

mgr inż. **Mariusz K. KOPAŃSKI**¹

Przyjęty/Accepted: 25.06.2013; Zrecenzowany/Reviewed: 28.08.2013; Opublikowany/Published: 30.09.2013

WPLYW BARWNIKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI POŻAROWE POLIAMIDU 6

Dyes Influence on Fire Properties of Polyamide 6

Streszczenie

W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań reakcji barwionych poliamidów PA 6 na ogień. Badania przeprowadzono w oparciu o normy zapalności materiałów poddawanych bezpośredniemu działaniu płomienia (PN-EN 11925-2) i intensywności wydzielania ciepła (ISO 5660-1/2). Uzyskane wyniki badań (intensywności wydzielania ciepła, emisji masowej tlenku i dwutlenku węgla, długość zniszczenia próbki) wskazują na znaczący wpływ substancji barwiącej na właściwości pożarowe poliamidu 6.

Summary

The following paper presents reaction results of colored/stained polyamides PA 6 to fire. Materials testing was conducted according to the standards ISO 5660-1/2 and PN-EN 11925-2. The results (heat release rate, emission monoxide carbon and dioxide carbon, length of burning) show the significant influence of the dye on the properties of fire-colored polyamide.

Słowa kluczowe: poliamid, barwnik, pożar, ciepło spalania, produkty spalania;

Keywords: polyamide, dye-stuff, fire, heat of combustion, combustion products;

Typ artykułu: oryginalny artykuł naukowy;

Type of article: original scientific article;

1. Wprowadzenie

Światowa produkcja poliamidu osiągnęła poziom 4,6 mln ton rocznie. Poliamidy to polimery, które mają szeroki wachlarz zastosowań. Nagromadzenie produktów z poliamidów w otoczeniu życia codziennego sprzyja powstawaniu zagrożenia pożarowego.

Ilość wydzielonego ciepła i intensywność jego wyzwalania, skład fizykochemiczny produktów rozkładu termicznego oraz spalania materiałów z tworzyw sztucznych zależy od szeregu czynników określających prawdopodobieństwo rozkładu termicznego, a także od zapalenia się materiałów i ich podstawowego składu chemicznego, natury chemicznej różnego rodzaju dodatków, barwników, plastyfikatorów oraz wypełniaczy użytych w celu osiągnięcia pożądanych właściwości użytkowych [1, 2, 3].

O stabilności termicznej polimeru decyduje [2], zależna od ich budowy chemicznej, energia wiązań pomiędzy atomami tworzącymi makrocząsteczkę. Jej miarą pośrednio jest energia dysocjacji wiązania na rodniki. Energia wiązań z udziałem heteroatomów często przewyższa energię dysocjacji wiązań alifatycznych C-C, występujących w łańcuchach głównych wielu polimerów. Termostabilność polimerów zawierających wiązania, np. C-F, B-O, B-N czy Si-O, jest większa. Na podkreślenie zasługuje również duża wartość energii dysocjacji wiązań wielokrotnych (np. C≡N, C≡C, C=N, C=C).

Moc wiązania pomiędzy dwoma atomami w makrocząsteczkach polimeru zależy również od rodzaju otoczenia (charakteru podstawników, rodzaju atomów sąsiadujących, itp.):

- zastąpienie atomów wodoru przez atomy fluoru znacznie polepsza termostabilność (np. wartość temperatury czasu półtrwania polimeru dla PTFE jest o 103°C wyższa od wartości dla polietyleny); wiąże się to nie tylko z większą energią dysocjacji wiązania C-F w porównaniu z wiązaniem C-H, ale również z tym, że promień atomowy fluoru jest znacznie większy niż atomu wodoru, co dodatkowo ekranuje wiązanie C-C w makroczą-

¹ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Techniki Morskiej i Transportu Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki Laboratorium Badań Cech Pożarowych Materiałów, 71-065 Szczecin, al. Piastów 41, Polska; mkopanski@zut.edu.pl / West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Maritime Technology and Transport; Poland;

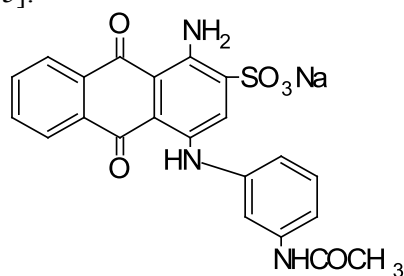
steczkach PTFE; wynikiem tego jest także bardzo dobra odporność chemiczna, odporność na działanie światła i zewnętrznych źródeł podpalania,

- obecność w polimerach niektórych grup atomów (np. OH, Cl, RCO, NH₂), które stosunkowo łatwo odszczepiają się w postaci wody, chlorowodoru, alkoholu i amoniaku, znacznie zmniejsza ich termostabilność; stąd wynika np. mała stabilność termiczna polialkoholu winylowego, polioctanu winylu czy polichloroku winylu,
- wprowadzenie do łańcucha głównego polimeru pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych zwiększa jego termostabilność (np. wartość temperatury czasu półtrwania dla polietylenu wynosi 406°C, a poli-p-ksylilenu 432°C); duża stabilność termiczna polimerów z cyklicznymi ugrupowaniami jest związana z dużą energią wiązań atomów w strukturach cyklicznych, małą wrażliwością tych struktur na wysoką temperaturę, dużą odpornością chemiczną na działanie tlenu oraz równomiernym rozmieszczeniem energii wiązań w całym układzie, na skutek dużej ruchliwości elektronów,
- na poprawę termostabilności polimeru wpływa zwiększenie stopnia stereoregularności przez wbudowanie do głównego łańcucha polimeru grup, które przeszkadzają w jego swobodnej rotacji; zahamowanie rotacji w łańcuchu polimeru można uzyskać, np. w wyniku wprowadzenia do łańcucha grup polarnych, grup dużych objętościowo, wiązań podwójnych lub struktur cyklicznych (następuje zwiększenie bariery energetycznej dla rotacji swobodnej),
- następuje zahamowanie rotacji w wyniku usieciowienia polimeru.

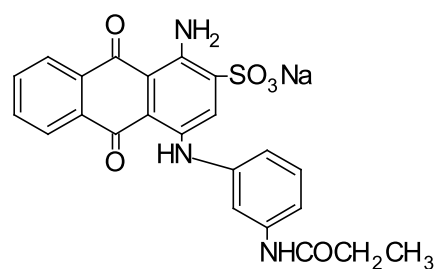
Do barwienia włókien poliamidowych stosuje się następujące grupy barwników [4]:

- zawiesinowe (dyspersyjne),
- metalokompleksowe typu 1:2 – których cząstki zawierają atomy metali ciężkich chromu lub kobaltu związanych w postaci kompleksów,
- kwasowe.

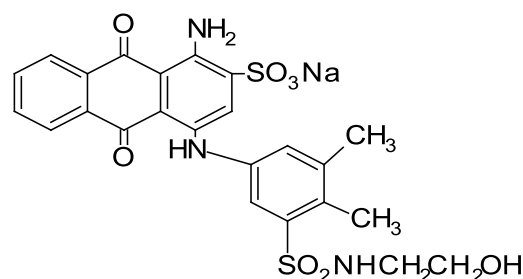
Współcześnie dominującą grupą barwników do barwienia tworzyw termoplastycznych są monosulfonowe barwniki kwasowe. Poniżej przedstawiono wzory strukturalne wybranych barwników od (I) do (VII) [4, 5]:



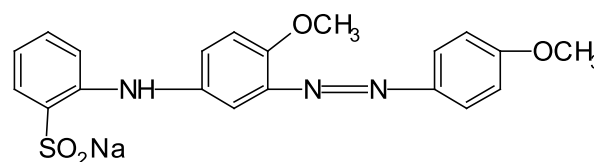
C.I. Acid Blue 324 (I)



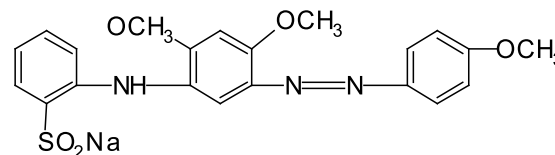
C.I. Acid Blue 41 (II)



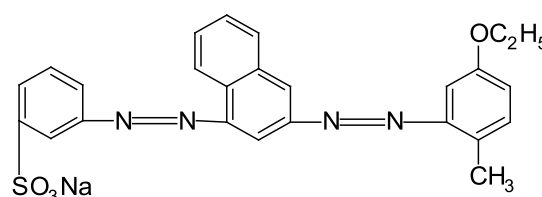
C.I. Acid Blue 277 (III)



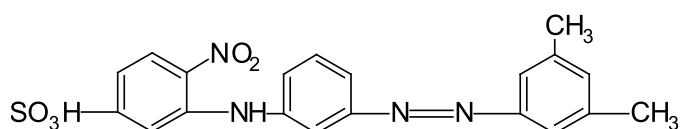
C.I. Acid Yellow 241 (IV)



C.I. Acid Orange 12 (V)



C.I. Acid Orange 116 (VI)



C.I. Acid Yellow 199 (VII)

Barwienie tworzyw poliamidowych zmienia strukturę polimeru. Zmiany te zależą od struktury barwników. W związku z tym należy spodziewać się wpływu barwnika na stopień palności, dymotwórczość oraz emisję właściwą tlenków węgla barwnionych wyrobów poliamidowych.

2. Opis materiału

Badaniu cech pożarowych poddano jeden typ tworzywa sztucznego – niewzmocniony, różnokolorowy poliamid 6 – stabilizowany na UV i podwyższoną temperaturę. Poliamid 6 jest wysokiej jakości termoplastycznym tworzywem konstrukcyjnym otrzymywanym poprzez polikondensację ε-aminokaprolaktamu. Charakteryzuje się między innymi: dobrą wytrzymałością mechaniczną, zdolnością tłumienia drgań mechanicznych, odpornością chemiczną oraz dobrymi własnościami elektroizolacyjnymi i optycznymi. Podstawowe fizyczne właściwości badanego poliamidu 6-MHLS przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Parametry fizyczne poliamidu 6- MHLS [6]

Table 1.

Physical parameters of polyamide 6- MHLS [6]

Właściwości / Trait	Jednostka/ Unit	Poliamid 6 T-27 MHLS / Polyamide 6 T-27 MHLS
Temperatura topnienia / Melting temperature	°C	220
Gęstość / Density	g/cm ³	1,14
Temperatura mięknięcia / Vicat softening temperature	°C	180
Temp. ugięcia pod obciążeniem (HDT), nie mniej niż / Temp. of deflection under load	°C	55
Naprężenie zginające, nie mniej niż / Flexural modulus	MPa	80
Udarność z karbem wg Charpy, 23°C / Charpy notched impact strength	kJ/m ²	< 4

Firma produkująca badane tworzywa sztuczne ma opracowaną własną podstawową bazę barwników. Skład chemiczny barwników jest chroniony tajemnicą handlową.

3. Metoda badawcza

Poliamid 6 naturalny i jego odmiany barwione poddano badaniom reakcji na ogień metodami:

- PN-EN 11925-2: Badanie reakcji na ogień. Zapalność materiałów poddawanych bezpośredniemu działaniu płomienia – część 2: Badanie przy działaniu małego płomienia [7],
- ISO 5660-1:2002: Badanie reakcji na ogień – część 1. Intensywność wydzielania ciepła (kalorymetr stożkowy) [8],
- ISO 5660-2:2002: Badanie reakcji na ogień – część 2. Badanie intensywności wydzielania dymu metodą dynamiczną [9].

Badanie reakcji na ogień materiałów metodą wg PN-EN ISO 11925-2 przeprowadza się w komorze zbudowanej z płyty ze stali nierdzewnej z żaroodpornymi przeszklonymi drzwiami. Umożliwiają one dostęp do komory oraz obserwację próbki od frontu i na jednej z bocznych ścian. Stosuje się wymuszoną wentylację komory. Próbkę w pozycji pionowej poddaje się działaniu płomienia znormalizowanego źródła podpalania o wysokości 20 mm. Czas oddziaływania płomienia 15 s, 30 s, 60 s lub według wymagań zleciodawcy. Po upływie czasu oddziaływania odsuwa się palnik ruchem ciągłym i równomiernym. Badanie przeprowadzono dla ekspozycji krawędziowej. Dla każdej z badanych próbek rejestruje się: wystąpienie zapalenia, osiągnięcie przez wierzchołek płomienia wysokości 150 mm powyżej punktu przyłożenia płomienia i czas, po którym to nastąpiło, wystąpienie zapalenia papieru filtracyjnego oraz obserwacje wizualne fizycznego zachowania się próbki.

Wyniki badań poliamidów poddanych krawędziowemu podpalaniu dla czasu oddziaływania 60 s przedstawiono na ryc. 1.

Badanie intensywności wydzielania ciepła i masyowej szybkości spalania poliamidów metodą wg ISO 5660-1, 2 [8] [9] polega na spalaniu próbki materiału poddanego działaniu promieniowania cieplnego od stożkowego promiennika cieplnego w zakresie 0 kW/m² ÷ 100 kW/m² w obecności lub bez iskry zapalarki elektrycznej. Na podstawie zmian stężenia tlenu, tlenku węgla i dwutlenku węgla określa się intensywność wydzielania ciepła. W czasie badań materiałów mierzy się również stopień zadyminienia ich produktów rozkładu termicznego i spalania.

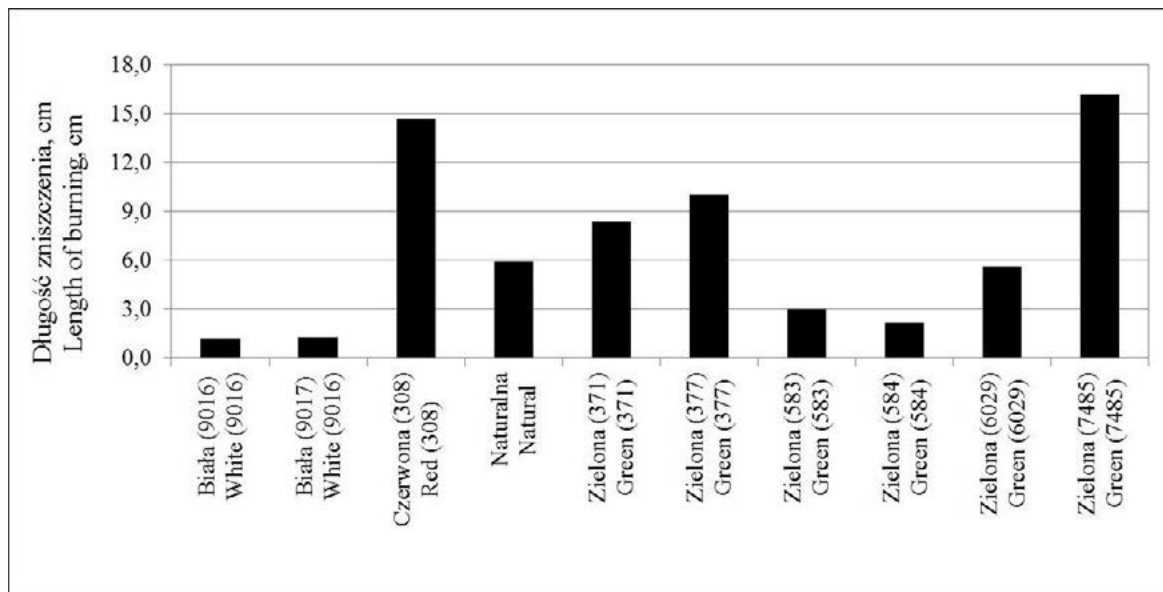
4. Wyniki badań poliamidu 6 w wybranej ekspozycji cieplnej

Badania poliamidów wykonano dla strumienia ciepła oddziaływującego na próbkę o gęstości 25 kW/m² i 50 kW/m². Wyniki w postaci graficznej dla badanego poliamidu przedstawiono na ryc. 2 do ryc. 6.

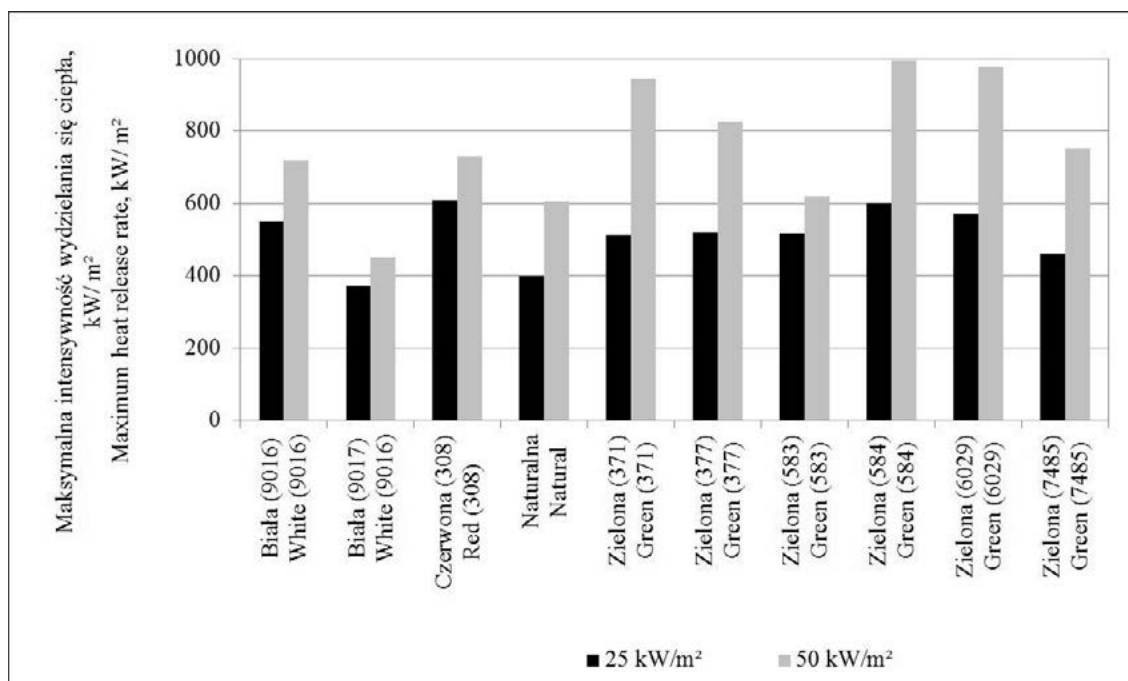
5. Analiza wyników badań

Ze wstępnej analizy wynika, że dla większości zmierzonych wielkości dla barwionego poliamidu 6 barwnik ma wpływ na ich wartości. Potwierdzenie słuszności wstępnej oceny przeprowadzono metodą badań równości parametrów badanej cechy w dwóch populacjach [10]. Przyjęto wartości poliamidu PA6 niebarwionego (naturalny) za poziom odniesienia w analizie porównawczej.

Testy istotności pozwalają na porównanie w sposób obiektywny dwóch zbiorów wyników.

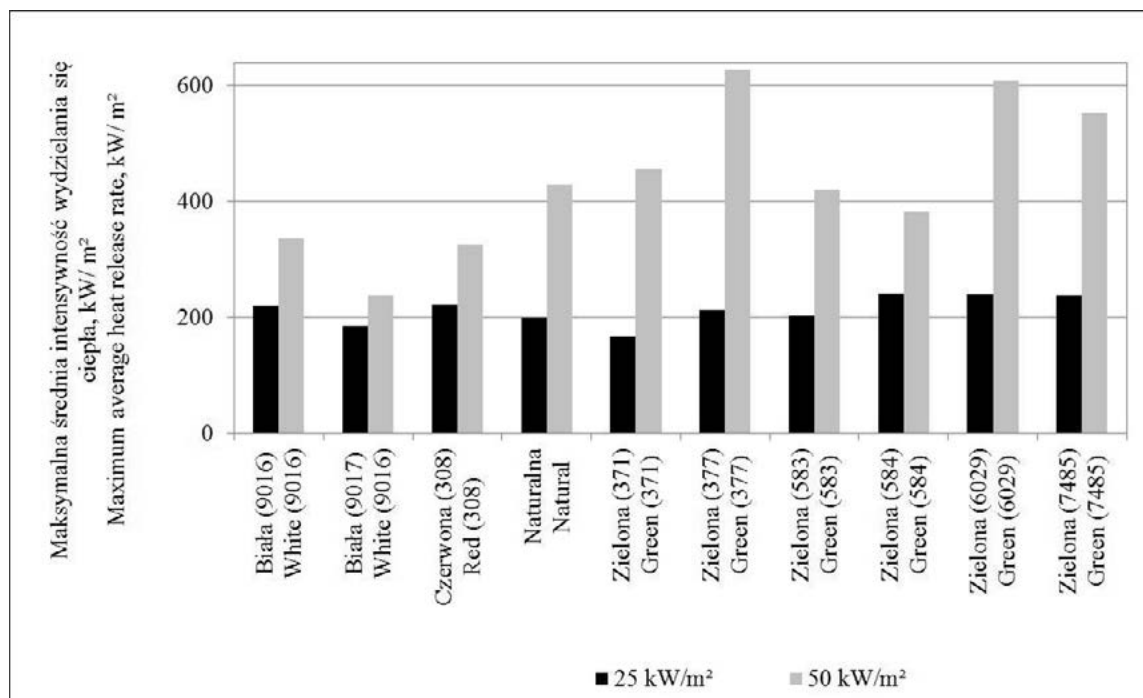


Ryc. 1. Wpływ rodzaju barwnika na długość zniszczenia próbki poliamidu
 Fig. 1. Impact dye on the length of the destruction of the sample of polyamide 6



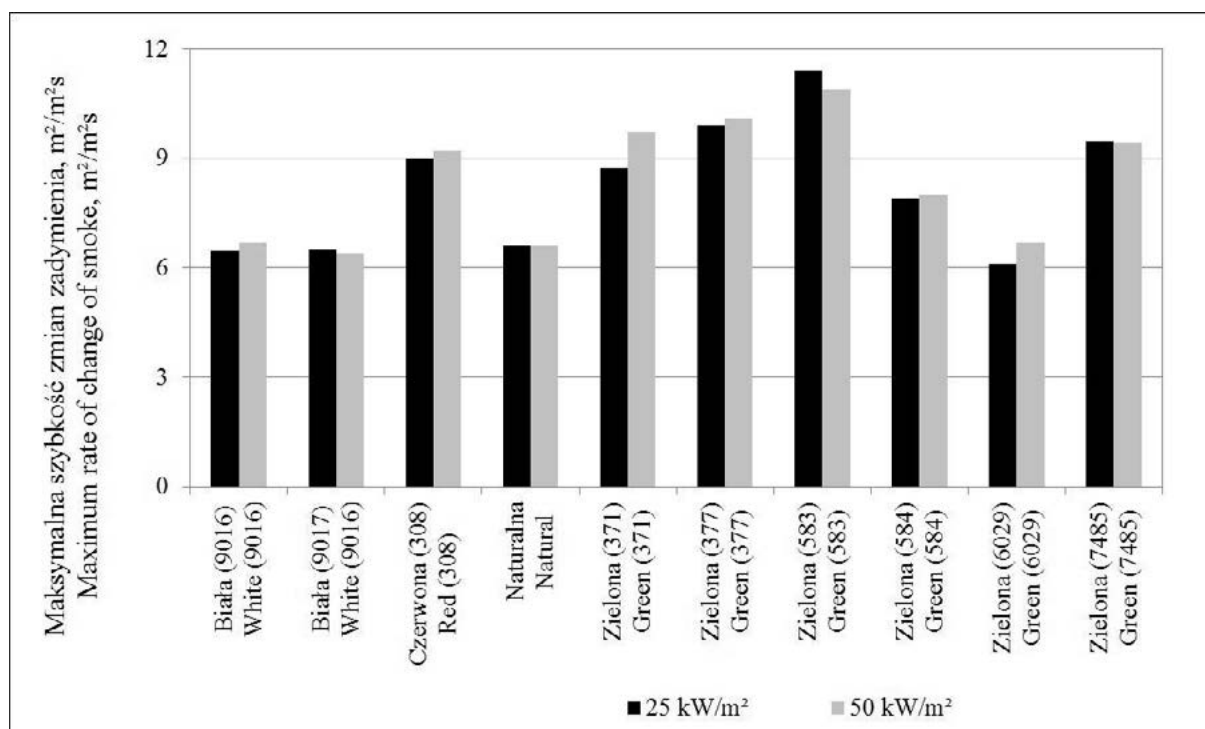
Ryc. 2. Wpływ rodzaju barwnika na maksymalną szybkość wydzielania się ciepła w zależności od natężenia zewnętrznego strumienia ciepła

Fig. 2. The influence of type of dye on the heat release rate in function density external heat of flux



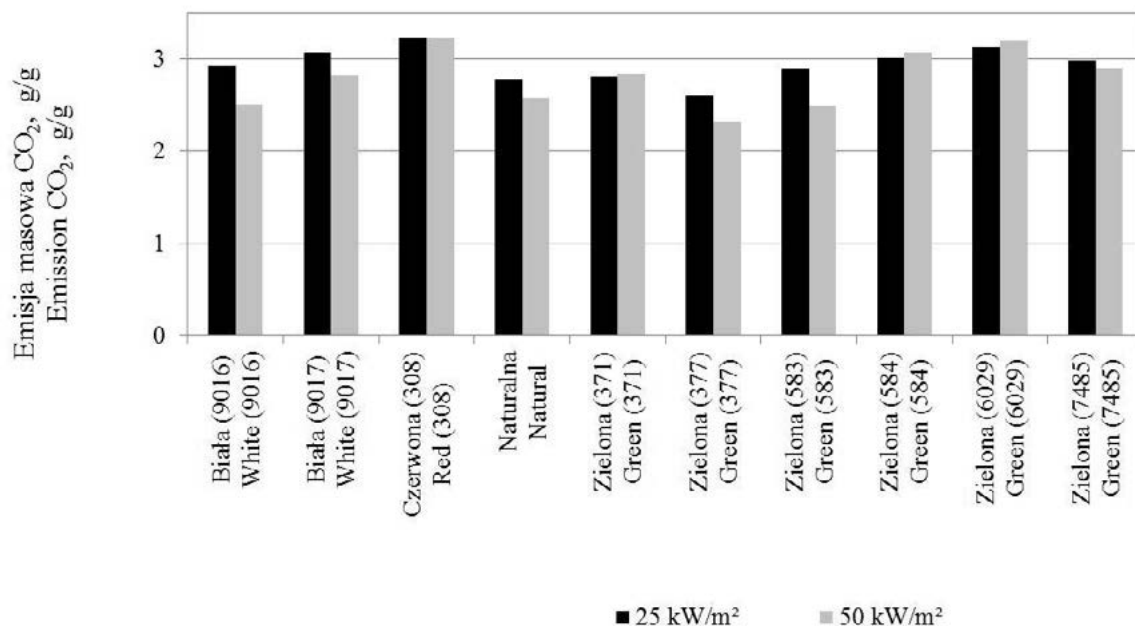
Ryc. 3. Wpływ rodzaju barwnika na maksymalną średnią szybkość wydzielania się ciepła w zależności od natężenia zewnętrznego strumienia ciepła

Fig. 3. The influence of type of dye maximum average on the heat release rate in function density external heat of flux

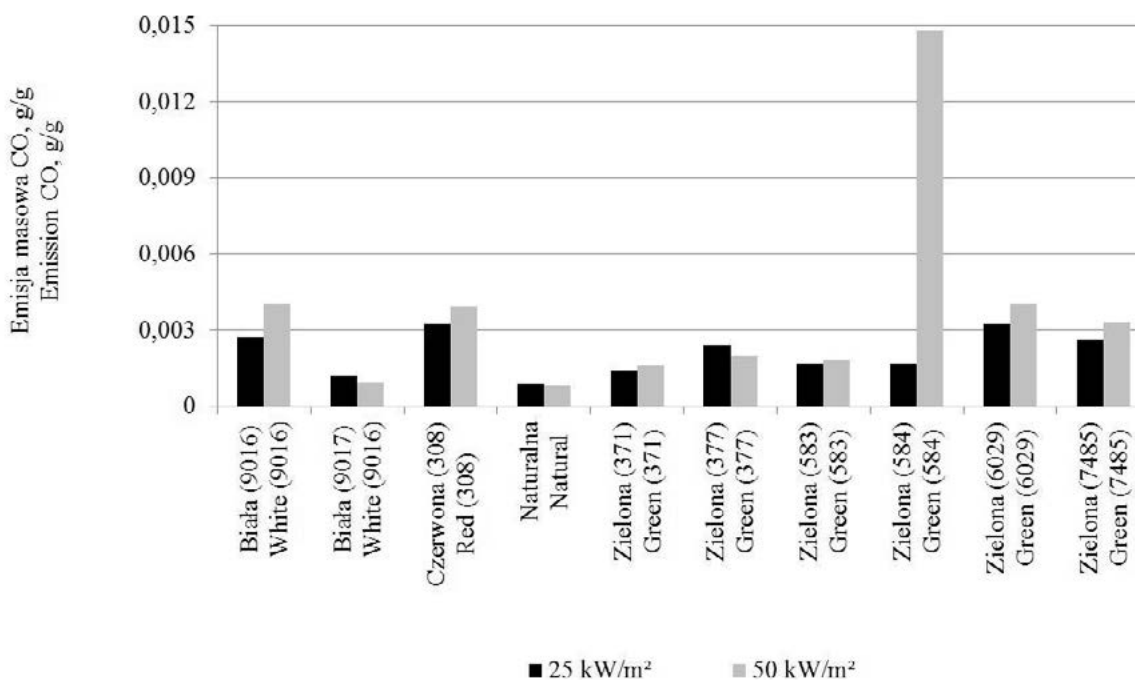


Ryc. 4. Wpływ rodzaju barwnika na maksymalną szybkość zmian zadymienia w zależności od natężenia zewnętrznego strumienia ciepła

Fig. 4. The influence of type on the of dye maximum rate of change of opacity of smoke in function density external heat of flux



Ryc. 5. Wpływ rodzaju barwnika na emisję właściwą CO₂ w zależności od natężenia zewnętrznego strumienia ciepła
 Fig. 5. The influence of type of dye on the emissions carbon dioxide in function density external heat of flux



Ryc. 6. Wpływ rodzaju barwnika na emisję właściwą CO w zależności od natężenia zewnętrznego strumienia ciepła
 Fig. 6. The influence of type of dye on the emissions carbon monoxide in function density external heat of flux

Na ich podstawie można stwierdzić, że nie ma statystycznie istotnych różnic między wartościami średnimi porównywanych zbiorów mierzonych wielkości dla poliamidu barwionego i naturalnego.

Weryfikację hipotezy o równości parametrów badanej cechy w dwóch populacjach przeprowadzono przy pomocy testu F (Fishera-Snedecora) i testu t-Studenta.

Na podstawie wyników testu F-istotności różnicy precyzji w dwóch seriach pomiarowych stwierdzono, że rozrzuty wyników dwóch badanych zbiorów (PA6 naturalny, PA6 barwnik xx) nie różnią się

w sposób istotny, a precyzje obydwu metod są podobne. Dozwolone jest zbadanie istotności różnicy wartości średnich przy pomocy testu t-Studenta. Test t był badaniem spełnienia hipotezy zerowej H_0 , że $x_{1sr} = x_{2sr}$ przy hipotezie alternatywnej, że $x_{1sr} \neq x_{2sr}$. Obliczona wartość t była porównywana z wartością krytyczną $t_{\alpha,r}$ dla poziomu ufności $\alpha = 0,05$. Dla $t < t_{\alpha,r}$ przyjęto, że różnica między wartościami średnimi z obydwu zbiorów nie jest istotna statystycznie ($x_{1sr} - x_{2sr} = 0$).

Do ilościowej analizy wpływu barwnika na właściwości pożarowe poliamidu przyjęto tylko różnice

wartości średnich zmierzonych wielkości między barwionym i niebarwionym (naturalnym) poliamidem dla kryterium hipotezy alternatywnej $t > t_{\alpha,r}$. Wartość

dodatnia różnicy oznacza pogorszenie właściwości pożarowych badanych poliamidów i odwrotnie – wartości ujemne oznaczają polepszenie (działanie

Tabela 2.

Wyniki badań zgodności wartości średnich dla poziomu ufności 95 % przy napromienieniu cieplnym próbek 25 kW/m²

Table 2.

The results of compatibility studies, the average measured values for a confidence level of 95% for samples heat irradiation of 25 kW/m²

Wielkość zmierzona porównywana	Barwnik /Dye								
	Biały 9016	Biały 9017	Czerwony 308	Zielony 371	Zielony 377	Zielony 583	Zielony 584	Zielony 6029	Zielony 7485
Maksymalna intensywność wydzielania ciepła, kW/m ² Maximum heat release rate, kW/m ²	*	*	+204,7	*	*	+89,1	*	+143,7	*
Średnia maksymalna intensywność wydzielania ciepła, kW/m ² Maximum average heat release rate, kW/m ²	+26,1	*	*	+30,6	*	*	+33,8	+31,1	*
Ciepło wydzielone przez próbkę, MJ/m ² Heat generated, MJ/m ²	*	-6,3	-2,7	-7,7	-10,4	-17,6	-5,1	-1,5	*
Emisja masowa tlenku węgla, mg/g Emissions of carbon monoxide, mg/g	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Emisja masowa dwutlenku węgla, g/g Carbon dioxide emissions, g/g	-1,1	-0,3	*	*	*	*	*	*	*
Całkowita emisja dymu, m ² /m ² Smoke emission, m ² /m ²	-449,2	+28,0	-252,9	-36,9	-128,2	-288,1	-386,1	-115,8	-130,6
Zasięg płomienia wg PN-EN ISO 11925-2, mm Length of destruction PN-EN ISO 11925-2, mm	-45,5	-46,3	+102,7	+141,9	+111,0	-40,3	-29,9	-37,7	+87,1

Legenda: * (brak zależności)

Tabela 3.

Wyniki badań zgodności wartości średnich dla poziomu ufności 95% przy napromienieniu cieplnym próbek 50 kW/m²

Table 3.

The results of compatibility studies, the average measured values for a confidence level of 95% for samples heat irradiation of 50 kW/m²

Wielkość zmierzona porównywana	Barwnik / Dye								
	Biały / White 9016	Biały / White 9017	Czerwony / Red 308	Zielony / Green 371	Zielony / Green 377	Zielony / Green 583	Zielony / Green 584	Zielony / Green 6029	Zielony / Green 7485
Maksymalna intensywność wydzielania ciepła, kW/m ² Maximum heat release rate, kW/m ²	*	*	*	+323,5	*	*	*	+357,9	*
Średnia maksymalna intensywność wydzielania ciepła, kW/m ² Maximum average heat release rate, kW/m ²	-88,7	-177,3	-93,5	*	+213,4	*	*	+178,4	*
Ciepło wydzielone przez próbkę, MJ/m ² Heat generated, MJ/m ²	*	-67,7	-35,3	*	*	-31,0	-34,0	+10,3	*
Emisja masowa tlenku węgla, mg/g Emissions of carbon monoxide, mg/g	+2,0	*	+2,4	+0,8	*	+0,9	+17,1	+2,7	+1,8
Emisja masowa dwutlenku węgla, g/g Carbon dioxide emissions, g/g	*	-0,7	*	*	*	-0,9	-0,7	*	*
Całkowita emisja dymu, m ² /m ² Smoke emission, m ² /m ²	-38,7	+241,7	-185,8	-30,0	-147,2	-282,8	-287,9	-22,0	-24,6
Zasięg płomienia wg PN-EN 11925-2, mm Length of destruction	-45,7	-46,5	+102,5	+141,6	+110,8	-40,5	-30,1	-37,9	+86,9

Legenda: * (brak zależności)

ogniochronne) tychże właściwości. Wyniki analizy ilościowej przedstawiono w tabeli 2 i tabeli 3.

Analiza zgodności metodą badań równości parametrów badanej cechy w dwóch populacjach wykazała, że wartości średnie właściwości pożarowych dla poliamidu niebarwionego (naturalny) w większości przypadków różnią się od wartości średnich tych samych wielkości dla poliamidu z dodatkiem barwnika. Wpływ jest różny zależny od warunków rozkładu termicznego i spalania. Przy małym napromienieniu cieplnym próbki – 25 kW/m² dodanie barwnika zwiększa emisję ciepła. Potwierdzają to badania zapalności od małych źródeł podpalania PN-EN ISO 11925-2 (podstawowa metoda badań zapalności materiałów).

Przy napromienieniu cieplnym próbki – 50 kW/m² obserwuje się jednoznaczny wpływ barwnika na emisję właściwą tlenku węgla. Najwięcej wydzieliła próbka zielona 584.

W wielu przypadkach obserwuje się zmniejszenie wartości zmierzonych parametrów w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla poliamidu niebarwionego. Na uwagę zasługuje jednoznaczne obniżenie w analizowanych przypadkach dymotwórczości poliamidu PA 6.

6. Wnioski

Istotny wpływ na stan bezpieczeństwa pożarowego obiektów technicznych oraz obiektów użyteczności publicznej ma specyfikacja kolorystyczna użytego materiału w procesie wyposażania. Dobór powyższych materiałów nie może być dziełem przypadku, stąd w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, które potwierdzają wpływ barwnika poliamidu na intensywność wydzielania ciepła, emisję dymu, tlenku i dwutlenku węgla oraz na odporność na zapalenie od małych źródeł podpalania (metoda PN-EN ISO 11925-2). Oznacza to w praktyce konieczność badań cech pożarowych tworzyw poliamidowych z uwzględnieniem ich kolorystyki. Uzyskane kompleksowe wyniki badań poliamidu 6 z zawartością różnych barwników wskazują, iż analiza porównawcza potwierdziła znaczący wpływ barwnika na powstające ciepło podczas spalania oraz powstające dymy. Dodanie barwnika zwiększa emisję ciepła przy 25 kW/m², co potwierdza badanie zapalności materiałów od małych źródeł podpalania. Zauważa się spadek dymotwórczości w porównaniu do naturalnego poliamidu PA6, tylko próbka z zawartością barwnika białego wykazywała przeciwną tendencję.

Badania wykazały również pozytywny wpływ niektórych barwników na właściwości pożarowe poliamidu PA 6 (działanie ogniochronne). Ma to rów-

nież praktyczne znaczenie przy opracowywaniu nowych bezpiecznych materiałów.

Kontrola właściwości pożarowych materiałów/wyrobów jest obowiązkowa. Opracowanie i wyprodukowanie w Polsce materiałów/wyrobów bezpiecznych z punktu widzenia stwarzanego przez nie zagrożenia pożarowego dla obiektów technicznych użyteczności publicznej jest możliwe. Przy opracowywaniu nowych bezpiecznych materiałów konieczna jest bieżąca kontrola właściwości pożarowych już w fazie projektowania uwzględniająca wymagania stawiane materiałom/wyrobom, pozwala na identyfikację czynników wpływających, ich fizyczną interpretację, itd.).

Literatura

1. Sychta Z., *Bezpieczeństwo pożarowe stadionu. Odporność na działanie ognia siedzisk z tworzyw sztucznych*, „Ochrona przeciwpożarowa”, 2008, 25.
2. Sychta Z., *Spowolnienie procesu rozkładu termicznego i spalania materiałów podstawowym warunkiem bezpieczeństwa pożarowego obiektów technicznych*, „Prace naukowe”, Politechnika Szczecińska, 2002, 570.
3. Półka M., *Analiza szybkości wydzielania ciepła i dymu z materiałów epoksydowych niemodyfikowanych i modyfikowanych środkami ogniochronnymi*, „Polimery”, 2011,10,734.
4. Zollinger H., *Color Chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, Wiley-VCH, Zurich 2003, s. 132 -295.
5. Hunger K., *Industrial dyes. Chemistry, properties and applications*, Wiley-VCH, 2003.
6. Azoty Tarnow, *Material Data Sheel Polyamide 6*, DK/02.2010 edition 4.
7. PN-EN 11925-2, *Badanie reakcji na ogień. Zapalność materiałów poddawanych bezpośredniemu działaniu płomienia Część 2: Badanie przy działaniu małego płomienia*.
8. ISO 5660-1,2:2002, *Badanie reakcji na ogień – część 1. Intensywność wydzielania ciepła*.
9. ISO 5660-1,2:2002, *Badanie reakcji na ogień – część 2. Badanie intensywności wydzielania dymu metodą dynamiczną*.
10. Piotrowski J., Kostyrko K., *Wzorcowanie aparatury pomiarowej. Podstawy teoretyczne i trasabilność według norm ISO 9000 i zaleceń międzynarodowych*, PWN, Warszawa 2000, s. 23-58.

mgr inż. Mariusz K. Kopański – doktorant w Katedrze Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki Laboratorium Badań Cech Pożarowych Materiałów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (Politechnika Szczecińska).