

Jolanta Radziszewska-Wolińska, Danuta Milczarek

Uniepalnienie materiałów niemetalowych a ich właściwości funkcjonalne

Rozwój ewentualnego pożaru w pasażerskim taborze kolejowym stwarza wyjątkowo duże niebezpieczeństwo dla zdrowia i życia pasażerów oraz załogi. Jego przebieg charakteryzuje się dużym wzrostem temperatury, a także zdecydowanie szybszym niż w obiekcie budowlanym rozprzestrzenianiem się ognia i dymu. Wynika to z faktu, że pociąg znajduje się w ruchu, ma wydłużony kształt oraz dobrą izolację cieplną przy jednocześnie małej pojemności cieplnej. Ponadto, ewakuacja z palącego się taboru jest zdecydowanie trudniejsza niż z parterowego budynku. Istotną przeszkodą są wąskie korytarze, drzwi nie otwierające się w czasie ruchu oraz nie otwierane okna w klimatyzowanych pociągach.

Dodatkowe utrudnienia w prowadzeniu działań ratowniczych pojawiają się, jeśli wypadek wydarzy się w trudno dostępnym terenie np. z dala od dróg dojazdowych, na moście, estakadzie, a szczególnie – gdy ma to miejsce w tunelu gdzie, ze względu na wymuszony przepływ powietrza i ograniczone odprowadzanie ciepła występują szczególne uwarunkowania. Przy czym, największe niebezpieczeństwo dla życia i zdrowia ludzkiego stanowi wydzielanie się produktów spalania w warunkach pożaru, z uwagi na [1]:

- gwałtowne ograniczenie widoczności;
- utrudnienie oddychania spowodowane oddziaływaniem toksycznym oraz występującym niedoborem tlenu;
- działanie termiczne spowodowane wysoką temperaturą, mogącą uszkodzić układ oddechowy.

Wpływ właściwości palno-dymowych materiałów na zagrożenie pożarowe w pojazdach szynowych

W celu ograniczenia powstania pożaru oraz minimalizacji skutków w przypadku jego ewentualnego zaistnienia, stosuje się pasywne i aktywne środki zabezpieczeń.

Do pasywnych środków należą:

- odporność ogniowa konstrukcji (materiały o wymaganych parametrach palno-dymowych oraz bariery ognioodporne),
- drogi ewakuacyjne.

Natomiast aktywne środki zabezpieczeń, to:

- wykrywanie, sygnalizacja i gaszenie.

Jednak największy wpływ na skalę pożaru, jego przebieg, a szczególnie intensywność wydzielanego dymu oraz toksyczność jego składników ma rodzaj, ilość i rozmieszczenie materiałów niemetalowych. Dlatego stosowanie materiałów trudnopalnych ograniczających rozprzestrzenianie się ognia i dymu jest najważniejszym elementem skutecznej ochrony przeciwpożarowej. Stanowisko to wpłynęło na rozwój metod badawczych charakteryzujących właściwości palno-dymowe materiałów oraz

systemy ich klasyfikacji. Przy czym ośrodki badawcze poszczególnych kolei europejskich, a także innych kontynentów opracowały różne metody testów oraz odmienne zasady oceny i dopuszczania wyrobów do stosowania. Natomiast podjęte działania na rzecz ujednoczenia metod badań i wymagań w postaci Karty UIC 564-2 [2] oraz Specyfikacji TS/CEN 45545 [3], przewidywanej do ustanowienia jako EN 45545, nie zostały jeszcze zakończone wdrożeniem do obowiązkowego stosowania. Niemniej większość powstałych systemów krajowych, jak również ogólnoeuropejskich uwzględnia jako istotne następujące parametry charakterystyki palno-dymowej:

- właściwości dymowe,
- toksyczność produktów spalania,
- rozprzestrzenianie płomienia w warunkach symulujących rozgorzały pożar,
- zapalność.

Stosowane metody badawcze nie odzwierciedlają w pełni warunków naturalnych, są bowiem pewnym ich uproszczeniem i kompromisem uwzględniającym również aspekt ekonomiczny (małe próbki). Jednak testy laboratoryjne wykonywane w powtarzalnych warunkach pozwalają na bardzo szerokie poznanie reakcji materiałów na różne źródła zapłonu oraz porównanie ich właściwości i klasyfikację.

Jednocześnie należy podkreślić, że omawiane dokumenty nie wymagają pełnej niepalności materiałów. Określają one jedynie minimum niezbędne do ograniczenia powstania i rozwoju ewentualnego pożaru, pozwalające na spełnienie warunku zapewnienia wymaganego czasu bezpiecznej ewakuacji czyli 15 min. Dlatego też w większości systemów oceny wymagania dla poszczególnych grup materiałowych są zróżnicowane w zależności od:

- wymiarów i masy w pojeździe,
- lokalizacji oraz odległości od potencjalnego źródła ognia i powierzchni narażonej na jego działanie,
- kategorii pożarowej pojazdu.

Odstępstwa od wymagań w zakresie ochrony przeciwpożarowej pojazdów szynowych

Zespół wymagań w zakresie ochrony przeciwpożarowej dla materiałów niemetalowych, przeznaczonych do konstrukcji i wyposażenia taboru szynowego, określony mniej lub bardziej precyzyjnie w poszczególnych normach krajowych, zwłaszcza w TS/CEN 45545, zawiera pewne wyjątki. Odstępstwa te są niezbędne w celu:

- zapewnienia dalszego rozwoju zabezpieczeń przeciwpożarowych w taborze szynowym,
- umożliwienia systematycznego rozwoju w zakresie konstrukcji, wyposażenia oraz ogólnego wizerunku pojazdów,
- optymalizacji kosztów.

W artykule omówiono zakres dopuszczalnych wyjątków [4] na przykładzie PN-K-02511:2000 [5] oraz TS/CEN 45545:2009 [3].

Materiały nie wymagające badań

Polska norma oraz projekt normy europejskiej określają ilość materiału, która może być zastosowana w taborze szynowym bez konieczności ich badania w zakresie palno-dymowym. Są to:

- według PN-K-02511:2000 p. 1 poszczególne materiały, których masa jednostkowa nie przekracza 25 g i/lub łączna masa w pojeździe jest mniejsza niż 1 kg;
- według TS/CEN 45545:2009 badaniom nie podlegają tzw. *non-listed items*, czyli materiały nie wyspecyfikowane w tabeli 4, których masa nie przekracza:
 - wewnątrz pojazdu (p. 4.4.2) 100 g,
 - na zewnątrz pojazdu (p.4.4.3) 400 g.

Natomiast bardzo ograniczone wymagania tylko do jednego parametru (wskaźnik tlenowy) obowiązują dla materiałów zlokalizowanych:

- wewnątrz pojazdu (p. 4.4.2) przy masie 100–500 g,
- na zewnątrz pojazdu (p.4.4.3) przy masie 400–1000 g.

Oznacza to, że materiały te nie muszą charakteryzować się trudnozapalnością ani też ograniczonym rozprzestrzenieniem ognia i dymu.

Właściwości funkcjonalne materiału

Jak wykazuje rzeczywistość nie zawsze jest możliwe spełnienie wszystkich normowych wymagań palno-dymowych. Dotyczy to przede wszystkim:

- nowych materiałów, szczególnie różnego rodzaju tworzyw sztucznych,
- nowych rozwiązań technologicznych i konstrukcyjnych dla nowo projektowanego taboru.

Polska Norma nie reguluje takich przypadków i w sytuacji opiniowania konkretnego pojazdu oraz analizy wszystkich zastosowanych materiałów dokonuje się indywidualnej oceny, biorąc pod uwagę masę, lokalizację i odległość od potencjalnego źródła zapylenia, dostępność zamienników spełniających wymagania oraz doświadczenie eksperta.

TS/CEN 45545 w p 4.6 dopuszcza natomiast zastosowanie materiału niespełniającego wymagań w zakresie ppoż. z uwagi na jego inne właściwości, niezbędne do prawidłowego funkcjonowania pojazdu.

Zapis ten dotyczy:

- sytuacji, gdy przed zawarciem kontraktu nie ma w danej grupie dostępnego na rynku wyrobu spełniającego wymagania określone w p.5.1,
- zastosowania ograniczonej ilości materiału, i wymaga przeprowadzenia analizy ryzyka.

Zakres badań dla elementów zespolonych

Kolejny przypadek dotyczy elementów zespolonych.

Według wymagań PN badaniom poddaje się produkt finalny, czyli posiadający grubość i wykończenie powierzchni w wersji proponowanej do stosowania. Przy czym dla typoszeregów wykonuje się badania dla skrajnych grubości.

Omawiana TS/CEN p. 5.3.1.2 również zakłada wykonywanie badań dla wyrobów zespolonych w całości bez konieczności oddzielnego testowania każdego materiału składowego.

Dopuszcza to więc „ukrycie” wewnątrz elementu zespolonego materiału, który sam nie przeszedłby pozytywnie testów. Jest to jednak podejście zdroworozsądkowe, uwzględniające potencjalne narażenie badanego materiału na działanie ewentualnego źródła zapylenia.

Zastosowanie w pojeździe dodatkowych środków zabezpieczeń

Ostatnim zagadnieniem jest ograniczenie wymagań dla materiałów w przypadku zastosowania w pojeździe dodatkowych środków zabezpieczeń.

Wymagania polskie nie zawierają zapisów dotyczących takich sytuacji i w sytuacji opiniowania konkretnego pojazdu i analizy wszystkich zastosowanych materiałów dokonuje się, podobnie jak dla wyrobów o istotnych parametrach funkcjonalnych (podrozdział 3.2), indywidualnej oceny biorąc pod uwagę: masę, lokalizację i odległość od potencjalnego źródła zapylenia, dostępność zamienników spełniających wymagania oraz doświadczenie eksperta.

Według CEN/TS 45545-2 p. 4.2 f dopuszczalne jest natomiast zastosowanie elementów układów mechanicznych lub elektrycznych nie spełniających obowiązujących wymagań palno-dymowych w przypadku gdy:

- obudowa szafy technicznej jest wykonana z przegrody ogniowej E10 i jej objętość jest nie większa niż 2 m³,
- obudowa szafy technicznej jest wykonana z przegrody ogniowej E15 i I15 (niezależnie od kubatury),
- szafa jest wyposażona w odpowiednio dobrany system automatycznego wykrywania i gaszenia pożaru.

Kierunki uniepalniania tworzyw

Możliwość stosowania – w ograniczonym i formalnie regulowanym zakresie – materiałów, które nie spełniają przypisanych im wymagań w zakresie palno-dymowym stanowi swojego rodzaju bodziec motywujący do ich dalszej modyfikacji w celu rozszerzenia zakresu ich wykorzystania. Dotyczy to przede wszystkim tworzyw sztucznych, których wprowadzenie do budowy i wyposażenia pojazdów szynowych spowodowało obniżenie ich masy nawet o 30%, przyczyniając się jednocześnie do zmniejszenia zużycia energii, kosztów zakupu i eksploatacji, jednocześnie wydłużając ich żywotność. Mniejsza masa, ograniczając naprężenia w materiałach, wpływa również na możliwość zwiększenia osiągalnej prędkości, a także zmniejszenia hałasu pojazdów szynowych. Dodatkowym atutem zastosowania w taborze szynowym tworzyw sztucznych, takich jak np. termoplasty, są ich duże możliwości wzornicze, zwłaszcza znakomita formowalność oraz możliwości kolorystyczne. Przyszłość wskazuje na jeszcze większe użycie tworzyw sztucznych, np. w technologii hybrydowej z metalem (zespolenie w jednym elemencie), dzięki czemu powinna zwiększać się stabilność i wytrzymałość elementu. W ten sposób masa produktu końcowego może zmniejszyć się o blisko 40%, w stosunku do konstrukcji metalowej.

W związku z tym prace w kierunku uniepalniania materiałów w celu dostosowania ich właściwości do obowiązujących wymagań rozpoczęto już wiele lat temu, podejmując różne kierunki działań, zakładając, że idealny środek opóźniający lub zmniejszający palność powinien jednocześnie:

- ograniczać właściwości charakteryzujące zagrożenie pożarowe (takie jak: zapalność tworzywa, szybkość rozprzestrzeniania się

ognia, szybkość uwalniania energii cieplnej do otoczenia, wydzielanie toksycznych produktów spalania oraz topienie się materiału);

- redukować korodujące działanie powstających gazów;
- utrzymać na dotychczasowym poziomie lub obniżyć w jedynie w dopuszczalnym stopniu podstawowe właściwości materiału w zakresie fizykomechanicznym lub elektrotechnicznym.

W praktyce jest to niestety bardzo trudne, gdyż przykładowo, dodanie do tworzyw styrenowych (ABS, SAN, HIPS, PS) – wykorzystywanych do produkcji osłon i obudów elektrycznych – napelnacza, jakim jest wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$, wpływa na poprawę parametrów palno-dymowych, niestety przy jednoczesnym pogorszeniu parametrów wytrzymałościowych, powodując:

- zmniejszenie udarności o rząd wielkości,
- dwukrotne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie,
- siedmiokrotne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu,

w odniesieniu do poziomu tych wartości dla czystego materiału. Natomiast jedyną istotną wielkość mechaniczną, która w omawianym przypadku poprawia się wraz ze zwiększeniem zawartości środka uniepalniającego – i to aż pięciokrotnie – stanowi twardość [6].

W artykule przedstawiono stosowane metody uniepalniania tworzyw sztucznych.

Modyfikacja tworzywa

Jedną z dróg rozwiązania problemu palności może być modyfikacja stosowanego tworzywa do materiału bardziej stabilnego termicznie, zawierającego najczęściej w swojej budowie ugrupowania aromatyczne. Polega ona na dodaniu związków reaktywnych, których atomy pierwiastków zmniejszających palność zostają wbudowane w cząsteczki polimerów podczas syntezy lub sieciowania. Technologie tego typu stosuje się głównie w tworzywach termo- i chemoutwardzalnych (poliesterów, poliuretanów, czy epoksydów) [7, 8], dodając związki chloru lub bromu, lub też poprzez wprowadzenie w ich strukturę chemicznie związanego chlorowca w postaci odpowiednich związków. W procesie spalania bardzo duże znaczenie mają reakcje zachodzące w fazie gazowej o charakterze rodnikowym. Procesy te są bardzo skutecznie hamowane przez rodniki chloru i bromu, powstające z rozkładu antypirenów halogenowych, takich jak: chloroparafina (zawierająca do 70% wag. Cl_2), aromatyczne związki bromu, stosowane zazwyczaj synergicznie z tlenkiem antymonu Sb_2O_3 lub związkami fosforowymi. Związki bromu, takie jak np. polibromowane etery difenyłowe czy bromowane poliolefiny są częściej stosowane od pochodnych chlorowych, jako że wykazują lepsze właściwości opóźniające palenie, jednak charakteryzują się większą emisją dymu w czasie ich spalania [7]. Natomiast zastosowanie układów halogen-antymon powoduje, że wydzielający się w pierwszej chwili halogenowódor (HCl lub HBr) reagując z Sb_2O_3 wydziela zarówno $SbCl_3$, który uwalniany do fazy gazowej hamuje procesy spalania przebiegające w tej fazie, jak również $SbOCl$, który pozostając w fazie stałej, również wpływa hamująco na proces palenia. Zatem działanie hamujące ma miejsce w obu fazach, co znakomicie polepsza zamierzony efekt [8].

Fizyczne mieszanie z antypirenem

W związku z dużą szkodliwością związków wydzielających się w trakcie spalania (chlorowódor i bromowódor) oraz podjętych poszukiwań alternatywnych rozwiązań pozwalających na ograni-

czenie ich stosowania rozwinął się kierunek uniepalniania polegający na wprowadzaniu związków addytywnych, a więc nie łączących się z polimerem. Rozwiązanie takie jest stosowane głównie w przypadku modyfikacji tworzyw termoplastycznych [7].

Do typowych grup związków addytywnych stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych należą [8]:

- niepalne napelniacze mineralne (powodują „rozcieńczenie” tworzywa podatnego na palenie);
- związki zdolne do reakcji endotermicznych, np. dehydratacji (W tej grupie dominuje stosowanie $Mg(OH)_2$ i $Al(OH)_3$, ale dotyczy to tylko specjalnych ich gatunków, charakteryzujących się zmodyfikowaną powierzchnią i odpowiednimi wymiarami ziaren materiału; pod wpływem podwyższonej temperatury następuje rozkład tych materiałów, co powoduje obniżenie temperatury tworzywa; w wyniku rozkładu wydziela się para wodna, która rozcieńcza gazowe produkty dekompozycji polimeru, zmniejszając w ten sposób ich palność – tworzące się w wyniku ich rozkładu tlenki magnezu i glinu mają stosunkowo dużą pojemność cieplną, co dodatkowo obniża temperaturę polimeru [7]; ostatnie badania [9] wskazują również, że zastosowanie wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ nie tylko wywołuje efekt uniepalnienia w wyniku jego termicznej analizy, ale również powoduje znaczne zmniejszenie ilości powstającego dymu i – co ciekawe – zmianę barwy dymu z ciemnej, z dużą ilością cząstek stałych, na dym o kolorze jasnym; ma to szczególne znaczenie podczas akcji ratowniczych w pożarach, umożliwia bowiem łatwiejsze znalezienie uszkodzonych oraz dróg ewakuacji, dekarboksylacji (zmniejszając ilość ciepła w strefie spalania);
- związki hamujące proces depolimeryzacji (wydzielające się monomery to na ogół związki palne, powiększające strefę płomienia);
- powłoki ochronne zdolne do wytworzenia bariery ognioochronnej, która dodatkowo może tworzyć strukturę porowatą – powstaje w ten sposób powłoka izolacyjna odcinająca głębsze warstwy polimeru od dostępu ognia.

Nowe rozwiązania

W ostatnich latach obserwuje się zwiększenie zainteresowania dodatkami nanonapelniaczy jako modyfikatorów różnych właściwości materiałów polimerowych, w tym również ich cech ognioodpornych.

Ponieważ główną siłą napędową pożaru jest szybkość uwalniania ciepła – HRR, dlatego zastosowanie nowych rodzajów antypirenów powinno przyczynić się do zmniejszenia wartości HRR podczas spalania tych materiałów. Dodanie niewielkiej ilości nanonapelnacza, jakim jest montmorylonitu (MMT), do takich tworzyw jak PA-6 czy PS powoduje znaczne obniżenie piku HRR. Zaobserwować można ponadto zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się płomienia oraz całkowite zahamowanie niebezpiecznego zjawiska spadania kropli płonącego tworzywa [7], dlatego osiągnięcie znacznej poprawy stabilności termicznej tworzyw polimerowych, przy zastosowaniu tak niewielkich ilości nanomodifikatora, jest szczególnie atrakcyjne w porównaniu z innymi antypirenami.

Najbardziej perspektywicznym kierunkiem w rozwoju teorii bezpieczeństwa szerokiego użytkowania tworzyw sztucznych w taborze szynowym wydaje się być komputerowe modelowanie procesów spalania polimerów [10]. Doświadczalne badania makro-

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

Podsumowanie i wnioski

Podsumowując przedstawione w artykule zagadnienia należy podkreślić, że stosowanie materiałów trudnopalnych ograniczających rozprzestrzenianie się ognia i dymu jest najważniejszym elementem skutecznej ochrony przeciwpożarowej w taborze szynowym. Dlatego każde zastosowanie materiału powinno być poprzedzone analizą wszystkich oczekiwań stawianych projektowanemu elementowi i umiejętnym doбором odpowiedniego tworzywa. Kompromis między właściwościami palno-dymowymi a właściwościami funkcjonalnymi wyrobu jest niezbędny. Powinien być jednak stosowany przez ekspertów i mobilizować do dalszego rozwoju nowych technologii produkcji tworzyw z uwzględnieniem najnowszych kierunków uniepalniania, wykorzystujących nanotechnologie i modelowanie komputerowe. □

Literatura

- [1] Radziszewska-Wolińska J.: *Bezpieczeństwo pożarowe taboru szynowego*. Problemy Kolejnictwa, CNTK Warszawa 2001, vol.133, 111–124
- [2] UIC Code 564-2, *Regles relatives a la protection et a la lutte contre l'incendie dans les vehicules ferroviaires du service international, transportant des voyageurs, ou vehicules assimiles*. 3 edition of 1.1.1991 and 2 Amendments.
- [3] TS/CEN 45545:2009 *Railway applications – Fire protection on railway vehicles – Requirements for fire behaviour of materials and components*.
- [4] Radziszewska-Wolińska J.: *Acceptance of application of materials not complying with fire safety requirements*. 5th annual Fire Protection of Rolling Stock Conference, London, 10–11.03.09, EURAILmag No 20.
- [5] PN-K-02511:2000 *Tabor kolejowy. Bezpieczeństwo przeciwpożarowe materiałów. Wymagania*.
- [6] Garbarski J., Fabijański M.: *Wpływ napelnacza mineralnego na właściwości palne i mechaniczne tworzyw sztucznych*. Konferencja X Seminarium Tworzywa sztuczne w budowie maszyn. Kraków 29.09 – 01.10.2003.
- [7] Iwko J.: *Tworzywa sztuczne i chemia*. nr 6/2009
- [8] Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa 2000.
- [9] Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery*. 2005, 50, 100.
- [10] Garbarski J., Fabijański M.: *Polimery*. 2004, 49, 283.



Narożnik przedziału wyposażony w materiały niespełniające wymagań PN podczas testu w skali naturalnej



Narożnik przedziału wyposażony w materiały spełniające wymagania PN podczas testu w skali naturalnej

*dr inż. Jolanta Radziszewska-Wolińska
Instytut Kolejnictwa, Warszawa.*

*mgr Danuta Milczarek
Instytut Kolejnictwa, Warszawa.*