

H SZIGETEL K TERMOANALITIKAI VIZSGÁLATA KÖRNYEZETSZENNYEZÉS SZEMPONTJÁBÓL

Absztrakt

Napjainkban az energiahatékonysági modernizáció egyre nagyobb szerepet kap, hiszen a nem megújuló energiaforrások kizsákmányolása és a szén-dioxid kibocsátás egyre elharapódzóbb jelenséggé válik. Ez azonban maga után vonja az éghető h szigetelők magas fokú használatát, így épülettüzek esetén a környezetterhelés sem válik elhanyagolhatóvá. A kiválasztott h szigetelő anyagokat termikusan elemeztük termogravimetriával, differenciális termikus analízissel és on-line kapcsolt tömegspektrométeres fejlődő gáz-analízissel (TG/DTA-MS). A mérések célja, hogy a vizsgált minták tömegváltozását és a h effektusokat vizsgáljuk a h mérséklet függvényében, illetve hogy felderítsük, a hevítés során fejlődnek-e gázok és ha igen, mikor. Bemutatjuk a mérések módszereit, eszközeit, az adatfeldolgozás menetét és a kiértékelést. A termoanalitikai vizsgálatok kimutatták, hogy a népszerű habok (polisztirol és poliuretán) a levegőben, 900 °C-ig tartó hevítés során tömegüknek több mint 90%-át elveszítették, míg a kietgyapot szigetelés csupán 6%-át. Továbbá a m anyag h szigetelők gázkibocsátása is igen magas értéket mutat a kietgyapothoz képest. A tömegveszteségek mindig gáznemű termékek eltávozásával jelentkeztek, de további fontos tényező az is, hogy a gázképződés milyen legalacsonyabb h mérsékleten indul meg. Ez azért fontos, mert a gázképződés és a káros anyag megjelenés már a közvetlen égés-lánghatás előtt jelentkezik, de akár az oltás után is.

Kulcsszavak: m anyag h szigetelők égése, polisztirol és poliuretán habok, termoanalitikai vizsgálatok

THERMOANALYTICAL EXAMINATION OF THERMAL INSULATION MATERIALS FROM ENVIRONMENTAL VIEW

Abstract

Today, the modernization of the efficient energy use is becoming more and more important, because the exploitation of non-renewable energy sources and carbon dioxide emission become progressive phenomena. This entails the regular use of the combustible heat insulator materials; therefore, in case of building fires the environmental impacts are not negligible. The authors analyse the thermal insulation materials by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) and also by evolved gas analysis performed by a mass spectrometer (EGA-MS) coupled online to the TG/DTA device. The aim of the measurements is to examine the weight loss of the examined samples, the occurring heat effects and the evolved gases as a function of the temperature. The authors present the method of measurement, the process of data processing and the evaluation. The thermoanalytical investigations showed that the popular foams (polystyrol, polyurethane) had more than 90 % mass loss during their annealing in air at 900 °C; while the rock wool insulation had only 6%. Furthermore, the gas release of the plastic heat insulating materials was also considerably higher compared to rock wool. As a result of the paper, it is possible to determine the lowest temperature where the gas release starts. This is important because the gas production takes place both already before the direct burning flame happens, and even after the fire extinguishing.

Keywords: burning of the plastic thermal insulators, polystyrene, polyurethane foams, thermoanalytical tests

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az energiahatékonysági modernizáció egyre nagyobb szerepet kap, hiszen a nem megújuló energiaforrások kizsákmányolása és a szén-dioxid kibocsátás egyre elharapódzóbb jelenséggé válik. Ez azonban maga után vonja az éghető szigetelőanyagok magas fokú használatát, így épületek esetén a környezetterhelés sem válik elhanyagolhatóvá. Szigetelőanyagok vizsgálata nem csak építőanyagokra, hanem oltóanyagokra is kiterjed, erre volt már példa hazánkban is [1] [2]. Szintén nem elhanyagolható, hogy a modern mérnöki módszerek alkalmazásával szintén befolyásolható akár az épületek életciklusa is. [3]

Számos irodalom létezik különféle anyagok, polimerek égésgázaival kapcsolatban (1. táblázat [4]). Mi azt a kérdést tettük fel, hogy ezek a gázok mennyi anyag elégekor, milyen hőmérsékleten jelennek meg, mert ezek a pirolízis jellemzők vezetnek az anyagok tűvesélyességéhez.

Hőszigetelő anyag típusa	Füst átláthatósága*		Füstgáz toxikussága** (mennyiség egysége mg/g)					
	Összesített sűrűségi adal	Maximális optikai sűrűség	CO	CO ₂	HCN	HCl	HBr	SO ₂
PIR	165	52	598	1170	34	28	0	0,5
PUR	585	182	442	1375	38	45	0	0,5
XPS (expandált polisztirolhab)	230	170	96	1041		4	16	0,5
EPS (extrudált polisztirolhab)	28	60	165	1881		1	3	0,5
Üvegyapal	4	1	25	136				0,4
Kőzetgyapot	0	0	17	83				

1. táblázat: Hőszigetelő anyagok füstgázának toxikussága. Forrás: [4]

2. VIZSGÁLATI MINTÁK

Összesen öt, gyakran elforduló és ismert hőszigetelő mintát választottunk ki vizsgálatra (1. ábra):

1. Expandált polisztirol szigetelés;
2. Poliuretán hab szigetelés;
3. Kőzetgyapot szigetelés;
4. Tűzgátló PUR szigetelés;
5. Aerogel (Pyrogel) szigetelés.



1. ábra: Vizsgált hőszigetelő minták

3. TERMOANALITIKAI MÉRÉSEK (TG/DTA-MS)

A termikus analízis körébe tartoznak azon módszerek, melyekkel egy anyag valamely fizikai vagy fizikai-kémiai tulajdonságának változását mérjük a hőmérséklet függvényében. A legelterjedtebb módszerek közé tartozik a tömegváltozás vizsgálata. A termogravimetriás (TG) mérés során a minta tömegének változását a hőmérséklet függvényében regisztráljuk. A kapott görbe minőségi és mennyiségi információkat mutat a kezdetben jelenlévő, valamint a termikus bomlás során létrejövő vegyületekről. A vizsgálat kiértékelhető adatai például a bomlás hőmérséklete és a tömegváltozás mértéke. Hasonlóan elterjedt a bomlás során lejátszódó reakciók, változások hőszínezetének mérése differenciális termikus analízissel (DTA) [5].

A méréseket és az eredmények kiértékelését a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkaszerkezetében lévő készülékeken és eszközökön végeztük. A vizsgálatok célja, hogy alapot teremtsünk a hatékonyabb megoldások felé, hiszen gazdaságossági szempontokat figyelembe

véve viszonylag kevés hazai kutatás foglalkozik [6]. H kibocsátás hatásával nem csak hazánkban, hanem külföldön is foglalkoznak szerzők [7].

A kiválasztott mintákon termikus elemzést végeztünk, melyet kib vítettünk fejlőd gáz-analízissel. A fejlőd gázok tömegspektruma alapján megállapíthatjuk, hogy a hevítés során távoznak-e, továbbá mikor távoznak a fejlőd gázok.

3.1. A mérések leírása

A mérések során egy TA Instruments SDT 2960 típusú szimultán TG/DTA készüléket használtuk, továbbá a fejlőd gáz-analízishez egy Balzers Instruments Thermostar GSD 300T típusú, kvadrupól iondetektorral működő tömegspektrométert (2. ábra). A minták platina tégelyben kerültek a kemencébe. A mérések során törekedtünk arra, hogy olyan körülményeket teremtsünk, amelyek egy valószínű esetén is fennállhatnak. Így került kiválasztásra a 900 °C fokig való hevítés, valamint a levegő atmoszféra és a 20 °C/perces felfűtési sebesség. Mielőtt a mérést megkezdtük, várni kellett, míg a palackból jövő szintetikus levegő kiszorította a légköri levegőt és a mérő készülék a modell atmoszférával telítődött. Ezt követően elindítottuk a minták hevítését. A kb. 45 perc mérési időtelte után a mérés automatikusan leállt, és visszahűtés következett.



2. ábra: A TA Instruments SDT 2960 típusú szimultán TG/DTA készülék és a hozzá on-line kapcsolt Balzers Instruments Thermostar GSD 300T tömegspektrométer

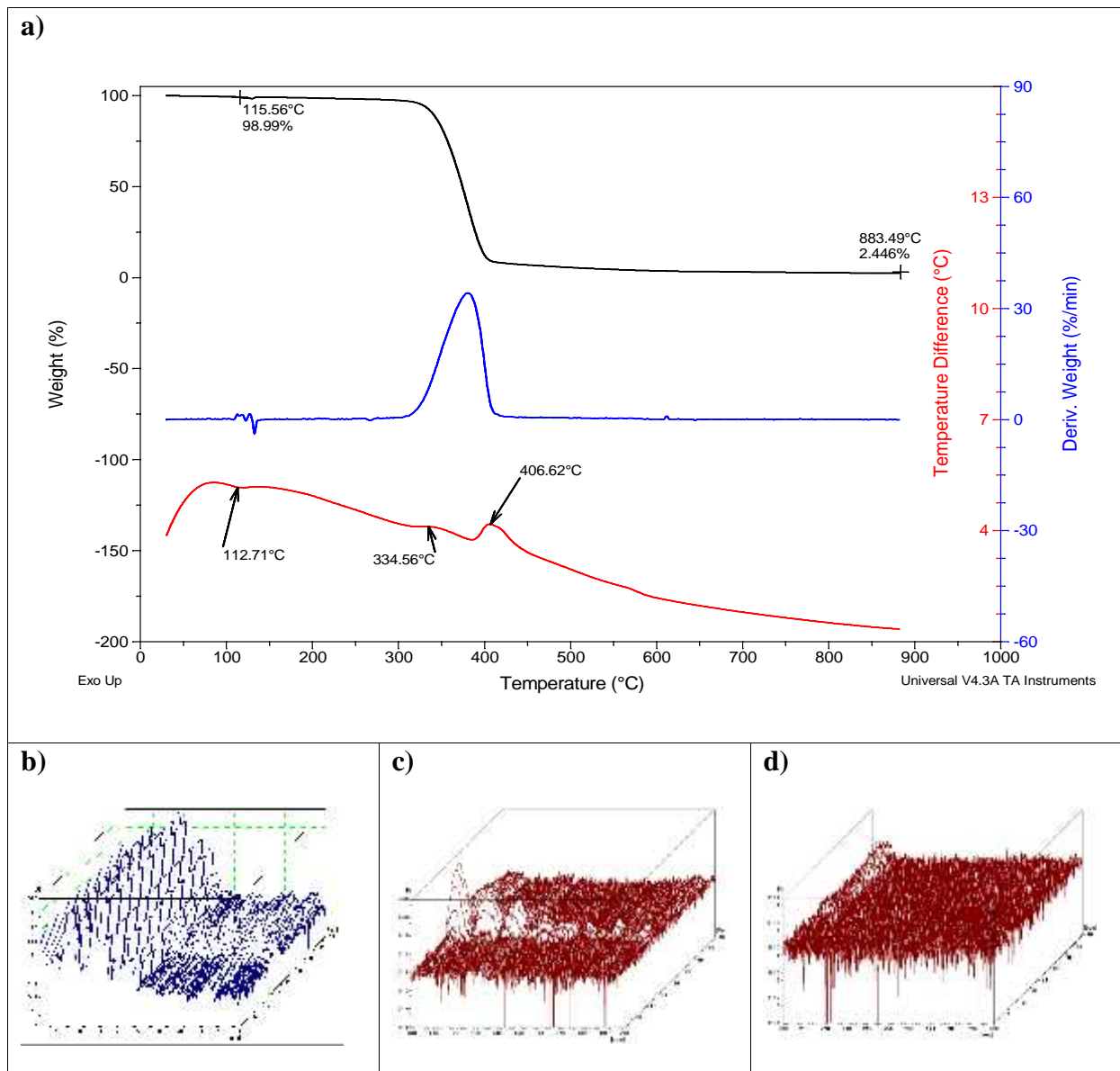
A termikus analízis során mértük:

- a tömegszázalékos csökkenést (TG görbe – fekete szín);
- a tömegváltozás sebességét (DTG görbe, a TG görbe deriváltja – kék szín);
- a minta és a referencia közötti hőmérsékletkülönbséget a tömegcsökkenéshez tartozó endoterm vagy exoterm folyamat megállapítása céljából (DTA görbe - piros szín);

3.2. Eredmények és értékelésük

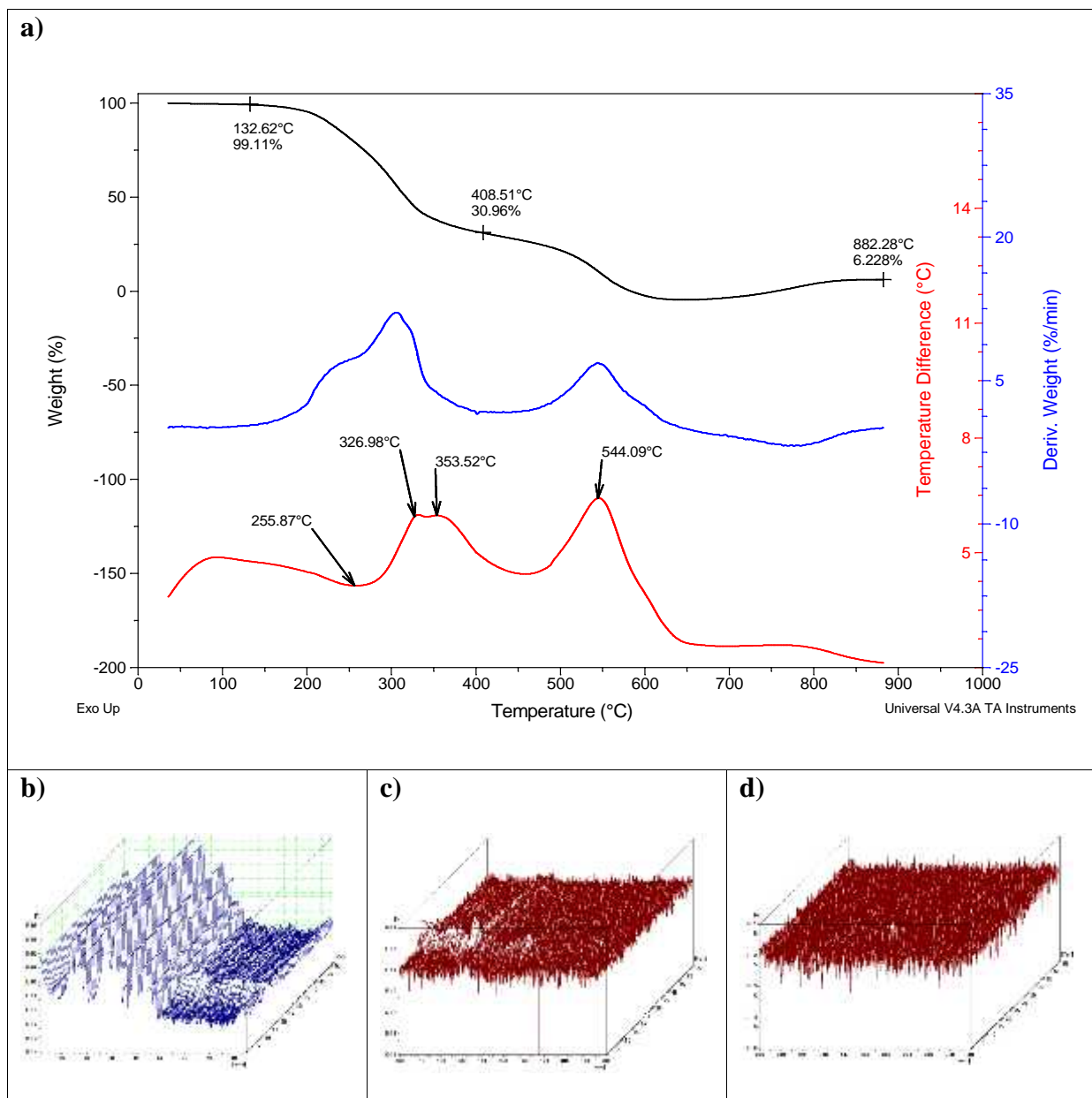
A fejlődő gáz-analízis során azt figyeltük, hogy a minta hevítése során mikor és milyen hőmérsékleten jelennek meg a gázok. A fejlődő gáz-analízis során 1-300 m/z (a képeken amu = atomic mass unit) tömegszám tartományban pásztáztuk a fejlődő gázok fragmentumionjait ún. scan üzemmódban.

Az *expandált polisztirol szigetelés* esetében 3,0199 mg tömegű minta került mérésre (3. ábra, 2. táblázat). A termóanalitikai görbéken látható, hogy levegő atmoszférában 900 °C-ig hevítve a tömegének a 97,5%-át elvesztette. 350 °C és 400 °C között következik be a tömegvesztés jelentős része (kb. 82 %-a). A hevítés során a polimer bomlott, majd elégett, amit exoterm hőeffektus kísért (3. ábra). A bomlás első lépésében (116 °C alatt) a fizikailag abszorbeált víz távozik el, melyet a DTA görbén kis endoterm csúcs jelez (112,7 °C). A második lépésben (300-400 °C) többek között szén-dioxid (CO^{++} , 44 m/z), víz (H_2O^+ , 18 m/z), valamint különféle szerves fragmentumok (CH_2^+ , 14 m/z; C_2H_3^+ , 27 m/z; C_4H_9^+ , 57 m/z; C_6H_5^+ , 77 m/z) fejlődnek. A 334,5 °C-nál és 406,6 °C-nál lévő exoterm csúcsok arra utalnak, hogy a minta elégett ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^+$, 60 m/z).



3. ábra: Az expandált polisztirol hab TG/DTG/DTA (a) és MS eredményei: b) 1-100 m/z, c) 100-200 m/z és d) 200-300 m/z tartományban (az MS mérési ciklusok kb. 1 percenként, vagyis 20 °C-onként kerültek felvételre)

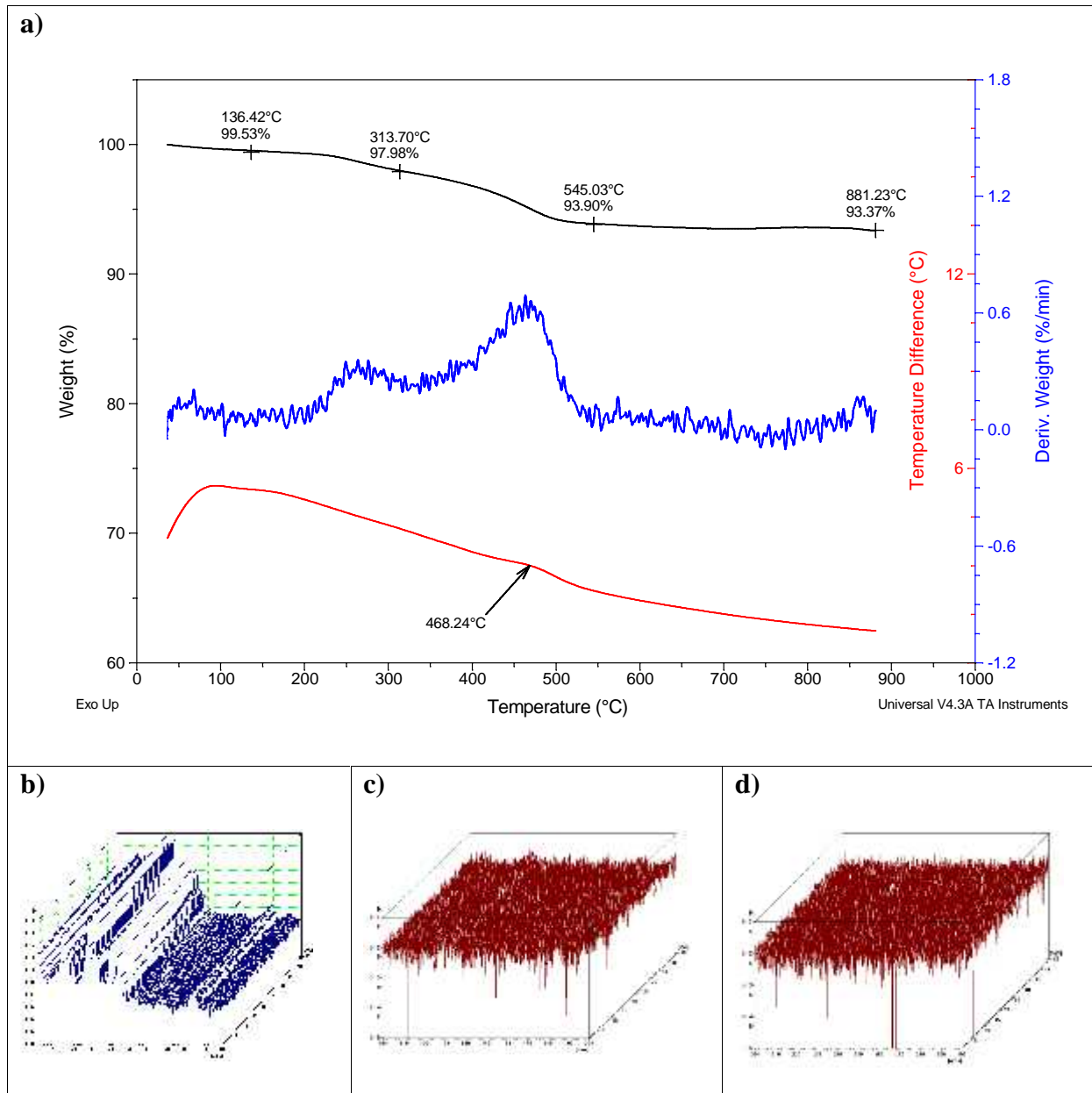
A poliuretán hab h szigetel b l összesen 4,25 mg tömeg minta került mérésre (4. ábra, 2. táblázat). A bomlás abszorbeált víz eltávozásával indult (132 °C alatt). A második lépcsőben, 132 és 409 °C között a TG görbe jelentős tömegcsökkenést mutat, amellyel egy időben a DTA görbén endoterm (255,9 °C) és exoterm csúcsok jelennek meg (327,8 és 353,5 °C), előbbi bomlásra, utóbbiak a bomlott anyag és a fejlődött gázok égésre utalnak. A fejlődött gázanalízis alapján szén-dioxid (CO^{++} , 14 m/z), víz (H_2O^+ , 18 m/z), és a poliuretán mintából származó számos egyéb szerves fragmens (CH_2^+ , 14 m/z; NH^+ , 15 m/z; C_2H_3^+ , 27 m/z; CO^+ , 28 m/z; C_4H_9^+ , 57 m/z; NHCO_2^+ , 59 m/z; C_6H_5^+ , 77 m/z) távozott el. A TG görbén látható harmadik tömegcsökkenést (kb. 26 %) a DTA görbén exoterm csúcs (545,9 °C) kíséri, utalva a levegő atmoszférában történő égésre, ami feltehetően a visszamaradt kátrányos rész oxidációjához kapcsolódik. Az expandált polisztirol h szigetel mintához hasonlóan a poliuretán hab bomlása is 100 °C felett kezdődött, továbbá látható, hogy a vizsgált minta tömegének 93,78%-át elvesztette a 900°C fokos hevítés során (4. ábra).



4. ábra: A poliuretán hab TG/DTG/DTA (a) és MS eredményei: b) 1-100 m/z, c) 100-200 m/z és d) 200-300 m/z tartományban (az MS mérési ciklusok kb. 1 percenként, vagyis 20 °C-onként kerültek felvételre)

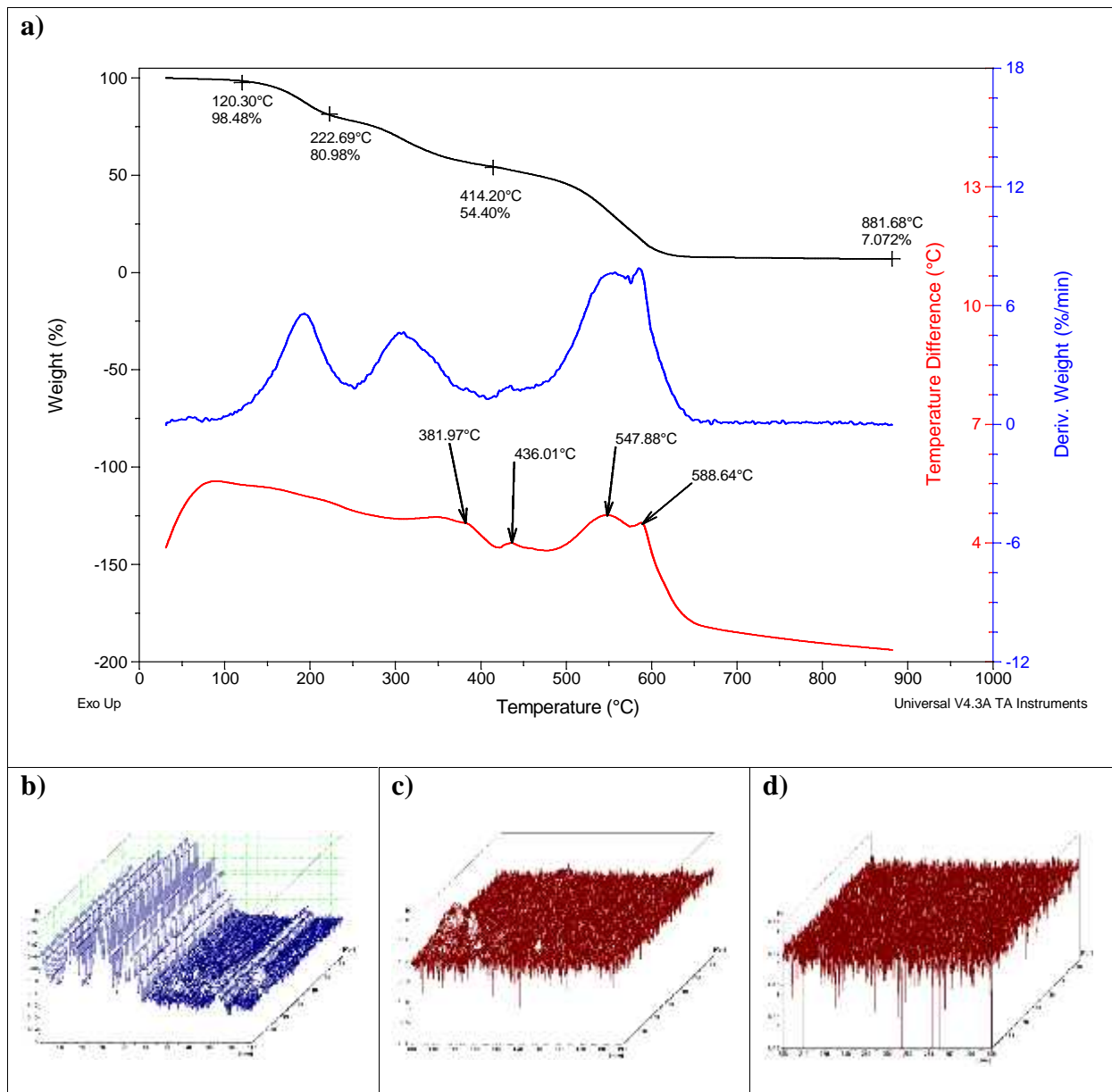
A kizetgyapot h szigetel anyagról felvett görbékrl konstatálható (5. ábra, 2. táblázat), hogy az el z két vizsgált h szigetel anyaggal szemben 900 °C fokos hevítés során mindösszesen 6,6 % a tömegvesztés (5. ábra). A bomlás els lépcs jében adszorbeált és kemisorbeált víz távozik a mintából (136 °C alatt), melyet további 3 másik bomlási szakasz követ. A következ

lépcs kben szén-dioxid (CO^{++} , 14 m/z), víz (H_2O^+ , 18 m/z), illetve további szerves ionok távoznak (CH_2^+ , 14 m/z; C_2H_3^+ , 27 m/z; CO^+ , 28 m/z).



5. ábra: A k zetgyapot TG/DTG/DTA (a) és MS eredményei: b) 1-100 m/z, c) 100-200 m/z és d) 200-300 m/z tartományban (az MS mérési ciklusok kb. 1 percenként, vagyis 20 °C-onként kerültek felvételre)

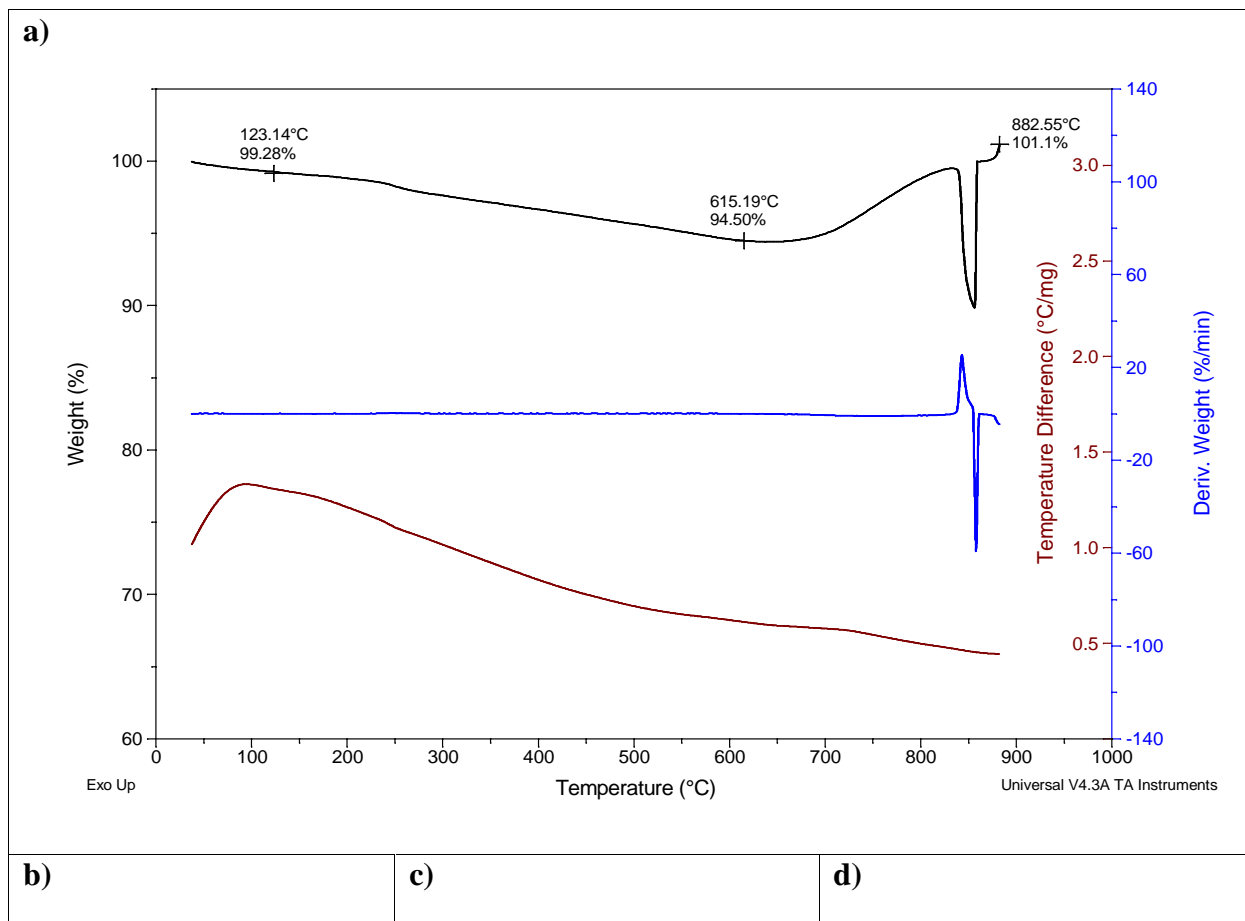
A t zgátló PUR TG/DTA görbéin (6. ábra, 2. táblázat) meglepő, nem várt módon mint a t zgátló hab elveszíti tömege 93 %-t. A hevítés során több lépcsőben bomlott és égett el a minta exoterm h effektusokkal kísérvé. A gázfejlés során távozó gázok között szén-dioxid (CO^+ , 14 m/z), víz (H_2O^+ , 18 m/z), további szerves fragmenseket detektáltunk (CH_2^+ , 14 m/z; NH^+ , 15 m/z; C_2H_3^+ , 27 m/z; CO^+ , 28 m/z; C_4H_9^+ , 57 m/z; NHCO_2^+ , 59 m/z; C_6H_5^+ , 77 m/z).

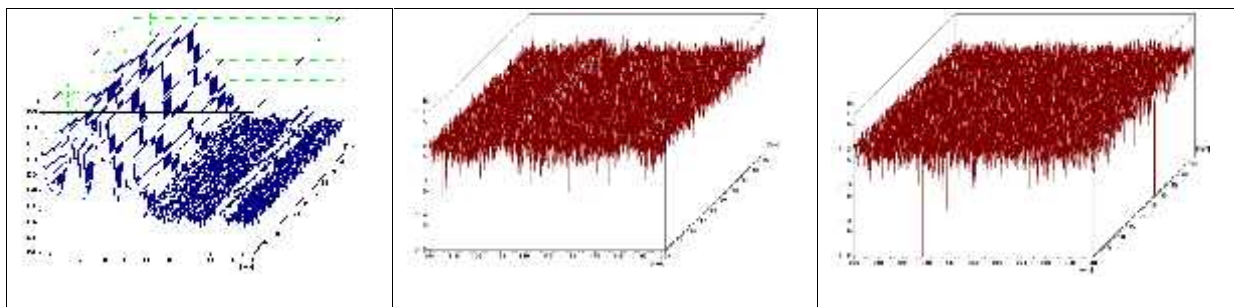


6. ábra: A t zgátló PUR TG/DTG/DTA (a) és MS eredményei: b) 1-100 m/z, c) 100-200 m/z és d) 200-300 m/z tartományban (az MS mérési ciklusok kb. 1 percenként, vagyis 20 °C-onként kerültek felvételre)

Az Aerogél (Pyrogél) típusú hőszigetelő az összes vizsgálati minta közül a legnagyobb stabilitást mutatja (7. ábra, 2. táblázat). Ez egy új hőszigetelő anyagtípus, amely még nem terjedt el, de tulajdonságai alapján tűzveszélyes helyekre alkalmazható, tömegcsökkenése a kőzetgyapoténál is valamivel kedvezőbb (5,5 %). A kedvező termoeanalitikai viselkedése valószínűleg a ragasztóanyagok melléadását jelenti.

A bomlása 2 lépésben zajlott, az elsőben abszorbeált és kemisorbeált víz távozott el (123 °C alatt), a másodikban pedig gázfejlődést mértünk. A 830 °C körül megjelenő csúcs, mérési hiba, ez figyelmen kívül hagyandó. A képződő gázok között szén-dioxid (CO_2^+ , 44 m/z), víz (H_2O^+ , 18 m/z, valamint szerves fragmensek (CH_2^+ , 14 m/z; C_2H_3^+ , 27 m/z; C_4H_9^+ , 57 m/z); távoztak a mintából.





7. ábra: Aerogél (Pyrogel) TG/DTG/DTA (a) és MS eredményei: b) 1-100 m/z, c) 100-200 m/z és d) 200-300 m/z tartományban (az MS mérési ciklusok kb. 1 percenként, vagyis 20 °C-onként kerültek felvételre)

Nyilvánvalóan a legérdekesebb kérdés, hogy a termoanalitikai eredmények hogyan viszonyulnak a vizsgált hőszigetelő anyagok tűzvédelmi osztályaihoz. A polisztirol és a poliuretán, PUR hőszigetelő k 900 °C-on, 45 perc letelte után a tömegüknek több mint 90 %-át elveszítették, míg a kőzetgyapot és aerogél (pyrogel) nagyjából 6 %-ot veszített tömegéből (2. számú táblázat). Az adatok alapján megállapítható, hogy a közönséges polisztirol és poliuretán habok tűzvédelmi jellemzői nem elégségesek. Az, hogy milyen gázok fejlődtek a mérés során, jelen dolgozat nem tartalmazza, azonban javaslataim között további kutatásként említésre kerül.

2. táblázat: Vizsgált minták tömegvesztesége hevítés során.

Vizsgált anyag	Bemért mennyiség (mg)	Tömegveszteség (mg)	Tömegveszteség (%)
Polisztirol hab	3,01	2,94	97,5
Poliuretán hab	4,25	3,99	93,8
Kőzetgyapot	4,42	0,29	6,7
Tűzgátló PUR hab	3,2	2,97	93
Aerogél (pyrogel) nemez	3,8	0,19	5,2

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Egy épület z során keletkező környezetszennyezés egyes esetekben nagyobb mértékű lehet, mint az épület fűtése által okozott káros anyag kibocsátás, ezért javasoljuk a hőszigetelő anyagok területtel szembeni viselkedésével kapcsolatban további kutatási lehetőségeként a fejlődő gázok azonosítását, kiemelten a légköri szennyezést, ahogy ez a vasúti szabványokban már létezik. E vizsgálatoknak hatékony megoldása lehet a saját mérési program írásával megvalósuló termikus analízis tömegspektrométerrel kapcsolt mérése, mely során 64 csatornán figyelhetők a megadott tömegszám tartományba eső, kiválasztott ionok intenzitásának értékei. A termikus vizsgálatokon kívül a fejlődő gázok mérése gázkromatográfiás vagy akár Dräger gázelemzők használatával is megvalósítható. Ezen kívül az alkalmazott oltóanyagok által történő környezetszennyezés kérdésköre sem elhanyagolható. Sajnos, ami környezetvédelmi szempontból megfelelő hőszigetelő anyag, az nem minden esetben felel meg területvédelmi szempontból. További kutatási terület lehet a hőszigetelő anyagoknak égéskésleltetvel való kezelésének vizsgálata.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] RESTÁS Á: Módszertani tanulmányok oltóhabok hatékonyságának vizsgálatához: Az oltási képesség meghatározása a felületen maradás arányának vizsgálatával. Védelem Tudomány, 1 (1) (2016) pp. 1-14
- [2] RESTÁS Ágoston: Módszertani tanulmányok oltóhabok hatékonyságának vizsgálatához: Az oltási képesség meghatározása a szigetelő hatás vízgyengítéssel történő kifejezésével. Védelem Tudomány, 1 (2) (2016) pp. 447-460
- [3] ÉRCES G, RESTÁS Á: A komplex területvédelem fejlesztése – mérnöki módszerek a területvizsgálatban. Védelem-Katasztrófa-Tűz-és Polgári Védelmi Szemle 23 (1) (2016) pp. 19-23
- [4] LESTYÁN M.: Bárhonnan is próbáljuk vizsgálni a polisztirol hab éghet! http://biosolar.hu/stuff/uploads/polisztirol_hab_eghe.pdf. (2017. március).
- [5] Termoanalitikai vizsgálatok.

http://www.nanocolltech.com/upload/3._termoanalitikai_vizsgalatok_.pdf (2017. március).

[6] BODNÁR L, RESTÁS Á, XU Q: Conceptual Approach of Measuring the Professional and Economic Effectiveness of Drone Applications Supporting Forest fire Management. *Procedia Engineering*, 211: (2018) pp. 8-17

[7] XU Q, CONG J, MAJLINGOVA A, RESTAS A: Discuss the heat release capacity of polymer derived from microscale combustion calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 130 431 (2017) p. 10

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetet mondanak az anyagi támogatásért: NKFI K 124212, NKFI TNN_16 123631, Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (2015-2019, Szilágyi Imre Miklós). A VEKOP-2.3.2-16-2017-00013 projekt keretében folyó kutatásokat az Európai Unió és Magyarország Kormánya támogatta az Európai Regionális Fejlesztési Alap hozzájárulásával. Az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-17-3-I és ÚNKP-17-4-IV és kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült (ÚNKP-17-3-I-BME-192 – Nagyné Kovács Teodóra, ÚNKP-17-4-IV-BME-188 – Szilágyi Imre Miklós).

Ragács Nikoletta okleveles környezetmérnök, t zvédelmi szakmérnök szakos hallgató, Szent István Egyetem Ybl Miklós Építéstudományi Kar T z- és Katasztrófavédelmi Intézet

Email: ragacsnikoletta@gmail.com

Orcid: 0000-0003-1120-9515

Nagyné Kovács Teodóra doktorandusz hallgató MTA-BME M szaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

Email: kovacs.teodora@mail.bme.hu

Orcid: 0000-0002-2476-4895

Dr. Szilágyi Imre Miklós egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegésmérnöki és Biomérnöki Kar

Email: imre.szilagyi@mail.bme.hu

Orcid: 0000-0002-5938-8543

Dr. Kerekes Zsuzsanna egyetemi docens, laborvezető, Szent István Egyetem Ybl Miklós
Építéstudományi Kar Tűz- és Katasztrófavédelmi Intézet

Email: kerekes.zsuzsa@ybl.szie.hu;

Orcid:0000-0002-4286-2333