



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MERI SAARIMÄKI
KEHITTYNEET PALONKESTÄVÄT KOMPOSIITTIRAKENTEET

Diplomityö

Tarkastaja: Assistant professor
(tenure track) Essi Sarlin
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 11. tammikuuta
2017

TIIVISTELMÄ

MERI SAARIMÄKI: Kehittyneet palonkestävät komposiittirakenteet

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 69 sivua, 3 liitesivua

Maaliskuu 2017

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Polymeerit ja biomateriaalit

Tarkastaja: Assistant professor (tenure track) Essi Sarlin

Avainsanat: palonkestävyys, palovaatimukset, muovikomposiitti

Muovikomposiitit syttyvät helposti ja vapauttavat palaessa suuren määrän lämpöä sekä erilaisia yhdisteitä. Palaessa vapautuu muun muassa savua sekä hiilimonoksidia ja –dioksidia. Muovikomposiittien palamista pyritään estämään ja paloja hillitsemään oikeanlaisilla materiaalivalinnoilla, rakenteilla sekä palonestoaineen lisäyksellä. Palamisen estossa on ennen kaikkea tavoitteena vähentää palon todennäköisyyttä.

Palonestoaineet ovat epäorgaanisia yhdisteitä, jotka estävät materiaalia syttymästä tai hillitsevät syttynyttä paloa. Palonestoainepitoisuutta ei voi kuitenkaan nostaa loputtomiin, sillä palonestoaineet heikentävät kertamuovikomposiitin muita ominaisuuksia ja hankaloittavat muovikomposiitin valmistusta. Palonestoaine laimentaa paloa joko kaasuna tai nesteenä palavalla pinnalla. Palonestoaine voi toimia myös niin sanottuna jäähdytyslevynä siirtäen lämpöenergiaa pois palavalta alueelta tai vaahtomaisena lämmöneristeenä liekin ja materiaalin välillä. Palonestoaineet voivat myös haihtua tai hajota endotermisesti palamattomiksi yhdisteiksi, mikä hidastaa pyrolyysiä sekä itse paloa.

Materiaalin palo-ominaisuuksia voidaan vertailla muun muassa syttymisajan, lämmönvapautumisnopeuden, ja kokonaislämpömäärän avulla. Syttymisajan tulee olla mahdollisimman pitkä, jotta pelastautumiselle tai sammuttamiselle jää aikaa. Lämmönvapautumisnopeus kertoo kuinka voimakkaasti materiaali palaa tietyllä ajanhetkellä ja miten se muuttuu palon aikana. Jos lämmönvapautumisnopeus on matala, palaminen on rauhallista. Matala kokonaislämpömäärä pienentää palosta aiheutuvia vaurioita ja parantaa pelastautumismahdollisuuksia.

Tässä työssä selvitetään, mikä valituista hartseista on palonkestoltaan paras ja mikä palonestoaineen pitoisuus on riittävä, jotta komposiittimateriaali yltää palo-ominaisuuksiltaan referenssimateriaalin tasolle. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että puhtaiden hartsien palo-ominaisuuksilla oli suurehko merkitys materiaalin palonkestoon. ATH palonestoaine paransi muovikomposiittien palonkestoa, mutta vasta suurilla pitoisuuksilla. Valmistettavuus ja laatu kärsivät, kun palonestoainepitoisuus nousee 40-70-painoprosenttiin.

ABSTRACT

MERI SAARIMÄKI: Advance fire resistant composite materials

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 69 pages, 3 Appendix pages

March 2017

Master's Degree Programme in Material Technology

Major: Polymers and biomaterials

Examiner: Assistant professor (tenure track) Essi Sarlin

Keywords: fire resistance, fire safety regulations, polymer composite

Plastic composites are easily ignited and they release heat and a variety of compounds, such as carbon monoxide and dioxide, during their combustion. In addition, smoke is released. Plastic composite combustion should be prevented and effort to fire containment is made with correct material choices, structures and addition of fire retardants. Above all the objective is to reduce the probability of a fire.

Fire retardants are inorganic compounds, which prevent the ignition and soothe the fire. However, the concentration of fire retardants cannot be increased endlessly, because the heavy filler particles weaken other properties of the plastic composites and complicate the manufacturing. During the fire, the fire retardants are either in gas or in liquid form on the burning surface. Fire retardants can serve as a so-called heatsink moving thermal energy away from the burning area or as a heat insulator between the flame and the material. The fire retardants can also evaporate or decompose in endothermic reactions, which slows down pyrolysis and the fire itself.

The fire properties of material can be evaluated with heat release rate, total amount of heat released and ignition and burning time. The heat release rate presents how strongly material burns at a certain time and how it changes during the fire. The ignition time has to be as long as possible, so the fire can be suppressed or people can be evacuated.

This study discusses which resin has the paramount fire resistance and what fire retardant concentration is sufficient, so the material can meet the requirement of the fire prevention standards. Cone calorimetry results revealed, that the fire properties of pure resins had the significant impact to the fire resistance of the plastic composites. The AHT fire retardant improved the fire resistance of the plastic composites but only, when contents was high. Processability and the quality of the plastic composite suffered, depending on the used resin, when fire retardant concentration was 40-70 weight percent.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston tukisäätiön apurahalla. Työ toteutettiin Seinäjoen ammattikorkeakoulun materiaalilaboratoriossa sekä Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa.

Diplomityöni aihe oli mielenkiintoinen ja laaja. Muovikomposiittien palokäyttäytymiseen oli kiinnostavaa tutustua. Haluan kiittää saamistani näyttemateriaaleista sekä tutkimusryhmää neuvoista ja kannustuksesta. Erityiskiitos Reija Siroselle kartiokalorimetrialaitteiston opastuksesta sekä ja Essi Sarlinille tulosten käsittelyyn ja kirjoitukseen liittyvistä neuvoista.

Tampereella,

Meri Saarimäki

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	PALAMINEN	4
	2.1 Palamisreaktiot	4
	2.2 Komposiittien palaminen	6
3.	PALAMISEN ESTO	10
	3.1 Materiaalivalinnat	10
	3.2 Palonestoaineiden toimintamekanismit	11
	3.3 Palonestoaineen vaikutus komposiitin ominaisuuksiin	13
4.	PALO-OMINAISUUKSIEN TESTAUS JA PALON TORJUNTA	15
	4.1 Testauksessa käytettävä termistö	15
	4.1.1 Lämmönvapautumisnopeus	15
	4.1.2 Syttymisaika	17
	4.1.3 Palossa vapautuvien kaasujen mittaus	17
	4.2 Palotestit	17
	4.3 Palontorjuntastandardit	19
5.	KÄYTETTYT MATERIAALIT JA TESTIMENETELMÄT	23
	5.1 Tutkimuksen suoritus	23
	5.2 Näytteet	23
	5.2.1 Hartsit	23
	5.2.2 Lujitteet	23
	5.2.3 Palonestoaine	23
	5.2.4 Näytteiden valmistus	24
	5.3 Testimenetelmät palonkeston arvioimiseksi	26
	5.3.1 Kartiokalorimetri	26
	5.3.2 Pienen liekin testi	26
	5.4 Testimenetelmät laadun ja valmistettavuuden tarkasteluun	27
	5.5 Mekaaninen testaus	27
6.	TULOKSET	28
	6.1 Komposiittirakenteen laatu ja valmistettavuus	28
	6.2 Hartsilaadun vaikutus komposiitin palonkeston	33
	6.3 Palonestoaineen vaikutus komposiittirakenteen palo-ominaisuuksiin	35
	6.4 Näytekohdan vaikutus komposiittirakenteen palo-ominaisuuksiin	39
	6.5 Muovikomposiitin palon aikana vapauttavat kaasut	42
	6.6 Palonestoaineen suotautuminen komposiittirakenteessa	44
	6.7 Palonestoaineen määrän vaikutus palon tehoon (MARHE)	46
	6.8 Palonestoaineen vaikutus muovikomposiitin syttymiseen	49
	6.9 Palonestoaineen määrän ja näytekohdan vaikutus lujuteen	49
7.	JOHTOPÄÄTÖKSET	52
	7.1 Laatu ja valmistettavuus	52
	7.2 Palo-ominaisuudet	54

8. YHTEENVETO	57
LÄHTEET	59

1. JOHDANTO

Muovit soveltuvat kevyiden ohutseinäisten tuotteiden valmistukseen. Muoveihin voidaan lisätä lujitteita tai täyteaineita, jolloin niistä rakentuu muovikomposiitteja. Kuitulujitteet kasvattavat komposiittimateriaalin lujuutta, jolloin muovikomposiittia voidaan käyttää kuormaa tai kulutusta kestävässä käyttökohteissa, kuten silloissa tai seinäpaneeleissa [1]. Muovikomposiitit ovat erinomaisia materiaaleja myös huipputeknologian tuotteisiin ja ne toimivat hyvin esimerkiksi kemiallisesti haastavissa olosuhteissa [2]. Muoveilla ja muovikomposiiteilla voidaan korvata edullisesti metalleja sekä luonnonmateriaaleja, kuten puuta ja erilaisia tekstiilejä. Metallisten osien vaihto kevyempiin rakenteisiin hyödyttää muun muassa liikenteen polttoaine- tai sähkönsäästöissä [3]. Komposiittimateriaalien yleistyminen eri teollisuuden aloilla vaatii kuitenkin entistä parempia ominaisuuksia täyteaineille ja lujitteille, sillä eräs muovimatriisien huonosta puolista on niiden heikot palo-ominaisuudet: helppo syttyvyys ja suuri lämpöarvo [4].

Syttyvyys on selvä rajoite muovikomposiittien käytölle muun muassa liikennevälineissä tai rakennuselementeissä [4, 5]. Esimerkiksi raideliikenteen materiaalien tulee kestää kuumuutta ja hillitä paloa, sillä pelastautuminen liikkuvasta suljetusta tilasta on monimutkaista [6,7]. Orgaanisina yhdisteinä muovit syttyvät jo melko matalissa lämpötiloissa [5]. Tyypillisiä syttymissyitä ovat esimerkiksi tupakat, tulitikut ja sytyttimet. Usein ensimmäisenä syttyvät vahingossa esimerkiksi sanomalehdet, joista palo pääsee leviämään muihin materiaaleihin, kuten muoveihin. Lisäksi lämpösäteily, tulityöt sekä teollisuudessa toimintahäiriöt kuten sähkölaitteen oikosulku voivat saada materiaalin syttymään [7, 8].

Muovien lämpöarvo on suuri, eli materiaalin palaessa vapautuu suuri määrä energiaa [5]. Materiaalin vapauttama energia saa liekin kasvamaan paloksi. Orgaaniset lujitteet ja täyteaineet (kuten aramidi, selluloosa) ovat myös palavaa materiaalia komposiittirakenteessa [9]. Sen sijaan epäorgaaniset lujitteet (kuten lasikuitu, hiilikuitu) ja täyteaineet (kuten kvartsi) eivät pala. Palaessa materiaalin kemiallinen rakenne hajoaa ja hapettuu. Kun läsnä on runsaasti happea, palaminen tapahtuu hallitusti muodostaen pääasiassa vettä ja hiilidioksidia ja vapauttaen lämpöä. Jos palo pääsee leviämään hallitsemattomasti, epätäydellisen palamisen seurauksena palamistuotteena syntyy esimerkiksi hiilimonoksidia, savua ja hiilen yhdisteitä [10]. Osa vapautuvista kaasuista voi olla myrkyllisiä hengittää tai jopa hengenvaarallisia, kuten hiilimonoksidi tai syanidivedyt [9].

Voimakas lämmön, savun ja kaasujen vapautuminen palon aikana aiheuttaa sekä henkilöettä materiaalivahinkoja [11]. Muovien ja niiden komposiittien käytön lisääntyessä paloturvallisuuteen on täytynyt kiinnittää entistä enemmän huomiota. Ensisijaisesti estetään

henkilövahingot, mutta myös tulipalojen aiheuttamia taloudellisia kustannuksia pyritään pienentämään. Kuolemaan johtavien henkilövahinkojen syyt ovat useimmiten myrkyllisten kaasujen, ennen kaikkea hiilimonoksidin, hengittäminen [8]. Hiilimonoksidia vapautuu kaikissa paloissa ja se on erityinen ongelma, sillä jo pienen määrän hengittäminen on hengenvaarallista. Hiilimonoksidi on lähes hajuton kaasu, joten sitä on hankala havaita. On arvioitu, että kaksi kolmasosaa kaikista palon aiheuttamista kuolemista johtuu vapautuvasta hiilimonoksidista [10]. Koko Euroopan alueella tulipaloissa tai niiden aiheuttamiin vammoihin kuolee vuosittain arviolta noin 3000 henkilöä (v.2008). Kuolemien määrä on suunnilleen sama Yhdysvalloissa. Suomessa tulipaloissa on menehtynyt vuosittain keskimäärin 68 henkilöä [12]. Heistä noin puolet olivat tapahtumahetkellä päihtyneitä.

Vammoja aiheuttavien pienempien henkilövahinkojen sekä materiaalivahinkojen taustalla on puolestaan palossa vapautuva lämpöenergia. Vaikka tulipalo saadaan ajoissa sammuttamaan, on lämpöenergia saattanut sulattaa tai tuhota tavaroita ja rakenteita sekä aiheuttaa esimerkiksi palovammoja. Tulipalot aiheuttavat vuosittain jopa miljardin eurojen vahinkoja. Tulipalosta aiheutuvien kustannusten arvioidaan olevan 0,17% bruttokansantuotteesta [4]. Kaasujen ja lämmön ohella mikroskooppisista nokihiukkasista koostuva savu aiheuttaa ongelmia, vaikkei se ole välittömästi myrkyllistä. Usein savu likaa ja rakenteisiin voi jäädä voimakas palaneen haju. Lisäksi savu heikentää näkyvyyttä ja saattaa estää tai hidastaa pelastautumista, jolloin myrkylliset palokaasut tai korkea lämpötila ehtii aiheuttamaan tuhoa [10]. Välillisesti tulesta johtuvat henkilövahingot ovat vähäisiä.

Palontorjunnassa keskitytään myrkyllisten kaasujen, savun sekä vapautuvan lämpömäärän minimointiin [5, 10] oikeanlaisilla materiaaliratkaisuilla. Tehokkain tapa parantaa muovikomposiittien palonkestoa on lisätä materiaaliin palonestoaineita. Palonestoaineet ovat polymeerikomposiittien täyteaineita [13, 14], joiden tehtäviä ovat syttymisen estäminen ja palon etenemisen hidastaminen. Materiaalin on kestettävä kipinät, joiden lämpöenergia voi olla hetkellisesti hyvin suuri, sekä lämpötilan noususta aiheutuva tasaisempi lämpövuoto. Palonestoaineet pyrkivät lisäksi hidastamaan palon voimakkuutta. Hallitsemattomasti roihuava palo vapauttaa suuremman määrän myrkyllisiä kaasuja kuin rauhallinen palo [5]. Palonestoaineet saattavat kuitenkin vaikuttaa kertamuoviin muodostuviin ristisiltoihin sekä viskositeettiin, mikä heikentää komposiitin mekaanisia ominaisuuksia. Palonestoaineiden lisäksi tarvitaan tehokkaita savun hillitsijöitä, sillä savun intensiteetin lasku tai vapautumisnopeuden hidastuminen parantaa pelastautumisodennäköisyyttä [9, 11].

Osa palonestoaineista on voimakkaita kemikaaleja, joista voi olla haittaa ihmisille ja ympäristölle komposiitin valmistuksen yhteydessä tai pidempiaikaisena altistuksena. Palonestoaineille altistuminen vaihtelee tuotteesta riippuen. Horrocks esittelee hyvin näitä palonestoaineisiin liittyviä riskejä ja hyötyjä kuluttajatuotteissa [9]. Paloneston hyödyn täytyy olla suurempi kuin altistumisen haitat. Ihmisten altistuminen palonestoaineille ei ole

aina ongelma, esimerkiksi tehtaissa ihmiset eivät välttämättä joudu pitkiin altistuksiin palonestoaineiden kanssa, mutta ympäristön ja kierrätyksen kannalta palonestoaineet voivat olla ongelmallisia.

Tulipalojen estämiseksi on laadittu useita säädöksiä ja lakeja [5] Suomessa, Euroopassa ja muualla maailmassa. Paloturvallisuus on erityisen tärkeää paikoissa, joista poistuminen on hankalaa tai mahdotonta, kuten junissa, laivoissa ja sukellusveneissä. Suomessa on voimassa pelastuslaki, joka eräs tavoite on tulipalojen ehkäisy [15]. Laki velvoittaa muun muassa asentamaan palovaroittimia sekä laatimaan rakennuksille pelastussuunnitelmat. Lisäksi erillisiä palotorjuntastandardeja löytyy usealta teollisuuden alalta, kuten kiskoliikenteestä sekä rakennusteollisuudesta [6, 16, 17]. Esimerkiksi tuolien palo-ominaisuuksia säädellään palontorjuntastandardeilla sekä kotitalouksissa, että julkisilla paikoilla, kuten junissa. Palontorjunta on osittain ollut myös vapaaehtoista, valmistajien tarpeista lähtevää materiaalisuunnittelua. Aikaisemmin esimerkiksi televisioiden muoviset osat syttyivät pölyn takia helposti. Muovi- sekä elektroniikkaosat paloivat voimakkaasti vapauttaen myrkyllisiä kaasuja. Televisioiden määrän lisääntyessä viimeisten vuosikymmenten aikana niiden aiheuttamat tulipalot ovat kuitenkin vähentyneet, sillä valmistajat ovat aktiivisesti pyrkineet estämään televisioiden materiaalien syttymistä [11] erilaisilla palonestoaineilla.

Tämä työ pyrkii selvittämään mikä olisi palo-ominaisuuksiltaan paras puhdas hartsi sekä mikä on riittävä palonestoaineen pitoisuus, jotta komposiittimateriaali ylittää palonkestävyydeltään referenssimateriaalin tasolle. Referenssimateriaalilla on valmistajan ilmoittama tarkka kuitu- ja palonestoinerakenne. Työn kiinnostuksen kohteena ovat kuormaa kantavat komposiittirakenteet sekä rakenteet tiloihin, joiden materiaalivalintoja säädellään tiukasti palostandardeilla. Työssä testataan myös komposiittimateriaalien mekaanisia ominaisuuksia ILLS-lujuustestillä. Palo-ominaisuuksien lisäksi mekaanisten ominaisuuksien täytyy olla riittävät, jotta muovikomposiiteista voidaan rakentaa kuormaa kantavia rakenteita. Kuormaa kantavista komposiittirakenteista voidaan rakentaa esimerkiksi keveitä siltoja, joka kestävät ympäristöolosuhteita paremmin kuin vastaavanlaiset puiset sillat. Kevytrakenteista siltaa voi myös tarvittaessa siirtää. Referenssimateriaalin ennalta määrätty tarkka rakenne ei kuitenkaan ole toimiva kaikissa sovelluksissa, vaan tärkeämmäksi nousee komposiitin lujitekerrosten modifiointi tapauskohtaisesti. Työssä tarkistetaan lisäksi, ettei palonestoaine pääse suotautumaan ja siten mekaaniset tai palo-ominaisuudet paikallisesti heikkenemään.

2. PALAMINEN

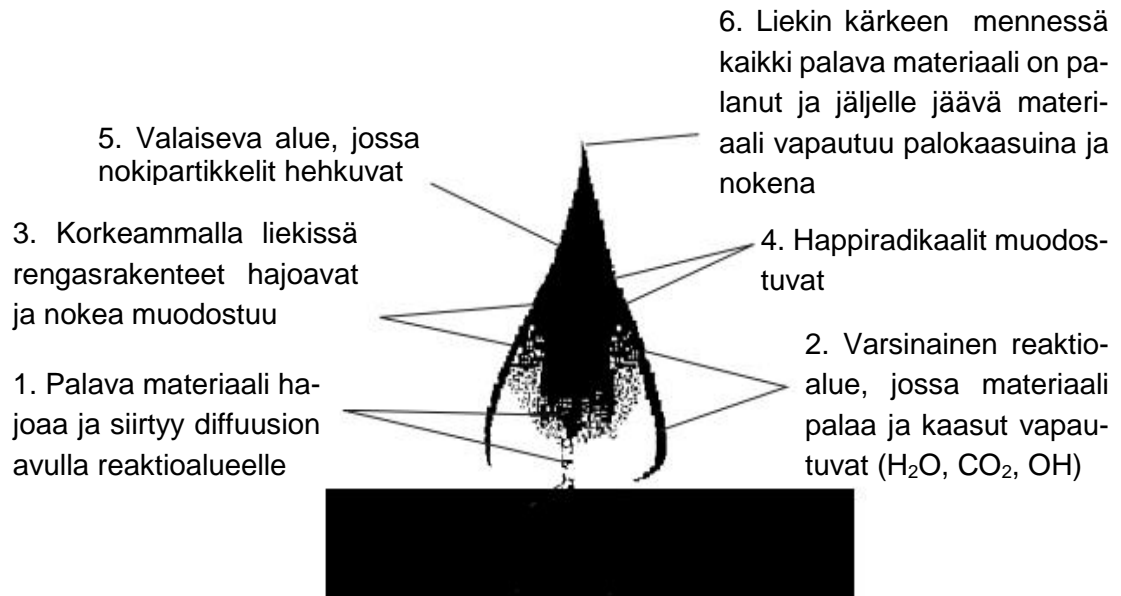
2.1 Palamisreaktiot

Palaminen on eksoterminen reaktio, jossa vapautuu materiaalin kemiallisiin sidoksiin sitoutunutta energiaa. Palava aine voi olla mikä tahansa materiaali, joka reagoi hapen kanssa vapauttaen energiaa. Palamisreaktiota ylläpitää lämpöenergia, happi ja vapaat radikaalit.

Ennen kuin materiaali syttyy, materiaalin kemialliset sidokset hajoavat ympäristön lämmön vaikutuksesta. Orgaaniset aineet hajoavat molekyylimassaltaan pienemmiksi yhdisteiksi kuten vedeksi, hiilidioksidiksi sekä lyhyiksi hiilivedyksi. Hajoamista korkeassa lämpötilassa kutsutaan pyrolyysiksi [9]. Hajoamistuotteet voivat haihtua ja syttyä jos lämpötila on riittävän korkea. Sytyminen voi johtua ulkoisesta syystä kuten liekin tai kipinän lämpöenergiasta. Materiaali voi myös syttyä itsestään lämpötilan ollessa tarpeeksi korkea [5]. Vasta pyrolyysin hajoamistuotteiden syttyessä palaamaan energiaa vapautuu, kun hajoamistuotteet reagoivat hapen kanssa. Osa hajoamistuotteista voi myös olla palamattomia kaasuja, kuten vesihöyryä.

Liekki tai laajemmalle levinnyt tuli on kaasufaasissa tapahtuvaa palamista. Palaminen voi olla myös liekitöntä, jolloin matalissa lämpötiloissa hapen läsnä ollessa materiaali kytee [5]. Joskus muovin palaminen on tarkoituksenmukaista, kuten jätteenpolttolaitoksissa. Tällöin kyseessä on niin sanottu esisekoitettu liekki, jossa polttoaine sekoitetaan happeen (ilmaan) sopivassa suhteessa maksimaalisen energiansaannin aikaansaamiseksi. Tyypillisesti muovikomposiitit kuitenkin palavat diffuusioliekillä, jossa ympäristön happi (ilma) sekoittuu palavaan aineeseen liekissä [5]. Materiaalin termiseen hajoamiseen (pyrolyysiin) vaadittava energia täytyy olla pienempi kuin liekistä palaessa vapautuva lämpöenergia, jotta liekki voi palaa ja palo edetä. Tyypillisesti happipitoisessa ympäristössä pyrolyysikaasujen palaessa osa energiasta vapautuu ympäristöön ja osa kuluu pyrolyysiin. Tasapainon löytyessä liekki palaa vakaasti. Jos materiaalin hajoamiseen tarvittava energia on liian suuri, eli energia ei riitä materiaalin hajoamiseen, liekki sammuu. Kiihtyvällä nopeudella palava materiaali voi myös räjähtää, jolloin lyhyessä ajassa vapautuu suuri määrä lämpöenergiaa ja palava aine vapautuu kaasuna [18].

Pyrolyysin kaasumaiset hajoamistuotteet kohoavat diffuusion avulla korkeammalle liekissä jääden joko liekin keskiosaan tai kulkeutuen huipulle asti (kuva 1). Pyrolyysissä muodostuneet hiilivety-yhdisteet kohoavat liekissä alueille jossa lämpötila on 1000°C astetta. Korkeassa lämpötilassa hiilivety-yhdisteiden aromaattiset osat ja rengasrakenteet aukeavat, ja näiden yhdisteiden hajoamistuotteista muodostuu pieniä hiiliyhdisteitä eli nokea. Noen hehkuminen aiheuttaa liekin valo. Lopulta noki reagoi vesimolekyylien kanssa muodostaen hiilimonoksidia tai ideaalitulanteessa hiilidioksidia [5, 8].

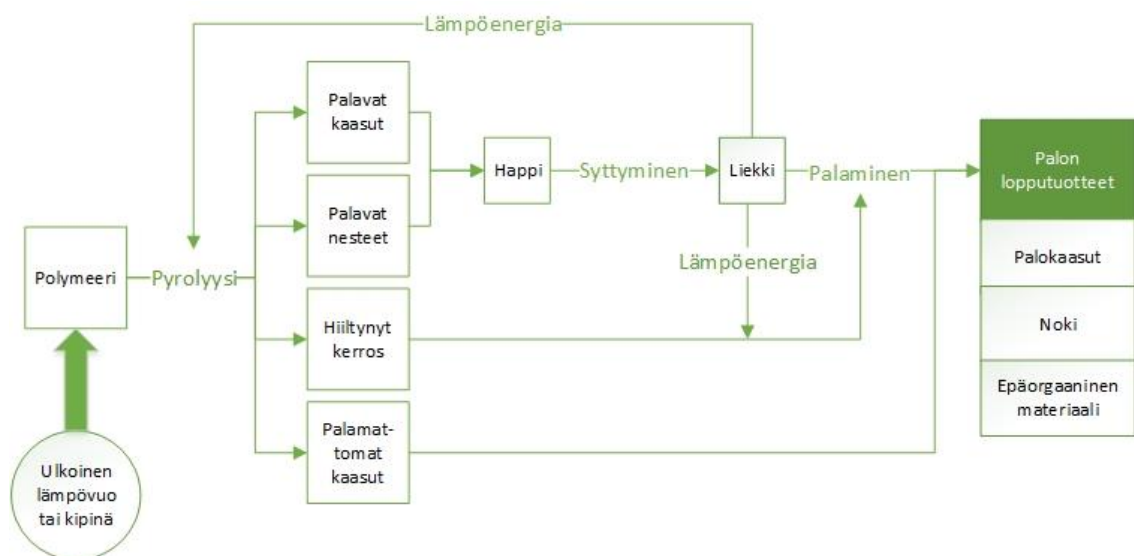


Kuva 1. Kaaviokuva liekin eri alueista (muokattu lähteestä [5]).

Korkeimmalle kohonneet pyrolyysikaasut liekin kärjessä palavat $1400^{\circ}C$ asteessa muodostaen happiradikaaleja [5, 8]. Happiradikaaleilta puuttuu elektroneja ulkokehältä, jotka ne yrittävät saada täytettyä. Happi on elektronegatiivinen alkuaine, eli se pyrkii voimakkaasti täyttämään elektronikehänsä. Materiaalin palaminen nopeutuu, kun happiradikaalit irrottavat elektronit ja hajottavat siten materiaalin kemiallisia sidoksia [8]. Sopivissa olosuhteissa palaminen on täydellistä ja palon lopputuotteena on ainoastaan hiilidioksidia ja vettä. Jos happea ei ole saatavilla, on palaminen epätäydellistä ja liekki saattaa sammua [5, 8].

2.2 Komposiittien palaminen

Kertamuovikomposiittien palamisprosessi on monimutkaisempi kuin monen muun orgaanisen materiaalin. Esimerkiksi bensiini haihtuu itsestään jo matalissa lämpötiloissa, kun kertamuovikomposiittien on hajottava ennen haihtumista. Kertamuovit myöskään eivät sula, kuten kestumuovit, joten niissä ei tapahdu faasimuutoksia ennen hajoamista. Termisen hajoamisen nopeus, pyrolyysin hajoamistuotteet ja niiden määrä vaihtelee polymeeristä toiseen. Polymeerien ohella myös orgaanisten kuitujen, kuten aramidin, hajoaminen muodostaa palavia yhdisteitä [9]. Kaaviossa (kuva 2) on esitetty yksinkertaistettu hajoamisprosessi.



Kuva 2. Muovikomposiitin hajoamisprosessi yksinkertaistettuna.

Komposiitin fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat siihen, kuinka nopeasti materiaalin pinta lämpiää ja pyrolyysi alkaa. Lämpökapasiteetti kertoo, paljonko materiaalin lämpötilan nostamiseen tarvitaan energiaa ja lämmönjohtuvuus selittää, kuinka nopeasti lämpö kulkeutuu materiaalin sisällä [1]. Komposiittimateriaalin syttymiseen vaikuttaa sen kemiallinen rakenne, mahdolliset palonestoaineet sekä ympäristöolosuhteet, kuten kosteus ja lämpötila [5, 9, 10]. Lisäksi syttymiseen vaikuttaa hajoamisprosessin alkulämpötila ja massahäviön nopeus.

Hajoamisprosessissa raskaampien polymeeriketjujen rungon ja verkkorakenteiden kovalenttisten sidosten on ensin hajottava pienemmiksi molekyyleiksi. Se, mikä sidos rikkoutuu ensimmäisenä, riippuu vapautuvista radikaaleista, sidoksen luonteesta sekä ympäristöstä. Eroja kahden polymeerin pyrolyysin välillä voidaan selittää energian kannalta suotuisten sidosten avulla, sillä tietyn tyyppiset sidokset hajoavat helpommin kuin toiset [8, 19, 20]. Sidosten hajoaminen tapahtuu aluksi hitaasti lämmön vaikutuksesta. Mitä matalammalla ensimmäiset yhdisteet alkavat hajota ja haihtua, sitä herkemmin koko materiaali

syttyy [5, 8, 9]. Vinyyliesterit, polyesterit ja epoksit alkavat hajota inerteissä olosuhteissa, kun lämpötila saavuttaa 350°C. Fenolihartsit eivät pala yhtä helposti, sillä niistä ei vapaudu suuria määriä tulenarkoja yhdisteitä. Hajoaminen tapahtuu useammassa osassa, josta ensimmäisessä noin 100–120 °C:ssa polymeerin sisältämä vesi haihtuu. Fenolihartsien varsinainen hajoaminen tapahtuu 400-500°C asteessa.

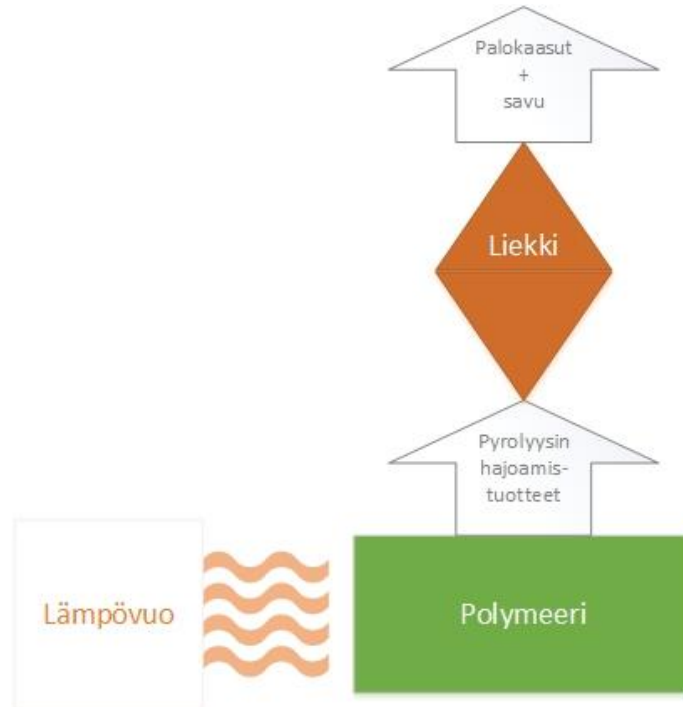
Lisäksi on olemassa reaktioita, joissa lähtöaine hajoaa lopputuotteiksi ilman sivu- tai välituotteita [5, 8]. Esimerkiksi polyvinyylidikloridista voi irrota vetykloridi jo melko matalassa lämpötilassa 250°C. Sivuryhmän irrottua polymeerin rakenne on samanlainen polyolefiinien kanssa, joiden terminen hajoaminen voi jatkua useilla eri mekanismeilla. Styreenin pyrolyysissä puolestaan muodostuu radikaaleja jo 300 asteessa [5]. Tässä lämpötilassa vetyatomi irtoaa aluksi hiili-hiilidoksesta. Vetyradikaali irrottaa seuraavan vedyn ja ketjureaktio jatkuu portaittain, kunnes radikaalit saadaan stabiloitua tai koko polymeeri on hajonnut monomeereiksi.

Molekyyylimassaltaan kevyet yhdisteet haihtuvat heti, mutta raskaampien yhdisteiden haihtuminen kestää kauemmin. Raskaampien molekyylien haihtuminen voi tapahtua joko korkeammassa lämpötilassa, tai ne voivat hajota edelleen pienimmiksi, helpommin haihtuviksi molekyyleiksi [8, 20]. Pyrolyysissä vapautuvat kaasut voidaan nähdä vaaleana kaasuna, tai sankempuna savuna jos seassa on hiiliyhdisteitä. Komposiittien massa pienenee pikkuhiljaa kaasujen vapautuessa.

Kun ensimmäiset hajoamistuotteet syttyvät, kertamuovikomposiittien palaminen vapauttaa paljon lämpöenergiaa ja massahäviö nopeutuu. Liekin lämpöenergia mahdollistaa pyrolyysin jatkumisen ja palon etenemisen. Lämpötilan kohotessa pyrolyysin hajoamismekanismit voivat muuttua [5, 8]. Kun radikaaleja alkaa muodostua useampia, pyrolyysin nopeus kiihtyy. H- ja OH -radikaalit kiihdyttävät paloa huomattavasti. Voimakkaan palon aikana komposiitin pinnan lämpötila voi nousta 500 asteeseen ja liekin huippu 1200 asteeseen. Mitä suurempi polymeerin palamislämpö on, sen enemmän energiaa vapautuu palon ylläpitoon ja ympäristöön [1, 5]. Liekki ruokkii itse itseään kunnes palavaa ainetta ei ole enää saatavilla.

Liekissä palavien hiiliyhdisteiden palamisen seurauksena vapautuu aina lisää hiilimonoksidia ja – dioksidia sekä vettä. Paksun komposiittirakenteen palaessa on kuitenkin todennäköistä, ettei happea ole riittävästi saatavilla, joten palaminen on epätäydellistä [5, 8]. Tällöin palamisen lopputuotteina on muitakin orgaanisia yhdisteitä, kuten myrkyllisiä vetycyanideja, typen ja rikin oksideja sekä vetykloridia [10]. Kaasumaisia palamisen lopputuotteita sanotaan palokaasuiksi (kuva 3). Osa palokaasuista voi olla myös pyrolyysin hajoamistuotteita, jotka eivät ole olosuhteissa palaneet. Palokaasut voivat olla palamattomia. Osa palokaasuista voi vielä palaa yksinkertaisimmiksi yhdisteiksi, mikäli liekin lämpötila on riittävä. Erityisesti palon alussa ja lopussa (liekin kytessä) voi vapautua isomolekyylisiä palokaasuja, jotka toisenlaisissa palo-olosuhteissa palaisivat pidemmälle. Vapautuvat palokaasut riippuvat orgaanisten yhdisteiden kemiallisesta rakenteesta, hapen määrästä sekä palon lämpötilasta. Esimerkiksi polyesterikomposiitti vapauttaa palaessaan

hiilimonoksidin ja -dioksidin lisäksi muun muassa bentseeniä, tolueenia sekä styreeniä. Lisäksi polyesteristä voi vapautua rengasyhdisteitä, kuten aromaattisia hiilivetyjä. Fenolikomposiiteista puolestaan vapautuu lisäksi vettä ja useita erilaisia aromaattisia yhdisteitä [5, 8].



Kuva 3. Pyrolyysi- ja palokaasut.

Palokaasujen lisäksi kertamuovikomposiittien epätäydellisen palamisen lopputuotteena on savua, joka heikentää näkyvyyttä palon aikana [5]. Savu koostuu nokipartikkeleista, jotka ovat hyvin pieniä, halkaisijaltaan alle 2 μm . Nokipartikkelit syntyvät polymeerin (tai orgaanisten lujitteiden) termisen hajoamisen seurauksena ja koostuvat pääasiassa saturoiduista hiilivedyistä. Nämä pienet yhdisteet eivät pala, vaan ne kohoavat ilmavirran ja palokaasujen mukana kauemmaksi liekistä, mikä nähdään tummana savuna. Noki voi sisältää myös palamattomien kuitujen mikroskooppisen pieniä osia [8, 9]. Kuten palokaasujen vapautumiseen, myös savun muodostukseen vaikuttaa ennen kaikkea hajonneet yhdisteet sekä lämpötila. Esimerkiksi fenolihartsit vapauttavat vähemmän savua kuin polyesterit tai epoksit, sillä rakenteessa olevan veden haihtuminen laimentaa paloa, jolloin happea on paremmin saatavilla. Lisäksi aramidikuitua sisältävät komposiitit muodostavat vähemmän tiheää savua lasi- ja hiilikuituihin verrattuna [8]. Joitakin säännönmukaisuuksia on: esimerkiksi savun muodostus vähenee, jos polymeeri tai sen hajoamistuotteet sisältävät paljon hiilen oksideja. Oksidit hapettuvat ennemmin kuin nokea muodostuu [5]. Myös polymeerit, joissa on alifaattinen, eli suoraketjuinen runko luovuttavat usein vähemmän savua. Sen sijaan aromaattisia ryhmiä, kuten bentseenin, sisältävät polymeerit savuavat helpommin. Poikkeuksiakin löytyy, esimerkiksi polyvinyylikloridi savuaa yksinkertaisesta rungostaan huolimatta huomattavasti.

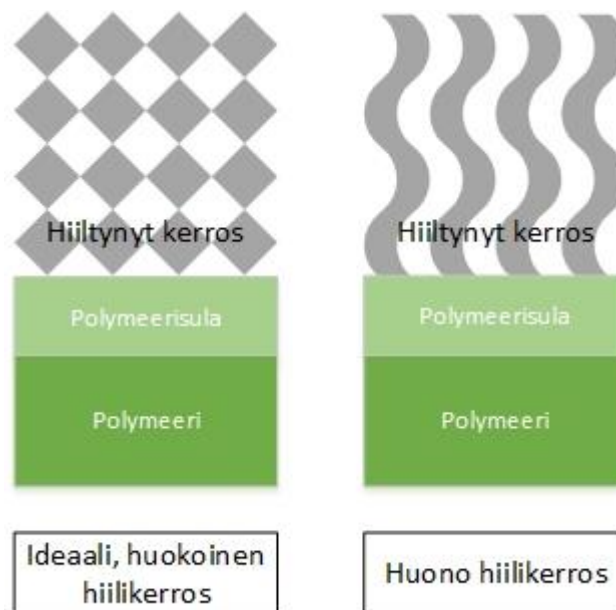
Materiaalit voivat rakenteellaan hidastaa palon etenemistä, sillä palaessaan monet kertamuovit muodostavat hiilipitoisen hiiltyneen kerroksen, joka eristää palamatonta materiaalia liekin lämmöltä [5]. Hiiltyneen kerroksen laatu ja ominaisuudet eroavat polymeeristä toiseen, mikä osaltaan selittää eroja palo-ominaisuuksissa polymeerien välillä. Hiiltynyt kerros sisältää pääasiassa hiiltä, jonka lämmönkesto yksinään on hyvä. Kerroksessa on kuitenkin sitoutuneena pieniä määriä muita alkuaineita, kuten vetyä (3 %) ja typpeä (7 %), joten lämpötilan noustessa hiiltynyt kerros saattaa palaa pois [5]. Perusteellisen palamisen jälkeen muovikomposiiteista on jäljellä palamattomat kuidut sekä pieni määrä tuhkaa. Epoksista on tuhkana jäljellä 10 % ja vinyyli- ja polyestereistä 5 % [9].

3. PALAMISEN ESTO

3.1 Materiaalivalinnat

Palon todennäköisyyttä voidaan pienentää valitsemalla materiaaleja, joiden lämmönkesto on hyvä. Materiaalin syttymisaikaa voidaan parantaa lisäämällä syttymisenestoainetta tai valmistamalla tuotteen uloin kerros palo-ominaisuuksiltaan paremmasta materiaalista.

Lisäksi olemassa olevia polymeerejä voidaan modifioida siten, että ne muodostavat pallessaan paremman suojaavan hiilikerroksen tai muodostavat vähemmän savua [5]. Yksinkertainen runko tai happea sisältävät polymeerit vähentävät savunmuodostusta. Lisäksi kevyt, paljon huokosia sisältävä hiilikerros on hyvä lämmöneriste, mikä estää palamattomaa materiaalia altistumasta palosta vapautuvalle lämmölle ja pyrolyysikaasuille. Ideaali hiiltynyt kerros on jatkuva ja täynnä ilmataskuja, jotka eivät ole yhteydessä toisiinsa, jolloin kerros eristää hyvin (kuva 4).



Kuva 4. Ideaali ja huono hiiltynyt kerros (Muokattu lähteestä [5]).

Mitä paksumpi hiiltynyt kerros on, sitä vähemmän lämpö pääsee hajottamaan materiaalia ja palon eteneminen hidastuu [8]. Polymeerin nopea hiiltyminen vähentää lisäksi savunmuodostusta. Tällöin hiili on sitoutunut suojaavaan kerrokseen, joten sitä on vähemmän vapaana noen muodostumiseen.

3.2 Palonestoaineiden toimintamekanismit

Usein tehokkain tapa parantaa muovikomposiitin palonkestoa on lisätä materiaaliin palonestoainetta valmistuksen yhteydessä [11]. Palonestoaineet ovat raskaita partikkeleja, jotka lisätään nestemäisen hartsin joukkoon [11, 13, 14]. Markkinoilla on hartseja, joihin jo valmistaja on lisännyt palonestoainetta, mutta usein palonestoainetta lisätään haluttu määrä tuotantolaitoksessa tuotteen valmistuksen yhteydessä. Myös lujitteissa voi olla palonestoaine valmiina.

Palonestoaineita lisäämällä polymeerien palamisenestossa pyritään:

1. Estämään palon syttyminen
2. Hidastamaan palon eteneminen
3. Minimoimaan lämmön vapautuminen
4. Minimoimaan myrkyllisten kaasujen ja savun muodostus

Palonestoaineiden ensimmäinen tehtävä on estää paloa syttymästä eli pidentää syttymisaikaa. Pitkä syttymisaika edesauttaa pelastautumista sekä parantaa sammutusmahdollisuuksia. Palonestoaineet voivat estää pyrolyysireaktiota osallistumalla endotermisiin reaktioihin, jolloin pyrolyysi voi alkaa vasta korkeammassa lämpötilassa [4, 11]. Palonestoaineiden toinen tehtävä on estää syttyneen liekin eteneminen, mikä on myös sammutuksen tai pelastautumisen kannalta on tärkeää. Palonestoaineet estävät liekin lämpöenergiaa hajottamasta materiaalia enempää osallistumalla muun muassa seuraaviin prosesseihin:

- Endotermisen hajoaminen
- Reaktiot pyrolyysin hajoamistuotteiden kanssa
- Jäähdytyslevynä toimiminen
- Eristeenä toimiminen
- Haihtuminen tai hajoaminen palamattomiksi yhdisteiksi

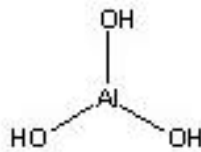
Palonestoaineen endotermisen hajoaminen kuluttaa materiaalista vapautuvaa energiaa, jolloin pyrolyysi hidastuu. Palonestoaine voi myös reagoida pyrolyysin hajoamistuotteiden kanssa niin, että hajoamistuotteet muuttuvat huonommin syttyviksi yhdisteiksi, mikä hidastaa jälleen pyrolyysiä [5, 7, 8]. Palonestoaine voi myös muodostaa niin sanotun jäähdytyslevyn tai toimia eristeenä. Eriste eristää liekin lämmön palamattomasta materiaalista ja jäähdytyslevy siirtää lämpöenergiaa kauemmaksi liekistä. Molemmat rakenteet hillitsevät pyrolyysiä ja estävät uutta materiaalia syttymästä. Palonestoaine auttaa hiiltyneen kerroksen muodostumisessa, ja lisäksi epäorgaaniset palonestoaineet voivat muodostaa myös keraamisen eristekerroksen. Eräs keino palon hillitsemiseksi palonestoaineella on palon laimentaminen. Kun palonestoaine hajoaa (mieluiten endotermisesti) osa hajoamistuotteista voi olla palamattomia kaasuja tai nesteitä, kuten vettä, jolloin liekki laimenee. Kun liekkiin sekoittuu inerttiä kaasua, liekin paikallinen lämpöenergia ei riitä pyrolyysiin.

Palonestoaineesta riippuen palon etenemisen hillitseminen voi johtua yhdestä tai useammasta mekanismista.

Kolmas palonestoaineen tehtävä on hidastaa lämmönvapautumista. Tämä on sidoksissa myös palon etenemiseen: jos lämpöä vapautuu vähän, liekki etenee huonommin. Vaikka palo pääsisi etenemään, on tavoiteltavaa, että liekki palaa hillitysti. Myös pelastautumisen kannalta on suotavaa, että lämmönvapautuminen on rauhallista. Samalla saadaan vähennettyä lämmöstä aiheutuvia vahinkoja. Lisäksi lämmönvapautuminen on verrannollinen muun muassa vapautuvan hiilimonoksidin määrään [9], joten hillitty palo vähentää myös hiilimonoksidin määrää. Neljäs palonestoaineen tehtävä onkin vähentää myrkyllisten kaasujen vapautumista eri keinoin [5, 7, 10]. Erityisesti hiilimonoksidin määrä pyritään minimoimaan, sillä jo pieni määrä hiilimonoksidia on hengenvaarallista.

Lähes kaikki markkinoilta löytyvät palonestoaineet ovat empiirisesti tutkittuja palonestoaineita. Ne on kokeilun ja käytön kautta koettu toimiviksi. Tarvitaan parempaa tietoa polymeerin hajoamisesta sekä vuorovaikutuksesta palonestoaineiden kanssa, jotta palonestoaineita voidaan suunnitella paremmiksi [11, 13]. Palonestoainetutkimuksen kiinnostuksen kohteena ovat myös ympäristöystävällisemmät aineet [4]. Esimerkiksi halogeenisoidut palonestoaineet ovat tehokkaita liekin hillitsijöitä, mutta haitallisia ympäristölle.

Yksi yleisemmin käytetty palonestoaine on alumiinitrihydraatti (ATH). Alumiinitrihydraatti on turvallinen palonestoaine halogeenisoituihin palonestoaineisiin verrattuna ja toimii monen hartsin kanssa. ATH toimii kondensoituneessa faasissa [11]. Kun palon lämpötila nousee 230°C asteeseen, ATH hajoaa vesihöyryksi ja alumiinioksidiksi, mikä hidastaa palon etenemistä. Palossa vapautuvaa lämpöä kuluu ATH:n endotermiseen hajoamisreaktioon (entalpia -280 cal/g), vieden energia muovikomposiitin pyrolyysiltä. ATH:n kemiallinen rakenne sekä hajoamisreaktio ovat kuvassa 5.



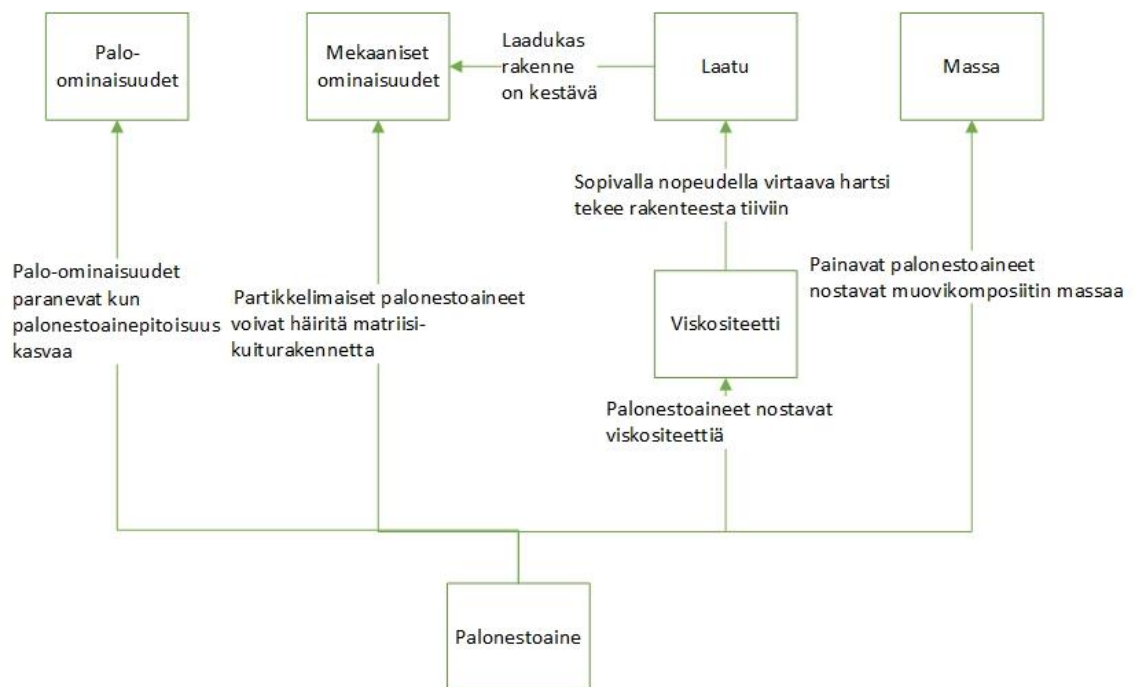
Kuva 5. ATH:n rakennekaava ja hajoamisreaktio [21].

ATH:n massasta 34,5 % höyrystyy vesihöyryksi. Vapautuva vesihöyry ei pala, vaan se inerttinä kaasuna laimentaa palavia yhdisteitä. Näin savun muodostus vähenee ja liekin eteneminen hidastuu. Toinen hajoamistuote, alumiinioksidi, muodostaa jäädytyslevyn, joka johtaa liekin lämmön laajalle alueelle. Tällöin liekin läheisyydessä lämpöenergia ei

riitä voimakkaaseen pyrolyysiin ja palaminen rauhoittuu. ATH vähentää palossa vapautuvaa lämpöenergiaa myös yksinkertaisesti koska orgaanista hartsia korvataan palamattomalla aineella.

3.3 Palonestoaineen vaikutus komposiitin ominaisuuksiin

Palonestoaineet ovat usein kalliita täyteaineita, eikä niillä ole kuitujen lujittavaa vaikutusta, joten niiden tulisi toimia mahdollisimman pienillä pitoisuuksilla [11]. Täyteaineen lisäys vaatii myös lisää työvaiheita, mikä osaltaan nostaa kustannuksia [13, 14]. Paloneston lisäksi täyteaineen täytyy olla helposti prosessoitavissa ja turvallisesti käsiteltävissä [8, 11]. Palonestoaineet myös nostavat muovikomposiittien painoa, mikä heikentää rakenteen hyötyä esimerkiksi metalleihin verrattuna. Kuvassa 6 on esitetty palo-omaisuuksien vaikutusta muihin komposiitin ominaisuuksiin.



Kuva 6. Palonestoaineiden vaikutus muovikomposiitin ominaisuuksiin.

Kaikki käytössä olevat palonestoaineet eivät sovellu jokaisen hartsiensa kanssa käytettäväksi [11]. Toimivan palonestoaineen löytäminen vaatii myös tietoa hartsin palamiskemian. Matriisi-kuiturakenteelle pyritään valitsemaan kemiallisesti sopiva palonestoaine, sillä täyteaine ei saisi vaikuttaa kertamuovien ristosilloitukseen tai muuten reagoida tarpeettomasti hartsiensa tai lujitteiden kanssa. Jo pienet muutokset voivat aiheuttaa eroja materiaalin ominaisuuksiin kuten veto- tai iskulujuuksiin [8, 13]. Hartsilla on tietty kovettumisaika, jonka aikana ristosillat muodostuvat polymeerien välillä ja hartsi jähmettyy. Kovettumisaikaan vaikuttaa hartsin kemiallisen rakenteen lisäksi muun muassa kovettajan

ja kiihdyttäjän määrä sekä ympäristön lämpötila. Tämän lisäksi palonestoaine voi vaikuttaa ristisiltojen muodostumiseen ja siten kovettumisaikaan sekä lujuuteen.

Lisäksi palonestoaineet vaikuttavat hartsin viskositeettiin. Viskositeetti kuvaa nestemäisten hartsien kykyä vastustaa virtausta [1, 19]. Mitä suurempi viskositeetti, sen jähmeämpää ja hitaasti virtaavampaa hartsi on. Viskositeetti riippuu polymeeriketjujen kemiallisesta rakenteesta sekä täyteaineista. Jos polymeeriketjut ovat pitkiä ja haaroituneita, eli niissä on paljon sivuryhmiä, viskositeetti on suuri. Ketjut takertuvat toisiinsa, mikä hidastaa niiden liikettä [19]. Täyteaineiden, kuten partikkelimaisten palonestoaineiden, lisäys tekee hartsista raskaampaa ja nostaa siten viskositeettiä.

Palonestoaineet häiritsevät muun muassa injektoitavien tuotteiden valmistusta [22]. Injektointi on hyvä valmistusmenetelmä levymäisten komposiittirakenteiden valmistamiseksi. Valmistusmenetelmässä nestemäinen hartsi virtaa alipaineistetun muotin läpi, jossa on kuitulujitteet valmiina. Mahdolliset täyteaineet, kuten palonestoaineet sekoitetaan hartsiin ja ne virtaavat muottiin hartsin mukana. Hartsista ja käyttökohteesta riippuen palonestoainepartikkeleita lisätään 5-75 painoprosenttia [11, 13, 14]. Tyypillisesti palonestoaineen partikkelikoko on 10-60 μm , mutta markkinoilla on myös nanomittaluokan palonestoaineita. Injektoidessa täytyy ottaa huomioon palonestoaineiden lisäyksestä aiheutuva viskositeetin nousu. Hartsin ja palonestoaineiden seoksen viskositeetin on oltava riittävän matala, jotta hartsin imeminen muottiin ylipäättään onnistuu. Lisäksi hartsin tulee virrata muotin läpi sopivalla nopeudella, jotta hartsi ehtii ympäröidä lujitteet ja toisaalta riittävän nopeasti, jotta hartsi pysyy nestemäisenä ennen kovettumista. Viskositeetin on oltava oikea, jotta tuotteisiin ei jää ilmakuplia, ja jotta tuotteista tulee laadukkaita. Levymäiset laminaatit jälkikovetetaan, jonka jälkeen tuote on valmis viimeistelyä varten.

Lisäksi palonestoaineet voivat suotautua, eli niiden pitoisuus on jossain kohdassa suurempi. Jos kovettumisaika on pitkä, palonestoainepartikkelit voivat painua alaspäin tai ne voivat jäädä injektoimalla valmistetun laminaatin alkuosaan.

4. PALO-OMINAISUUKSIEN TESTAUS JA PALON TORJUNTA

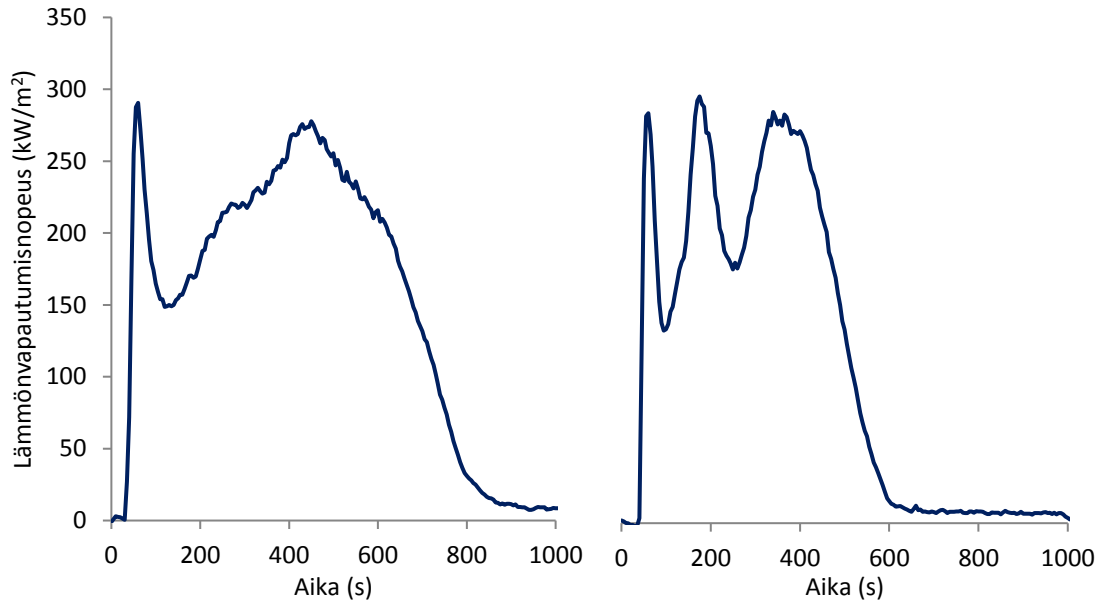
Komposiittien palonkestoa voidaan mallintaa muun muassa syttymisherkkyydellä, liekin etenemisnopeudella sekä lämmön vapautumisen avulla [9, 23]. Lisäksi kaasujen, kuten hiilidioksidin ja – monoksidin määrää sekä savun tiheyttä mittaamalla voidaan arvioida, millaisia vaaroja ja vahinkoja materiaalin palaminen voi aiheuttaa. Yleisimmät palon määrittelyyn käytetyt termit ovat lämmönvapautumisnopeus, syttymisaika sekä liekin etenemisnopeus. Lisäksi on olemassa standardeja, joilla pyritään säätelemään ja ohjaamaan oikeanlaisiin materiaalivalintoihin. Palovaatimusstandardit asettavat vaatimuksia materiaaleille ja materiaalin palo-ominaisuudet sekä soveltuvuus testataan erilaisin palontestein.

4.1 Testauksessa käytettävä termistö

4.1.1 Lämmönvapautumisnopeus

Lämmönvapautumisnopeus on tärkein yksittäinen termi, jonka avulla voidaan arvioida muita paloon liittyviä suureita [8]. Lämmönvapautumisnopeus kuvaa, millä nopeudella materiaalista vapautuu lämpöä aikayksikössä. Lämmönvapautumisnopeus kertoo palon voimakkuudesta: mitä enemmän lämpöä vapautuu tietyn ajan sisällä, sitä voimakkaammin palo voi jatkua ja edetä. Lämmönvapautumisnopeus on monimutkainen suure, joka muodostuu palon aikana tapahtuvista endo- ja eksotermisistä reaktioista sekä palavan materiaalin kemiallisesta rakenteesta [9].

Usein esitetään materiaalin lämmönvapautumisnopeuden maksimi- ja keskimääräinen arvo tai kuvaajassa nopeus ajan funktiona. Maksimilämmönvapautumisnopeus on lineaarisesti verrannollinen keskimääräisen lämmönvapautumisnopeuteen komposiiteilla [9]. Kuvassa 7 on esimerkkejä polymeerimateriaalien lämmönvapautumisnopeuksista ajan funktiona.



Kuva 7. Kahden eri hartsilaadun lämmönvapautumisnopeuden kuvaajaa ajan funktiona. Kuvaajissa esitetyt tulokset ovat tehty tämän työn puitteissa.

Lämmönvapautumisnopeus on samankaltainen vinyyliestereillä, polyestereillä sekä epokseilla. Muoveilla on yleensä kahdesta kolmeen selvää piikkiä. Kuvaajat poikkeavat hartsien rungon rakenteesta johtuen [9]. Materiaalin syttyessä lämmönvapautumisnopeus kasvaa nopeasti, mikä näkyy kuvassa 7 ensimmäisenä piikkinä. Nopeus hidastuu, kun materiaaliin muodostuu hiiltynyt kerros tai kun palonestoaine alkaa toimia. Jälkimmäiset piikit syntyvät, kun palo pääsee tunkeutumaan muodostuneen paloa hillitsevän kerroksen läpi. Lämmönvapautumisnopeus hidastuu ja lopulta pysähtyy, kun palava materiaali vähenee. Lämmönvapautumisnopeuden kuvaaja on samankaltainen myös, kun materiaalissa on polymeerin lisäksi palamatonta lujitetta, kuten lasi- tai hiilikuitua [9].

Palon lämmönvapautumisnopeus on hyvä suure, sillä sen avulla voidaan arvioida tai laskea muita paloon liittyviä suureita. Esimerkiksi vapautuvan hiilimonoksidin määrä on verrannollinen lämmönvapautumisnopeuteen [9]. Mitä voimakkaammin materiaali palaa, sen epäpuhtaampaa palaminen on, jolloin myös hiilimonoksidin määrä on suurempi. Lämmönvapautumisnopeuden avulla voidaan laskea lisäksi kokonaislämpömäärä, joka kertoo materiaalin kemiallisiin sidoksiin sitoutuneen energian, joka palaessa vapautuu. Kokonaislämpömäärä ilmoitetaan suhteessa pinta-alaan. Kiskoliikenteessä käytetään lisäksi raja-arvona usein MARHE-arvoa (maximum average rate of heat emission), joka on maksimiarvo keskimääräisestä tehosta, jolla lämpöä vapautuu [6]. MARHE:n käyttöä on kritisoitu, sillä yksistään sen käyttö ei kerro riittävästi todellisesta palotilanteesta. MARHE ei esimerkiksi huomio vapautuvia kaasuja, eikä kuinka pitkään lämpöä tehokkaasti vapautuu. Vaikka MARHE-arvot olisivat saman suuruiset, toinen polymeeri voi palaa voimakkaasti useita kymmeniä sekunteja, kun taas toisella maksimipiikki voi olla ainoastaan hetkellisesti korkea.

4.1.2 Syttymisaika

Syttymisaika kertoo, kauanko materiaali kestää ulkoista lämpöenergiaa ennen kuin se syttyy. Ennen syttymistä vapautuu vain suhteellisen pieni määrä pyrolyysin hajoamiskaasuja, joten palaminen voidaan estää tai palopaikalta pelastautua. Tutkimuksissa on osoitettu, että lämmönvapautumisnopeudella ja syttymisajalla ei ole selvää yhteyttä [9]. Materiaali syttyminen voi kestää kauan, mutta materiaali voi siitä huolimatta vapauttaa suuren määrän energiaa palaessaan.

4.1.3 Palossa vapautuvien kaasujen mittaus

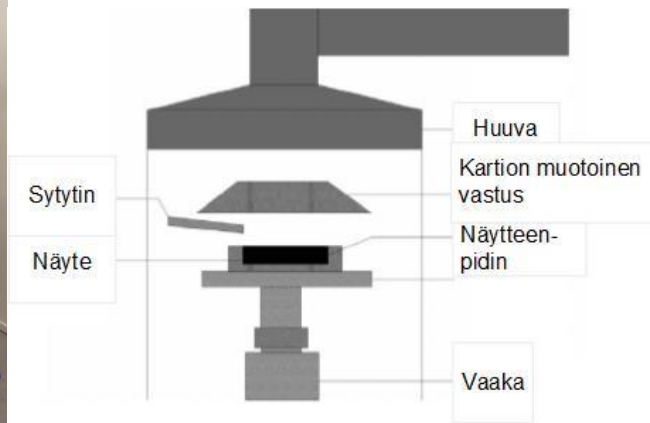
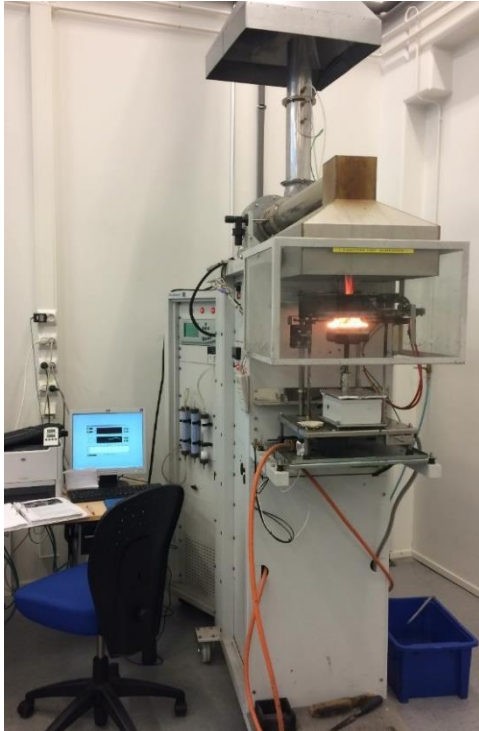
Mitä suurempi lämmönvapautumisnopeus on, sitä enemmän myrkyllistä hiilimonoksidia muodostuu [5, 9]. Happea ei ole voimakkaan palon aikana riittävästi läsnä, joten hiilimonoksidia muodostuu, kun palo komposiitin rajapinnassa on epätäydellistä. Sen sijaan yhteyttä hiilidioksidin ja lämmönvapautumisnopeuden välillä ei ole löydetty, mikä tarkoittaa, että CO₂ määrään vaikuttaa muutkin tekijät palon voimakkuuden ohella. Esimerkiksi ympäristön happimäärä vaikuttaa hiilidioksidin määrään. Lisäksi kaikkien kaasujen kokonaismäärä riippuu komposiitin hajoamisnopeudesta [9] sekä palo-olosuhteista. Kun hajoaminen ja palaminen ovat hidasta, on kaasuilla enemmän tilaa ja aikaa palaa rauhassa yksinkertaisimmiksi yhdisteiksi.

4.2 Palotestit

Todellisia, isoja tulipaloja on hankala tutkia ja mitata, sillä mittausdatan määrä olisi valtava [22, 23]. Joitakin seinien ja ovien polttokokeita tehdään todellisessa mittakaavassa, mutta usein palo-ominaisuuksia testaan pienempien näytteiden avulla. Erilaisia pienen mittakaavan testejä onkin kehitetty materiaalien palonkeston tutkimiseen [24]. Tyypillisesti palotestejä tulee tehdä 1-5 erilaista, jotta materiaalia voi käyttää palontorjuntastandardien määrittelemissä tiloissa ja tuotteissa. Alla on esitetty kaksi yleistä palotestiä. Nämä kaksi testiä antavat kuitenkin hyvän kuvan materiaalien palokäyttäytymisestä.

Yksi yleisimmin käytetyistä testilaitteista palo-ominaisuuksien arviointiin on kartiokalorimetri. Kartiokalorimetrillä saadaan selvitettyä muun muassa lämmönvapautumisnopeus ja massahäviö ajan funktiona sekä näytteen kokonaislämpömäärä [25]. Mittauksilla voidaan selvittää, kuinka paljon näyte vapauttaa lämpöä ja miten se muuttuu todellisen palon aikana. Tuloksista selviää lisäksi paljonko hiilimonoksidia ja näkyvyyttä heikentäviä savukaasuja muodostuu.

Kartiokalorimetrissä kartionmuotoinen vastus lämmittää vaakatasossa olevaa näytettä (kuva 8). Näytteisiin kohdistetaan etukäteen määritelty ulkoinen lämpösäteily, jota voidaan säätää 0-100 kW/m² välillä.



Kuva 8. Kartiokalorimetrlaitteisto (Seinäjoen Ammattikorkeakoulu) sekä kaavio-kuva kartiokalorimetrin osasta, jossa palaminen tapahtuu.

Lämpövuon nostaa näytteen lämpötilaa ja kipinä sytyttää näytteen palamaan. Eri lämpövuon arvot vaikuttavat erityisesti syttymisaikaan ja lämmönvapautumisnopeuteen, vaikka kokonaislämpömäärä pysyy samana. Näytteet palavat ilmaolosuhteissa. Testin aikana hapen kulutusta ja kaasujen vapautumista mitataan kaasuanalysointilaitteilla. Lämmönvapautumisnopeus voidaan laskea kulutetun hapen määrästä, sillä tiedetään, että orgaanisten aineiden palamisreaktion kokonaislämpö on verrannollinen kulutetun hapen määrään [8, 9, 20]. Yhtä kiloa happea kohden vapautuu $13,1 \cdot 10^3$ kJ lämpöä. Lisäksi palossa vapautuvan hiilimonoksidin ja -dioksidin määrä lasketaan kaasuanalysointilaitteiden avulla. Vapautuvien savukaasujen tiheys voidaan mitata helium-neon laserilla. Lisäksi syttymis- ja palo-aika saadaan mitattua.

Kartiokalorimetrin käyttöä ohjaa ISO 5660-1 standardi, joka määrittelee näytekoon sekä laitteiston mitoituksen [25]. Lämpövuon ja testiajan määrittäminen sen sijaan riippuvat poltettavasta materiaalista ja käyttökohteesta. Kartiokalorimetri standardi ei ota kantaa paloluokituksiin, vaan antaa ainoastaan tietoa palo-ominaisuuksista.

Toinen paljon käytetty palotesti on niin sanottu pienen liekin testi, jossa selvitetään pitkän ja ohuen materiaalin syttyvyyttä [26]. Yhdysvaltalainen UL 94 standardi määrittelee näytekoon, liekin ja testin dimensiot. Näyte voidaan testata vaakatai pystyasennossa. Testissä näyte altistetaan pienelle metaaniliekille kahdesti 10 sekunnin ajan. Ensimmäisen testiajan jälkeen metaaniliekin siirretään sivuun ja näytteen palo-aika t_1 mitataan. Kun palo sammuu, altistetaan näyte uudelleen 10 sekunniksi, jonka jälkeen palo-aika t_2 mitataan. Viimeinen mitattava aika on t_3 , joka mitataan liekin sammumisesta siihen kun näyte ei

enää hehku. Aikojen perusteella standardi jakaa materiaalit paloluokkiin (V-0, V-1 ja V-2). Taulukossa 1 on esitetty raja-ajat eri luokille. Jokaisen yksittäisen näytteen sekä jokaisen 5 kappaleen näytesarjan tulee alittaa tietyt rajaehdot.

Taulukko 1. *UL94 standardin raja-ajat testissä mitattaville ajoille t_1 , t_2 ja t_3 [muokattu lähteestä 26].*

	V-0	V-1	V-2
Yksittäisen näytteen palo aika materiaalin siirron jälkeen (t_1 tai t_2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Kokonaispalo aika näytesarjalle ($t_1 + t_2$) x 5 näytettä	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Yksittäisen näytteen palo aika toisen altistuksen jälkeen ja hehkumisaika ($t_2 + t_3$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Materiaali palaa kokonaan	ei sallittu	ei sallittu	ei sallittu
Sulan materiaalin pisarat sytyttää puuvillaisen suojan	ei sallittu	ei sallittu	sallittu

Tämä yhdysvaltalaisen yrityksen kehittäämä standardi määrittelee siis palotestin sekä palovaatimukset samalla standardilla.

4.3 Palontorjuntastandardit

Teollisuuden aloilla on omat palontorjuntastandardit, joiden perusteella materiaaleja voidaan testata ja valita tiettyihin käyttökohteisiin. Standardit vaativat jokaiselle materiaalille 2-5 erilaista palotestiä. Tässä työssä esitettyä kartiokalorimetrin MARHE-arvoa käytetään tyypillisesti kiskoliikenteen testinä palontorjunnassa. Pienen liekin testiä käytetään sekä kisko- että rakennusteollisuudessa.

Kiskoliikenteen laajan standardisarja 45545 [6] tarkoitus on suojata matkustajia sekä henkilöstöä tulipalolta rautatiekuljetuksen aikana. Standardisarja määrittelee kiskoajoneuvojen, kuten junien ja raitiovaunujen palontorjuntatoimenpiteet. Kaluston riskialttiit materiaalit pyritään sijoittamaan oikein. Kuljetuskaluston rakenne ei saa edesauttaa materiaalin syttymistä tai palon jatkumista. Tulipalo yritetään havaita välittömästi paloilmäsimillä sekä hillitä sen leviämistä matkustaja- ja henkilöstöalueiden läpi suojaavilla komponenteilla, kuten palo-ovilla. Kaluston tulee olla ajokuntoinen palotilanteessa niin kauan, että evakuointiin tarkoitettu alue saavutetaan [6].

Jotta kiskoliikenteessä voidaan käyttää muovikomposiitteja, kannattaa materiaalivalinta ja testaus aloittaa valitsemalla tuote, jossa muovikomposiitteja halutaan käyttää, sillä vaaditut palotestit riippuvat tuotetyypistä. Kaikki tuotteet, joiden palava massa on yli 10 g tai

ne ovat kosketuksissa palavien materiaalien kanssa ja niiden palolle altistuva pinta-ala on yli 0,2 m² tulee testata.

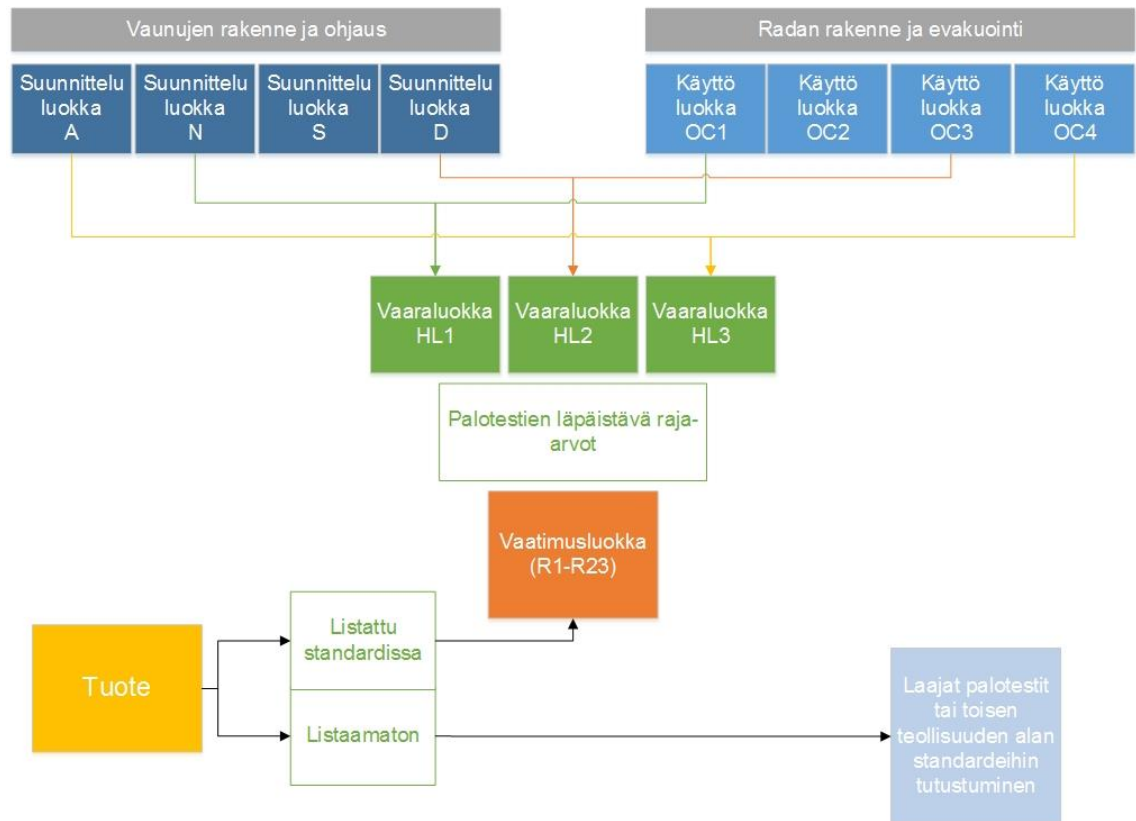
Erilaisille tuotteille on listattu vaatimusluokat R1-R26, jotka määrittävät vaaditut palotestit. Tyypillisesti vaadittuja testejä on tuotteesta riippuen 3-5. Jos materiaalista on tehty yhdenmuotoisia eri kokoisia tuotteita, riittää, että pienen ja suurin tutkitaan. Tuotteille, joita ei ole listattu, tulee tehdä laajemmat palotestit. Listaamattomille tuotteille voi osittain soveltaa toisen teollisuuden alan standardeja. Esimerkiksi sähkökaapelien, jotka täyttävät sähkökaapelien omien standardien palovaatimukset, ei tarvitse testata uudelleen kiskoliikenteelle. Lisäksi jos materiaali on läpäissyt rakennusteollisuuden A1-luokituksen, sitä ei tarvitse testata uudelleen kiskoliikenteessä. Huomioitavaa on, että pinnoitteet ja monikerrostuotteet on kuitenkin testattava loppukäyttöolosuhteissa joka kerta. Poikkeuksena on kuitenkin rakenteet, joissa pohjalevyinä on paksuudeltaan vaatimukset täyttävä alumiini tai teräs ja riittävän ohut orgaaninen kerros.

Standardisarja määrittelee lisäksi kiskoliikenteen käyttö- ja suunnitteluluokat sekä syttymismallit. Käyttöluokka kertoo kiskoajoneuvon ja suunnitteluluokka radan rakenteesta. Käyttö- ja suunnitteluluokat voi yhdistää vaaraluokiksi, jotka puolestaan määrittelevät palotestien tulosten sallitut raja-arvot.

Vaaraluokkia on kolme, ja niihin vaikuttaa:

- Käyttöluokka
 - Automaatioaste (automaattinen ohjaus, henkilökunnan ohjaama juna)
 - Junan muoto (yksi- tai kaksikerrosjuna)
 - Vaunujen rakenne (istuin-, makuu-, ravintolavaunu)
- Suunnitteluluokka
 - Junan ovien sijainti evakuointitilanteessa
 - Radalla olevien siltojen tai tunnelien pituus
 - Matka, nopeus ja aika

Palotestien raja-arvot riippuvat siitä, millaisessa lopullisessa käyttökohteessa tuotetta halutaan käyttää. Vaaraluokkien raja-arvot ovat matalammat, mitä yksinkertaisempi juna on ja helpommin radalta voi evakuoida. Kuvassa 9 on esitetty standardisarjan määrittelemien luokkien yhteydet toisiinsa.



Kuva 9. Kaaviokuva kiskoliikennestandardien käyttö-, suunnittelu-, vaara- ja vaatimusluokkien riippuvuuksista.

Esimerkiksi matkatavaran säilytysalueet on määritelty vaatimusluokkaan R1. Vaaditut testimenetelmät kyseisessä tilassa käytettäville materiaaleille ovat liekin leviäminen (ISO 5658, CFE-arvo), kartiokalorimetritesti (ISO 5660, MARHE-arvo) sekä savunmuodostus (ISO 5659, D_s-, VOF₄-, CIT_G-arvot). Saamaan vaatimusluokkaan kuuluu muun muassa vaunun sisustan pystysuuntaiset pinnat, kuten sisäovet, ikkunat ja tilanjakajat. Lisäksi vaatimusluokkaan kuuluu vaakasuuntaiset alapinnat (esimerkiksi kattopanelointi), mutta puolestaan vaakasuuntaiset yläpinnat kuuluvat vaatimusluokkaan R10, jossa raja-arvot ovat löysemmät ja vaadittuja testejä on vähemmän. Näin ollen R1:n raja-arvot ylittävä materiaali läpäisee myös R10 vaatimukset.

Rakennustuotteiden ja rakennusosien paloluokitus ISO 13501 –standardi jakaa tuotteet paloteknisiin luokkiin

- Muut rakennustuotteet kuin lattianpäällysteet (A1, A2, B, C, D, E, F)
- Lattianpäällysteet (A1_{fl}, A2_{fl}, B_{fl}, C_{fl}, D_{fl}, E_{fl}, F_{fl})
- Lineaaristen putkien lämmöneristystuotteet (A1_L, A2_L, B_L, C_L, D_L, E_L, F_L)

Jokaiselle kirjainyhdistelmälle löytyy standardista vaaditut testit sekä testien sallitut raja-arvot. Tyypillisiä testejä ovat palamattomuusominaisuuksien määrittäminen (ISO 1182), lämpöarvon määrittäminen (ISO 1716), pienen liekin testi (ISO 11925) sekä lattioille oma lattianpäällysteiden palokäyttäytymistesti (ISO 9239).

Lentokoneiden eri osille lentokoneen rungossa sekä matkustamossa on tiukat palontorjuntavaatimukset. Lentokoneesta evakuointi on haastavaa ja suljettu pieni tila aiheuttaa lisärajoitteita. Lentokoneiden materiaalien standardeina käytetään Yhdysvaltain Federal Aviation Regulations (FAR) –standardeja. Myös laivojen palostandardit ovat tiukkoja. Niissä käytetään tyypillisesti International Maritime Organizationin julkaisemia SOLAS –standardeja. Vaaditut palotesti riippuvat mihin laivan osaan ja mihin tuotteeseen materiaalia halutaan käyttää. Tyypillisiä testejä laivoille on muun muassa palamattomuusominaisuuksien määrittäminen (ISO 1182) sekä savunmuodostus (ISO 5659).

5. KÄYTETYT MATERIAALIT JA TESTIMENETELMÄT

5.1 Tutkimuksen suoritus

Palo-ominaisuuksiltaan parasta puhdasta hartsia ja sopivaa palonestoainepitoisuutta tutkittiin kartiokalorimetrillä ja pienenliekin testillä. Suuren näytemäärän ja hitaan testausmenetelmän vuoksi osa materiaalikombinaatioista jätettiin testaamatta. Kaikista materiaaleista testattiin vähintään 0-, 40- ja 70-painoprosenttia palonestoainetta sisältävät näytteet kahdesta kohdasta (kappale 5.2). Kartiokalorimetrillä selvitettiin muun muassa lämmönvapautumisnopeus ja vapautuvan hiilimonoksidin määrä (kappale 5.3.1) ja pienenliekin testillä materiaalin syttyvyyttä (kappale 5.3.2). Kartiokalorimetrituloksia on vertailtu hartsien, palonestoainepitoisuuden ja leikkauskohdan suhteen (kappale 6.2-6.4).

Materiaalien laatua arvoitiin muun muassa mikroskooppien avulla ja niiden lujuutta mitattiin ILSS-lujuustestillä (kappale 5.4, 5.5). Komposiittirakenteen laatua ja valmistettavuutta on käsitelty tuloksissa kappaleessa 6.1 ja mekaanisia ominaisuuksia kappaleessa 6.7.

5.2 Näytteet

5.2.1 Hartsit

Työssä tutkittiin vinyyli- ja polyesterikomposiittien palonkesto-ominaisuuksia erilaisilla palonestoaineen pitoisuuksilla. Hartseja, joihin sekoitettiin valmistuksen yhteydessä palonestoaineita, oli yhteensä viisi (J1, J2, J3, J5, J6). Kuudes tutkittava hartsi (J4) toimi referenssimateriaalina. Hartsit olivat eri valmistajien hartseja, joiden kemiallinen rakenne poikkesi hieman toisistaan ja ne olivat kehitetty eri käyttökohteisiin.

5.2.2 Lujitteet

Komposiitin lujitteena käytettiin Sartex-lasikuitumattoa, jonka neliöpaino oli 1850 g/m². Lasikuitumattoa tuli kuhunkin laminaattiin neljä kerrosta. Hartsin J4 lujitekerrokset olivat erilaiset, sillä ne olivat valmistajan saneleman systeemin mukaiset. Kokonaisneliöpainoltaan J4 lasikuitumäärä oli hieman alhaisempi.

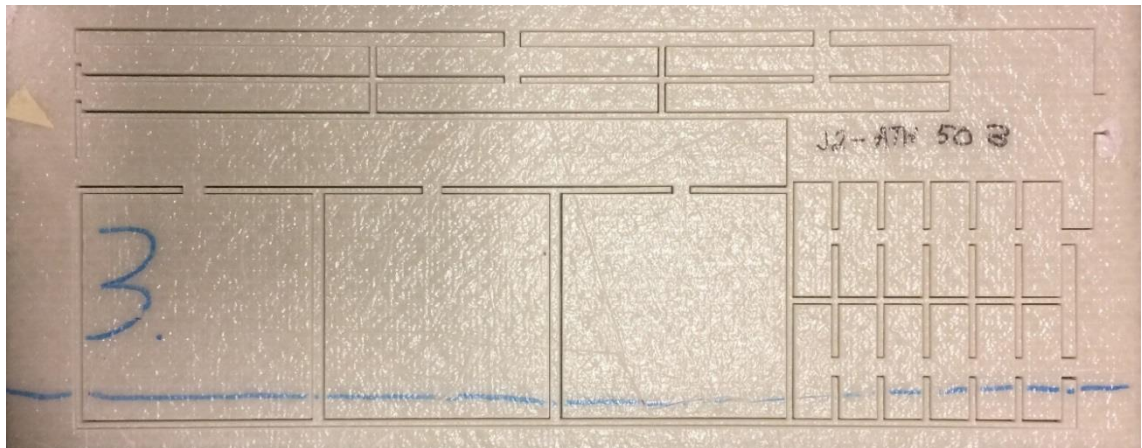
5.2.3 Palonestoaine

Viiteen puhtaaseen hartsiin lisättiin alumiinitrihydroksidi (ATH) palonestoaineeksi. Palonestoainepitoisuudet olivat 20, 40, 50, 70 ja 100 painoprosenttia hartsin määrästä. Oikea

pitoisuus palonestoainetta sekoitettiin nestemäisen hartsin joukkoon valmistuksen yhteydessä. Valmiissa systeemissä J4 palonestoaineet olivat hartsissa valmiina. Lisäksi J4-systeemin kuiduissa oli palonestoainetta.

5.2.4 Näytteiden valmistus

Näytteet valmistettiin injektoimalla. Nestemäiseen hartsi ja siihen sekoitettu täyteaine imettiin alipaineen avulla muottiin. Valmistetut laminaatit olivat 50 cm leveitä ja noin 6-8 mm paksuja. Laminaattien pituus riippui hartsin viskositeetista, sillä valmistuksen yhteydessä hartsin annettiin virrata muotissa niin pitkälle kuin mahdollista. Maksimipituus oli 116 cm. Näytteet leikattiin vesileikkurilla palo- ja lujuustestejä varten. Ensimmäiset näytteet leikattiin heti laminaatin alusta, toiset noin 50 cm kohdalta ja kolmannet laminaatin päästä. Näytteisiin merkittiin numeroin näytekohta 1, 2 tai 3. Esimerkiksi kuvassa 10 on J2-ATH50-3 näyte, jossa on J2 hartsin joukkoon sekoitettu 50 painoprosenttia ATH-palonestoainetta.



Kuva 10. J2-ATH50-3 näyte.

Leikkaus on tehty kohdasta 3, eli laminaatin lopusta. Kolme isoa näytettä kuvan alaosassa ovat kartiokalorimetriä, oikeassa alakulmassa näytteet ILSS-lujuustestiä ja yläosassa vaakasuunnassa olevat näytteet pienen liekin testiä varten. Kuvassa näytteet ovat vielä kiinni vesileikatussa laminaatissa, josta ne sahaamalla irrotettiin. Jos hartsi ei virrannut riittävän pitkälle, näytteet leikattiin vain niiltä kohdilta, josta se oli mahdollista. Useimmiten näytteet saatiin leikattua laminaatista ainakin kahdesta kohdasta.

Jokainen materiaalikombinaatio saatuine näytekohdineen ja laminaatin kokonaispituudet ovat listattu taulukkoon 2.

Taulukko 2. Näytekombinaatiot, näytekohdat ja laminaatin kokonaispituudet

Hartsi	Palonestoaine- pitoisuus (p-%)	Näytekohda (cm)			Laminaatin kokonaispituus (cm)
		1	2	3	
J1	0	0			77
J1	20	0	50		67
J1	40	0	47		47
J1	50	0	35		35
J1	70	0			21
J1	100				4
J2	0	0			115
J2	20	0	50	116	116
J2	40	0	50	116	116
J2	50	1	50	107	107
J2	70	0	42		42
J2	100				5
J3	0	0			116
J3	20	0	50	116	116
J3	40	0	50	116	116
J3	50	0	50	116	116
J3	70	0	50		59
J3	100	0			30
J4	REF	0	50	60	60
J5	0	0			60
J5	20	0	50	103	103
J5	40	0	50	85	85
J5	50	0	45		45
J5	70	0			26
J5	100				15
J6	0	0			116
J6	20	0	50	116	116
J6	40	0	50	116	116
J6	50	0	50	116	116
J6	70	0	50	60	60
J6	100				0

Puhtaista hartseista leikattiin näytteet ainoastaan alusta, sillä oletettiin, että materiaali on tasalaatuista. Huomioitavaa on, että 100 painoprosentin näyte saatiin leikattua vain yhdestä hartsista.

5.3 Testimenetelmät palonkeston arvioimiseksi

5.3.1 Kartiokalorimetri

Tässä työssä näytteet poltettiin kartiokalorimetrillä Seinäjoen ammattikorkeakoulun materiaaliopin laboratoriossa. Jokainen kartiokalorimetrin osa (laitteiston imu, kaasujen tiheysmittari ja O₂-, CO-, CO₂-analysointorit, laskennallinen c-faktori, vaaka sekä lämpövuoto) kalibroitiin joka päivä ennen testien aloitusta. Lisäksi hapen arvo kalibroitiin ennen jokaista testin aloitusta. Lämpövuoto pidettiin vakiona (50 kW/m²) tulosten vertailun helpottamiseksi. Lisäksi muutama näyte poltettiin matalammassa lämpövuossa (25 kW/m²), koska haluttiin selvittää, kuinka ulkoinen lämpövuoto vaikuttaa palamiskäyttäytymiseen.

Kartiokalorimetrin näytteet olivat mitoiltaan 10 cm x 10 cm ja niitä leikattiin jokaisesta kohdasta (1, 2, 3) kolme rinnakkaista kappaletta (A, B, C). Suuren näytemäärän vuoksi poltettiin kaksi rinnakkaista näytettä, tai kolme jos hajonta tulosten välillä oli suuri. Ennen testin aloitusta näytteitä suojattiin lämpösäteilyltä. Näyte asetettiin näytteenpitimeen, joka toimii myös vaakana. Suojaluukut avattiin ja näytteen pinta altistettiin kipinälle. Näytteet lämpenivät, jolloin pyrolyysi alkoi. Kipinä sai pyrolyysin hajoamiskaasut syttymään, jolloin lämmönvapautumisnopeus nousi nopeasti ja palo eteni koko näytepinnalle. Näytteet paloivat ilmaolosuhteissa ja palamistuotteet imettiin kaasusysteemiä pitkin analysointoriin. Laitteen savukaasuanalysointorit mittasivat palossa kuluvan hapen määrän. Kaikki näytteet paloivat voimakkaalla liekillä koko pinnalta. Liekki paloi vakaasti, kunnes orgaaninen aines alkoi loppua. Paloaika oli hartsista ja palonestoaineen määrästä riippuen 600–1000 sekuntia.

Laitteen ohjelmisto laski muun muassa lämmönvapautumisnopeuden, massahäviön, sekä kaasujen ja savun määrät ajan funktiona taulukkoon. Lisäksi ohjelma laski joitakin huipparvoja, kuten kokonaislämpömäärän ja savun tuoton. Jokaisen näytteen annettiin olla 1200 sekuntia lämpövuonon alla, jotta kytminen ja lämmönvapautuminen olivat varmasti loppuneet. Testin loputtua tulokset tallennettiin ja näyte siirrettiin sivuun jäähtymään.

5.3.2 Pienen liekin testi

Pienen liekin testiä varten valmistettiin kuusi näytettä, joiden mitat olivat 12,5 cm x 1,3 cm. Näytteet poltettiin Tampereen teknillisen yliopiston Polymeerihallissa, johon laitteisto oli rakennettu. Tutkittavat hartsit olivat J2, J3, J4 ja J6. Suuren näytemäärän vuoksi näytteitä testattiin ainoastaan kolme rinnakkaista näytettä palonestoaineen pitoisuuksilla 0, 40 ja 70. Näytteet olivat liian paksuja täysin standardin mukaiseen testaukseen. Testitulokset antoivat kuitenkin luotettavan arvion, mihin luokkaan materiaalit voisivat päästä.

Testissä näytteet asetettiin pituussuunnassa roikkumaan. Näytteen kulma altistettiin pienelle metaaniliekille 10 sekunnin ajan. Liekki siirrettiin sivuun ja uudelleen näytteeseen, jos näyte ei syttynyt tai kun palavan näytteen liekki sammui. Sekuntikellolla mitattiin

liekin näytteen liekin paloaika ensimmäisen (t_1) ja toisen (t_2) metaaniliekille altistuksen jälkeen sekä aika, jonka näyte hehkui (t_3) liekin sammumisen jälkeen. Jos paloaika t_1 tai t_2 ylitti 60 sekuntia, näyte palo kokonaan, eikä paloluokkaa voitu määrittää. Lisäksi tutkittiin tiputtiko näyte sulavaa materiaalia. Näiden tietojen perusteella näyte voitiin luokitella paloluokkiin V-0, V-1 ja V-2.

5.4 Testimenetelmät laadun ja valmistettavuuden tarkasteluun

Työssä laminaattien annettiin virrata niin pitkälle kun mahdollista. Tiedettiin, että partikkelimaiset palonestoaineet nostava hartsin viskositeettia. Tutkittavaksi jäi, haittaako viskositeetin nousu valmistusmenetelmää tai suotautuuko palonestoaine rakenteessa. Palonestoaineen vaikutusta viskositeettiin tutkittiin näytepituuksia vertailemalla. Lisäksi mikroskoopeilla arvioitiin laminaatin laatua, johon viskositeetti vaikuttaa.

Suotautumista tutkittiin aluksi optisella Leica DM 2500 M -mikroskoopilla, mutta sen erotuskyky ei ollut riittävä, joten näytteitä tutkittiin lisäksi Zeiss ULTRApplus -pyyhkäsyelektronimikroskoopilla. Kiiltäviksi hiotut näytteet tutkittiin mikroskoopeilla kolmen laminaatin kahdesta kohdasta. Tutkittaviksi hartseiksi valittiin huonosti virtaava J1, sekä pitkälle virranneet J2 ja J6, jotka olivat keskenään eri hartsilaatua. Tutkituissa näytteissä oli 40-painoprosenttia palonestoaainetta, jotta palonestoaineet erottuisivat selvästi. Lisäksi 40-painoprosenttisista laminaateista saatiin näyte kahdesta kohdasta kaikilla valituilla hartseilla, ja päällisin puolin ne vaikuttavat laadukkailta. Suotautumista voitiin lisäksi arvioida kartiokalorimetrien tulosten perusteella. Oletus oli, että jos suotautumista tapahtuu, palonestoainepitoisuus laminaatin alkupäässä on suurempi kuin loppupäässä.

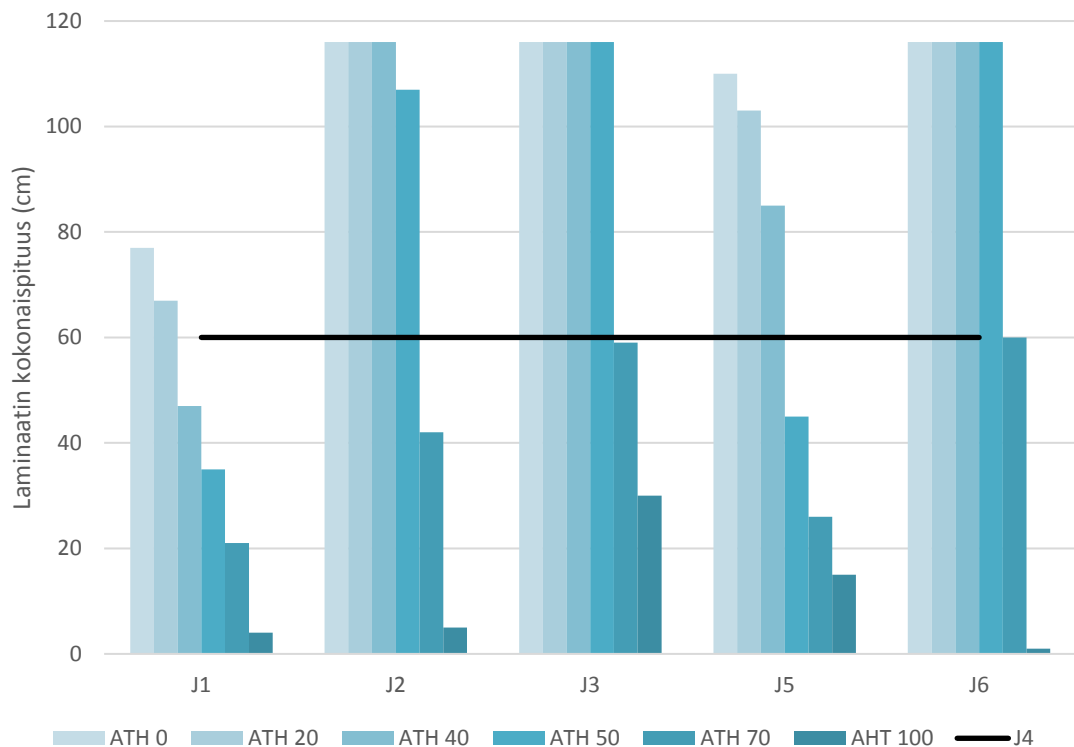
5.5 Mekaaninen testaus

ILSS-lujuustestit (Interlaminar Shear Strength) testit tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksen Instron 5967 -vetokoneella. Jokaista testattavaa materiaaliyhdistelmään testattiin viisi kappaletta. Materiaalikombinaatioista valittiin testeihin palo-ominaisuuksiltaan kolme eri lailla käyttäytyvää hartsia. Lujuustestillä haluttiin selvittää, miten palonestoaineen määrä ja näytepaikka vaikuttivat lujuuteen. Kolmesta hartseista testattiin laminaatin alusta (kohta 1) puhdas referenssi, sekä 40- ja 70-painoprosenttia palonestoaainetta sisältävät näytteet. 40-painoprosentin materiaalista testattiin myös pidemmälle virrannut näyte (kohta 2 tai 3). Lisäksi paloluokituksen saanut referenssimateriaali materiaali testattiin kohdista 1 ja 3. ILSS-lujuustesteistä mitattiin maksimivoima, jonka materiaali kestää rikkoutumatta. Lujuusarvoja ei laskettu, sillä laminaatin rakenne ei ollut standardin mukainen.

6. TULOKSET

6.1 Komposiittirakenteen laatu ja valmistettavuus

Palonestoaineen vaikutus hartsin kokonaispituuteen vaihteli hartsista toiseen. Hartsit J1 ja J5 virtasivat ilman palonestoainetta ainoastaan 80 cm, kun puolestaan neljä muuta hartsia virtasivat puhtaana yli 110 cm. Kuvassa 11 on esitetty laminaattien kokonaispituudet pylväinä eri palonestoaineen pitoisuuksilla sekä referenssimateriaali J4 viivana.



Kuva 11. Laminaatin kokonaispituudet eri palonestoaineen pitoisuuksilla

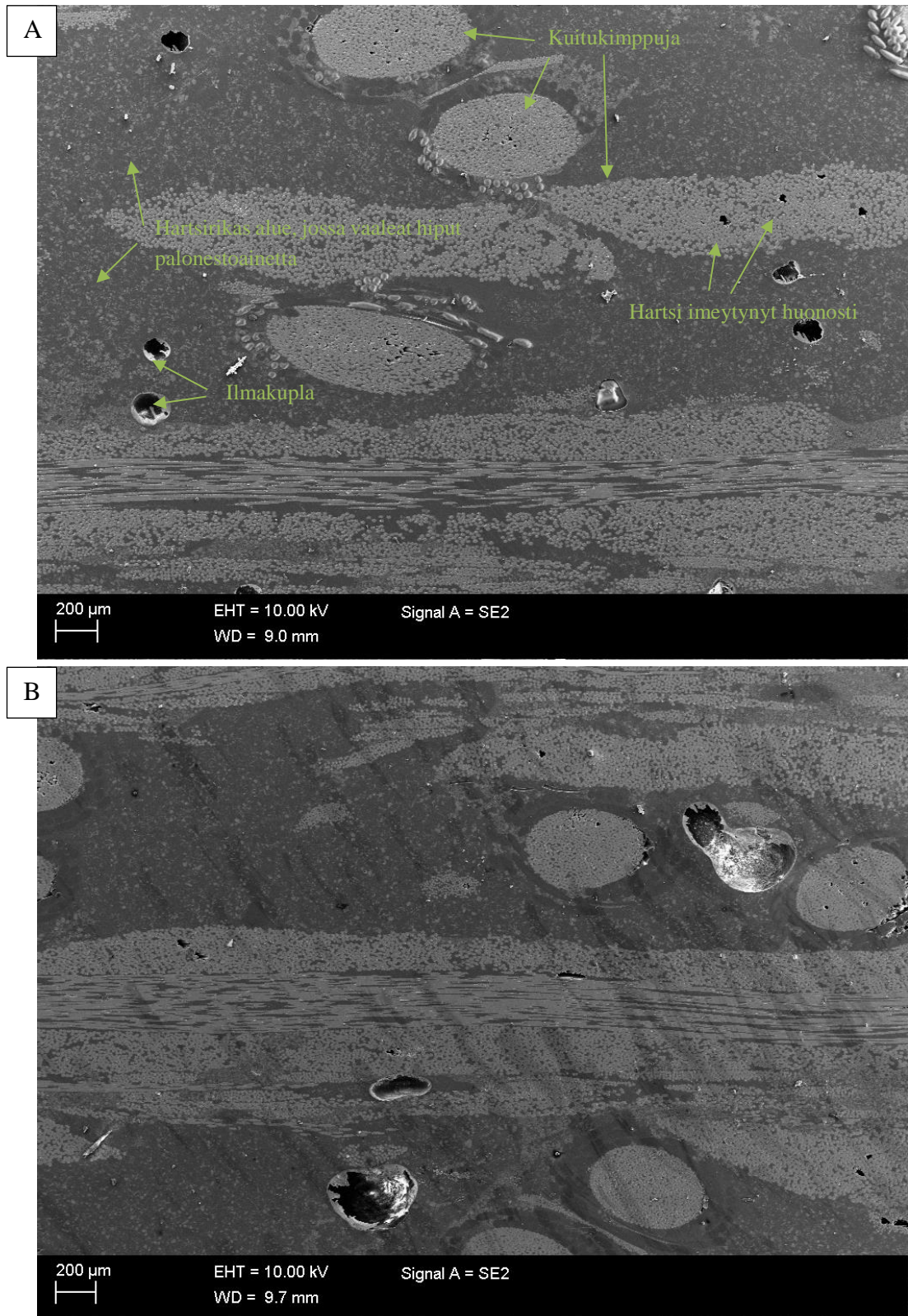
Hartsien J1 ja J5 virtaavuuteen palonestoaine vaikutti jo pienellä palonestoainepitoisuudella. Niiden pituus lyheni lineaarisesti heti kun palonestoainepitoisuus kasvoi. Sen sijaan hartseihin J2, J3 ja J6 voitiin lisätä palonestoainetta ilman, että se vaikutti laminaatin pituuteen. Vasta 70-painoprosentin lisääminen lyhentää injektoitavaa pituutta. Näin suurilla palonestoainepitoisuuksilla pituus laski selkeästi. Huomioitavaa on, että ainoastaan J3 hartsista saatiin leikattua 100-painoprosentin näyte.

Laminaatin laatua arviotiin sekä silmämääräisesti, että mikroskooppien avulla. Näytteet, joissa oli suurempi palonestoainepitoisuus olivat visuaalisesti tarkasteltuna kuivempia, eli hartsi ei päässyt virtaamaan riittävän hyvin. Laadussa oli myös eroja näytekohdan suh-

teen. Etenkin pidemmältä leikatut näytteet suurella palonestoainepitoisuudella olivat selkeästi kuivempia kuin alkupään näytteet. Tämä nähtiin esimerkiksi J1, J3 ja J5 hartseilla kun palonestoainetta oli yli 50-painoprosenttia. Sen sijaan hartsi J2 ja J6 olivat laadukkaan näköisiä myös suuremmilla palonestoainepitoisuuksilla.

Tarkemmin komposiitin rakennetta ja laatua arvioitiin elektronimikroskoopilla, jolla nähtiin kuiturakenteet ja palonestoaineet selvästi. Kuvasta 12 nähdään vaaleammat lasikuitukimput. Yksittäisten lasikuitujen leikkaus on pyöreä ja niistä muodostuu pyöreähköjä kimppuja. Osa kimpuista on litistynyt ja osa, kuiturakenteesta johtuen, näkyy sivuttain. Kimppujen sisällä olevat mustat aukot ovat alueita, joihin hartsi ei päässyt imeytymään kunnolla. Suuremmat tummat alueet ovat ilmakuplia, joita hartsin seassa on ollut.

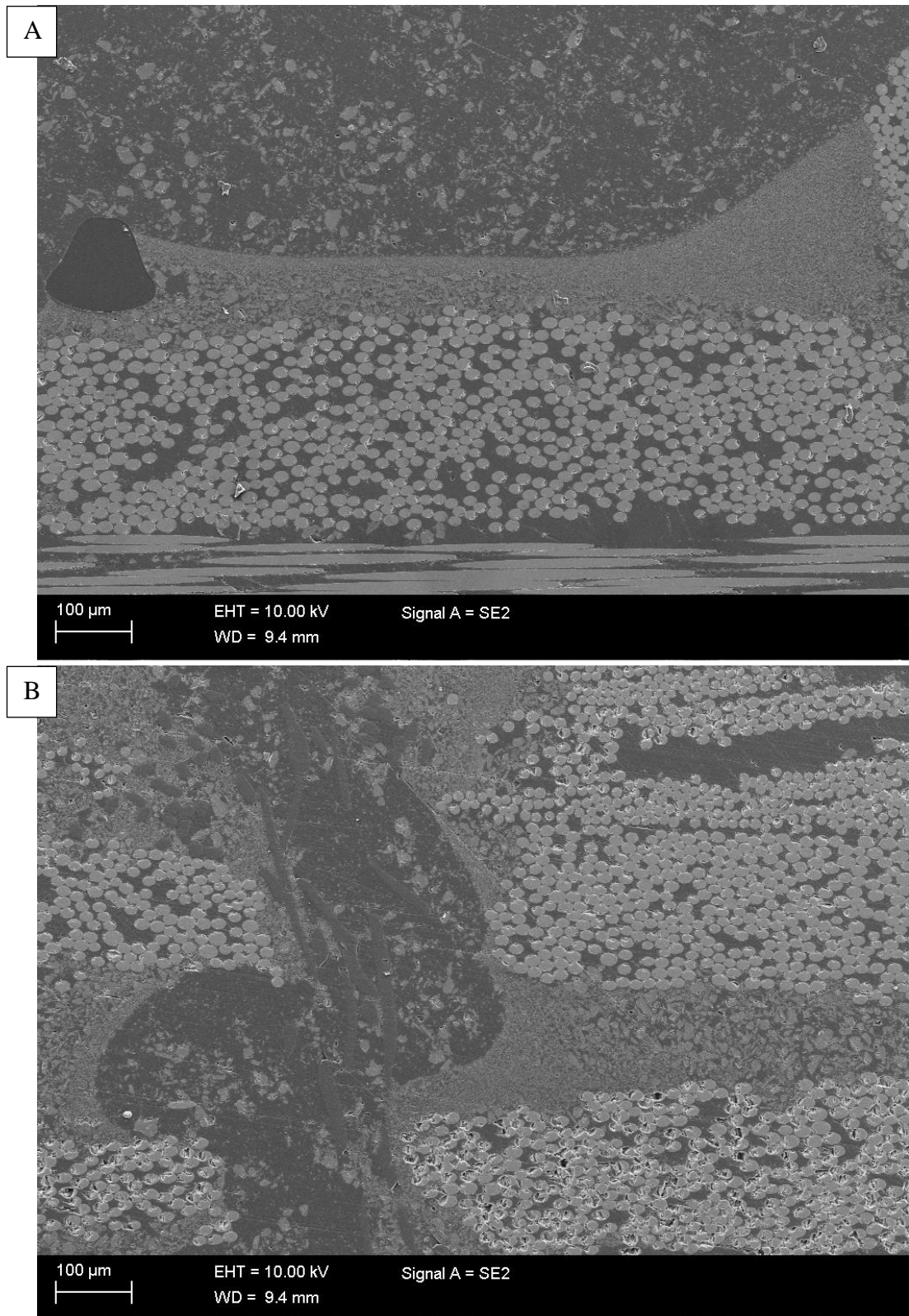
Palonestoaine eli kuvassa vaaleat hiutalemaiset partikkelit, ovat jakautuneet melko tasaisesti matriisiin hartsirikkaille alueille kaikilla näytteillä. Joissain yksittäisissä kohdissa palonestoaine on päässyt myös kuitujen väliin, mutta pääasiassa kuitujen väleissä on ainoastaan hartsia. Lisäksi hienojakoisemmat palonestoainepartikkelit muodostivat harjanteita kuitukimppujen läheisyyteen (kuva 12). Kohdissa, jossa palonestoaine on päässyt kuitujen väliin, virtaus on luultavasti ollut erityisen hyvä ja rakenteeseen on muodostanut pitkä virtauskäytävä.



Kuva 12. A) Näyte J1-AHT40-1 B) Näyte J1-AHT40-2

Hartsi J1 virtasi huonosti ja monissa kohdissa hartsi ei imeytynyt kunnolla kuitujen joukkoon kun palonestoainetta oli 40-painoprosenttia. Muihin näytteisiin verrattuna J1:ssä oli selvästi enemmän ilmakuplia kummassakin näytekohdassa. Kuvien perusteella palonestoainetta saattoi olla hieman vähemmän pidemmältä leikatussa (kuva 12B) näytteessä kuin laminaatin alussa (kuva 12A).

J2 ja J6 hartseista saatiin tehtyä pitkät laminaatit. Näiden hartsiainesten elektronimikroskooppikuvat olivat hyvin samankaltaiset, joten kuvassa 12 on esitetty ainoastaan J6 hartseista otetut kuvat kahdesta eri leikkauskohdasta. Näissä hartsilaaudoissa ei nähty ilmakuplia, joten matriisi oli selvästi tasalaatuisempaa ja siten laadukkaampaa. Joissakin yksittäisissä kuitukimppujen keskiosissa kuidut olivat jääneet kuiviksi, mutta pääasiassa hartsin imeytyminen kuitujen väliin oli hyvää. Hienojakoisen palonestoaineen muodostamia harjanteita oli kuitenkin enemmän, luultavasti paremmasta virtauksesta johtuen (kuva 13A).



Kuva 13. A) Kuitujen läheisyyteen muodostunut palonestoaineharjanne J6-ATH40-1 näytteessä. B) Virtauskäytävä J6-AHT40-2 näytteessä. Pienemmät palonestoainepartikkelit ovat pakkautuneet kuitujen väleihin.

Kuvassa 13B näkyy selvästi, miten hartsi on päässyt virtaamaan voimakkaasti alueilla, jossa ei ole kuituja esteenä. Kuitujen läheisyyteen on puolestaan pakkautunut melko tiheästi hienojakoisia palonestoainepartikkeleita. Palonestoaineiden suotautumisen vaikutusta käsitellään palo-ominaisuuksien osalta kappaleessa 6.6.

6.2 Hartsilaadun vaikutus komposiitin palonkestoon

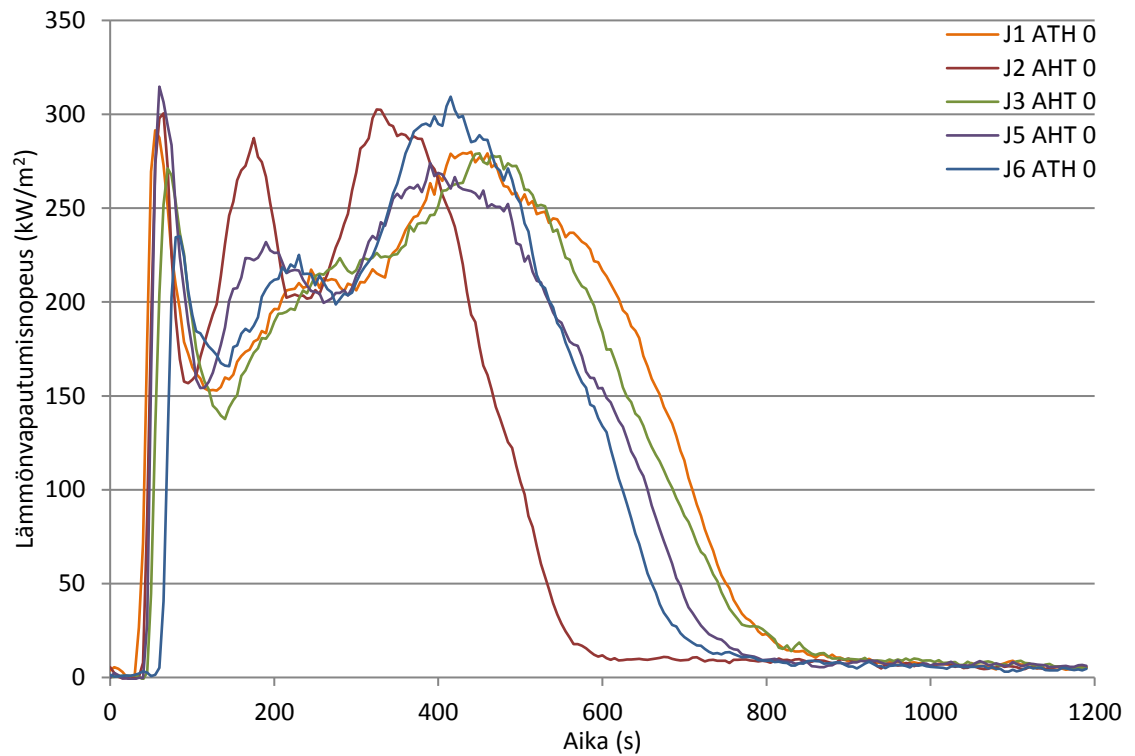
Kartiokalorimetritesteillä arvioitiin puhtaiden hartsien eroja muun muassa lämmönvapautumisnopeuden ja kokonaislämpömäärän avulla. Kartiokalorimetri laski kokonaislämpömäärän neliötä kohti. Injektoimalla valmistettujen näytteiden alkupää voi kuitenkin olla paksumpi kuin laminaatin loppuosa valmistusmenetelmän takia. Näytteiden paksuudessa oli muutamien millien eroja, joten tuloksia käsitellessä kokonaislämpömäärää on vertailtu poikkeuksellisesti tilavuutta kohden. Taulukossa 3 on esitetty puhtaiden hartsien kokonaislämpömäärä tilavuutta kohden sekä lisäksi syttymisaika. Hartsien palon aikana vapauttamassa kokonaislämpömäärässä oli selvät erot. Eniten lämpöä vapautti J3 hartsi ($19,2 \text{ GJ/m}^3$), johon verrattuna J2 luovutti peräti kolmanneksen vähemmän lämpöä ($13,6 \text{ GJ/m}^3$). Kokonaislämpömäärä nähdään myös lämmönvapautumisnopeuden kuvaajasta (kuva 14), jossa se on viivan alapuolelle jäävä pinta-ala.

	Syttymisaika (s)	Kokonaislämpömäärä (GJ/m^3)
J1	29 ± 0	$17,5 \pm 0,1$
J2	37 ± 0	$13,6 \pm 0,1$
J3	52 ± 7	$19,2 \pm 0,2$
J5	50 ± 9	$15,6 \pm 0,2$
J6	54 ± 6	$16,6 \pm 0,1$

Taulukko 3. Puhtaiden hartsien syttymisaikat ja kokonaislämpömäärä.

Muovikomposiiteilla kesti joitakin kymmeniä sekunteja syttyä ja lämmönvapautumisnopeuden kuvaajasta nähdään, ettei ensimmäisen sekuntien aikana vapaudu juurikaan lämpöä. Kaikki puhtaat hartsit syttyivät melko nopeasti. J1:n syttymisaika (29 s, taulukko 3) on huomattavasti lyhyempi kuin J3, J5 ja J6 hartsien. Syttymisajoissa oli kuitenkin suu-rehkoja hajontoja, sillä yksittäisen näytteen pinnanlaatu vaikutti syttymiseen. Jos pinta oli karhea tai siinä oli yksittäisiä muhkuroita, näytteen syttyminen tapahtui selvästi nopeammin.

Lämmönvapautumisnopeuden ensimmäisen piikin kohdalla liekki levisi koko näytepinnalle ja alkoi palaa voimakkaasti. Kuvasta 14 nähdään, että J2 lämmönvapautumisnopeudessa on kolme yhtä suurta, korkeaa huippua. Muilla hartseilla ensimmäinen piikki on yhtä voimakas, mutta kaksi muuta huippua ovat pyöreämpiä. Erilaisen palokäyttäytymisen perusteella voitiin päätellä, että J2 näyte oli eri hartsilaatua kuin muut.

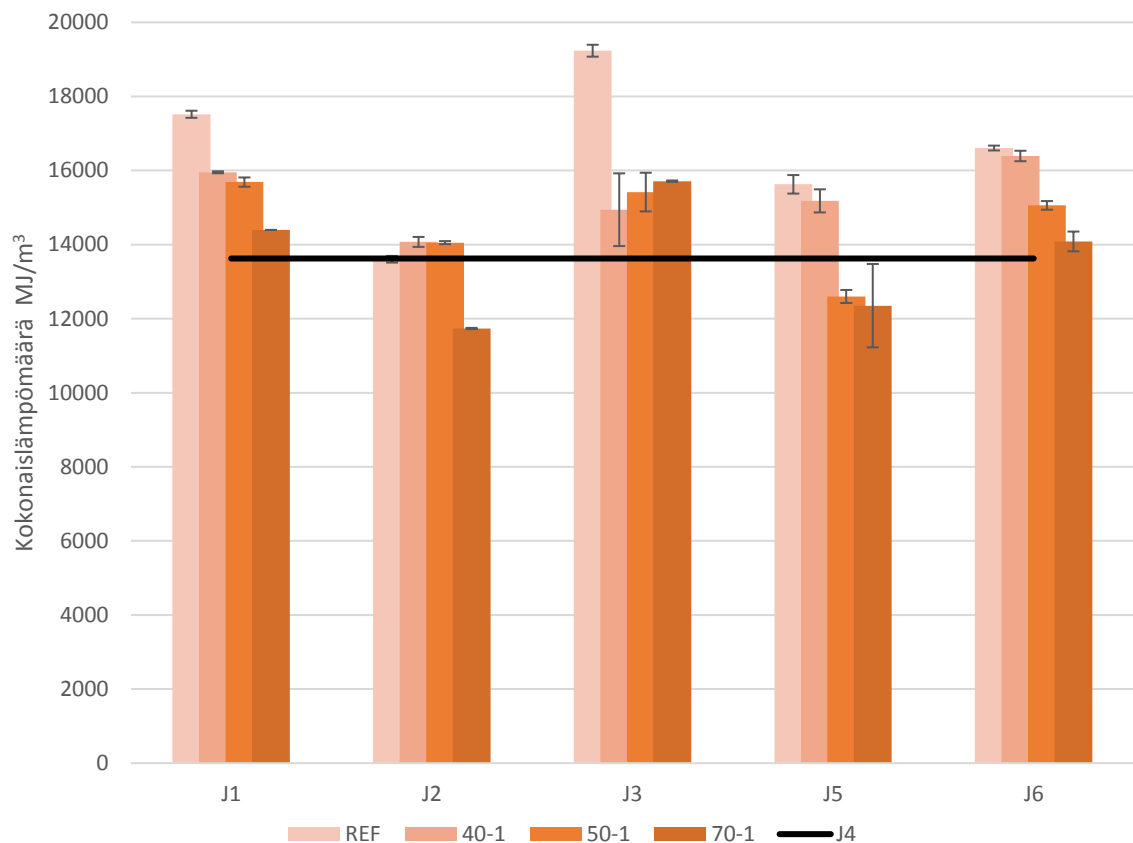


Kuva 14. Puhtaiden hartsien lämmönvapautumisnopeus

Kuvasta 14 nähdään, että suurimmat erot hartsien välillä ovat ensimmäisen piikin korkeudessa. Mitä matalampi ensimmäinen piikki on, sitä parempi mahdollisuus on pelastautua, sillä lämpöä ja hiilimonoksidia vapautuu vähemmän. Kuvaajasta nähdään, että palo rauhoittuu ensimmäisen piikin jälkeen, kun pintaan syntyy hiiltyvä kerros. Kun kerros rikkoutuu ja lämpötila kasvaa näytteen sisällä, lämmönvapautumisnopeus jälleen voimistuu. J2 paloi selvästi nopeammin kuin muut hartsit, palaminen oli pääasiassa loppu 580 sekunnin kohdalla, kun taas toiset paloivat 730-830 sekuntia samoissa olosuhteissa.

6.3 Palonestoaineen vaikutus komposiittirakenteen palo-ominaisuuksiin

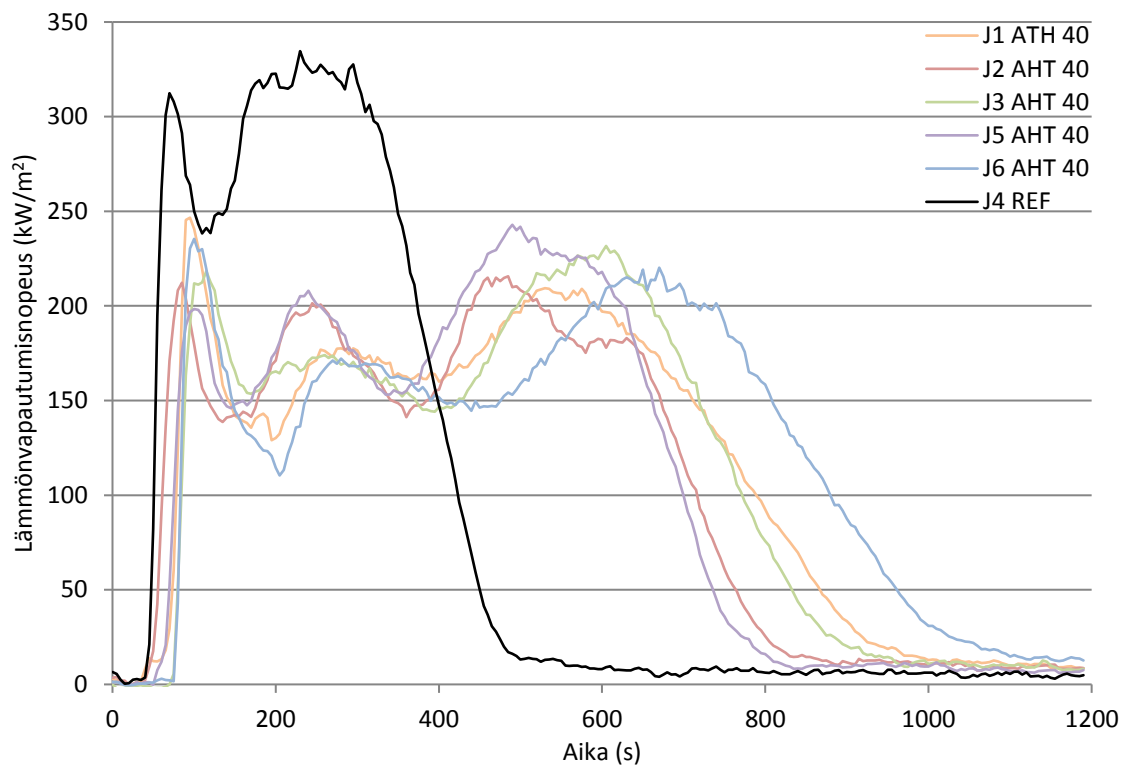
Kun puhtaisiin hartseihin lisätiin palonestoainetta, palo-ominaisuudet paranivat. Kuvassa 15 on vertailtu eri hartsiainepitoisuuksien kokonaislämpöenergiaa laminaattien alusta otettujen näytteiden perusteella. J1 ja J6 hartseilla kokonaislämpöenergia väheni lineaarisesti palonestoainepitoisuuden noustessa. J2 hartsin vapauttama kokonaislämpöenergia oli puhtaista hartseista jo valmiiksi matalin ja palonestoaineen lisäyksestä oli selvä hyöty vasta 70 painoprosentin määrällä. J3 hartsin tulokset olivat ristiriitaisia, sillä hajonnat ovat suuret. J5 hartsiilla nähdään voimakas kokonaislämpöenergian lasku, kun palonestoainetta on 50 painoprosenttia tai enemmän. Myös J5 hajonta oli suuri kun palonestoainetta oli 70 painoprosenttia. Kuvassa 15 mustalla viivalla on merkitty J4 hartsi, jolla on paloluokitus valmiina. Sen vapauttama kokonaislämpöenergia oli alhainen. Kokonaislämpöenergian mukaan arvioituna yhtä hyvin palo-ominaisuuksiin pääsi ainoastaan J2 hartsin näytteet sekä J5-ATH50 ja J5-ATH70 materiaalikombinaatiot.



Kuva 15. Materiaalien palon aikana vapauttama kokonaislämpöenergia.

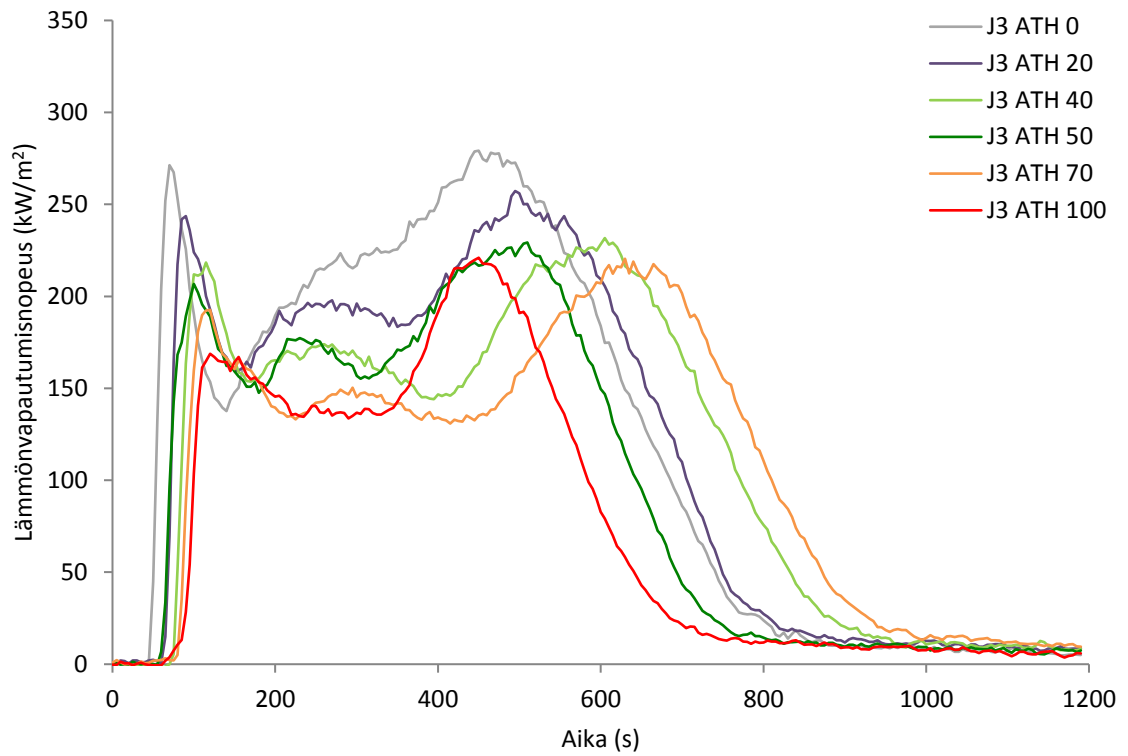
Vaikka kaikilla materiaaleilla palonestoaineen lisäys ei parantanut ominaisuuksia lineaarisesti, vapautuva kokonaislämpömäärä oli kuitenkin pienempi puhtaisiin hartseihin verrattuna. Lisäksi kokonaislämpömäärä jakautui ennen kaikkea pidemmälle ajalle. Tämä nähdään selvästi lämmönvapautumisnopeuden kuvaajasta (kuva 16). Paloaika piteni 825-1100 sekuntiin kaikilla tutkituilla hartseilla.

Kuvassa 16 on esitetty myös referenssimateriaalina toiminut J4 systeemi, jolla on paloluokitus valmiina. Sen palokäyttäytyminen oli poikkeuksellinen: referenssi paloi hyvin voimakkaasti lyhyen ajan.



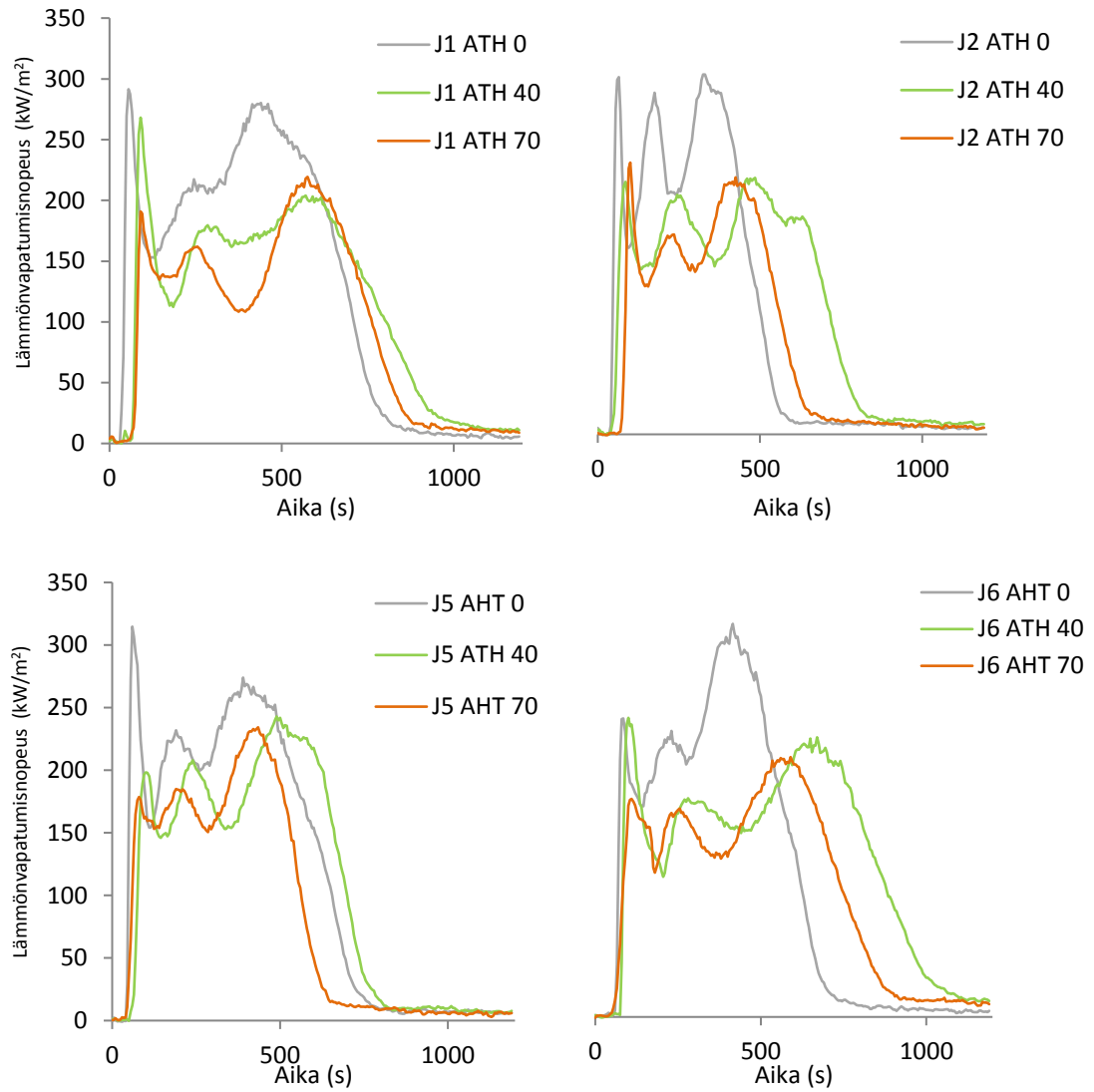
Kuva 16. 40-painoprosenttia palonestoainetta sisältävien hartsi- ja referenssimateriaalin lämmönvapautumisnopeus

Palonestoaineen 40-painoprosentin lisääminen madalsi selvästi lämmönvapautumiskäyriä tutkituilla hartseilla. Käyrien kaikki kolme huippua laskivat 30-70 yksikköä alemmas ja ensimmäinen piikki pyöristyi. Palonestoaine onnistui hillitsemään palon voimakkuutta sekä lisäämään paloaikaa. Lämmönvapautumisnopeuden käyrä laski edelleen alemmaksi kun palonestoaineen määrä kasvoi. Kuvassa 17 on esitetty yhden hartsin (J3) lämmönvapautumisnopeus ajan funktiona eri palonestoaine pitoisuuksilla laminaatin alkuosasta leikatuille näytteille.



Kuva 17. J3 hartsin lämmönvapautumisnopeus eri palonestoaineen pitoisuuksilla

Palonestoaineen lisääminen ei parantanut 50- ja 100-painoprosentin näytteiden lämmönvapautumisnopeutta tai paloaikaa niin paljon kuin muiden näytteiden perusteella voisi olettaa. Kuvasta 17 kuitenkin huomataan, että palonestoaineen lisääminen pidentää hyvin syttymisaikaa. Huomioitavaa on, ettei lämmönvapautumisnopeus myöskään laskenut lineaarisesti kaikilla hartseilla.

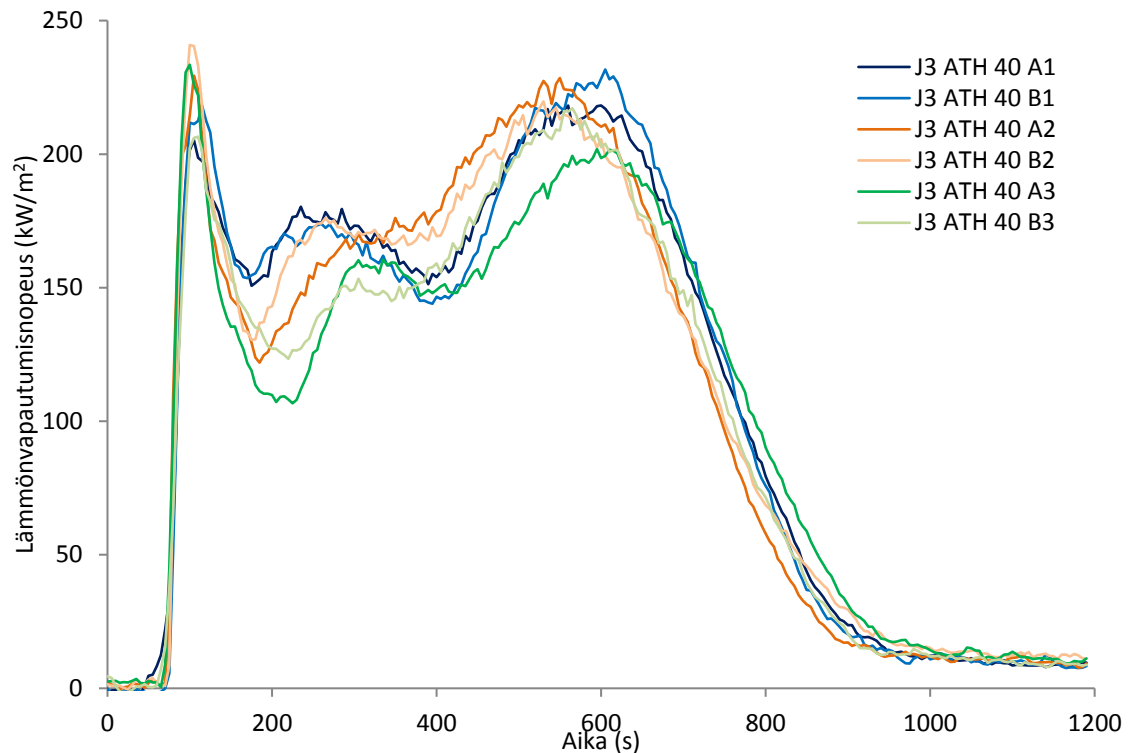


Kuva 18. J1, J2, J5 ja J6 hartsien lämmönvapautumisnopeus 0-, 40- ja 70-painoprosenttisilla palonestoainepitoisuuksilla.

Esimerkiksi J1 hartsille (kuva 18) 70-painoprosentin lisäämisestä oli suhteellisesti enemmän hyötyä kuin J2 hartsille. Myös J5 ja J6 hartseille ero lämmönvapautumisnopeudessa oli suurempi kun vertailtiin puhtaan ja 70 painoprosentin näytettä 40 painoprosenttiin.

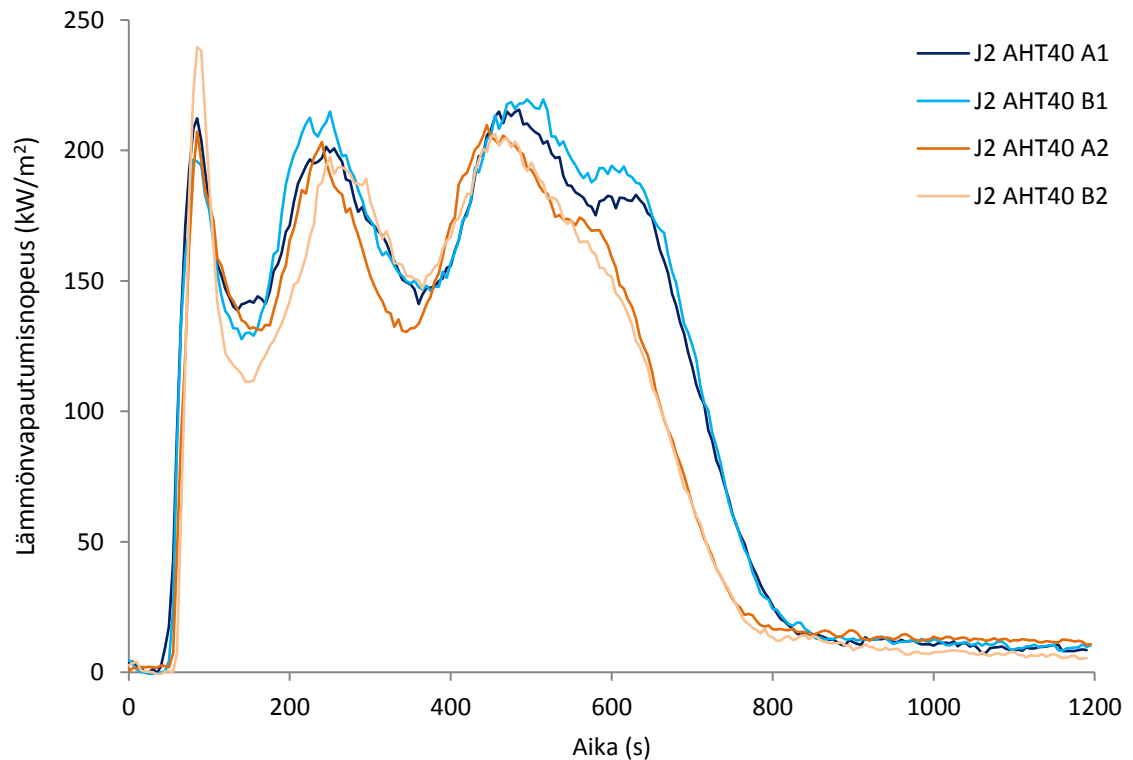
6.4 Näytekohdan vaikutus komposiittirakenteen palo-ominaisuuksiin

Jokaisesta kartiokalorimetritestistä tehtiin kaksi rinnakkaista testiä. Lisäksi näytekombinaatiosta riippuen rinnakkaisia testejä tehtiin eri kohdista laminaattia. Rinnakkaisten testien lämmönvapautumiskäyrät olivat hyvin samanlaiset liki kaikilla näytteillä kun tarkasteltiin laminaatin alkupäätä (leikkauskohta 1) kun palonestoainetta oli 40-painoprosenttia. Rinnakkaisten näytteiden lämmönvapautumisnopeudessa oli hieman isommat erot leikkauskohdissa 2 ja 3, mutta näissäkin näytteissä käyrät seurasivat toisiaan hyvin johdonmukaisesti. Ensimmäisen huipun korkeudessa oli pieniä eroja. Ensimmäinen piikki syntyy nimenomaa materiaalin syttyessä, joten erot saattavat johtua esimerkiksi paikallisesta pinnan epätasaisuudesta. Rinnakkaisten näytteiden pienet poikkeavuudet menevät kuitenkin pääasiassa hajonnan ja testiympäristön pienien muutosten piikkiin. Kuvassa 19 on esitetty J3 hartsin lämmönvapautumisnopeudet kolmesta laminaatin kohdasta (1, 2, 3) ja näistä jokaisesta kaksi rinnakkaista (A, B) testiä ja kuvassa 20 hartsille J2.



Kuva 19. 40-painoprosenttia palonestoainetta sisältävien J3-näytteiden lämmönvapautumisnopeuden kuvaajat eri näytekohdissa. Näytteiden nimeäminen ja leikkauskohdan määrittelyt löytyvät kappaleesta 5.1.4.

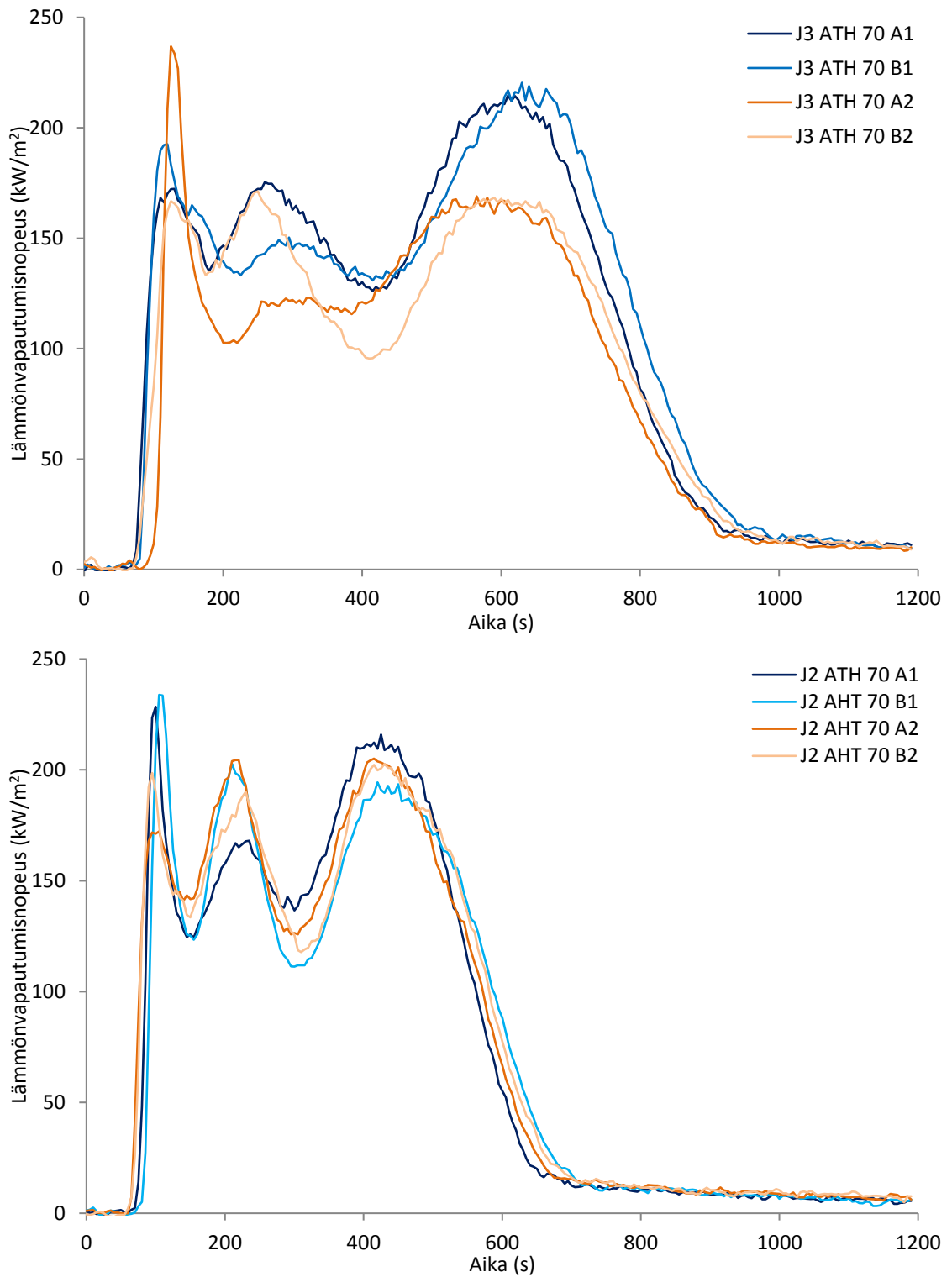
Kuvaajasta nähdään selkeästi, että rinnakkaiset (kuvaajassa saman väriset) näytteet palaavat hyvin samankaltaisesti, kun taas erot eri näytekohtiin verrattuna ovat hieman suuremmat. Laminaatin loppupäästä (kohdista 2, 3) leikattujen näytteiden lämmönvapautumisnopeus on matalampi kuin laminaatin alkupäästä leikatuilla näytteillä.



Kuva 20. 40-painoprosenttia palonestoainetta sisältävien J2-näytteiden lämmönvapautumisnopeuden kuvaajat eri näytekohdissa

Myös hartsilla J2 ero leikkauskohtien välillä on selkeä, mutta selvästi pienempi kuin J3 hartsilla. Rinnakkaiset näytteet sen sijaan ovat jälleen hyvin samankaltaiset.

Kun palonestoainetta oli 70-painoprosenttia, erot kaikkien käyrien välillä olivat hieman suuremmat. Rinnakkaisten näytteiden käyriä ei 70-painoprosentin pitoisuudella voinut silmämääräisesti erottaa kuvaajalta, vaan ne menivät päällekkäin eri leikkauskohtien käyrien kanssa. Kuvassa 21 nähdään hartsien J2 ja J3 rinnakkaiset näytteet (A, B) eri kohdista (1, 2), kun palonestoainetta on 70-painoprosenttia.



Kuva 21. Leikkauskohdan (1, 2) ja rinnakkaisten näytteiden (A, B) lämmönvapautumisnopeuden kuvaajat näytteille J2-ATH70 ja J3-AHT70.

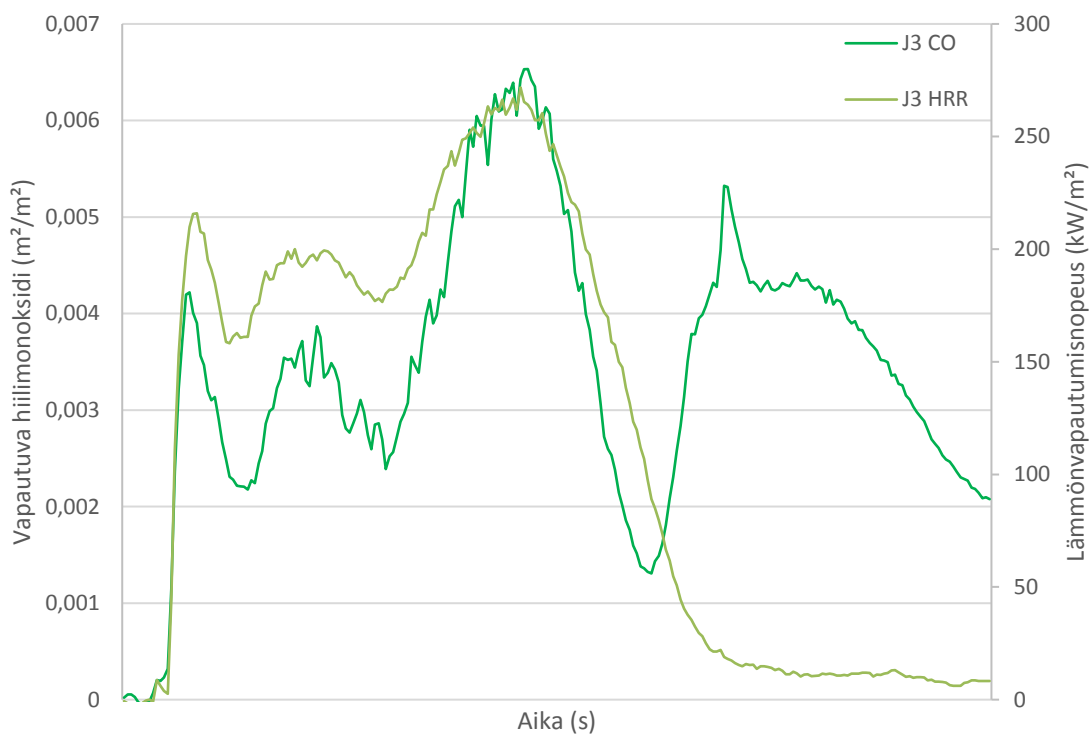
Suuremmalla palonestoainepitoisuudella kaikkien huippujen korkeuksissa oli pieniä, mutta selkeitä eroja. Ensimmäiset piikit ovat melko tarkasti samassa kohdassa riippumatta leikkauskohdasta sivu- tai pituussuunnassa. Näytteet siis syttyvät samaan aikaan

riippumatta leikkauskohdasta. Muiden huippujen kohdat erosivat hartsista riippuen joitakin kymmeniä sekunteja. Huomioitavaa kuitenkin on, että hyvin virtaavalla hartsilla, kuten J2 käyrien erot olivat jälleen pienemmät kuin J3 hartsilla.

Liitteestä löytyy lämmönvapautumiskuvaajat, jossa lämpövuona on käytetty 25 kW/m^2 . Syttymisaika pidentyi huomattavasti, eikä kaikki orgaaninen aines palanut. Lämmönvapautumisnopeus oli myös matalampi. Pienemmällä lämpövuolla tehtyjä kartiokalorimetrituloksia ei tämän työn puitteissa käsitellä enempää.

6.5 Muovikomposiitin palon aikana vapauttavat kaasut

Teorian mukaan lämmönvapautuminen on verrannollinen vapautuvan hiilimonoksidin määrään. Tämä nähdään selvästi myös kuvasta 22, jossa on esitetty J3 hartsien kuvaajat.

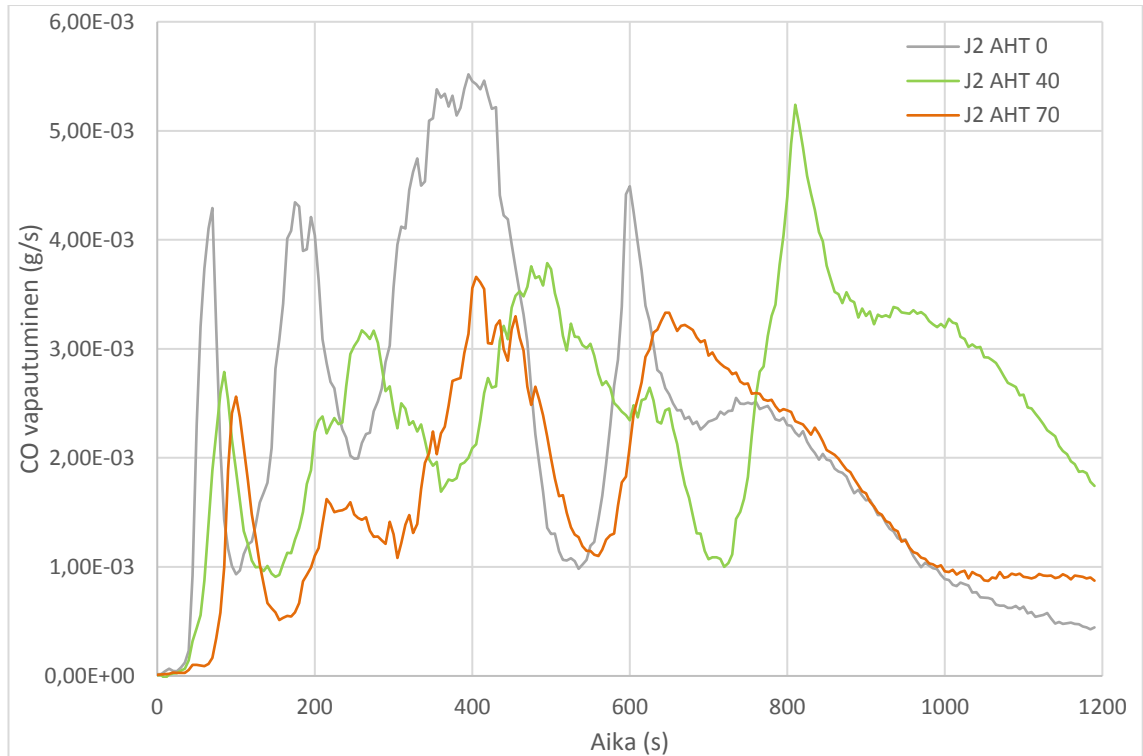


Kuva 22. Hartsin J3:sta vapautuva hiilimonoksidi sekä lämmönvapautumisnopeus ajan funktiona.

Hiilimonoksidin vapautuminen seurasi tarkasti lämmönvapautumisnopeuden huippuja. Lisäksi hiilimonoksidin vapautumisessa näkyy ylimääräinen piikki, kun palo alkaa loppua. Tämä on loogista, sillä palon loppuvaiheessa palaminen on epätäydellistä. Kun palavaa materiaalia on vähän suhteessa palamattomaan tuhkaan tai kuituihin, happi ei pääse reagoimaan palavan aineen kanssa, vaan materiaali kytee.

Kartiokalorimetri laski suoraan myös hiilimonoksidin keskimääräisen vapautumismäärän kilogrammaa näyttemateriaalia kohden. Näitä tuloksia vertaillaessa huomattiin, ettei yksittäinen arvo kerro riittävästi, sillä ainoa selvä ero hiilimonoksidin määrässä oli puhtaiden

ja palonestoainetta sisältävien hartsien välillä. Esimerkiksi hartsille J2 keskimääräinen vapautuva hiilimonoksidin määrä oli puhtaalle hartsille 50 g, ATH-40:lle 43 g ja ATH-70:lle 42g kiloa palavaa materiaalia kohden. Sen sijaan kuvaaja (kuva 23) vapautuvan hiilimonoksidin määrästä ajan funktiona antaa enemmän informaatiota. Muiden hartsien vapautuneen hiilimonoksidin määrät löytyvät liitteestä.

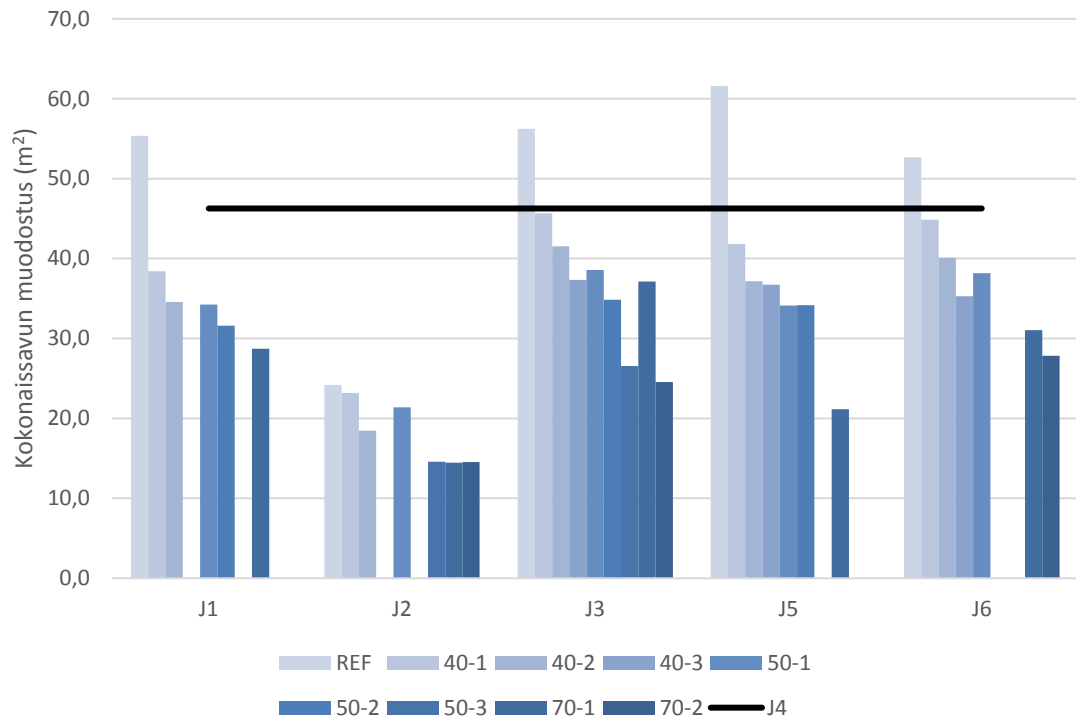


Kuva 23. Hiilimonoksidin vapautuminen ajan funktiona hartsin J2 eri palonestoaineen pitoisuuksille.

Kuvaajasta huomataan, että erot hiilimonoksidin määrä on hyvin erilainen eri ajan hetkillä. Suurempi palonestoainepitoisuus laskee hiilimonoksidin vapautumisen trendiä alemmas, vaikka keskiarvo onkin samaa luokkaa. Referenssimateriaali J4:n vapautuvan hiilimonoksidin määrä oli suurin kaikista, peräti 124 g kiloa palavaa materiaalia kohden.

Hiilidioksidin vapautumisella ei ollut selvää yhteyttä lämmönvapautumisnopeuteen, kuten kirjallisuudessa sanottiin. Hiilidioksidin vapautumiseen palon aikana vaikuttaa enemmän muun muassa palo-olosuhteet kuin materiaalin palonestoaine. Pylväsdiagrammit hiilimonoksidin ja hiilidioksidin keskiarvoista löytyvät liitteestä.

Näkyvyyttä häiritsevien kaasujen ja palonestoaineen määrässä sen sijaan oli selvä yhteys, kuten kuvasta 24 nähdään.

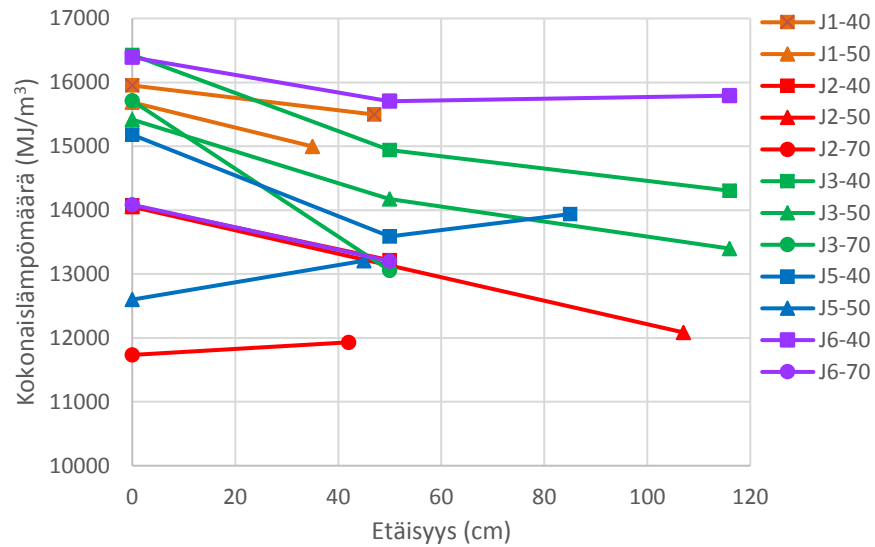


Kuva 24. Tutkituiden hartsien kokonaissavun muodostus eri palonestoainepitoisuuksilla kartiokalorimetritestin aikana.

Savun muodostus laskee huomattavasti kun palonestoainetta lisätään, joka johtunee ATH:n vapauttamasta, paloa laimentavasta vesihöyrystä ja puhtaammasta palosta. Referenssimateriaali muodostaa enemmän savua kuin muut palonestoainetta sisältävät näytteet.

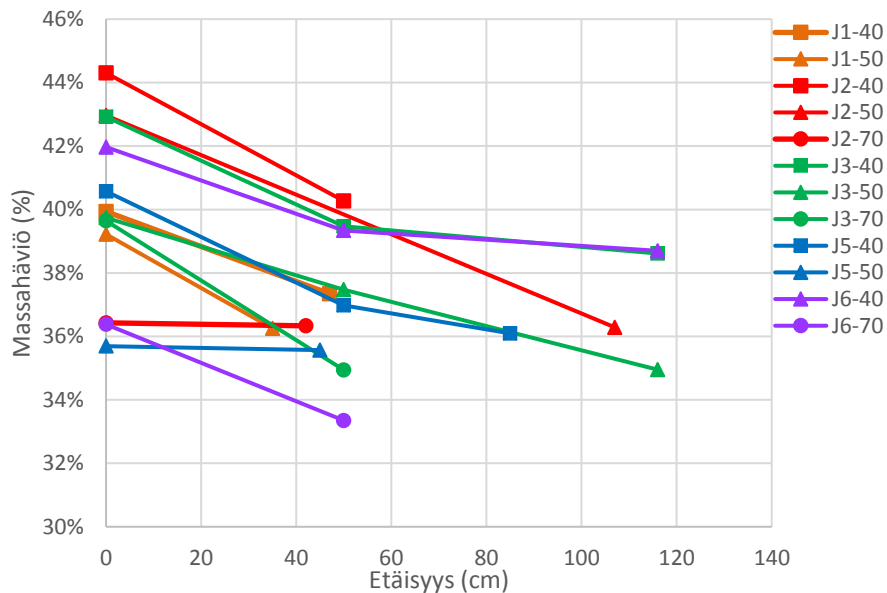
6.6 Palonestoaineen suotautuminen komposiittirakenteessa

Työn oletuksena oli, että jos palonestoaine suotautuu valmistuksen aikana, palo-ominaisuudet olisivat paremmat laminaatin alkupäästä leikatuista näytteistä. Valmistusmenetelmän perusteella ajateltiin, että raskaat palonestoaineet etenevät lyhyen matkan, joten palonestoainetta ei olisi samaa määrää pidemmällä laminaatissa. Tulokset olivat kuitenkin ristiriidassa oletuksen kanssa, sillä leikkausetäisyyden kasvaessa palo-ominaisuudet yllättäen paranivatkin. Kun tuloksissa otettiin huomioon näytepaksuus, tulokset järkevöityivät, mutta kokonaislämpö määrä vaikutti olevan edelleenkin matalampi näytteen loppupäästä poltetuissa näytteissä.



Kuva 25. Näytekohdan vaikutus kokonaislämpömäärään.

Kuvassa 25 on esitetty näytekohdan vaikutus kokonaislämpömäärään, kun laminaatin paksuus on otettu huomioon. Näytteiden paksuudet ja massa vaihtelivat joitakin prosentteja. Kartiokalorimetrin tulosten perusteella laskettiin myös palonaikainen massahäviö (kuva 26) eri näytekohdille. Kuvista 25 ja 26 nähdään myös saman hartsin eri palonestoainepitoisuuksien erot kokonaislämpömäärässä ja massahäviössä.

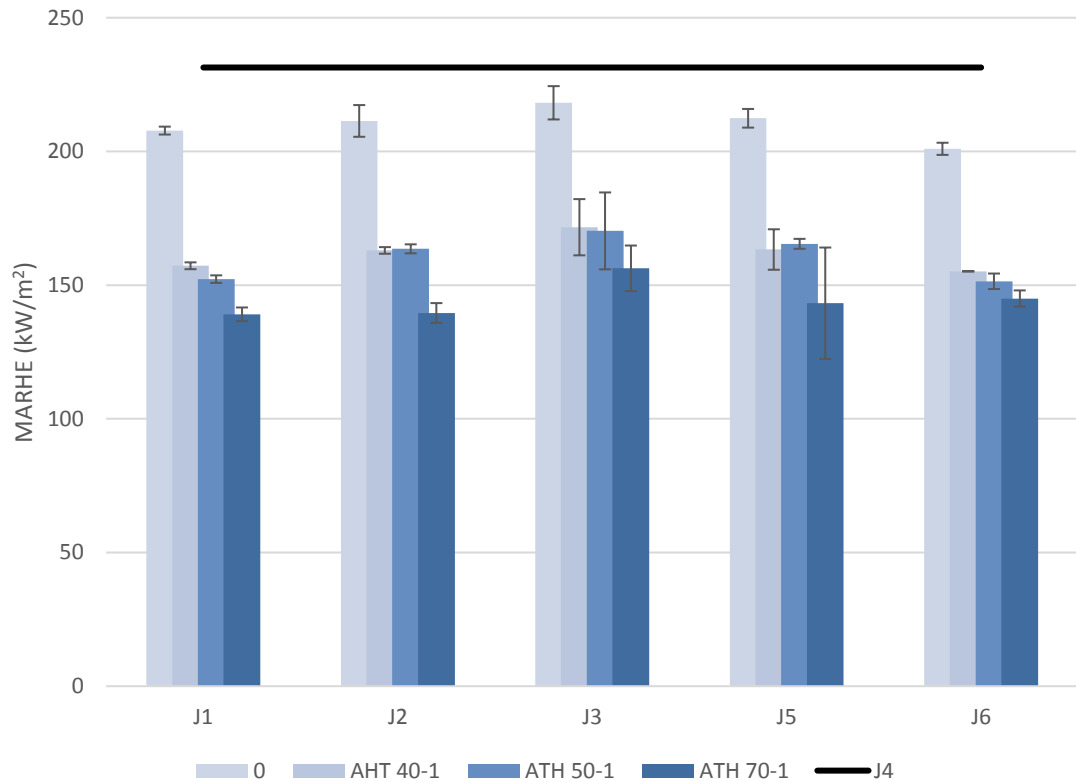


Kuva 26. Näytekohdan vaikutus massahäviöön.

Massahäviö on loogisesti pienempi mitä enemmän palonestoainetta on. Toisaalta, osa palonestoaineesta haihtuu vesihöyryinä palaessa, joten palonestoaineesta jää näytepinnalle vain osa.

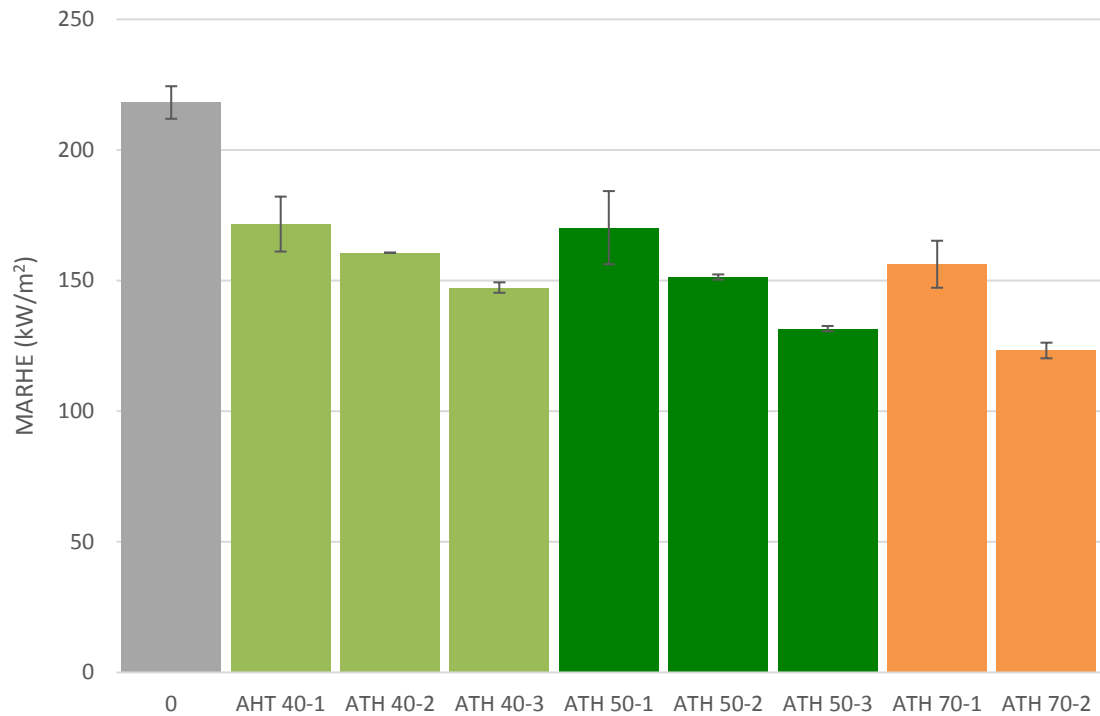
6.7 Palonestoaineen määrän vaikutus palon tehoon (MARHE)

Standardeissa käytetty MARHE-arvo on maksimi keskimääräisestä lämmönvapautumisen tehosta. Kuvassa 27 on puhtaiden ja 40-70-painoprosenttia palonestoainetta sisältävien näytteiden tulokset kun leikkauskohtana oli laminaatin alkupää (leikkauskohta 1). Lisäksi mustalla viivalla on merkitty referenssimateriaalin J4 arvo.



Kuva 27. MARHE-arvot eri hartseille ja palonestoainepitoisuuksille.

Puhtaan muovikomposiitin MARHE-arvot olivat selvästi suurempi kuin palonestoainetta sisältävien näytteiden. Palonestoainetta sisältämättömät näytteet vapauttavat huomattavasti tehokkaammin lämpöenergiaa tietyllä ajan hetkellä. Erot eri palonestoainepitoisuuksien välillä puolestaan olivat melko pienet. Hajonnat olivat joillain näytteillä melko suuria, erityisesti J3 ja J5 näytteillä. Kuvassa 28 on tarkasteltu tarkemmin J3 hartsin MARHE-arvoja eri leikkauskohdista.



Kuva 28. Hartsin J3 MARHE-arvot eri leikkauskohdista.

MARHE-arvot pienenevät kun leikkauskohta siirtyi pidemmälle laminaattia kuten kuvasta 28 nähdään. Trendi oli samanlainen myös muilla hartseilla (liite), mutta ei yhtä voimakas.

Taulukossa 4 on koottuna laminaateista mitattuja tuloksia. Vertailussa referenssinä on käytetty J4 laminaattia. Koontitaulukon tulokset ovat keskiarvo kahdesta kartiokalorimetritestituloksesta. Syttymisajan hajonnat olivat suurimmat (0-20 %), sillä syttymishetki mitattiin käsin ja lisäksi siihen vaikutti voimakkaasti pinnanlaatu. Muuten koontitaulukon hajonnat olivat välillä 0-3 %, kuitenkin niin, että suurimmat hajonnat olivat näytteissä, jossa oli paljon palonestoainetta. Puhtaiden ja vähän palonestoainetta sisältävien näytteiden hajonnat olivat pienemmät

Taulukko 4. Koonti kaikkien testattujen materiaalien palotuloksista. Vertailuissa on käytetty referenssinä J4. Vihreällä on tulokset, jotka ovat ominaisuuksiltaan parempia kuin referenssi, keltaisella hajonnan puitteissa saman suuruisia ja punaisella referenssiä huonommat tulokset.

Materiaali			Laminaatin pituus	Syttymisaika	Kokonaislämpömäärä	MARHE	Savumuodostus	CO vapautuminen	CO2 vapautuminen
Hartsi	ATH%	Kohta	cm	s	MJ/m ²	kW/m ²	m ²	kg/kg	kg/kg
J4	REF	1	60	36	97	230	48,4	0,124	1,343
J1	0	1	77	29	152	208	55,4	0,070	1,628
J1	40	1	47	51	134	157	38,4	0,060	1,527
J1	40	2	47	57	120	157	34,6	0,064	1,515
J1	50	1	35	37	129	152	34,2	0,057	1,506
J1	50	2	35	54	120	140	31,6	0,052	1,469
J1	70	1	21	62	117	139	28,7	0,053	1,447
J2	0	1	115	37	112	211	24,2	0,050	1,480
J2	40	1	116	48	125	163	23,2	0,043	1,337
J2	40	2	116	55	109	151	18,5	0,042	1,340
J2	50	1	107	52	115	164	21,4	0,041	1,311
J2	50	3	107	60	95	137	14,6	0,037	1,311
J2	70	1	42	76	89	140	14,5	0,042	1,322
J2	70	2	42	62	92	143	14,5	0,043	1,333
J3	0	1	116	52	161	218	56,2	0,069	1,495
J3	20	1	116	51	145	199	51,8	0,073	1,428
J3	20	2	116	52	133	183	47,5	0,072	1,524
J3	40	1	116	41	141	172	45,7	0,062	1,235
J3	40	2	116	71	130	161	41,5	0,063	1,452
J3	40	3	116	65	124	147	37,3	0,056	1,377
J3	50	1	116	68	124	170	38,6	0,068	1,389
J3	50	2	116	71	115	151	34,9	0,063	1,393
J3	50	3	116	62	108	132	26,6	0,052	1,337
J3	70	1	59	75	134	156	37,1	0,055	1,374
J3	70	2	59	74	104	123	24,6	0,049	1,318
J3	100	1	30	76	91	141	24,2	0,068	1,363
J5	0	1	60	50	136	212	61,6	0,094	1,409
J5	40	1	90	53	128	163	41,8	0,064	1,418
J5	40	2	90	56	107	161	37,2	0,072	1,370
J5	40	3	90	52	109	163	36,7	0,070	1,420
J5	50	1	45	59	98	165	34,1	0,078	1,390
J5	50	2	45	49	104	161	34,2	0,076	1,412
J5	70	1	30	45	98	143	21,1	0,053	1,332
J6	0	1	116	54	130	201	52,7	0,073	1,538
J6	40	1	116	77	144	155	44,9	0,054	1,463
J6	40	2	116	53	131	152	40,1	0,057	1,465
J6	40	3	116	62	126	147	35,3	0,057	1,499
J6	50	1	116	61	123	151	38,2	0,063	1,426
J6	70	1	60	49	113	145	31,0	0,061	1,426
J6	70	2	60	104	103	132	27,8	0,057	1,421

Tulosten koontitaulukosta huomataan, että syttymisaika on lähes jokaisella tutkitulla laminaatilla parempi kuin referenssillä. Kokonaislämpömäärä on puolestaan lähes kaikilla tutkituilla laminaateilla suurempi kuin referenssillä J4. Palon tehoa kuvaava MARHE-arvo on tutkituilla näytteillä matalampi, kuten myös vapautuvan hiilimonoksidin määrä.

6.8 Palonestoaineen vaikutus muovikomposiitin syttymiseen

Pienen liekin testillä testatut näytteet eivät tiputtaneet pisaroita palaessaan alustalle. Osa testatuista näytteistä paloi kokonaan joko jo ensimmäisen tai toisen metaaniliekin altistuskerran jälkeen. Niille näytteille, jotka eivät palaneet kokonaan voitiin määrittellä paloluokka. Näytteet hehkuivat ainoastaan sekunteja liekin sammumisen jälkeen. Taulukossa 5 on esitetty palo- ja hehkumisaika sekä luokka, jos määrittely oli mahdollista.

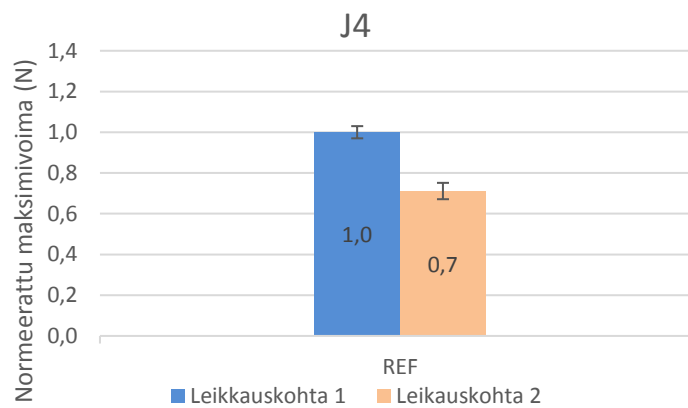
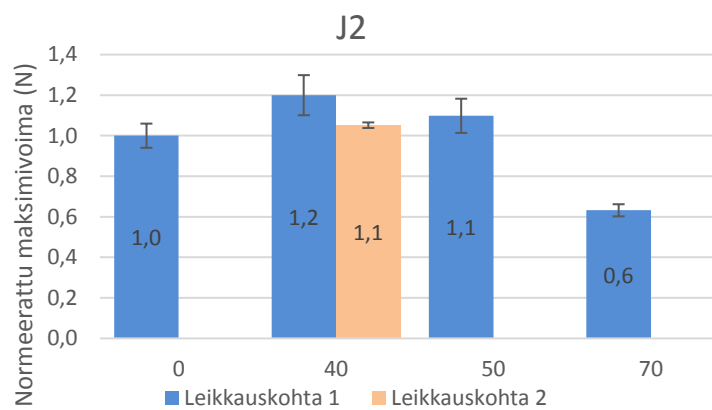
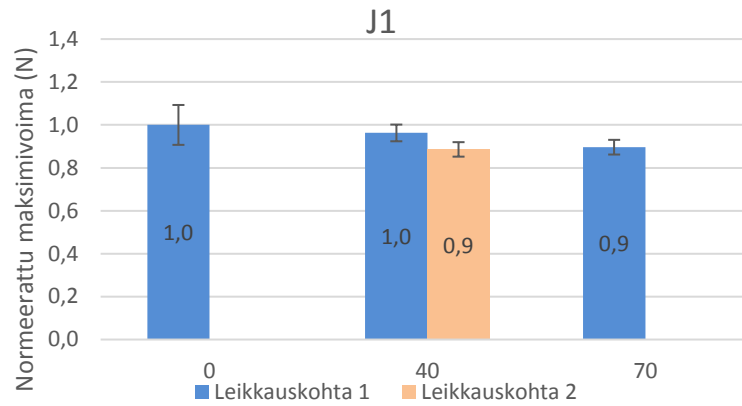
Taulukko 5. Pienen liekin testin tulokset. Luokka määritetään paloaikojen t_1 , t_2 ja hehkumisajan t_3 perusteella taulukon 1 mukaisesti.

	ATH	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	Luokka
J2	0	> 60	/	/	/
	40	5	> 60	/	/
	70	1	2	4	V-0
J3	0	> 60	/	/	/
	40	8	12	1	V-1
	70	4	8	1	V-0
	100	1	2	0	V-0
J6	0	> 60	/	/	/
	40	8	> 60	/	/
	70	2	> 60	/	/
J4	REF	> 60	/	/	/

Mitatuissa ajoissa oli melko suuret hajonnat, jotka johtuivat epätarkasta mittauksesta (sekuntikello) sekä erilaisesta pinnanlaadusta. Jos näytteen pinnassa oli pieniäkin epätasaisuuksia, syttyi se huomattavasti helpommin. Sama ilmiö nähtiin myös kartiokalorimetrillä näytteen syttymisen yhteydessä.

6.9 Palonestoaineen määrän ja näytekohdan vaikutus lujuteen

Kuva 29 on esitetty eri harsien normeerattuja maksimivoima-arvoja. Tulokset normeerattiin vertailun helpottamiseksi. J1 hartsilla palonestoaineen määrällä ei vaikuttanut olevan vaikutusta komposiitin kestäväseen maksimivoimaan.



Kuva 29. Eri hartsien normeerattuja maksimivoima-arvoja eri palonestoainepitoisuuksilla.

Hartsilla J2 tulokset palonestoaineen pitoisuuksilla 0, 40 ja 50 ovat myös hajonnan puitteissa samat. Maksimivoima alenee kuitenkin selvästi kun palonestoainetta on 70 painoprosenttia. Hajonnat ovat kaikissa kohdissa suunnilleen saman suuruiset. Leikkauskohdassa 2 maksimivoima on hieman matalampi J1, J2 ja J4 hartseilla. Selvin ero leikkauskohtien välillä on J4 hartseilla. Taulukossa 6 on koonti mitatuista maksimivoimista.

Taulukko 6. J1, J2 ja J4 hartsien maksimivoimat.

	ATH (p%)	Kohta	Maksimi-voima (N)	Hajonta (N)
J1	0	1	4934	459
	40	1	4750	192
	40	2	4371	166
	70	1	4422	169
J2	0	1	3985	238
	40	1	4782	394
	40	2	4192	55
	50	1	4376	336
	70	1	2519	119
J4	REF	1	3923	117
	REF	2	2791	157

Huomioitavaa on, että hartsin J4 kuiturakenne erosi muista, mikä näkyy selvästi matalampana maksimivoimana. Referenssin palonestoaine tai sen määrä ei myöskään ollut selvillä.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

7.1 Laatu ja valmistettavuus

Jotta hartsia voidaan käyttää injektoinnissa, sen tulisi virrata hyvin vähintään 50 cm mittainen matka vakuuissa ja olla rakenteeltaan tiivis. Kaikki laminaatit, jotka valmistettiin ilman palonestoainetta, olivat yli 50 cm pitkiä. Kun palonestoainetta lisättiin, laminaattien maksimipituus lyheni hartsilaadusta ja palonestoainepitoisuudesta riippuen. Lisäksi osalla hartseista laatu heikkeni selvästi, jos palonestoainetta oli paljon. Laadun kannalta on tärkeää, että palonestoaine on tasaisesti jakautunut hartsirikkaille alueille, jotta palo-ominaisuudet ovat homogeenisiä koko laminaatin alueelta.

Elektronimikroskoopilla tarkastellessa ei huomattu palonestoaineen suotautumista millään kolmesta tutkitusta hartseista, vaan palonestoaine oli levittänyt pääasiassa tasaisesti hartsirikkaille alueille näytteen leikkauskohdasta riippumatta, kun palonestoainetta oli 40-painoprosenttia. Vaikka palonestoaine ei päässyt kuitukerrosten väliin, sen puuttumisella kerrosten välistä ei ollut vaikutusta paikallisiin palo-ominaisuuksiin, sillä lasikuitu ei pala. Palonestoainetta lisätään rakenteeseen nimenomaan orgaanisen hartsin takia, johon palonestoaineen tulee jakautua tasaisesti. Suotautumisen sijaan suuremmaksi ongelmaksi nousee laminaatin laadun heikkeneminen palonestoaineen lisäyksen seurauksena. Esimerkiksi J1 laminaatin rakenteen laatu heikkeni selkeästi, mikä nähtiin elektronimikroskoopilla ilmakuplina ja hartsin huonontuneena imeytymisenä kuitujen väliin. Puolestaan J2 ja J6 näytteillä ei nähty ilmakuplia tai kuivuutta, kun palonestoainetta oli 40-painoprosenttia. Nämä hartsit soveltuvat paremmin laadukkaiden injektoimalla valmistettujen tuotteiden tekoon.

Ilmakuplat ja kuivat kohdat vähentävät orgaanisen aineen määrää laminaatissa, jolloin näytteen palo-ominaisuudet voivat virheellisesti näyttää paremmilta kuin todellisuudessa ovat. Ne kuitenkin heikentävät muun muassa mekaanisia ominaisuuksia. Huokoinen rakenne nähdään myös kartiokalorimetritulosten avulla. Kartiokalorimetritulosten hajonnat olivat suuremmat isoilla palonestoainepitoisuuksilla. Kokonaislämpömäärä oli hieman matalampi pidemmältä leikatuissa näytteissä kuin laminaatin alkupäässä lähes kaikilla hartseilla (kuva 25). Syy pienempään kokonaislämpömäärään on todennäköisesti pienempi orgaanisen aineen määrä tilavuutta kohti. Tälle saatiin näyttöä myös vertailemalla massahäviöitä (kuva 26). Ideaalissa tapauksessa laminaatti on homogeeninen, joten palonaikainen massahäviö on sama kaikkialla laminaatissa. Tuloksista nähdään kuitenkin selvä massahäviön aleneminen: massasta häviää, toisin sanottuna palaa, pienempi osa laminaatin lopusta leikatuista näytteistä. Suotautumisoletuksen perusteella tilanne tulisi olla toisin päin, sillä palonestoaineen palamaton osan pitäisi jäädä laminaatin alkupäähän ja siten massahäviön olla suurempi laminaatin hartsirikkaammassa lopussa. Massahäviö

pysyi samana ainoastaan J2-70 ja J5-50 näytteillä, jota tosin voidaan selittää näytteiden lyhyellä leikkauserolla (42cm ja 45cm).

Maksimi palonestoainepitoisuus, jolla saadaan injektoimalla riittävän pitkä kappale aikaiseksi, vaihteli hartsista riippuen. Laminaattien pituuden perusteella J1 hartsi ei sovellu injektoimalla valmistettujen tuotteiden tekoon, kun siihen sekoitetaan palonestoainetta 40-painoprosenttia tai enemmän. Hartsille J5 maksimi palonestoainepitoisuus on 50-painoprosenttia, jotta riittävän pitkä laminaatti saadaan valmistettua. Valmistettavuuden perusteella parhaat hartsit ovat J2, J3 sekä J6, sillä laminaattipituus lyhenee vasta, kun palonestoainepitoisuus on 70 painoprosenttia tai suurempi. Kaikista hartseista 70-painoprosentin palonestoaineen pitoisuudella ainoastaan J3 ja J6 virtaavat riittävän hyvin, yli vaaditun 50 senttimetrin. Millään tutkituilla hartseilla ei ole mahdollista valmistaa laadukasta 100-painoprosentin näytettä, kun valmistusmenetelmänä on injektointi. Valmistusmenetelmä on vaihdettava, jos sovelluskohteessa tarvitaan palonkestoltaan parempaa materiaalia kuin mikä voidaan saavuttaa 50-70 palonestoaineen painoprosentin avulla näillä hartseilla. Muiden valmistusmenetelmien, kuten käsin laminoinnin avulla voidaan tehdä muovikomposiitteja, joiden palonestoainepitoisuudet ovat yli 100-painoprosenttia.

Hartseja ei kuitenkaan voida arvioida ainoastaan palonestoaineen ja laminaattipituuden välisenä suhteena valmistusmenetelmän näkökulmasta, sillä puhtaat hartsit eivät ole palo-ominaisuuksiltaan samanlaisia. Jollakin hartseilla pienempi palonestoainepitoisuus voi olla sovelluskohteeseen riittävä, jos hartsi itsessään on hyvä, kun taas toinen hartsi voi tarvita palonestoainetta 70 painoprosenttia tai enemmän saman palonkeston saavuttamiseksi. Esimerkiksi hartsi J2 oli tasalaatuisin kaikilla palonestoainepitoisuuksilla ja puhtaana hartseina palonkestoltaan hyvä. Näin ollen J2 toimii palonestoaineen kanssa paremmin kuin esimerkiksi J3, vaikkei pituudessa yllä aivan muiden hyvin virranneiden hartseiden tasolle. Palo-ominaisuuksista lisää tarkemmin alempana.

Palonestoaine tai leikkauskohta eivät vaikuttaneet näytteen kestäväseen maksimivoimaan juurikaan hartseilla J1. Myöskään hartseilla J2 eroa leikkauskohtien 1 ja 2 välillä ei ollut. Sen sijaan J2 maksimivoima heikkeni kun palonestoainetta oli 70 painoprosenttia. Voi olla, että täyteaineesta on haittaa matriisin rakenteelle, kun sitä on paljon. Suurempi täyteainepitoisuus ei vaikuta lisäävän hajontaa maksimivoimatuloksiin. Referenssillä J4 oli leikkauskohtien välillä maksimivoimassa suuri ero. Näin suuri ero oli yllättävä, mutta syytä on vaikea arvioida kun palonestoaine tai sen määrä ei ole tiedossa.

ILSS-testeissä muovikomposiitin tulisi hajota kuitujen ja matriisin välistä. Standardin mukaiseen testaamiseen kuiturakenteen tulisi olla erilainen ja laminaatin ohuempi kuin testatuissa näytteissä oli.

7.2 Palo-ominaisuudet

Puhtaiden hartsien palonkäyttäytymisessä oli suurehkot erot. Erityisesti ero vapautuvassa kokonaislämpö määrässä parhaan (J2) ja huonoimman (J3) puhtaan hartsin välillä oli suuri. Yleisesti ottaen palonestoaineen lisääminen paransi materiaalin palo-ominaisuuksia, mutta vasta kun sitä oli riittävästi. Injektointi aiheuttaa valmistusmenetelmänä rajoituksia palonestoaineen määrälle. Tyypillisesti muilla valmistusmenetelmillä palonestoainepitoisuus on korkeampi, kuin tässä työssä tutkitut 20-100 painoprosentin pitoisuudet. Puhtaan hartsin palo-ominaisuuksilla on suurempi merkitys injektoimalla valmistettujen muovikomposiittien palonkestossa, kuin alkuoletuksessa ajateltiin. Vaikka palonestoaineen lisääminen paransi huonon hartsin palo-ominaisuuksia, ei sen avulla voitu saavuttaa esimerkiksi yhtä matalaa kokonaislämpö määrään kun parhaalla puhtaalla hartsilla. Palo-ominaisuuksiltaan huonosta, paljon lämpöä vapauttavasta hartsista, ei kannata valmistaa injektoimalla palonkestäviä tuotteita, vaikka ne olisivat laadun tai valmistettavuuden kannalta toimivia.

Kun palonestoainetta lisättiin komposiittirakenteeseen, materiaalin vapauttama kokonaislämpö määrä pieneni. Ilmiö on järkevä: kun palonestoaineen määrä kasvaa, orgaanisen hartsin määrä pienenee. Sama olisi havaittavissa myös tavallisilla epäorgaanisilla täyteaineilla, kuten piidioksidilla. Kokonaislämpö määrän avulla tarkasteltuna parhaimmat palonestoainetta sisältävät materiaalikombinaatiot olivat J2-AHT70, J5-ATH50 sekä J5-ATH70. ATH:n hajoamistuote vesihöyry kuitenkin laimentaa paloa, joten palonestoaineen positiivinen vaikutus nähdään nimenomaa madaltuneessa lämmönvapautumisnopeudessa (kuva 16). Palonestoaine ei muuttanut palokäyttäytymistä, vaan ainoastaan rauhoitti sitä madaltamalla lämmönvapautumisnopeutta ja näin pidentämällä paloaikaa.

Palonestoaineen lisäys ei muuttanut lämmönvapautumisnopeutta lineaarisesti kaikilla hartseilla, vaan sen tuoma hyöty vaihteli hartsista ja lisäystä määrästä riippuen. Riittävän palonestoainepitoisuuden jälkeen erot palo-ominaisuuksissa olivat pienehköjä. Hartsilla J3 nähdään selkeästi kuvasta 16, kuinka palonestoaine madalsi lämmönvapautumisnopeutta ja näin pidentä palamisaikaa. Esimerkiksi J2 hartsilla palo aika piteni selvästi J2-ATH40 ja J2-AHT70 näytteiden välillä, kun taas J1-ATH40 ja J1-ATH70 näytteillä eroa paloajassa ei ollut havaittavissa. Palonestoaine myös vähentää orgaanisen aineen määrää, jolloin palavaa ainetta on vähemmän. Palo aikaan vaikuttaa myös materiaalin laatu: jos matriisissa on ilmaa, orgaanisen aineen määrä on pienempi. Nämä syyt selittävät epäloogisuuksia paloajoissa sekä kokonaislämpö määrässä.

Lämmönvapautumisessa erityisesti ensimmäinen lämmönvapautumispiikki aleni, mitä enemmän palonestoainetta oli. Sama on nähtävissä myös muilla hartseilla, mutta ei yhtä lineaarisena palo-ominaisuuksien paranemisena. Esimerkiksi J2 ja J6 hartsilla palo-ominaisuudet 40- ja 70-painoprosentin välillä olivat hyvin lähellä toisiaan. Palonestoainepartikkelit ovat painavia ja nostavat muovikomposiitin hintaa, joten niitä ei kannata lisätä rakenteeseen turhaa.

Kirjallisuuden mukaan lämmönvapautumisnopeus korreloi hiilimonoksidin vapautumisen kanssa. Yhteys oli kartiokalorimetritulosten perusteella selkeä. Erot vapautuvan hiilimonoksidin määrässä eri palonestoainepitoisuuksilla olivat pieniä, mutta yhden näytteen palaessa suuria. Kuvaaja antaakin näin ollen paremmin informaatiota kuin yksittäinen arvo. Hiilimonoksidia vapautuu paljon sekä palon syttyessä, että juuri ennen sammumista, jolloin palaminen on epätäydellistä. Voimakkaan tasaisen palon aikana hiilimonoksidin vapautuminen vähenee selvästi. Koska hiilimonoksidin vapautuminen seuraa selvästi lämmönvapautumisnopeutta, on lämmönvapautumisnopeus hyvä mittari myös palon vaarallisuuden arvioimiseksi. Näin ollen lämmönvapautumisnopeuteen on kiinnitettävä huomiota ja sitä pyrittävä madaltamaan.

Hartsilla J3 erot lämmönvapautumisnopeudessa 40- ja 50-painoprosentin sekä 70- ja 100-painoprosentin välillä ovat pieniä. Tämä voi viitata materiaalin huokoisuuteen, jolloin orgaanista ainetta on vähemmän ja palo-ominaisuudet virheellisesti paremmat tai tietty palonestoainepitoisuus voi olla riittävän hyvä ja vasta suuri lisäys nostaa palo-ominaisuuksia. Hartsilla J2 lämmönvapautumisnopeuden ero on pieni jopa 40- ja 70-painoprosentin välillä kun taas hartsilla J1 lämmönvapautumisnopeus laskee selvästi palonestoainetta lisätessä. Harts J1 sisälsi mikroskooppikuvien perusteella ilmakuplia, jotka aiheuttavat virhettä palotuloksiin. Harts J2 oli sen sijaan jo puhtaana palonkestoltaan hyvä.

Samana laminaatin eri kohdista leikatuiden näytteiden lämmönvapautumisnopeudessa oli ainoastaan pieniä eroja, pääasiassa piikkien korkeuksissa. Eroja selittävä tekijä on luultavasti näytteiden heikko, ilmakuplia sisältävä rakenne. Harts ei ole virrannut laminaatin loppuosassa yhtä hyvin kuin laminaatin alkuosassa. Esimerkiksi hartsilla J3 lämmönvapautumisnopeuden eroja voi selittää huokoisempi rakenne laminaatin loppupäästä leikatuista näytteistä, joka huomattiin myös laminaattia visuaalisesti tarkastelemalla etenkin yli 50-painoprosentin näytteillä. Laminaatin J3 heikentynyttä laatua tukee myös MARHE tulokset, sillä niissä näkyy selvästi erilaiset tulokset laminaatin loppu kuin alku päässä kaikilla palonestoainepitoisuuksilla. Matalampi MARHE-arvo laminaatin loppupäässä oli nähtävillä myös muilla hartseilla, mutta ei yhtä voimakkaana. Sen sijaan rinnakkaisten näytteiden MARHE tai lämmönvapautumisnopeudet eivät eronneet toisistaan juurikaan, joten sivusuunnassa laminaatit olivat homogeenisiä, eikä palonestoaine suotaudu sivusuunnassa.

Voimakkaan ja nopean palamisen vuoksi J4 MARHE-arvo (230 kW/m^2) on huomattavasti korkeampi kuin muiden palonestoainetta sisältävien näytteiden ($123\text{-}170 \text{ kW/m}^2$). Tulos on yllättävä, sillä MARHE-arvo tulisi standardien mukaan olla rautatiestandardissa $60\text{-}90 \text{ kW/m}^2$ kun kartiokalorimetrin lämpövuoto on tuotetyypistä riippuen 25 tai 50 kW/m^2 . Lisäksi referenssimateriaalin valmistaja mainostaa tuotetta standardit täyttävänä materiaalina. Työssä käytetty näytepaksuus ylitti hieman standardin, joten ero voi johtua näytteiden valmistuksesta. Lisäksi standarditestin mukaan mittausväli tuli olla 2 sekuntia,

kun tässä työssä käytetyllä kartiokalorimetrillä se oli 5 sekuntia. Näytepinta-ala oli kuitenkin standardin mukainen ja näyte palaa ainoastaan yläpinnalta, joten ero standardin arvoihin tuntuu suurelta.

Pienen liekin testillä tutkittiin, kuinka helposti materiaali syttyy pienestä liekistä. Usea näyte syttyi viimeistään toisella altistuskerralla. Referenssi J4 syttyi ja paloi kokonaan jo ensimmäisellä 10 sekunnin altistuskerralla. Referenssi voimakas palamiskäyttäytyminen sai palon jatkumaan. Näytteille, jolle paloluokituksen pystyi arviomaan, palokäyttäytyminen oli palonestoaineen ansiosta rauhallisempaa, joten palo tyrehtyi. Syttymisen kannalta palonestoaineesta oli selvä hyöty suurilla pitoisuuksilla. Myös kartiokalorimetrillä huomattiin palonestoainepitoisuuden pidentävän syttymisaikaa, mutta vain jos pinta oli tasainen. Jo muutamien sekuntien pidempi syttymisaika parantaa pelastautumista tai se voi mahdollistaa palon sammutuksen, ennen kun liekki pääsee voimakkaasti leviämään.

Kartiokalorimetri ja pienen liekin testin perustella saadaan selvä kuva tutkittujen hartsien ja palonestoainepitoisuuksien palo-ominaisuuksista. Nämä kaksi testiä eivät kuitenkaan vielä riitä palontorjuntastandardien läpäisyyn, sillä käyttökohteesta riippuen testejä vaaditaan 1-3 lisää. Tyypillisesti lisätesteinä on esimerkiksi testi liekin leviämiseen (ISO 5658, CFE-arvo) sekä savunmuodostukseen (ISO 5659, D_s-, VOF₄-, CIT_G-arvot). Kartiokalorimetri mittaa myös muun muassa savukaasujen määrää, joten sen avulla on mahdollista arvioida, voiko standardin testit läpäistä ennen varsinaisiin sertifioituihin palotesteihin ryhtymistä.

Työn johtopäätöksinä voidaan sanoa:

- Kartiokalorimetri on hyvä testilaitteisto, jonka avulla saadaan monipuolisesti tietoa muovikomposiitin palokäyttäytymisestä.
- Puhtailla hartseilla on suuri vaikutus muovikomposiitin palonkestoon kun palonestoainepitoisuus on alle 100 painoprosenttia.
- Palonestoaine ATH hidastaa syttymistä, rauhoittaa paloa ja vähentää vapautuvan savun määrää.
- ATH ei suotaudu rakenteessa, mutta nostaa hartsin viskositeettiä, joka voi heikentää laminaatin laatua tai pituutta.
- ATH vaikuttaa suurilla pitoisuuksilla hieman laminaatin lujuusarvoihin.
- Laminaatteihin ei voi lisätä palonestoainetta loputtomasti, kun valmistusmenetelmänä on injektointi. Maksimi palonainepitoisuus riippuu käytetystä hartsista sekä laatuvaatimuksista.
- Jos palo-ominaisuuksien tulee olla paremmat kuin mitä on saavutettavissa palonestoaineen 40-70 painoprosentin pitoisuudella, on valmistusmenetelmää vaihdettava.
- Yksiselitteisesti hyvää, palonkestävää materiaalia ei ole olemassa. Jotta muovikomposiittia voi testata ja käyttää palostandardein säädelyissä tiloissa, on lopullinen tuote ja käyttökohde oltava selvillä.

8. YHTEENVETO

Hyvät palo-ominaisuudet ovat tasapainottelua usean tekijän kanssa. Muovikomposiitin palo-ominaisuuksiin vaikuttaa muun muassa hartsin kemiallinen rakenne ja palonestoaineen määrä. Myös muovikomposiitin rakenne vaikuttaa palo-ominaisuuksiin: esimerkiksi epäorgaaniset kuitulujitteet ja matriisin huokoisuus vähentävät palavan aineen määrää. Muovikomposiittien palonkestoa saadaan parannettua lisäämällä valmistuksen yhteydessä hartsiin palonestoainetta. Materiaalin palo-ominaisuuksia ei voi kuitenkaan parantaa laadun tai valmistettavuuden kustannuksella. Kun valmistusmenetelmä on injektointi, palonestoainetta ei voida lisätä loputtomasti, sillä hartsin virtaavuus kärsii. Laminaattien laatu heikkeni, jos palonestoainetta oli liikaa.

Hyvässä muovikomposiitissa palon aikana vapautuva kokonaislämpömäärä on mahdollisemman pieni. Lisäksi lämmönvapautumisnopeus tulee olla matala, sillä rauhallinen palo vapauttaa vähemmän myrkyllistä hiilimonoksidia ja muita palon sivutuotteita. Kartiokalorimetri on hyvä testilaitteisto palo-ominaisuuksien arvioimiseksi, sillä sen avulla saatiin monipuolisesti tietoa materiaalin palonkäyttäytymisestä: muun muassa lämmönvapautumisesta, syttymis- ja paloajasta, sekä hiilimonoksidin vapautumisesta. Kartiokalorimetrin avulla voidaan arvioida, mistä hartseista ja palonestoainepitoisuuksista kannattaa teetää palontorjuntastandardien vaatimat jatkotutkimukset.

Elektronimikroskooppikuvista nähdään, että palonestoaine oli pääasiassa jakautunut tasaisesti hartsirikkaille alueille kuvatuilla hartseilla J1, J2 ja J6. Hienojakoisimmat palonestoainepartikkelit kasaantuivat harjanteiksi kuitukerrosten viereen. Kuitukerrosten väliin palonestoainepartikkelit eivät päässeet, sillä lasikuitukimput olivat tiiviitä. Selvää suotautumista laminaatin eri leikkauskohtien välillä ei ollut. Palonestoaine vaikutti laminaatin lujuuteen osalla hartseista, kun palonestoainepitoisuus oli suuri.

Palotesteissä huomattiin, että hyvällä pinnanlaadulla voidaan hidastaa palon syttymistä palonestoaineen lisäksi. Jo muutamien sekuntien pidempi syttymisaika parantaa pelastautumista tai se voi mahdollistaa palon sammutuksen, ennen kun liekki pääsee voimakkaasti leviämään.

Puhtaan hartsin valinnalla oli suuri vaikutus muovikomposiitin palo-ominaisuuksiin. Puhdas J2 hartsi oli palo-ominaisuuksiltaan hyvä. Jo pienellä palonestoaineen määrällä oli mahdollista saavuttaa paremmat palo-ominaisuudet kuin toisilla hartseilla. Hartsi J2 oli myös tasalaatuisin koko laminaatin pituudelta palonestoaineen määrästä riippumatta.

Referenssin J4 ja tutkittujen hartsien palokäyttäytyminen on hyvin erilainen. Referenssi J4 palaa voimakkaasti, mutta vapauttaa palaessa pienemmän määrän lämpöä. Tutkitut hartsit J1, J2, J3, J5 ja J6 puolestaan palavat rauhallisemmin ja vapauttavat vähemmän

hiilimonoksidia, vaikka niiden kokonaislämpömäärä on suurempi. Tuloksista huomattiin, että palonestoaine rauhoittaa paloa ja samalla madaltaa hiilimonoksidin sekä savun määrää. Palo-ominaisuudet eivät parantuneet lineaaristi kaikilla hartseilla palonestoainepitoisuuden noustessa.

Muovikomposiittimateriaaleja suunniteltaessa tulee ottaa huomioon niiden käyttökohde sekä tuoteryhmä, jotta materiaalille tehdään oikeat palotestit. Hyväksi todettua komposiittimateriaalia ei voi käyttää toisen käyttökohteessa tai eri tuotteessa suoraan, vaan materiaalin käyttö vaatii standardeihin tutustumista ja mahdollisesti lisätestejä. Kun hartsi, palonestoainepitoisuus ja kuiturakenne valitaan käyttökohteen mukaan, saadaan muovikomposiitin ominaisuuksista sopivat.

Yksiselitteisesti palo-ominaisuuksiltaan parhaita muovikomposiittimateriaalia ei voida valita, mutta sopivalla hartsiilla ja palonestoainepitoisuudella on mahdollista saavuttaa referenssimateriaalin palo-ominaisuudet. Toisenaikaisissa käyttökohteissa voidaan käyttää myös erilaisia hartsin ja palonestoainepitoisuuden yhdistelmiä.

LÄHTEET

- [1] Callister, W. D., Rethwisch, D. G., Material Science and Engineering: An Introduction (7. painos), 2008, Wiley
- [2] Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Komposiittirakenteet, 2007, Muoviyhdistys
- [3] Ashby, M., Materials and the Environment: Eco-informed material choice, 2013, BH
- [4] Horrocks, A.R. Price, D., Advances in Fire Retardant Materials, 2008, Woodhead Publishing
- [5] Horrocks, A.R. Price, D., Fire Retardant Materials, 2001, Woodhead Publishing
- [6] Kiskoliikenne. Palontorjunta kiskoajoneuvossa. Osa 1-5, 2013 SFS
- [7] Wichman, I., Material flammability, combustion, toxicity and fire, 2003, Progress in energy and combustion science 29
- [8] Grand, A., Wilkie, C., Fire Retardancy of Polymeric Materials, 2000, Marcel Dekker Inc.
- [9] Mouritz A., Mathysb, Z., Gibsonc, A.G., Heat release of polymer composites in fire Composites: Part A 37, 2006
- [10] Tewarson, A., Ventilation effects on combustion products, Toxicology 115, 1997
- [11] Zweifel, H., Plastics Additives Handbook, 2001, Hanser
- [12] Suomen virallinen tilasto (SVT): Kuolemansyyt [verkkojulkaisu]. ISSN=1799-5051. 2014, Liitetaulukko 2. Tapaturmissa kuolleet ulkoisen syyn ja päihtymyksen mukaan 2014 . Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 18.8.2016]. Saantitapa: http://www.stat.fi/til/ksyyt/2014/ksyyt_2014_2015-12-30_tau_004.fi.html
- [13] Wypych, G., Handbook of Fillers, ChemTec, 2010, Publishing
- [14] Rothon, R., Particulate Fillers for Polymers, 2002, Smithers Rapra
- [15] Finlex, paloturvallisuus, saatavilla: [http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110379?search\[type\]=pika&search\[pika\]=paloturvallisuus](http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110379?search[type]=pika&search[pika]=paloturvallisuus)
- [16] Rakennustuotteiden ja rakenneosien paloluokitus, osa 1-4, 2010, SFS
- [17] Ei-kantavien rakennusosien palonkestävyytestit, osa 1-2, 2000, SFS

- [18] Räjähdyks – lähde puuttuu
- [19] Sperling, L., Introduction to Physical Polymer Science, 2006, Wiley
- [20] Sonnier, R., et al, Predicting the flammability of polymers from their chemical structure: An improved model based on group contributions, Polymer 86, 2016
- [21] ATH:n kemiallinen kaava & hajoaminen – lähde puuttuu
- [22] Åström, B.T., Manufacturing of Polymer Composites, 1997, Chapman & Hall
- [23] Fireco – lähde puuttuu
- [24] Troitzsch, J., Plastic Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval, 2004, Hanser
- [25] Kartiokolorimetri
- [26] Pienenliekin testi
- [27] Hull, R. et al, Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms, 2009, RSP Publishing

LIITTEET

