

KYLMÄLAITTEIDEN ERISTEMATERIAALIEN PALO-OMINAISUUDET

Tutkija, dipl.ins. **Juha Mannila**, VTT Prosessit
juha.mannila@vtt.fi

Johtaja, tekn.tri **Veli-Pekka Nurmi**, Turvatekniikan keskus
veli-pekka.nurmi@tukes.fi

Suomessa sattuu vuosittain noin 2 000 sähköpaloa. Niistä noin 3 % on kylmälaitteiden aiheuttamia. Vaikka kylmälaittepalot eivät ole kovin yleisiä, tekevät kylmälaitteiden yleisyys ja valtava paloteho asiasta tärkeän. Kylmälaitteiden palaessaan tuottama lämpöteho eli paloteho on kodin sähkölaitteista suurin, noin 2 000 kW. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää nykyisissä kylmälaitteissa käytettävien lämmöneristemateriaalien paloturvallisuusominaisuuksia ja mahdollisuuksia paloturvallisuuden parantamiseen.

Tutkimuksessa selvitettiin kirjallisuuden avulla polymeerien termistä hajoamista ja palamista sekä luotiin katsaus erilaisiin muoveissa käytettyihin palonestoaineisiin. Tutkimuksen kokeellisessa osuudessa selvitettiin markkinoilla olevien kylmälaitteiden lämmöneristemateriaalien ominaisuuksia. Materiaaleille määritettiin alin palamista ylläpitävä happipitoisuus. Vaahtojen ja taustamateriaalien palonopeus sekä palo-ominaisuudet vaakatasossa luokitettiin UL-94-standardin mukaisesti. Vaahdon sisältämän solukaasun palo-ominaisuuksien selvittämiseksi rakennettiin oma koejärjestely. Lisäksi valmistettiin itse eri tavoilla palosuojattuja halogeenittomia polyuretaanivaahtoja.

Kokeellisessa osuudessa selvisi, että kylmälaitteissa nykyään käytettävät polyuretaanivaahdot ovat erittäin tulenarkoja mutta että niiden palo-ominaisuuksia voidaan huomattavasti parantaa myös halogeenittomien palonestoaineiden käytöllä. Vaahdon sisältämä syklopentaani on herkästi syttyvä ja voimakkaasti palava kaasu. Sen korvaaminen turvallisemmalla vaihtoehdolla parantaisi huomattavasti paloturvallisuutta. Lisäksi paloturvallisuutta voitaisiin parantaa suojaamalla kylmälaitteissa oleva polyuretaani heikosti syttyvällä taustamateriaalilla.

KYLMÄLAITTEIDEN RAKENNE JA MATERIAALIT

Kylmälaitteet sisältävät huomattavia määriä solustettua palosuojaamatonta polyuretaania lämpöeristeenä sekä lisäksi muovisia pintoja ja lokeroita, mistä johtuen kylmälaitteiden potentiaalinen paloteho on hyvin suuri. Polyuretaania on tyypillisessä jääkaappipakastimessa noin 9 kg, josta on solustuskaasuna käytettyä syklopentaania noin 500 g. Polyuretaanin taustamateriaalina käytetään kylmälaitteissa yleisesti joko kartonkia tai aaltopahvimallista polypropeenaa. Kylmälaitteen sisäseinässä ja ovien pintamateriaalina on tyypillisesti lämpömuovattua iskunkestävää polystyreenia PS-HI (Polystyrene, High Impact). Yhdessä jääkaappipakastimessa sitä on noin 5-6 kg.

Palotehoa nostaa huomattavasti kylmälaitteen rakenne ja sijoittelu, jotka on suunniteltu takaamaan normaalitoiminnassa laitteelle riittävä jäähdytysilman saanti. Valitettavasti tämä mahdollistaa palotilanteessa palamiseen tarvittavan ilman pääsemisen esteettä palopesäkkeeseen. Kylmälaitteessa tyypillinen syttymislähde on ylikuumentunut kompressorin vikaantunut

käynnistysrele tai jonkin sähköliitoksen löysyydestä johtuva suuri liitosresistanssi, joka johtaa liitoksen ylikuumentumiseen. [1,2,3]

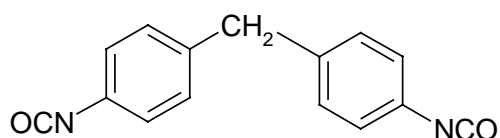
Kylmälaitteiden lämmöneristemateriaalina käytetty polyuretaanivaahdo tuottaa palaessaan suuren palotehon lisäksi vielä muita muoveja enemmän hiilimonoksidia (CO) ja syaanivetyä (HCN), jotka yhdessä aiheuttavat eniten kuolemia tulipaloissa. Näiden lisäksi syntyviä myrkyllisiä palamistuotteita ovat polyuretaanin molekyyli-rakenteesta riippuen: typen oksidit, nitriilit, tolueenidi-isosyanaatti (TDI) ja muut mahdolliset isosyanaatit. [6,7]

Uutena näkökulmana paloissa syntyvien myrkyllisten kaasujen suhteen on tullut esille syaanivedyn (HCN) mahdollinen hiilimonoksidille altistava vaikutus. Syaanivetyä syntyy typpipitoisten yhdisteiden, kuten polyuretaanivaahdon, villan, synteettisen kumin ja polyamidin palaessa. Sen vaikutus on suurimmillaan palon alkaessa juuri ennen lieskahdusta ja myöhemmin liekittömän palamisen vaiheessa. Tämä mantelintuoksuinen kaasu on myrkyllinen jo huomattavasti pienempinä pitoisuuksina kuin hiilimonoksidi (CO). IDHL (Immediately Dangerous for Life and Health)-taso on HCN:llä 50 ppm kun se CO:lla on 1200 ppm. Palon alkuvaiheessa saattaa palavasta materiaalista ja olosuhteista riippuen syaanivetyä syntyä määrällisesti jopa yhtä paljon kuin häkää. Vaikka yleisin varsinainen kuolinsyy tulipalon uhreilla on liiallinen veren COHb-pitoisuus (häkämyrkytys), voi etenkin palon varhaisessa vaiheessa runsaasti muodostuva syaanivety lamauttaa henkilön toimintakyvyn ja aiheuttaa tajuttomuuden jo pieninä pitoisuuksina sekä näin altistaa henkilö hiilimonoksidin vaikutuksille. Palon alkuvaiheessa, kun häkäpitoisuus on vielä niin alhaalla, ettei se estäisi pelastautumista, voi HCN aiheuttaa tajuttomuuden. Tällöin henkilö jatkaa tajuttomana hengittämistä, ja veren COHb-pitoisuus nousee tappavaksi. Kuolinsyytä tutkittaessa voidaan henkilön päätellä kuolleen häkämyrkytykseen, eikä syaanivedyn vaikutusta välttämättä edes huomata. [9]

Kylmälaitteiden lämmöneristemateriaalien tärkeimpiä ominaisuuksia valmistuksen ja käytön kannalta palo-ominaisuuksien lisäksi ovat pieni lämmönjohtavuus, riittävä mekaaninen kuormankantokyky ja kestävyys, riittävä adheesio ympäröiviin materiaaleihin, kosteuden sitomattomuus ja näiden ominaisuuksien ajallinen pysyvyys.

Millään muulla teknisellä polymeerillä ei ole niin montaa muotoa kuin polyuretaanilla. Lähtöainekemiasta riippuen voidaan valmistaa sekä kertakäyttö- että kestämuoveiksi luokiteltavia lopputuotteita. Polyuretaania valmistetaan askelpolymeroimalla alkoholin -OH -ryhmä ja isosyanaatin -N=C=O -ryhmä, jolloin erilaiset funktionaaliset ryhmät reagoivat keskenään ja lopputulokseksi muodostuu uretaaniryhmä. Siinä kertaantuu yksikköjä, jotka sisältävät karakteristisen -NH-COO- -ryhmän. Käytettävä polyoli on sekoitus erilaisia, muun muassa polyestere- ja polyeetteripohjaisia monenarvoisia alkoholeja, joista osa on aromaattisia, rengasrakenteisia yhdisteitä. Lopullinen rakenne riippuu pitkälti funktionaalisten ryhmien määrästä lähtömonomeereissa. Kylmälaitteiden lämpöeristeenä käytettävässä jäykässä polyuretaanissa suuri määrä funktionaalisia ryhmiä johtaa voimakkaasti ristisilloittuneeseen kertamuovityyppiseen polymeeriin. [4,5]

Kylmälaitteiden polyuretaanivaahdon valmistuksessa yleisesti käytössä oleva isosyanaatti on difenyyli-metaani 4,4'-di-isosyanaatti (MDI) (Kuva 1).



MDI monomeeri

Kuva 1. *Difenyylimetaani 4,4'-di-isosyanaatin rakennekaava.*

Solustaminen voi tapahtua ponneainelisäyksen ohella myös käyttämällä polymerisoinnissa vapautuvaa kaasua solustusaineena. Tästä esimerkkinä polyuretaanin valmistuksessa käytetyn isosyanaatin ja veden reagoidessa syntyvä hiilidioksidi.

Tehdyissä palokokeissa testattiin pääasiassa kaupallisista kylmälaitteista irrotettua polyuretaanivaahtoa ja erilaisia kaupallisia taustamateriaaleja sekä eri tavoin palosuojattuja laboratoriovalmisteisia polyuretaanivaahtoja. Kokeiltaviksi palonestoaineiksi polyuretaanivaahdolle valittiin polyuretaanien palosuojaukseen sopivat ammoniumpolyfosfaattipohjainen Exolit APP 422, alumiinioksidin trihydraatti (ATH) sekä pääosin punaista fosforia oleva Exolit RP 602. Näitä seostettiin eri määriä polyuretaanivaahdon lähtöaineisiin ennen vaahdon polymeerointia. Tutkituissa kaupallisissa lämmöneristeissä käytetyn polyuretaanivaahdon solustuskaasuna ei oltu enää käytetty aiemmin yleistä freonia, vaan se oli korvattu syklopentaanilla.

HAPPI-INDEKSIIN MÄÄRITYS

Materiaalille voidaan määrittää alhaisin huoneenlämpötilassa palamista ylläpitävä happipitoisuus, LOI-indeksi (Limiting Oxygen Index). Tässä työssä käytetty laitteisto oli Stanton Redcroftin FTA Flammability Unit (Kuva 2). Laitteistossa pystytään säätämään ja mittaamaan rajoitettuun palotilaan virtaavan hapesta ja typestä muodostuvan kaasuseoksen prosentuaalista happipitoisuutta sekä kaasuseoksen virtausnopeutta. Jos palorintama etenee yli 65 mm materiaalissa katsotaan sen olevan palavaa kyseisessä happipitoisuudessa.



Kuva 2. *Happi-indeksin määrittämiseen käytetty laite, FTA Flammability Unit.*

Yleisesti happi-indeksin merkityksestä voidaan sanoa, että mitä suurempi happi-indeksi materiaalilla on, sitä vaikeammin materiaali syttyy ja palaa. Mittauksien tuloksista materiaaleille määrättyneet alimmat huoneenlämmössä palamista ylläpitävät happipitoisuudet (LOI-arvot) luetellaan taulukossa 1.

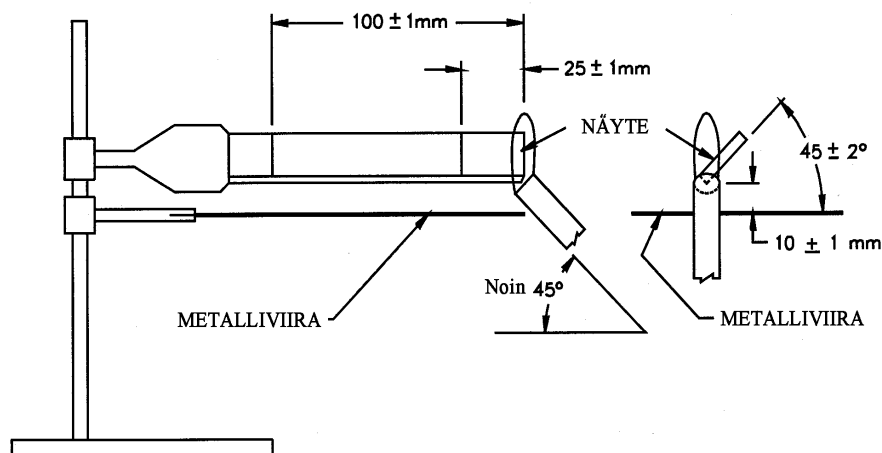
Taulukko 1. Näytteiden LOI-arvot.

Näyte	LOI-arvo (%)
PUR, UPO	19,5
PUR, Helkama	18,9
PUR, Rosenlew	20,3
PUR, Eurotech	19,3
PUR, Iberna	19,7
Taustamuovi, UPO	19,7
Taustapahvi, Helkama	20,9
Taustamuovi, Rosenlew	19,1
Taustamuovi, Eurotech	19,5
Taustamuovi, Iberna	18,7
PUR, EiPE	20,7
PUR, AP 422	22,4
PUR, AP 422 + ATH	23,2
PUR, RP 602 2 %	21,8
PUR, RP 602 4 %	22,3
PUR, RP 602 6 %	22,5
PUR, RP 602 8 %	22,7

Ilman tavanomainen happipitoisuus on 21 %.

PALAVUUSTESTI UL-94 MATERIAALILLE VAAKATASOSSA

UL-94.7 (Underwriters Laboratories Inc.) testi määrittelee materiaalin palamiselle vaakatasossa luokituksen HB ja haluttaessa palorintaman etenemisnopeutta kuvaavan lineaarisen palonopeuden V. Tämä testi on yhtenevä standardien ASTM D 635, D 4804, IEC 707 ja ISO 1210 kanssa. Kuvasta 3 löytyy perusperiaate koejärjestelystä sekä näytekappaleen sytytyksestä. Sytytyksessä käytetään standardinmukaista sytytintä vakiovirtauksella ja vakiokaasulla.



Kuva 3. UL-94.7 Palavuustesti vaakatasossa, koejärjestely. [8]

Materiaali voidaan määrittellä luokkaan HB, jos:

- palorintama ei etene yli 40 mm/min 75 mm:n matkaa koskien 3,0 – 13,0 mm paksuisia näytteitä
- palorintama ei etene yli 75 mm/min 75 mm:n matkaa alle 3,0 mm paksuilla näytteillä
- palaminen tyrehtyy ennen 100 mm:n merkin saavuttamista

Jos kolmen näytteen erästä yksi näyte ei läpäise koetta, koestetaan uusi kolmen kappaleen koe-erä, josta kaikkien on läpäistävä vaatimukset, jotta materiaalille voidaan määrittellä luokitus HB. [8]

Testatuista tehdasvalmisteisista materiaaleista HB-luokituksen saavutti vain Helkaman taustapahvi ja silläkään ensimmäisessä polttoerässä yksi näyte ei täyttänyt vaatimuksia. Tällöin suoritettiin standardin mukaisesti toinen polttoerä, jonka kaikki näytteet läpäisivät standardin vaatimukset. Tehdasvalmisteiset polyuretaanivaahdot paloivat erittäin nopeasti, eivätkä päässeet lähellekään HB-luokitusta.

Laboratoriovalmisteinen suojaamaton polyuretaanivaahdot paloi hitaammin kuin tehdasvalmisteiset, mutta sekään ei päässyt lähelle HB-luokitusta. Se ei myöskään 'rätissyt' palaessaan tehdasvalmisteisten tavoin. Näistä paloeroista voi päätellä laboratoriovalmisteisessä -vaahdossa olevan pienemmän syklopentaanimäärän hidastavan palonopeutta ja rauhoittavan muutenkin palamista.

Laboratoriovalmisteisilla palonestoaineella käsitellyillä polyuretaanivaahdoilla oli huomattavasti muita vaahdota paremmat palo-ominaisuudet. Kaikki RP 602-pitoiset näytteet saivat HB-luokituksen ja AP 422-pitoinen näyte pääsi melko lähelle tätä luokitusta. Runsaammalla AP 422-seostuksella olisi luokitus oletettavasti saavutettu myös tällä palonestoaineella. Epäviraalisen polttokokeen perusteella paras RP 602-vaahdot saavutti jopa UL V-0 luokituksen. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 2.

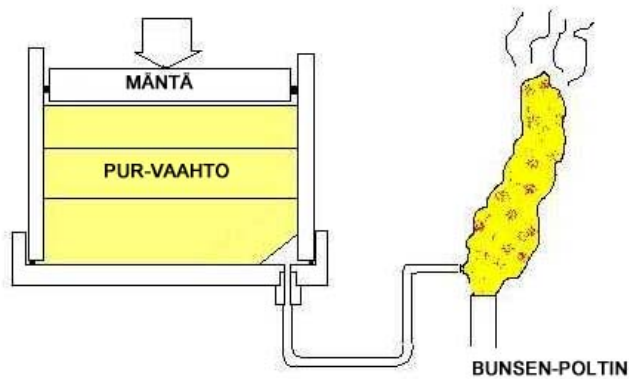
Taulukko 2. Palavuustestien (UL-94.7) tulokset.

Näyte	Paloaika (s) / 25 – 100 mm merkki (tai matka merkitty erik- seen)	Lineaarinen palonopeus V (mm/min)	Muuta
PUR, UPO	5	900	Paloi erittäin nopeasti 'rätisevällä' äänellä, jäljelle jäi hiiltynyt kappale. Voimakas musta savu.
	9	500	
	6	750	
PUR, Helkama	8	563	Kuten edellinen.
	7	643	
	7	643	
PUR, Rosenlew	9	500	Kuten edellinen.
	6	750	
	9	500	
Taustamuovi, UPO	50	90	Tiputti palaessaan ensin palamattomia, sitten palavia pisaroita. Lievä musta savu.
	50	90	
	47	96	
Taustapahvi, Helkama	55	82	Ensimmäisellä 3:n kpl:n polttosarjalla yksi näyte ei läpäissyt HB-luokan vaatimuksia. Testattiin uusi sarja, joka täytti vaatimukset. Näytteet eivät palaessaan juurikaan savunneet.
	62	73	
	65	69	
	71	63	
	67	67	
	61	74	
Taustamuovi, Rosenlew, aallot poikittain	27	167	Tiputti palaessaan palavia pisaroita. Musta savu.
	29	155	
	27	167	
Taustamuovi, Rosenlew, aallot pitkittäin	32	141	Kuten edellinen.
	37	122	
	33	136	
PUR, EiPE1	29	155	Ei palaessaan rätissyt kuten kaupalliset polyuretaanivaahdot Mustaharmaa savu.
	26	173	
	31	145	
PUR, AP 422	25 mm 30 s	50	Kuten edellinen mutta tiputti kuumia tarttuvia kappaleita palaessaan. Materiaali ei aivan saavuttanut luokitusta HB
	72	63	
	67	67	
PUR, RP 602 2 %	45 mm 36 s	75	Näytteet sammuiivat ennen 100 mm merkin saavuttamista vaikka palo eteni nopeasti. Luokitus HB.
	10 mm 6 s	100	
	15 mm 12 s	75	
PUR, RP 602 4 %	10 mm 5 s	120	2. ja 3. näyte sammui jo ennen 25 mm merkkiä. Luokitus HB.
	-	-	
	-	-	
PUR, RP 602 6 %	-	-	Palo ei edennyt 25 mm merkkiin asti. Paloi vain bunsen-liekin kohdalta. Luokitus HB.
	-	-	
	-	-	
PUR, RP 602 8 %	-	-	Kuten edellinen
	-	-	
	-	-	

¹ Laboratoriovalmisteinen polyuretaanivaahdo, jossa ei ollut palonestoainetta.

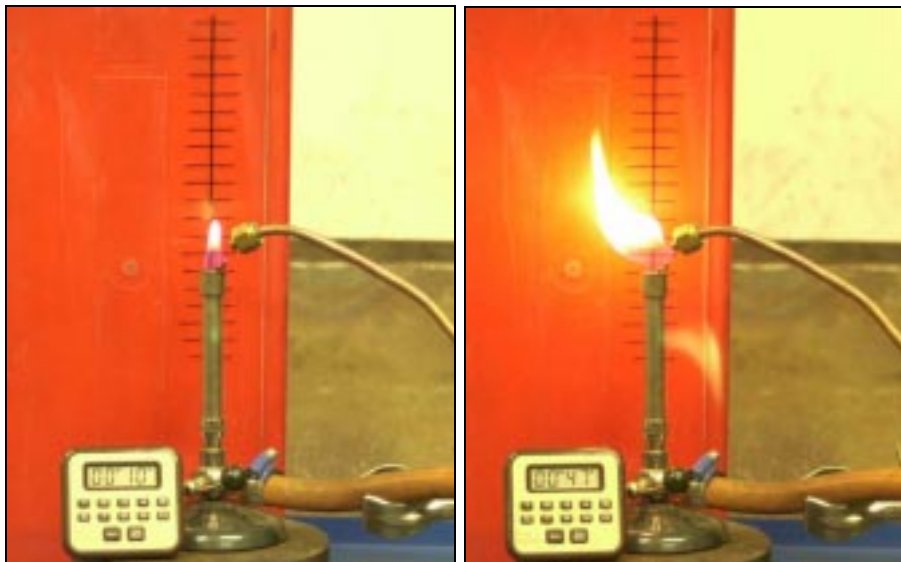
POLYURETAANIVAHDON SOLUSTUSKAASUJEN POLTTOKOE

Solukaasujen vaikutuksen polyuretaanivaahdon palamis- ja syttymisominaisuuksiin selvittämiseksi tehtiin polttokoe solukaasuille. Kokeessa puristettiin mekaanisesti noin kolmesta litrasta kylmälaitteen polyuretaanivaahtoa osa solukaasuista irti muovimatriisista ja johdettiin kaasuvirtaus putkella bunsen-liekkiin. Kokeen suoritusperiaate on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Polyuretaanivaahdon solukaasun polttokoejärjestely.

Vaahdosta puristettu kaasu kasvatti bunsen-liekin korkeutta yli kaksinkertaiseksi ja liekin tilavuutta moninkertaiseksi. Tilanne ennen ja jälkeen kaasun vapautumista selviää kuvista 5 a ja 5 b.



5.a

5.b

Kuvat 5.a. ja b. Purkautuvan polyuretaanivaahdon solukaasun vaikutus bunsen-liekkiin.

- a) Puristusaika 10 s. -kaasu ei vielä purkaannu,
- b) Puristusaika 47 s. -kaasu on purkaantumassa.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Polyuretaanivaahdon palaessa syntyy erityisen paljon vaarallista hiilimonoksidia (CO) ja syaanivetyä (HCN). Vaikka polyuretaanivaahdon nettolämpöarvo (23 - 28 MJ/kg) on muovien keskiarvon alapuolella, tuottaa erityisesti kylmälaite palaessaan erittäin suuren lämpötehon, jopa yli 2 000 kW. Tämän aiheuttaa palosuojaamattoman, kuten kodin kylmälaitteissa, vaahdon sekä vaahdon taustamateriaalin helppo palavuus, runsas vaahtomäärä ja kylmälaitteiden palamisen ilmansaantia edistävä rakenne.

Kylmälaitteiden palo-ominaisuudet paranisivat huomattavasti, jos nykyinen palava lämmöneriste korvattaisiin palamattomalla. Laboratoriossa valmistettujen palosuojattujen polyuretaanivaahdojen polttokokeiden perusteella polyuretaanivaahdokin on mahdollista saada hitaammin syttyväksi ja huonommin palavaksi ilman halogeenipitoisia palonestoaineita ainakin fosforipitoisilla palonestoaineilla. Valmistetuista palosuojatuista vaahdoista moni sai luokituksen HB/UL-94 ja epävirallisissa mittauksissa parhaat ylsivät luokittukseen V-0. Palonestoaineiden käyttö parantaisi kylmälaitteiden paloturvallisuutta joko estämällä kokonaan polyuretaanivaahdon syttymisen tai ainakin antamalla lisää aikaa pelastautumiseen ja sammutustoimiin.

Polyuretaanivaahdon taustamateriaalin merkitys kylmälaitteen palo-ominaisuuksiin on huomattava. Palon leviäminen polyuretaanivaahtoon voitaisiin estää tai sitä voitaisiin merkittävästi ainakin hidastaa valitsemalla polyuretaanin taustamateriaaliksi palamatonta, kuumuudessa muotonsa pitävä materiaali, jolla on pieni lämmönjohtavuus.

Tehtyjen tutkimusten perusteella myös kylmälaitteiden polyuretaanivaahdon solukaasut ovat herkästi palavia. Nykyään kylmälaitteissa vaahdon solustuskaasuna käytetty syklopentaani on voimakkaasti palava kaasu (nettolämpöarvo 43,8 MJ/kg), joka lämpökuorman vaikutuksesta purkautuessaan ja syttyessään lisää polyuretaaniin kohdistuvaa lämpökuormaa kiihdyttäen polyuretaanivaahdon syttymistä ja edistäen sen palamista. Jonkun vähemmän tulenaran tai palamista hillitsevän hyvät lämmöneristysominaisuudet omaavan solustusaineen, esim. hiilidioksidin, käytön tutkimiseen kannattaisi panostaa lisää myös kovalla polyuretaanivaahdolla.

Yleisesti voidaan mainita, että vaikka palosuojatut muovit usein tuottavat palaessaan enemmän myrkyllisiä kaasuja kuin suojaamattomat, jäävät suojatuilla kokonaispäästöt paljon suojaamattomia pienemmiksi jos ne toimivat tarkoitetulla tavalla eli estävät palon syttymisen.

LÄHDELUETTELO

1. Nurmi, V-P., Säskilähti, V-M., Törmänen, M. Hietaniemi, J. Mangs, J., Hakkarainen, T. 2001. Sähkölaitteiden palo-ominaisuudet ja sähkölaittepalojen sammuttaminen. TUKES-julkaisu 1/2001. Helsinki. 92 s.
2. Mannila, J. 2002. Kylmälaitteiden lämmöneristemateriaalien palo-ominaisuudet. TUKES-julkaisu 1/2002. Helsinki. 88 s.
3. Nurmi, V-P. 2001. Sähköpalojen riskienhallinta. TUKES-julkaisu 3/2001. Helsinki. 113 s.
4. Babrauskas, W., Grayson, S.J. 1996. Heat release in fires, London, UK, Chapman & Hall. 644 s.
5. Järvelä, P., Pääkkönen, E. 1991. Muovituotteiden valmistusmenetelmät. Luentomoniste. TTKK, Muovitekniikan laitos. 309 s.

6. Grand, A. R., Wilkie, C. 2000. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Marcel Dekker, Inc. NY. 592 s.
7. Horrocks, A.R., Price, D. 2001. Fire Retardant Materials. Woodhead Publishing Limited. England. 429 s.
8. UL-94. 2000. Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Underwriters' Laboratories Inc. USA. 39 s.
9. Simonson, M. Formation of hydrogen cyanide from materials present in domestic applications. Conference proceedings of 9th Fire Science & Engineering Conference Interflam 2001. Edinburgh, 17-19th September 2001. Interscience Communications Limited. ss. 49-60

KIITOKSET

Tutkimus oli osa Turvatekniikan keskuksessa (TUKES) vuonna 1996 aloitettua sähkön paloturvallisuuden kehittämiseen tähtäävää tutkimusohjelmaa. Tutkimus toteutettiin TUKESin rahoituksella VTT Valmistustekniikan, TTKK:n Materiaaliopin/muovitekniikan ja TUKESin yhteistyönä. Haluamme osoittaa suuret kiitokset monipuolisesta ja hyvästä yhteistyöstä professori Pentti Järvelälle TTKK:lta ja TkL Marke Kalliolle VTT:ltä..

Lisäksi haluamme kiittää Jussi Virtasta Helkama Forstelta, Svante Pahlmania Suomen Tectradelta ja Hannu Kurkea Clariant Finlandista heidän antamastaan avusta, joka mahdollisti tutkimuksen toteuttamisen lopullisessa laajuudessaan. Kiitokset kuuluvat myös Veli-Matti Sääs-kilahdelle² ja Mikko Törmäselle TUKESista, Pekka Lintulalle VTT:ltä sekä Pirkko Etelä-aholle TTKK:lta.

² Sääs-kilahi työskentelee nykyisin Ilmailulaitoksen palveluksessa.