy podczas palenia wydziela się dużo energii cieplnej?**
- **Jaka jest szybkość wydzielenia tej energii?**
- **Czy do podtrzymania palenia potrzeba dużo tlenu?**
- **W jakim stopniu gazowe produkty spalania są toksyczne?**

- **Czy wydziela się dużo nieprzezroczystych dymów?**
- **Do jakiej temperatury wyroby z materiałów polimerowych będą nadal zachowywały swój kształt?**

**Z tego widać, że do określenia odporności cieplnej materiałów polimerowych konieczne jest zbadanie wielu charakterystyk.**

- Ocena palności materiału zależy nie tylko od jego składu, ale także od użytej aparatury pomiarowej, warunków badań, w tym od postaci i kształtu próbki oraz etapu **palenia**, a to utrudnia zrozumienie zachodzących zjawisk i często prowadzi tylko do jakościowej ich oceny.

## **Wskaźnik tlenowy**

**Wartość wskaźnika tlenowego jest skorelowana z ciepłem spalania. Jego mała wartość wskazuje na dużą podatność na palenie materiału. Wielu autorów przyjmuje, że materiał można uznać za trudnopalny, gdy  $OI \geq 28\%$ .**

- **Kalorymetr stożkowy**

- **UL94**

- **Wnioski z badań poszczególnymi metodami oceny palności polimerów nie muszą być identyczne** z powodu różnic rozmiarów badanej próbki (TGA od 8 do 10 mg, kalorymetr stożkowy ok. 100 g), postaci próbki i szybkości nagrzewania (TGA 10 lub 20°C/min, podczas pożaru w dużej skali powyżej 500°C/min).

- **Dlatego aby uzyskać wiarygodną ocenę palności, należy prowadzić badania w warunkach jak najbardziej zbliżonych do występujących podczas pożaru określonego urządzenia czy budowli.**

- **Właściwości cieplne polimeru zależą od budowy chemicznej łańcucha, jego rozgałęzień, występowania wiązań podwójnych, pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych podstawionych w pozycji para- i grup funkcyjnych w łańcuchu.**

## **Polimery termoodporne :**

- **karbocykliczne polimery łańcuchowe, polimery zawierające heteroatomy lub pierścienie aromatyczne w łańcuchu głównym i zawierające grupy funkcyjne (poliamidy, poliestry, poliwęglany, polietery, polisiarczki, polisulfony),**
- **łańcuchowe polimery heterocykliczne (aromatyczne poliimidy, polibenzoimidazole, polibenzotiazole) oraz polimery drabinkowe.**

- **Ich wskaźnik tlenowy mieści się zazwyczaj w przedziale od 28 do 45%. Są one jednak drogie, dlatego do większości zastosowań praktycznych wystarczy zmodyfikować polimery powszechnego użytku. Jest to tańsza metoda, jednak nie zapewnia ona tak dobrych właściwości cieplnych materiałów jak użycie polimerów termoodpornych.**

## **Wstępnie można przyjąć, że:**

- **zwiększenie zawartości wodoru, węgla i siarki w polimerze pociąga za sobą zwiększenie jego palności;**
- **duża ilość azotu zmniejsza jego palność; azot wprowadza się często w związkach pierścieniowych, jednak produkty ich spalania – tlenki azotu i nitryle – stanowią zagrożenie środowiska;**
- **halogeny i fosfor wbudowane w łańcuch polimeru zmniejszają jego palność.**

- Często stopiony polimer miesza się z modyfikatorami (napełniaczami, zmiękczaciami, antypirenami, cząstkami metali i ich związków itp), w celu zmniejszenia palności i ilości wydzielanych dymów oraz ich szkodliwości. Mechanizm ich działania zależy od **budowy chemicznej zarówno polimeru, jak i modyfikatora oraz wielkości jego cząstek**. Duża ilość modyfikatora obniża właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozytu.

- **Większość typowych napełniaczy mineralnych utrudnia palenie polimerów i nie stwarza zagrożenia dla środowiska, może jednak zmniejszyć szybkość wydzielania ciepła poniżej wartości progowej przez obniżenie efektywności palenia się i ilości palnych produktów.**

- **Napełniacze przewodzące** przyczyniają się do obniżenia miejscowej temperatury, a tym samym do zmniejszenia miejscowego rozkładu termicznego, od którego wystąpienia zależy zapłon materiałów.

## **Można modyfikować polimery przez:**

- **reaktywne przetwarzanie w stanie stopionym w celu mechanochemicznej modyfikacji;**
- **zmieszanie polimerów palnych z niepalnymi lub co najmniej trudnopalnymi;**

- **mieszanie z niepalnymi mineralnymi wypełniaczami standardowymi lub nanonapełniaczami;**
- **wprowadzanie antypirenów (halogenowych lub bezhalogenowych);**
- **wprowadzanie cząstek metali i ich związków o rozmiarach mikrometrów lub nanometrów.**

- **Te metody nie wymagają dużych zmian w technologii przetwarzania polimerów w wyroby oraz zwykle przyczyniają się do poprawy ich zachowania podczas pożaru.**

- **Gdy materiały polimerowe powstały przez połączenie wielu składników o różnej budowie chemicznej, lotności i energii dysocjacji wiązań, to mogą zachodzić reakcje pomiędzy produktami rozkładu tych składników, dlatego trudno jest wskazać czynnik, który dominująco wpływa na jego podatność na palenie.**

## Wnioski

- **Przypuszcza się, że jednoczesne stosowanie kilku z wyżej wymienionych metod modyfikacji może istotnie zmniejszyć palność materiałów polimerowych i jednocześnie zminimalizować wpływ małocząsteczkowych antypirenów na przetwarzanie materiału oraz zapobiec ich widocznej migracji ku powierzchni wyrobu w wyniku dyfuzji, a w konsekwencji zanieczyszczeniu środowiska.**

**Praca wykonana w ramach projektu UDA-POIG.01.03.01-00-044/08-00 z dnia 25 lutego 2009 roku pt. „Kompozyty polimerowe o podwyższonej stabilności cieplnej i obniżonej palności”. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, a także ze środków budżetu państwa w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.**

**Dziękuję za uwagę  
i zapraszam na  
konferencję w Rydzynie  
w dniach od 10 do 12  
maja, gdzie będzie  
dostępna książka na te  
tematy**