

JACEK GARBARSKI¹⁾, MARIUSZ FABIJANŃSKI^{1)2)*}

Ograniczenie dymotwórczych właściwości tworzyw sztucznych na przykładzie wysokoudarowego polistyrenu

LIMITATION OF SMIKE EMISSION PROPERTIES OF PLASTICS

Summary — Basic information on methods of smoke properties measurement, according to Polish Standards obligatory for railway stock, were presented. Determinations of the values of illumination (*E*) and exposure (*S*) were done, as in the Standard, to characterize on this basis the smoke properties of high impact polystyrene (PS-HI) flame retarded with various amounts (up to 50 wt. %) of halogen free flame retardant — Mg(OH)₂ (Table 2, Figs. 2 and 3). It has been found that PS-HI containing 40—50 wt. % of Mg(OH)₂ reaches DL class (material of medium smoke properties) and can be used to produce nearly all elements of rolling stock equipment. The change in smoke color from black to gray or white, caused by Mg(OH)₂ is also substantial.

Key words: high impact polystyrene, flame retardancy, smokes intensity, rolling stock equipment elements.

Podczas pożarów, oprócz płomieni, obserwuje się wydzielanie znacznych ilości dymu, który niejednokrotnie zwiększa liczbę ofiar, utrudnia prowadzenie akcji ratowniczych oraz ogranicza widoczność. Osoby mające bezpośredni kontakt z zagrożeniem tracą wówczas orientację w pomieszczeniach, wpadają w panikę, a także są narażone na działanie innych czynników zagrażających życiu podczas rozprzestrzeniającego się pożaru. W terminologii fizycznej dym definiuje się jako aerozol, w którym gaz stanowi fazę rozpraszającą, natomiast ciało stałe lub ciecz jest fazą rozproszoną. Wymiary cząstek (*r*) mieszczą się w przedziale $10^{-6} \text{ mm} < r < 10^{-3} \text{ mm}$. [1]. W nomenklaturze pożarniczej używa się natomiast definicji dymu sformułowanej przez D. Grossa, J. J. Loftusa i A. F. Robertsona; zgodnie z nią, dym to gazowy produkt spalania materiałów organicznych, w którym są rozproszone cząstki ciekłe i stałe [2]. Definicja ta bardzo dobrze odnosi się do spalania tworzyw sztucznych.

Według badań statystycznych aż 80 % ofiar śmiertelnych pożarów nie ma kontaktu z płomieniami, co potwierdza tezę o wysokim stopniu zagrożeniu dymem. Zagrożenie to zwiększyło się wraz z coraz szerszym stosowaniem tworzyw sztucznych w budownictwie i transporcie. Stanowią one ok. 10—15 % ogólnej masy materiałów palnych w budynkach mieszkalnych i ok. 25—30 % takiej masy w budynkach administracyjnych [3].

Obecność tworzyw sztucznych zwiększa zagrożenie pożarowe nie tylko ze względu na ich łatwopalność i znaczne wydzielanie się dymu, ale również na toksyczność tego dymu [4, 5]. Pierwszy opisany przypadek masowego zatrucia produktami rozkładu termicznego tworzyw sztucznych wiąże się z pożarem szpitala w Cleve-

T a b e l a 1. Wpływ typowych produktów spalania tworzyw sztucznych na organizm ludzki [6]

T a b l e 1. Effects of plastics burning products on human organism [6]

Produkty spalania	Wpływ na organizm ludzki
Tlenek węgla	bezwonny, silnie trujący gaz, łączy się z hemoglobina, odcina dopływ tlenu do mózgu
Ditlenek węgla	pobudza układ oddechowy, zwiększając przy tym inhalację innych produktów spalania
Akroleina, aldehyd i kwas mrówkowy, aldehyd i kwas octowy	związki silnie drażniące błonę śluzową dróg oddechowych i spojówki
Cyjanowodór	bardzo silna trucizna, stosowana jako broń chemiczna, popularnie zwana kwasem pruskim
Chlorowodór	pod wpływem wilgoci przekształca się w kwas solny, silnie drażni błony śluzowe i drogi oddechowe
Ditlenek siarki	trujący gaz cięższy od powietrza, pod wpływem wody przekształca się w kwas siarkowy(IV)
Związki aromatyczne	substancje rakotwórcze

¹⁾ Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Materiałowych, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa.

²⁾ Centrum Naukowo-Techniczne Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji, ul. Chłopińskiego 50, 04-275 Warszawa, mfabijan@polbox.com

* Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

land (USA) w 1929 r. Wskutek zapalenia się filmów rentgenowskich z nitrocelulozy (azotanu celulozy), śmierć poniosło 125 osób. Jak stwierdzono później, przyczyną zgonów był tlenek węgla i tlenki azotu powstałe w wyniku spalania. W tabeli 1 zostały przedstawione podstawowe produkty spalania większości tworzyw sztucznych oraz ich wpływ na organizm ludzki.

Takie zachowanie się tworzyw sztucznych i innych materiałów palnych podczas spalania doprowadziło do sformułowania wymagań dotyczących bezpieczeństwa pożarowego i opracowania metod pomiarowych pozwalających na dokonywanie obserwacji właściwości dymotwórczych oraz ich klasyfikacji. Badania w tym kierunku prowadzono na świecie już od lat 60. Istnieją dwie grupy klasyfikacji materiałów. Pierwsza z nich opiera się na tym, że badania prowadzi się w standardowych warunkach laboratoryjnych i na podstawie tak uzyskanych wyników porównuje się właściwości dymotwórcze, natomiast druga grupa klasyfikacyjna odnosi wyniki badań laboratoryjnych do rzeczywistych warunków pożaru, w których trzeba uwzględnić rozkład pomieszczeń, ich charakterystykę geometryczną oraz sposób wentylacji. Metody badawcze z reguły dotyczą przepuszczalności światła przez dym wydzielany podczas spalania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W celu analizy właściwości dymowych zgodnie z opisaną w następnym punkcie metodą, przygotowano tworzywo sztuczne z środkiem uniepalniającym. Użyto wysokoudarowego polistyrenu (PS-HI), stanowiącego materiał o dobrych właściwościach użytkowych i szerokim zakresie stosowania, jednak zaliczany do grupy tworzyw łatwopalnych, wydzielających podczas spalania znaczne ilości gęstego, ciemnego dymu.

Jako środek uniepalniający zastosowano wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$ o nazwie handlowej „Magnifin H5”, o temperaturze rozkładu $340\text{ }^\circ\text{C}$. Jest to niehalogenowy opóźniacz palenia, który, w odróżnieniu od halogenowych związków organicznych, daje efekt uniepalnienia w wyniku rozkładu termicznego z wydzielaniem wody i tlenku magnezu. $Mg(OH)_2$ jest środkiem silnie tłumiącym dym oraz zmniejszającym kwasowość produktów spalania [7]. W celu uzyskania dobrego efektu opóźniającego palenie oraz ograniczenia ilości wydzielanych dymów stosuje się znaczną zawartość tego środka w tworzywie, nawet do 60 % [8], co jednak następcza pewnie problemy technologiczne [6].

Metoda pomiarowa

Charakterystykę dymową oceniano zgodnie ze stosowaną w badaniach właściwości materiałów używanych w taborze kolejowym normą PN-K-02501:2000.

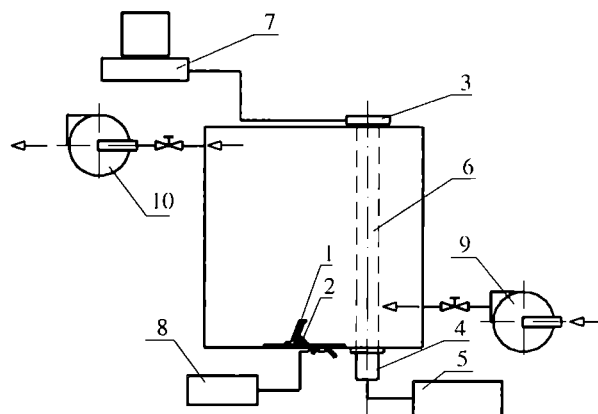
Pomiar intensywności dymienia polega tu na rejestracji wartości naświetlenia, czyli ilości światła doprowadzonego do powierzchni oświetlanej w określonym czasie. Wartość natężenia oświetlenia rejestruje się w sposób ciągły, a całkowity pomiar trwa cztery minuty. Naświetlenie (S) określa się jako całkę

$$S = \int_0^t E \cdot dt \quad (1)$$

gdzie: E — natężenie oświetlenia luksach (lx), t — czas w sekundach.

Naświetlenie odpowiada więc polu pod krzywą $E = f(t)$ wyrażonemu w luksosekundach [lx·s]. Im pole to jest mniejsze, tym ilość wydzielanego dymu podczas spalania jest większa.

Schemat stanowiska badawczego przedstawia rysunek 1. Badaną próbkę wprowadza się do ramki o określonych wymiarach, którą umieszcza się w zamkniętej szczelnie komorze o znanej objętości wynoszącej ok. $0,560\text{ m}^3$. Na próbkę działa płomień z palnika gazowego o ściśle zdefiniowanych parametrach.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego i komory pomiarowej: 1 — próbka w ramce, 2 — palnik gazowy, 3 — sonda lukso-mierzna, 4 — źródło światła, 5 — zasilacz, 6 — wiązka światła, 7 — komputer, 8 — butla z gazem propan/butan wraz z zaworem i reduktorem, 9 — wentylator nawiewny wraz z układem zaworów, 10 — wyciąg z układem zaworów

Fig. 1. Scheme of test stand and measurement chamber. 1 — sample in a holder, 2 — gas burner, 3 — luxmeter probe, 4 — light source, 5 — feeder cable, 6 — light beam, 7 — computer, 8 — propane/butane gas cylinder equipped with valve and reducing valve, 9 — fan with valves' system, 10 — ventilating hood with valves' system

Badanie to jest dosyć agresywne, gdyż płomień zostaje skierowany bezpośrednio na badaną próbkę; w związku z tym ten rodzaj pomiaru określa się jako badanie płomieniowe. Dym z palącej się próbki przepływa pomiędzy źródłem światła a sondą lukso-mierzna, powodując zmianę wartości natężenia oświetlenia rejestro-

wanego przez sondę. Przed każdą próbą stanowisko należy wykalibrować i ustawić tak, aby początkowa wartość natężenia oświetlenia (czyli w warunkach braku dymu) wynosiła 100 lx.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Według przytoczonej wcześniej normy PN-K-02501:2000 rozróżnia się dwie klasy materiałów:

— O słabych właściwościach dymowych (D1), co oznacza, że materiał powinien spełniać następujące parametry: naświetlenie powinno przekraczać 18 000 lxs, a wartość natężenia oświetlenia po czterech minutach badania powinna być większa lub równa 50 lx.

— O średnich właściwościach dymowych (D2) — wówczas wartość naświetlenia nie może być mniejsza niż 9000 lxs, a natężenie oświetlenia po czterech minutach powinno być ≥ 20 lx.

Materiały stosowane w taborze szynowym muszą spełniać wyżej wymienione wymagania w zależności od miejsca zastosowania; reguluje to norma PN-K-02508:1998 dotycząca wymagań palnościowych, jakie stosuje się w kolejnictwie oraz w całym taborze szynowym.

Badaliśmy serię 5 próbek tworzywa różniących się udziałami opóźniacza palenia, mianowicie 20, 30, 40, 45 lub 50 % mas. Wyniki oceny właściwości dymowych tych próbek zawiera tabela 2.

T a b e l a 2. Zestawienie wyników badania właściwości dymowych PS-HI zawierającego $Mg(OH)_2$ jako środek opóźniający palenie

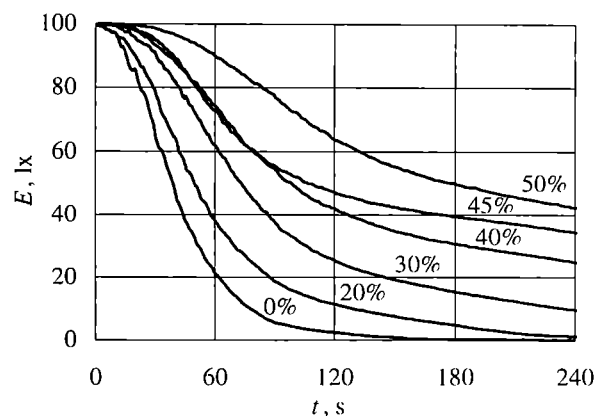
T a b l e 2. Results of smoke emission property determinations of PS-HI containing flame retardant [$Mg(OH)_2$]

Zawartość $Mg(OH)_2$ % mas.	Naświetlenie (S), lxs	Natężenie oświetlenia w czwartej minucie (E), lx	Klasyfikacja wg PN-K-02501:2000
0	4412	0	—
20	7198	1,1	—
30	9417	9,5	—
40	12500	24,9	D2
45	13639	34,3	D2
50	16510	42,4	D2

Tak więc, wprowadzając zawartość $Mg(OH)_2$ w ilości 30 % mas. pozwala na spełnienie pierwszego z wymagań normy PN-K-02501:2000, ale materiał nie może być klasyfikowany pozytywnie, gdyż niespełniony jest drugi warunek, bowiem wartość naświetlenia jest mniejsza od wymaganych 20 lx.

Rysunek 2 przedstawia krzywe zmian natężenia oświetlenia w funkcji czasu dotyczące poszczególnych próbek.

Widać na nich, że wraz ze wzrostem zawartości napełniacza zwiększa się pole S pod krzywą $E = f(t)$, co świadczy o coraz większym naświetleniu. Krzywa doty-



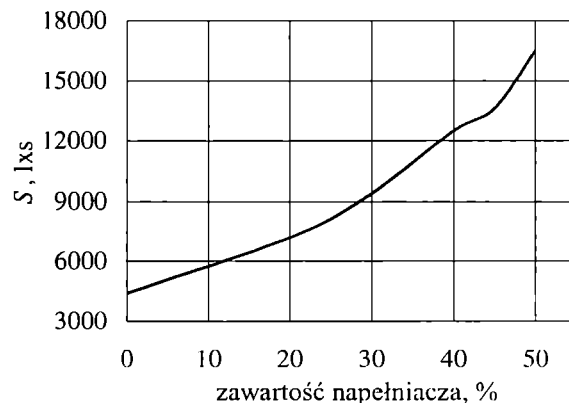
Rys. 2. Krzywe zmian natężenia oświetlenia $E = f(t)$ w zależności od zawartości $Mg(OH)_2$ (podanego w % mas. na poszczególnych krzywych)

Fig. 2. Curves of illumination changes $E = f(t)$ dependently on $Mg(OH)_2$ content (given in wt. % at particular curves)

cząca czystego PS-HI [0 % mas. $Mg(OH)_2$] pokazuje, jak szybko wydzielają się duże ilości dymu. Już po ok. 60 s wartość natężenia oświetlenia jest mniejsza niż 20 lx. W warunkach tak dużego zadymienia, praktycznie biorąc, nic nie widać. Z dalszego przebiegu tej krzywej wynika, że materiał ulegał jeszcze wypalaniu w ramce, a wartość natężenia E jest bliska zeru.

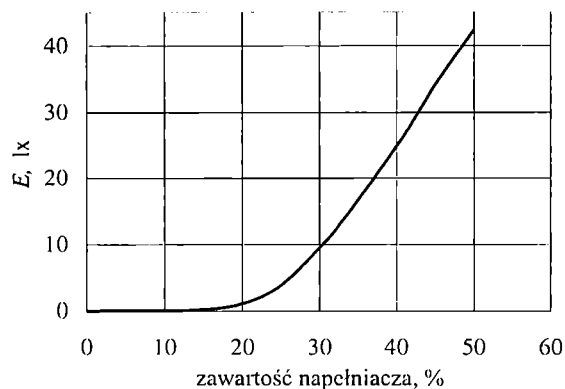
Rysunki 3 i 4 ilustrują, odpowiednio, zależność naświetlenia S oraz wartość natężenia oświetlenia E w ostatniej (czwartej) minucie badania od ilości użytego $Mg(OH)_2$. Następuje więc wyraźna poprawa charakterystyki dymowej: obydwie krzywe mają charakter rosnący.

Należy tu jeszcze zwrócić uwagę na fakt, iż podczas badań zaobserwowaliśmy zmianę barwy dymu z ciemnego, z dużą ilością unoszących się cząstek, na dym o kolorze jasnym. Poczawszy od zawartości 30 % $Mg(OH)_2$ stwierdziliśmy, że nie tworzą się spływające



Rys. 3. Zależność naświetlenia (S) po czterech minutach badania od zawartości $Mg(OH)_2$

Fig. 3. Dependence of exposure (S), after 4 minutes of measurement, on $Mg(OH)_2$ content



Rys. 4. Zależność natężenia oświetlenia (E) po czterech minutach badania od zawartości $Mg(OH)_2$

Fig. 4. Dependence of illumination (E), after 4 minutes of measurement, on $Mg(OH)_2$ content

krople tworzywa, lecz materiał ulega jedynie przepaleniu w miejscu działania płomienia.

PODSUMOWANIE

Wyniki naszych badań dowodzą, że PS-HI uniepalniony wodorotlenkiem magnezu typu „Magnifin H5” nadaje się do szerokiego stosowania w wyposażeniu taboru szynowego. Ocenę właściwości dymowych takich kompozycji należałoby jednak przeprowadzić również zgodnie z innymi metodami pomiarowymi, a uzyskane dane usystematyzować. Dałoby to porównanie i odniesienie do przyjętych kryteriów charakteryzowania określonego tworzywa sztucznego.

Zwłaszcza istotna jest wspomniana już w poprzednim punkcie obserwacja dotycząca zmiany koloru wydzielanego dymu z czarnego, z dużą ilością stałych produktów spalania widocznych gołym okiem, na kolor szary i biały. Ma to szczególne znaczenie podczas akcji ratowniczych w pożarach, łatwiej jest bowiem odnajdywać uszkodzonych oraz drogę ewakuacji.

Z punktu widzenia zagrożenia pożarowego, pomiary takie dają możliwość oceny materiału lub grupy materiałów w ściśle określonych warunkach, należy jednak

zdawać sobie sprawę z tego, że podczas rzeczywistych akcji dochodzą jeszcze problemy związane z kierunkiem rozprzestrzeniania się dymu, płomieni oraz innymi, czasami nieprzewidywalnymi sytuacjami. Dlatego tak ważna jest rzeczowa i kompleksowa ocena właściwości palnych stosowanych materiałów.

Na podstawie dotychczasowych wyników możemy natomiast bez zastrzeżeń stwierdzić, że badany przez nas środek uniepalniający znacznie zredukował ilość wydzielanego dymu podczas spalania i z powodzeniem może być stosowany do tych celów w innych tworzywach, które zachowują się w płomieniach podobnie jak PS-HI.

Uzyskana dzięki niemu klasa materiału D2 (o średnich właściwościach dymowych) pozwala na stosowanie PS-HI uniepalnionego za pomocą $Mg(OH)_2$ na niemal wszystkie elementy wyposażenia taboru szynowego.

Autorzy pragną podziękować Pani dr inż. Jolancie Radziszewskiej-Wolińskiej i Pani mgr Danucie Milczarek z CNTK za możliwość wykonania badań palno-dymowych.

LITERATURA

1. Encyklopedia PWN, Warszawa 1997.
2. Gross D., Loftus J. J., Robertson A. F.: Symposium on Fire Test Methods — „Restraint and Smoke”. Waszyngton, D.C. 1967, 166.
3. Mirokawa T., Yanayi E., Okada T. Sato K.: *Fire Sci J.* 1993, nr 11, 195.
4. Barbauskas V.: *Fire Safety J.* 1993, nr 20, 1.
5. Pauluhn J.: *Fire Sci. J.* 1993, nr 11, 109.
6. Praca zbiorowa: „Niebezpieczne substancje — Poradnik praktyczny”, ALFA-WEKA Warszawa 1999.
7. Aseeva R. M., Zaikov G. E.: „Gorenie polimernykh materialov.” Moskwa 1981.
8. Nelson G. L., Wilie C. A.: „Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention.” SPE 2001, 424.

Otrzymano 11 VII 2003 r.