

st. kpt. dr inż. Tomasz DRZYMAŁA
Katedra Techniki Pożarniczej, SGSP
bryg. prof. dr hab. Marzena PÓŁKA
Katedra Podstaw Rozwoju i Gaszenia Pożarów, SGSP

ANALIZA ZACHOWANIA SIĘ WŁÓKIEN POLIPROPYLENOWYCH STOSOWANYCH DO FIBROBETONU W TEMPERATURACH POŻAROWYCH

W artykule przedstawiono analizę wybranych właściwości palnych trzech rodzajów włókien polipropylenowych (PP), stosowanych jako dodatki do betonów. W badaniach eksperymentalnych oznaczono temperaturę zapalenia, ciepło spalania oraz dokonano analiz termogravimetrycznych (TG) dla badanych włókien polipropylenowych.

The paper presents an analysis of selected combustion properties of three types of polypropylene (PP) fibres, used as admixture in concrete. During experimental testing the ignition temperature and the combustion heat were determined, and thermogravimetric analyses (TG) were carried out for the tested polypropylene fibres.

Wprowadzenie

Produkcja poliolefin, w szczególności polipropylenu, stanowi istotny element w technologii tworzyw sztucznych [21]. Stosowanie polipropylenu w postaci włókien jest również zalecane jako rozwiązanie technologiczne pozwalające na

zwiększenie odporności konstrukcji wykonanej z betonu wysokowartościowego (ang. *high strength concrete HSC*) na działanie wysokich temperatur w czasie pożaru, poprzez wpływanie na ograniczenie zjawiska eksplozyjnego odpryskiwania betonu (ang. *thermal spalling*) [6–7, 24–25].

Jedną z metod budzącą duże zainteresowanie naukowe i praktyczne jest stosowanie betonu z dodatkiem włókien polipropylenowych, najczęściej w ilości 0,1–0,2% objętości betonu, a więc fibrobetonu [10, 13, 15].

Wyniki wielu prób dowodzą, że dodatek włókien polipropylenowych (PP) może mieć pozytywny wpływ na zachowanie się konstrukcji betonowych w wysokich temperaturach i przyczynić się do ograniczenia „spallingu”. Potwierdza to również raport z badań prowadzonych przez Channel Tunnel Rail Link (CTRL) oraz wyniki projektu UPTUN [8, 14]. Dodanie włókien polipropylenowych wpływa na zmianę własności wytrzymałościowych betonu zarówno w normalnych, jak i w wysokich temperaturach [1–4, 22–23].

1. Etapy spalania polipropylenu

Polipropylen (PP) należy do tworzyw termoplastycznych, co oznacza, że pod wpływem podwyższonej temperatury mięknie i topi się. Po przekroczeniu temperatury początku rozkładu termicznego ulega destrukcji, której towarzyszy powstawanie niewielkiej ilości monomeru i oligomerów. Produkty rozkładu termicznego składają się głównie z dużej ilości małych cząsteczkowych związków organicznych, w większości węglowodorów [5, 9, 11–12].

Podczas spalania PP można wyróżnić trzy podstawowe etapy [17]:

- **Ogrzewanie polipropylenu.** Na skutek działania zewnętrznego bodźca energetycznego (promieniowanie cieplne, płomień) po przekroczeniu temperatury mięknięcia polipropylen mięknie, topi się i odkształca termicznie.
- **Rozkład termiczny lub piroliza polipropylenu.** Po osiągnięciu temperatury rozkładu termicznego w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego (np. azotu) następuje zmiana składu chemicznego polipropylenu. Procesy te obejmują różne reakcje chemiczne, często powiązane ze sobą. W trakcie rozkładu wydzielają się gazowe produkty palne, niepalne oraz ciecze (związki o stosunkowo większej masie cząsteczkowej niż produkty gazowe) i cząsteczki stałe. Palne produkty mieszając się z tlenem, tworzą mieszaninę palną w pobliżu powierzchni polipropylenu.
- **Zapłon lub samozapłon (zapalenie fazy gazowej).** Po osiągnięciu przez mieszaninę (produkty palne lotne z powietrzem) stężenia z zakresu pomiędzy DGW a GGW wystarczy dostarczyć bodziec pilotowy, który spowoduje pojawienie się płomienia na powierzchni PP. Po przekroczeniu temperatury

samozapalenia PP do pojawienia się płomienia na powierzchni nie jest konieczny udział bodźca pilotowego.

2. Charakterystyka materiałów

Do badań użyto trzy rodzaje włókien polipropylenowych stosowanych jako dodatek do betonu, oznaczonych dla potrzeb badawczych odpowiednio „F”, „D” oraz „I”. Różniły się one między sobą głównie długością i grubością pojedynczych włókien. Dwa z nich – „F” i „D” są włóknami multifilamentowymi, utworzonymi przez splecenie kilku pojedynczych nitek, a jedno „I” jest włóknem monofilamentowym, utworzonym z jednej nitki. W tabelicy 1 podano charakterystykę włókien na podstawie danych producentów.

Tablica 1. Charakterystyka włókien polipropylenowych wykorzystanych do badań (wg danych producentów) [22–23]

Właściwość	Nazwa włókna		
	„F”	„D”	„I”
Barwa	Beżowa	Biała przezroczysta	Biała przezroczysta
Charakterystyka	Multifilamentowe	Multifilamentowe	Monofilamentowe
Długość [mm]	19	20	12
Średnica [µm]	35–40	16	18
Gęstość [kg/dm ³]	0,91	0,91	0,91
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	ok. 400	ok. 400	Brak informacji
Moduł sprężystości [MPa]	ok. 4900	3500–3900	Brak informacji
Temperatura mięknięcia [°C]	ok. 150	maks. 145	ok. 165
dtex*	ok. 10	3,4	Brak informacji

* dtex – ciężar 10 000 m włókna wyrażony w gramach.

3. Charakterystyka metod badawczych

Do badań eksperymentalnych właściwości palnych badanych włókien PP wykorzystano 3 metody badawcze. Badanie dotyczące oznaczenia temperatury zapalenia fazy gazowej uzyskanej z włókien polipropylenowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-69/C-89022 „Tworzywa sztuczne. Oznaczenie temperatury zapalenia” [18]. Oznaczenie wykonano, podgrzewając blok do temperatury o 10°C niższej od spodziewanej temperatury zapalenia, a następnie umieszczając w nim przygotowane próbki z badanym włóknem. Jeśli gazy nie uległy zapaleniu, podnoszono temperaturę o 10°C. Za temperaturę zapalenia uznano najniższą temperaturę, w której udało się zapalić wydobywające się gazy na minimum 5 sekund. Za wynik badania przyjęto średnią arytmetyczną trzech oznaczeń różniących się o nie więcej niż 10°C.

Oznaczanie ciepła spalania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 1716:2010 „Badanie reakcji na ogień wyrobów budowlanych. Określenie ciepła spalania” [19]. Pomiar ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej polegał na całkowitym spalaniu próbki w atmosferze tlenu pod ciśnieniem, przy czym zapłon uzyskano za pomocą rozżarzonej spiralki elektrycznej i pomiarze wzrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym. Przed przystąpieniem do badania oznaczono równoważnik wodny kalorymetru, czyli określono ilość ciepła potrzebną do ogrzania układu o jeden stopień. Dla kalorymetru znajdującego się w laboratorium Zakładu Spalania i Teorii Pożarów wartość ta wynosi $E=0,013$ [MJ/K].

Badania termogravimetryczne przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 11358:2004 „Tworzywa sztuczne. Termogravimetria (TG) polimerów. Zasady ogólne” [20]. Badanie polegało na analizie ubytku masy próbki w funkcji temperatury lub czasu, gdy badana próbka podlegała kontrolowanemu programowi zmiany temperatury.

Analizy termogravimetryczne (TG) badanych włókien polipropylenowych przeprowadzono przy szybkości ogrzewania próbek wynoszącej 10°C/min do temperatury 900°C na analizatorze termogravimetrycznym TA Instruments Q500.

Każde włókno badano w dwóch gazach otaczających próbę, tj. powietrzu i azocie, gdzie:

- badanie w atmosferze „powietrza” 70 ml/min azot (nośnik gazowy) + 30 ml/min tlen,
- badanie w atmosferze „azotu” 100 ml/min azot.

4. Wyniki badań

Wyniki oznaczeń temperatury zapalenia badanych włókien polipropylenowych zgodnie z PN-69/C-89022 przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki oznaczenia temperatury zapalenia [16]

Oznaczona temperatura	Rodzaj materiału		
	„F”	„D”	„I”
T ₁ [°C]	405	402	374
T ₂ [°C]	396	398	381
T ₃ [°C]	399	400	379
Wartość średnia temperatury zapalenia (T ₁ +T ₂ +T ₃)/3 [°C]	400	400	378

Ustalenie ciepła spalania zgodnie z PN-EN ISO 1716:2010 dla badanych materiałów przedstawiono w tablicy 3.

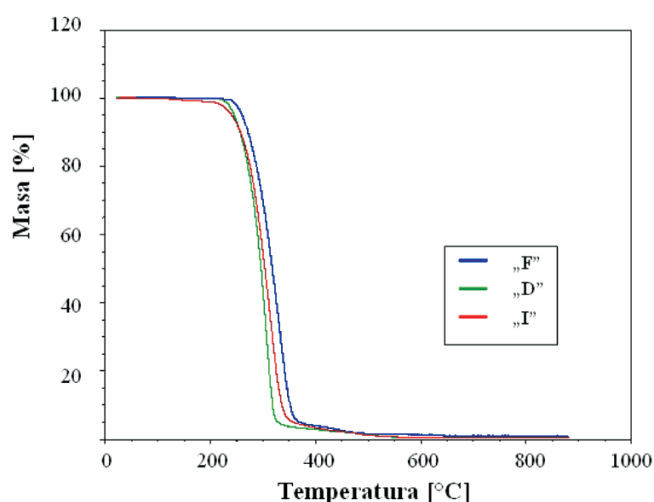
Tablica 3. Wartości ciepła spalania dla badanych materiałów [16]

Ciepło spalania	Rodzaj materiału		
	„F”	„D”	„I”
C [kJ/g]	52,05	49,66	49,23

Najwięcej danych dotyczących rozkładu termicznego bądź pirolizy badanych włókien dostarczyła analiza termogravimetryczna (TG) (rys. 1–2 oraz tablice 4–5) [16]. Należy przypuszczać, że badania TG w atmosferze azotu pozwolą na analizę procesu ubytku masy włókien (PP), jaki może mieć miejsce dla głębiej rozmieszczonych w betonie włókien polipropylenowych poddanych działaniu wysokich temperatur w czasie pożaru, gdzie dostępność utleniacza do rozpadu wiązań PP jest ograniczona.

Biorąc pod uwagę analizę termogravimetryczną, można zauważyć istotne różnice pomiędzy zachowaniem się włókien PP w atmosferze powietrza oraz w atmosferze azotu zachodzące podczas pirolizy i rozkładu termicznego dla badanych materiałów. Różnica w temperaturze początku rozkładu termicznego dla poszczególnych włókien w zależności od atmosfery, w jakiej były prowadzone badania, wynosiła ok. 106–147°C. Różnica w wartościach temperatur końca rozkładu termicznego (w zależności od rodzaju włókien) w przypadku atmosfery azotu była wyższa o ok. 70–128°C w porównaniu z atmosferą powietrza. Masa

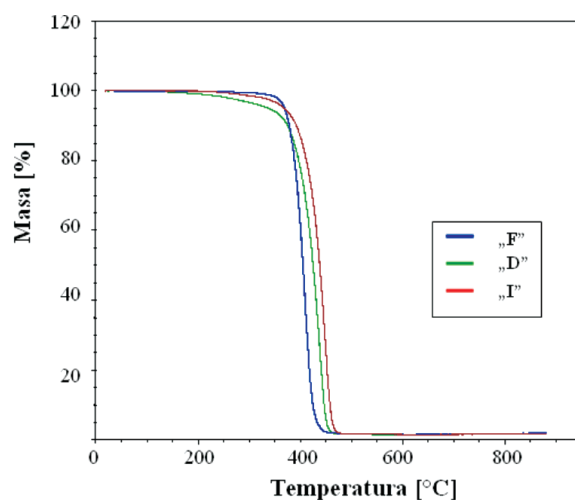
włókien nieulegająca rozkładowi w atmosferze azotu była 2,3–3,0 razy większa niż w atmosferze powietrza. Oznacza to, że badane włókna w nieutleniającej atmosferze z większą trudnością wytwarzają produkty pirolizy i w konsekwencji również palną fazę gazową. Należy również przypuszczać, że trudniej będzie zachodził ubytek masy włókien PP zatopionych w betonie i szczelnie otoczonych zaczynem.



Rys. 1. Porównanie przebiegu krzywych TG dla włókien badanych w powietrzu

Tablica 4. Analiza TG – powietrze

Parametry analizy TG dla włókien badanych w powietrzu	„F”	„D”	„I”
Temperatura początku rozkładu [°C]	279	271	268
Temperatura 5% ubytku masy [°C]	260	245	241
Temperatura 50% ubytku masy [°C]	318	296	304
Temperatura końca rozkładu [°C]	355	322	338
Temperatura maks. szybkości ubytku masy [°C]	332	304	315
Masa pozostałości nieulegającej rozkładowi [%]	0,84	0,620	0,61



Rys. 2. Porównanie przebiegu krzywych TG dla włókien badanych w azocie

Tablica 5. Analiza TG – azot

Parametry analizy TG dla włókien badanych w azocie	„F”	„D”	„I”
Temperatura początku rozkładu [°C]	385	399	415
Temperatura 5% ubytku masy [°C]	369	337	369
Temperatura 50% ubytku masy [°C]	405	425	438
Temperatura końca rozkładu [°C]	425	450	461
Temperatura maks. szybkości ubytku masy [°C]	409	438	448
Masa pozostałości nieulegającej rozkładowi [%]	1,95	1,84	1,71

5. Wnioski z przeprowadzonych badań

- Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:
- Wszystkie badane włókna mają zbliżoną temperaturę zapalenia. Najniższą temperaturę zapalenia posiadało włókno „I” – 378°C. Pozostałe dwa włókna posiadały temperaturę zapalenia równą 400°C. Najprawdopodobniej było to

spowodowane rodzajem włókna, gdyż tylko włókno „I” było włóknem monofilamentowym.

- Wartości ciepła spalania są zbliżone dla badanych włókien (wyniki ciepła spalania wynosiły odpowiednio: dla włókien „I” i „D” 49,23 kJ/g i 49,66 kJ/g. Nieco więcej ciepła wydzielano się z włókna „F” – 52,05 kJ/g).
- Badania wykazały, że długość, grubość oraz rodzaj badanych włókien (PP) miały niewielki wpływ na badane parametry palności. Świadczą o tym wyniki temperatury zapalenia i ciepła spalania.
- Duży wpływ na otrzymane wyniki w analizie TG i DTG (analiza termogravimetrii różniczkowej) miał skład atmosfery, w której postępował rozkład próbek. W atmosferze powietrza wartości temperatury początku rozkładu termicznego i czas tworzenia palnej fazy gazowej były niższe w porównaniu z wartościami ww. parametrów w atmosferze azotu. Różnice te w temperaturze początku rozkładu termicznego, dla badanych włókien wynoszą odpowiednio: 106°C dla włókien „F”, 128°C dla włókien „D” oraz 147°C dla włókien „I”.
- Znaczący wpływ na masę nieulegającą rozkładowi termicznemu ma skład atmosfery. Masa włókien PP nieulegająca rozkładowi w atmosferze azotu jest od 2,3–3 razy większa w porównaniu z atmosferą powietrza.
- Badania TG i DTG przeprowadzone w atmosferze azotu pozwalają przypuszczać, że włókna PP zamknięte w betonie w warunkach wysokiej temperatury oraz przy braku dostępu wystarczającej ilości tlenu, będą znacznie wolniej ulegać destrukcji.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Bednarek Z., Drzymała T.: Wpływ temperatur występujących podczas pożaru na wytrzymałość na ściskanie fibrobetonu, *Zeszyty Naukowe SGSP*, nr 36, Warszawa 2008.
- [2] Bednarek Z., Drzymała T.: Wytrzymałość na ściskanie fibrobetonu z dodatkiem włókien polipropylenowych w warunkach termicznych pożarów, *Bezpieczeństwo Pożarowe Budowli*, Warszawa 18–19 listopada 2008.
- [3] Bednarek Z., Krzywobłocka-Laurów R., Drzymała T.: Effect of high temperature on the structure, phase composition and strength of concrete, *Zeszyty Naukowe SGSP*, nr 37, Warszawa 2009.
- [4] Drzymała T.: Wpływ temperatur pożarowych na wytrzymałość fibrobetonu z włóknami polipropylenowymi, praca doktorska, Biblioteka Politechniki Lubelskiej, Lublin 2010.

- [5] Drysdale D.: An introduction to Fire Dynamics, John Wiley and Sons, New York 1985.
- [6] Gawin D., Pasavento F., Majorana C.E., Schrefler B.A.: Modelling of degradation process of concrete structures at high temperature with application to tunnel fires, XXI Konferencja Naukowo-Techniczna „Awarie Budowlane”, Szczecin–Międzyzdroje 20–23 maja 2003.
- [7] Gawin D., Witek A., Pasavento F., Schrefler B.A.: Efficacy of various methods used for protection of concrete structures against thermal spalling in fire conditions, V Międzynarodowa Konferencja, Bezpieczeństwo Pożarowe Budowli, Warszawa Miedzeszyn, 14–16 listopada 2005.
- [8] Gawin D., Witek A., Pasavento F.: O ochronie betonowej obudowy tunelu przed zniszczeniem w warunkach pożarowych – wyniki projektu UPTUN, *Inżynieria i Budownictwo*, 11/2006.
- [9] Gijsman P., Hennekens J., Vincent J.: The mechanism of the low – temperature oxidation of polypropylene, 1993, nr 42.
- [10] Hertz K.: Limits of Spalling of Fire Exposed Concrete, *Fire Safety Journal*, t. 38, 2003, s. 103–116.
- [11] Hirschler M.M.: Chemical Aspects of Thermal Decomposition of Polymeric Materials, GBH International, Mill Valley, California 2000.
- [12] Janowska G., Przygocki W., Łochowicz A.: Palność polimerów i materiałów polimerowych, Warszawa 2007.
- [13] Khoury G.A.: Design of concrete for better performance in fire, *IMEchE* 1992, C438/042, s. 121–127.
- [14] Kitchen A.: Fibres for passive fire protection in tunnels, *Tunneling & Trenchless Construction*, 2004.
- [15] Nishida A., Yamazaki N., Inoue H., Schneider U., Diederichs U.: Study on the properties of high strength concrete with short polypropylene fibre for spalling resistance, *Concrete Under Severe Conditions: Environment and Loading*, t. 2, 1995.
- [16] Półka M., Drzymała T.: Analysis of behaviour of polypropylene fibers applied for reinforcing of fiber reinforced concrete in fire temperatures, *International Symposium Fire Protection*, Ostrava 2009, s. 468–476.
- [17] Półka M.: Tworzywa sztuczne w pożarze, *Przegląd Pożarniczy* nr 11/2003, s. 12–13.
- [18] PN-69/C-89022 Tworzywa sztuczne: Oznaczenie temperatury zapalenia.
- [19] PN-EN ISO 1716: 2010 Badanie reakcji na ogień wyrobów budowlanych – Określenie ciepła spalania.
- [20] PN-EN ISO 11358: 2004 Tworzywa sztuczne. Termograwimetria (TG) polimerów. Zasady ogólne.
- [21] Florjańczyk Z., Peczek S. (red.): Chemia polimerów. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie, Warszawa 1997.

- [22] Praca naukowo-badawcza: Wpływ temperatur występujących podczas pożaru na wybrane parametry wytrzymałościowe fibrobetonu, S/E-422/8/2007, I Etap, kierownik naukowy Z. Bednarek, SGSP, Warszawa 2008.
- [23] Praca naukowo-badawcza: Badanie wpływu temperatur występujących podczas pożaru na wytrzymałość fibrobetonu, BW/E-422/8/2008, kierownik pracy T. Drzymała, SGSP Warszawa 2008.
- [24] Schrefler B.A., Khoury G., Gawin D., Majorana C.E.: Thermo-hydro-mechanical modelling of high performance concrete at high temperatures, *Engineering Computations*, 2002 t. 19, nr 7, s. 787–819.
- [25] Schrefler B.A., Brunello P., Gawin D., Majorana C.E., Pesavento F.: Concrete at high temperature with application to tunnel fire, *Computational Mechanics* 2002, nr 29, s. 43–51, Springer – Verlag.

S U M M A R Y

st. kpt. dr inż. Tomasz DRZYMAŁA
bryg. prof. dr hab. Marzena PÓŁKA

ANALYSIS OF BEHAVIOUR OF POLYPROPYLENE FIBERS APPLIED FOR REINFORCING OF FIBER REINFORCED CONCRETE IN FIRE TEMPERATURES

TG and DTG tests conducted in nitrogen let us suppose that these fibers encapsulated in concrete in conditions of higher temperature and without access to a sufficient amount of oxygen shall be subject to pyrolysis in the similar way. Taking into account temperatures of maximum velocity of mass loss it may be stated that in these conditions the mass of „F” fiber shall be lost most quickly, then „D” fiber and finally „I” fiber.