

Henry Matinlauri

# POLYURETAANIPOHJAISEN SAND- WICH-RAKENTEEN PALONKESTO

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Toukokuu 2020

# TIIVISTELMÄ

Henry Matinlauri: Polyuretaanipohjaisen sandwichrakenteen palonkesto  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikan Kandidaatin-tutkinto-ohjelma  
Toukokuu 2020

---

Rakennusteollisuudessa käytettävät niin sanotut sandwich-elementit ovat tutkimuksen ja kehityksen tarpeessa tiukentuneiden lainsäädäntöjen myötä ja pyrittäessä energian kulutuksen vähentämiseen. Jäykät solumuovit, kuten polyuretaani ja sen eri modifikaatiot (esimerkiksi polyisosyanuraatti) ovat tyypillisiä rakennusteollisuuden sandwich-elementtien ydinkerrosmateriaaleja. Palonkestävyyttä pidetään muoviydinkerroksellisten sandwich-elementtien haittapuolena verrattaessa epäorgaaniseen mineraalivillaeristeeseen. Toisaalta muoviydinkerroksen lämmönjohtavuus on epäorgaanista mineraalivillaa parempi. Elementtien palonkestävyyteen voidaan vaikuttaa ydinkerroksen koostumuksen ja lisäaineiden kautta.

Tässä kandidaatintyössä on tarkoitus selvittää kirjallisuustutkimuksen avulla ydinmateriaalitaan polyuretaanipohjaisten sandwich-elementtien palonkestävyyttä ja löytää ratkaisuja, miten rakennusteollisuus voisi parantaa elementtien ydinmateriaalien palonkestävyyttä. Tutkimuskysymykset, joihin tämä tutkimus antaa vastauksia ovat seuraavat:

1. Polyuretaani eristemateriaalina sandwich-elementeissä
2. Polyuretaanin palo-ominaisuudet ja keinot niiden parantamiseen

Aluksi työssä perehdytään rakennuselementtien rakenteeseen ja vaatimuksiin Suomen rakennusmääräyskokelman mukaisesti. Seuraavassa luvussa selvitetään polyuretaanin kemialla. Viimeisessä kappaleessa perehdytään palamiseen ja polyuretaanin palonestoaineisiin.

Työssä havaittiin, että palon aikana tulee erityisesti huomioida orgaanisen materiaalin savuntuotto ja pisaroiden muodostuminen. Polyuretaania valmistaessa on kiinnitettävä huomio isosyanaatin ja polyolin valintaan. Kemian kannalta oivalliseksi valinnaksi osoittautui korkean metyleenidifenyyliidi-isosyanaatti (MDI) tai polymeerisen MDI:n arvona omaava isosyanaatti, joka sekoitetaan polyesteripohjaisen polyolin kanssa. Vaikka polyuretaanien palonestoaineiden lisääminen on haastavaa, oli kirjallisuudessa mainittu toimivina konsepteina muun muassa laajeneva grafiitti, pii- ja fosforipohjaiset palonestoaineet.

Tulosten perusteella voidaan pohtia millainen palonkestävyys ydinmateriaalilla tulisi olla. Esimerkiksi voisi analysoida materiaaleista vapautunutta energiamäärää, savukaasujen laatua ja pitoisuuksia. Löytyisikö ratkaisu kenties polyolien vaihtamisesta, jolloin tarvitsisi perehtyä paremmin polyolien kemiaan? Myös happipitoisuuden määrittäminen ja tuhka-analyysi voisi olla ratkaisu selvittämään tarkemmin, miten testatun polyuretaanin koostumus olisi hyvä valinta. Vaikka palonkestävyydeltään löytyisi kirjallisuudesta hyviä vaihtoehtoja, aina ei ole tarpeeksi tarkkaa tietoa saatavilla siitä, että olisiko kyseinen materiaali sandwich-elementin kokonaisuuden kannalta järkevä valinta.

Avainsanat: sandwich-elementti, polyuretaani, palonestoaine.

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen yliopiston tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunnalle.

Tahdon erityisesti kiittää ohjaajani TkT Ilari Jönkkäriä mielenkiinnosta työn ohjaamista kohtaan sekä avusta etenkin työn viimeistelyn ohjauksen kanssa. Kiitos kuuluu myös perheelleni.

Tampereella, 26.5.2020

Henry Matinlauri

## SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. RAKENNUSELEMENTIT .....	2
2.1 Rakenteen vaatimukset.....	3
2.2 Rakenteiden palo-ominaisuudet.....	4
2.2.1 Ympäristöministeriön asetus rakennusten paloturvallisuudesta.....	4
2.2.2 Rakennusmateriaalien palonkestoon vaikuttavat ominaisuudet.....	7
3. POLYURETAANI .....	9
3.1 Polyolit .....	10
3.2 Isosyanaatti.....	12
3.3 Vaahdon rakenne.....	13
3.4 Lisäaineet .....	14
3.5 Polyisosyanuraatti.....	15
4. PALAMINEN .....	17
4.1 Mitä palo on .....	17
4.2 Palonestoaineiden toimintamekanismit .....	18
4.2.1 Fysikaalinen metodi .....	19
4.2.2 Kemiallinen metodi.....	19
4.3 Polyuretaanin palonestoaineet .....	20
4.3.1 Laajeneva grafiitti palonestoaineena .....	21
4.3.2 Piipohjaiset palonestoaineet .....	22
4.3.3 Fosforipohjaiset palonestoaineet.....	22
5. YHTEENVETO.....	24
LÄHTEET .....	25

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

APP	ammoniumpolyfosfaatti
ATH	alumiinitrihydraatti
CFC	kloori-fluori-hiili yhdiste
DMMP	dimetyyli metyylifosfonaatti
HCFC	vety-kloori-fluori-hiili yhdiste
MDI	metyleenidifenyyliidi-isosyanaatti
PMDI	polymeerinen diisosyanaatti
PIR	polyisosyanuraatti
PUR	polyuretaani
RakMK	rakentamismääräyskokoelma
TCEP	tris(2-kloorietyyli) fosfaatti
TCPP	tris(1-kloori-2-propyyli) fosfaatti
TDCPP	tris(1,3-dikloori-2-propyyli) fosfaatti
TDI	tolueenidi-isosyanaatti
$\lambda$	lämmönjohtavuus
$\rho$	tiheys
H	Lämpöarvo
J	Joule
K	Kelvin
kg	kilogramma
m	metri
R	lämmönvastustus arvo
U	lämmönläpäisykerroin
Q	lämpömäärä ( $\text{MJ}/\text{m}^2$ ) (Identtinen R-arvoon)
$Q_v$	lämpömäärä kuutiossa ( $\text{MJ}/\text{m}^3$ )
W	Watti

# 1. JOHDANTO

Modernissa yhteiskunnassa vaalitaan ja vaaditaan yhä enenevässä määrin energian kulutuksen pienentämistä. Euroopan parlamentin ja neuvoston laaditussa direktiivissä 2010/31 on seuraava vaatimus: ” Valtioiden on varmistettava, että: a) 31 päivään joulukuuta 2020 mennessä kaikki uudet rakennukset ovat lähes nollaenergiarakennuksia.” Tutkimuksia ja vaatimuksia täyttäviä rakennuksia on jo rakennettu, mutta ovatko nämä tiiviit ja talotekniikaltaan kalliit ratkaisut toimivia koko elinkaaren ajaksi?

Kylmissä kuin myös erittäin lämpimissä olosuhteissa vaaditaan uusilta rakennuksilta yhä parempaa eristävää ominaisuutta. Eristävän materiaalin oikea valinta auttaa vähentämään hukkaan heitettyä energiaa. Kaikki tämä perustuu materiaalien lämmöneristyskykyyn. Materiaalissa lämpö siirtyy aineesta toiseen johtumalla, konvektiolla ja/tai lämpösäteilemällä. Rakennustekniikassa käytettyjä lämmöneristeitä ovat muun muassa mineraalivillat (lasivilla ja vuorivilla), puukuitueristeet (selluloosa), pellavakuitueriste, sahanpuru, puukuitulevyt, polystyreenilevyt ja polyuretaanivaahdot.

Muita asioita, jotka vaikuttavat kokonaisrakenteen käytännöllisyyteen ja tulee ottaa huomioon eristemateriaalin valinnassa, ovat valitsevat sääolosuhteet, asentamisen yksinkertaisuus, kestävyys (heikentyminen puristuksessa, kosteus, hajoaminen, jne.), asennettujen kappaleiden vaihtaminen elinkaaren päätyttyä, kustannustehokkuus, myrkyllisyys, palonkestävyys, ympäristöystävällisyys ja kestävä kehitys. Usein käytetään useiden materiaalien yhdistelmiä saavuttamaan optimi lopputuote. Tämä kuitenkin vaatii jokaisen materiaalin tarkastelua aluksi erikseen ja lopuksi yhtenä kokonaisuutena käytettävässä tuotteessa.

Tässä kandidaatintyössä tarkastellaan kirjallisuusselvityksen avulla rakennusteollisuudessa käytettävän sandwich-elementin polyuretaanivaahdon soveltuvuutta ydinmateriaaliksi ja erityisesti vaahdon toimintaa palonkeston kannalta. Luvussa 2 perehdytään rakennuselementtien vaatimuksiin ja standardien määritelmiin rakenteiden palo-ominaisuuksista. Kolmannessa luvussa selvitetään polyuretaanin rakennetta. Neljännessä luvussa käydään läpi palamista ja sen leviämisen estämisen kinetiikkaa.

## 2. RAKENNUSELEMENTIT

Rakennusteollisuudessa sandwich-rakenteita eli kuormaa kantavaa tai kantamatonta metalliohultevypintaista eristuselementtiä käytetään esimerkiksi rakennusten julkisivuissa, väliseinissä sekä yläpohja- ja osastoivissa rakenteissa. Tyypillisimpiä käyttökohteita ovat maatalousrakennukset, teollisuusrakennukset, voimalaitokset, liikerakennukset, varastot, kylmätilat, erilaiset puhdastilat ja urheilurakennukset.

Yksinkertaisesti ilmaistuna kerrosrakenteellinen paneeli eli sandwich-elementti koostuu kahdesta suhteellisen ohuesta, tiheästä ja korkealujuuksisista levyistä, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa suhteellisen paksun mutta kevyen ydinmateriaalin välityksellä. Levymateriaalina voidaan käyttää esimerkiksi alumiinia, terästä, balsaa, kumia, kuitulujitettua muovia tai jopa betonia. Ydinmateriaalina voi toimia muun muassa hunajakennorakenteet, vaahdotetut muovit tai mineraalivilla. [1, s. 39-45]

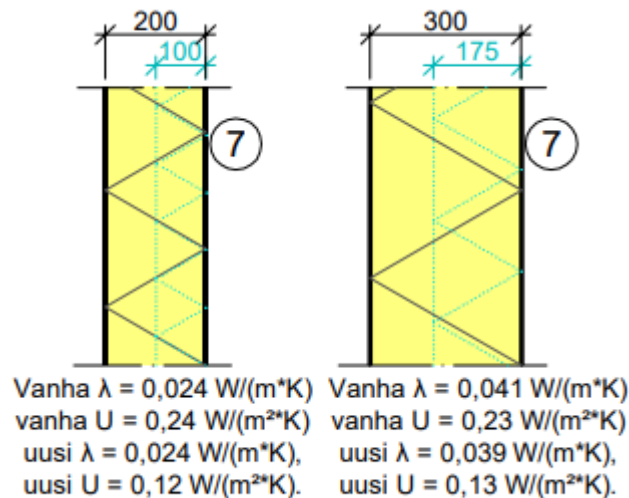
Ydinmateriaalien yhdistäminen komposiittirakenteeksi mahdollistaa ominaislujuudeltaan ja jäykkyydeltään hyvän rakenteen. Mikään sandwich-rakenteen elementeistä ei ole yksinään luja eikä jäykkä. Vasta yhdistettynä varsinaiseksi sandwich-rakenteeksi löytyy tuotteelta toivotut ominaisuudet. Esimerkiksi vaahdotetuilla muoveilla tai mineraalivilla on hyvä lämmöneristysominaisuus, jota voidaan vasta hyödyntää, kun eristävä materiaali on suojattu kosteudelta vesitiiviillä ja diffuusiota estävällä pintakerroksella. Teräsohultevyissä lommahduksen estoon paremmat lujuus- ja jäykkyysominaisuudet saavutetaan vasta, kun levy on vahvistettu sopivalla ydinmateriaalilla. Rakennuksiin liitettäviltä elementeiltä vaaditaan kuormankantokykyä, eristekerroksen suojaamista mekaaniselta rasitukselta, sisäpinnan ruosteensuojausta, sään ja kosteuden kestoja sekä ydinmateriaalin lämpö- ja äänieristyskykyä. [1, s. 43-45]

Sandwich-rakenteiden tutkimus sisältää rakenteiden ydin- ja pintakerrosten sekä kiinnitysten rakenteellisten ominaisuuksien identifioimisen ja mallintamisen, rakenteen kestävyden arvioimisen ottaen huomioon myös ajan vaikutuksen, mitoitusmallien kehittämisen eri kuormitustilanteille ja rakenteen korjaamiseen, vahvistamiseen ja verhoamiseen liittyvän tekniikan. Tutkimuksissa käytetään sekä laskennallisia että kokeellisia menetelmiä. [2]

## 2.1 Rakenteen vaatimukset

Rakennuksiin liitettäviltä rakenteilta vaaditaan muun muassa mekaanista lujuutta ja vakautta, paloturvallisuutta, terveellisyttä, käyttöturvallisuutta, esteettömyyttä, äänieristystä, luonnonvarojen kestäväää käyttöä sekä lämmöneristystä ja energiatehokkuutta. Näitä perusvaatimusten ominaisuuksien raja-arvoja määritellään ympäristöministeriön rakennustuotteita koskevilla lainsäädännöllä. Nämä lainsäädännöt on koottu Suomen rakentamismääräyskokoelmaan (RakMK). [3][4]

Tässä kandidaatintyössä perehdytään rakenteissa käytettäviin ydinmateriaaleihin painottaen polyuretaanipohjaisia valintoja pohjautuen lämmöneristyskykyyn kuitenkin unohtamatta paloturvallisuuden merkitystä. Rakenteita pyritään tyypillisesti esittämään rakennekuvissa, joita mahdollisesti käytetään tulevan kohteen rakentamisessa. Kuvassa 1 esitetään tyypillisiä rakennekuvia sandwich-rakenteista sekä näissä vaadittavia lämmönjohtavuus  $\lambda$ - ja lämmönläpäisykerroin  $U$ -arvoja. [1, s. 36] Lämmönjohtavuudella  $\lambda$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) kuvataan lämpövirran tiheyttä jatkuvuustilassa pituusyksikön paksuisen tasaineisen kerroksen läpi, kun lämpötilaero ainekerroksen pintojen välillä on yksikön suuruinen. Lämmönläpäisykerroin  $U$  ( $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) havainnollistetaan lämpövirran tiheyttä, joka jatkuvuustilassa läpäisee rakennusosan. Lämpötilaero eri puolilla olevien ympäristöjen välillä on yksikön suuruinen.



**Kuva 1.** Tyypillinen rakennekuva pelti-eriste-pelti-sandwich-rakenteesta sekä näissä vaadittavat lämmönjohtavuus  $\lambda$ - ja lämmönläpäisykerroin  $U$ -arvot [1, s. 44].



Kuvan 1 rakennekuvassa esitetyt elementit noudattavat RakMK C3:n mukaisia U-arvoja vuodelta 2007. Kuvassa 1 vasemmalla puolella on esitetty pelti-eriste-pelti-elementti käyttäen polymeeripohjaisia ratkaisuja ja oikealla puolella on mineraalivillaan perustuva ratkaisu. Taulukossa 1 esitetään uusille rakenteille määritellyjä U-arvoja suhteessa vanhoihin arvoihin. [1, s. 22-23]

**Taulukko 1.** U-Arvo ( $Wm^{-2}K^{-1}$ ) vanhoille sekä uusille rakenteille [1 s. 22-23].

Rakenne	Vanha U-Arvo ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )	Uusi U-Arvo ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )
Ulkoseinä	0,24	0,12
Yläpohja, ulkoilmaan rajoittuva alapohja	0,15	0,08
Ryömintätilaan rajoittuva alapohja	0,19	0,14
Maata vastaan oleva rakennusosa	0,24	0,12

Lahdensivun et al. [1] mukaan U-arvolaskennassa ei oteta huomioon luonnollisen konvektion vaikutusta lämmöneristeen eristyskykyyn. Eristekerroksen paksuus vaihtelee rakenteissa ja voi kasvaa niin suureksi, että luonnollisen konvektion vaikutus on standardien mukaan huomioon tiettäviä lämmöneristetyyppejä käytettäessä. Lahdensivu et al. [1] toteavatkin, että käytännössä vaikutus otetaan huomioon käyttämällä eristetyyppejä, jolla on riittävän pieni ilmanläpäisevyys tai pienentämällä luonnollisen konvektion vaikutusta rakenteellisilla toimenpiteillä. RakMK C4:ssä esitetään rakenteissa käytettäville lämmöneristeille seuraavia lämmönjohtavuusarvoja: pehmeä ja kova lämmöneriste  $\lambda = 0,036 Wm^{-1}K^{-1}$ , puhallusvilla  $\lambda = 0,04 Wm^{-1}K^{-1}$  ja tehokas eriste  $\lambda = 0,024 Wm^{-1}K^{-1}$ . [5, s. 15-21]

## 2.2 Rakenteiden palo-ominaisuudet

### 2.2.1 Ympäristöministeriön asetus rakennusten paloturvallisuudesta

Ympäristöministeriön asetusten mukaisesti vuoden 2018 rakentamismääräyskokoelma määrittelee rakennusten paloturvallisuuden. Rakennusmateriaalien ja rakennustuotteiden paloluokitus määritellään niiden paloteknisen käyttäytymisen perusteella standardi-

perheen SFS-EN 13501 mukaisesti. Ensimmäiseksi rakennukset jaetaan neljään paloluokkaan P0, P1, P2 ja P3. [6, s. 3]

Rakentamismääräyskokoelmassa [6] todetaan paloluokista seuraavaa: käytettäessä paloluokkaa P0 rakennuksen suunnittelu on toteutettu oleellisilta osin tai kokonaan hyödyntäen oletettua palonkehitykseen perustuvaa menettelyä. Paloluokassa P1 oletetaan rakennuksen kantavien rakenteiden pääsääntöisesti kestävän paloa sortumatta. Rakennuksen kokoa tai henkilömäärää ei ole tarvetta rajoittaa. Paloluokkaan P2 kuuluvan rakennuksen kantavien rakenteiden vaatimukset voivat olla paloteknisesti luokan P1 tasoa matalampia. Turvallisuustason riittävyys taataan asettamalla erityisesti seinien, sisäkattojen ja lattioiden ominaisuuksille vaatimuksia. Käyttötavasta riippuen kerroslukua ja henkilömääriä myös rajoitetaan. Paloluokkaan P3 kuuluvan rakennuksen kantaville rakenteille ei aseteta erityisvaatimuksia palonkeston suhteen. Riittävä turvallisuustaso saavutetaan rakennuksen kokoa ja henkilömääriä rajoittamalla. [6, s. 3-5]

Rakennustarvikkeiden paloluokat määritellään materiaalin palavuuden tai palamattomuuden perusteella, joten palokäyttäytymistä täsmennetään syttymisherkkyys- ja palon leviämislukilla. Määräys luokittelee rakennustarvikkeet taulukon 2 mukaisesti. [7, s. 7-8]

**Taulukko 2.** *Rakennustarvikkeiden paloluokat [7, s. 7-8].*

A1	Ei osallistu lainkaan paloon (kivi, betoni, tiilet, teräs, vuorivilla jne.)
A2	Osallistuminen paloon on erittäin rajoitettu (samoja kuin A1, muutta lisäksi sisältää pieniä määriä orgaanisia yhdisteitä)
B	Osallistuminen paloon on hyvin rajoitettu (eri tavoin pinnoitettuja kipsilevyjä)
C	Osallistuu paloon rajoitetusti (fenolivaaho)
D	Osallistuminen paloon on hyväksyttävissä (puutuotteet jne.)
E	Käyttäytyminen palossa on hyväksyttävissä (huokoinen puukuitulevy, muovieristeet jne.)
F	Käyttäytymistä ei ole määritelty (tuotteet, joita ei ole testattu)

Taulukossa 2 esiteltyjä luokkia täsmennetään palotilanteessa savuntuottoa kuvaavilla luokilla taulukon 3 esittämällä tavalla. Erillinen lisämerkintä merkitään lisäämällä s-kirjain ja numero. [7, s. 7-8]

**Taulukko 3.** Savuntuottoa kuvaavat luokat [7, s. 7-8].

s1	savuntuotto on erittäin vähäistä
s2	savuntuotto on vähäistä
s3	ei täytä s1 eikä s2 vaatimuksia

Palon aikana materiaalista irti lähteneet palavat osat tai pisarat merkitään myös rakennustarvikkeeseen. Tämä ilmaistaan lisämerkillä d ja numerolla Taulukossa 4 on esitetty irtoavien palavien osien tai pisaroiden luokittelu. [7, s. 7-8]

**Taulukko 4.** Palavien osien tai pisaroiden luokittelu [7, s. 7-8].

d0	palavia pisaroita tai osia ei esiinny
d1	palavat pisarat tai osat sammuvat nopeasti
d2	palavien pisaroiden tai osien tuotto ei täytä d0 eikä d1 vaatimuksia

Rakennusasetusten mukaisesti A1 luokkaan hyväksytään ilman testausta ja luokitusta muun muassa seuraavat rakennusmateriaalit: betoni, sementti, luonnonkivi, mineraalivilla, useimmat metallit ja tiilet. Tämä ei kuitenkaan poissulje sitä, että käytettävät materiaalit olisivat täysin turvallisia palon edetessä. Esimerkiksi teräksen lujuus laskee lämpötilan kohotessa ja täten teräs on palosuojattava. [7, s. 7-8]

Paloturvallisuuden arvioinnissa on otettava huomioon eristeen palamattomuuden lisäksi sen palonkestävyys. Materiaalin eristyskyky ja tiiviys korkeissa lämpötiloissa sekä materiaalin syttymisherkkyys vaikuttavat palonkestävyyteen. Eristeissä on otettava huomioon rakennuspalojen kyteminen, joka voi kestää pitkäänkin. [8, s. 31]

Palomääräysten tehtävänä on vaikuttaa muun muassa levytyksen ja rankarakenteen sekä lämmöneristeen ja tuulensuojan valintaan sekä palokatkojen tarpeellisuuteen. Elementtien valintojen olennaiseksi tekijäksi muodostuu rakennuksen paloluokka sekä sen

käyttötarkoitus ja kerrosten lukumäärä. Paikallinen paloviranomainen päättää aina palomääräysten soveltamisesta käytäntöön muun muassa soveltuvien suojaustapoja osalta. [1 s. 21]

Tiettyjä asioita ei aina oteta huomioon standardeissa. Palon leviämiseen vaikuttaa muun muassa paloturvallisuus toimenpiteet, osastointi, ydinmateriaalin palonkestävyys ja palokäyttäytyminen. Kaikki elementit eivät suinkaan sisällä palavaa ydinkerrosta. Toisaalta palavan ydinkerroksen omaava elementti ei välttämättä itsessään synnytä vaaraa, vaan tarvitsee laajaan palolähteen syttyäkseen ja edistämään palon leviämistä. Standardien mukainen palotestaus ei siis suinkaan luo automaattisesti paloturvallista ympäristöä, mutta antaa perusteita rakennuksen paloturvallisuuden analysointiin ja mallintamiseen.

### **2.2.2 Rakennusmateriaalien palonkestoon vaikuttavat ominaisuudet**

Terästä pidetään käytännössä palamattomana materiaalina eikä se täten edistä palon kehittymistä. Teräksen lujuus alenee lämpötilan kohotessa, mikä voi pahimmillaan johtaa teräsrakenteen sortumiseen palon pitkittyessä. Suositeltavaa olisi palosuojata teräsrakenne. Tämä onnistuu esimerkiksi käyttämällä palosuojaukseen korkeita lämpötiloja kestävää mineraalivillaa. Tällöin levypaksuudet mineraalivillalla vaihtelevat 20-100 mm välillä. [8, s. 24]

Toinen vartenotettava vaihtoehto on kipsilevy. Se sisältää kidevettä. Kidevesi sitoo höyrystyessään energiaa. Levy särkyä ja eristysvaikutus lakkaa kideveden loppuessa. Palonsuojamaalilla voidaan päästä lyhyisiin, 30-60 minuutin palonsuoja-aikoihin. Maaliin kohdistuneen lämmön vaikutuksesta maalista erittyy eristävää vaahtoa. Maalikerroksen tyypillinen kalvopaksuus on 0,5-3 mm. [8, s. 70]

Mineraalivilla voidaan ymmärtää joko kivivillana tai lasivillana. Nämä eroavat toisistaan eniten raaka-aineiltaan. Kivivilla tunnetaan myös vuorivillana. Se on valmistettu yli 95% lähinnä emäksisestä luonnonkivestä. Loppuosa siitä on kovetettua hartsia ja öljyä. Lasi-villan raaka-aineina käytetään kierrätyslasia, hiekkaa, maasälpää, booraksia, soodaa ja sidosaineena hartsia (fenoli ja formaliini). Hartsina käytetty bakeliitti aiheuttaa villan keltaisen värin. [9, s. 217-218]

Muovipohjaiset eristeet ovat orgaanisia materiaaleja ja palavaksi tuotteeksi luokiteltava lämmöneriste. Markkinoilla yleisimmät muovipohjaiset eristeet ovat polyuretaani eli PUR

ja polystyreenista paisuttamalla valmistettu eriste eli PS-E eriste. Kaupallisesti PS-E tunnetaan monessa paikassa EPS-eristeenä.

### 3. POLYURETAANI

Polyuretaani (PUR) on tehokas lämmöneriste ja tarjoaa hyvän ääneneristävyyden. Polyuretaanivaahtoa käytetään yleisesti ikkunoiden ja ovien asennuksessa sekä tiivistämiseen. Polyuretaanivaahtoja on saatavissa sekä pilliruiskulla, että ammattikäyttöön tarkoitettulla pistooliruiskulla. Ominaisuuksiltaan erilaisia erikoisvaahtoja on useita: esimerkiksi polyuretaani talvikäyttöön, moniasentovaahto, sekä palokatkoihin tarkoitettu PUR-vaahto. Normaaliolosuhteissa polyuretaani ei vety eikä lahoa. Tuholaiseläimet, kuten jyrsijät ja muurahaiset, voivat kaivaa materiaaliin koloja. Polyuretaanin käyttöä säätelee kiristyneet palomääräykset sekä asiakkaiden ja vakuutusyhtiöiden vaatimukset. [10, s. 71-88]

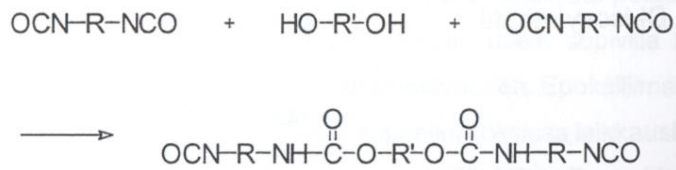
PUR on polymeeri, joka sisältää uretaaniryhmän (-NH-COO-). Polyuretaania muodostuu isosyanaatin, polyolin, ja mahdollisesti käytettävän vaahdotusreagenssin reagoidessaan keskenään. Syntyvän polyuretaanin ominaisuudet vaihtelevat valitun isosyanaatin ja polyolin mukaan. Kovan polyuretaanin valmistuksessa käytetään tyypillisesti polymeeristä metyyli-difenyylisoyanaattia (PMDI) tai difenyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI) ja kolme tai useampiarvoisia polyesteri- tai polyeetteripolyoleja, jolloin tuotteeseen muodostuu runsaasti ristosidoksia. Kyseessä on askelpolymeraatio ja reaktiomekanismina additio kaksoissidokseen. Syntynyt lopputuote on kovaa solumuovia, joka on kertamuovi. Reaktiota voidaan katalysoida tertiäärisillä amiineilla ja eräillä metallisuoloilla, esimerkiksi tinasuoloilla. Näiden reaktio tekee tuotteen jäykäksi. Tämän kandidityön osalta onkin järkevä keskittyä kovaan solumuovilaatuun. [11]

Polyuretaanin reaktioyhtälöt kattavat erittäin monipuolisen jäykkyyden, kovuuden, lujuuden ja tiheyden. Tällaisia lopputuotteita ovat muun muassa:

- Alhaisen tiheyden omaava joustava vaahto, jota käytetään esimerkiksi kodinsustustarvikkeissa.
- Alhaisen tiheyden omaava kova vaahto, jota käytetään esimerkiksi lämmöneristeissä.
- Pehmeä kiinteä elastomeeri, jota käytetään esimerkiksi tulostimen rullissa.
- Kova kiinteä muovi, jota käytetään esimerkiksi sähkötekniikan komponentteina.

Polyuretaania (PUR) saadaan, kun isosyanaattiryhmä (-NCO) reagoi hydroksyyliiryhmän

(-OH) kanssa, ja syntyy uretaaniryhmä. Polymeroitumisen perusreaktio on esitetty kuvassa 2. Käytettyjen lähtöaineiden määrästä ja laadusta, sekä lisäaineista riippuen saadaan tuotteeksi joko solumuovia (pehmeät, puolikovat ja kovat), elastomeerejä (valettavat, valssattavat, termoplastiset), päällysteitä (lakat), liimat sekä kuidut ja kestopuovi-laadut. Pehmeitä solumuoveja muodostuu, jos lähtöaineena käytetään tolueenidisisyanaatteja (TDI). Pehmeää solumuovia käytetään muun muassa sängyissä ja kulukuvälineiden sisustuksessa. Pehmeä solumuovi on vähemmän silloittunut kuin kova solumuovi. [12, s. 102]



**Kuva 2.** Polyuretaanin synnyn perusreaktio [12, s. 102].

### 3.1 Polyolit

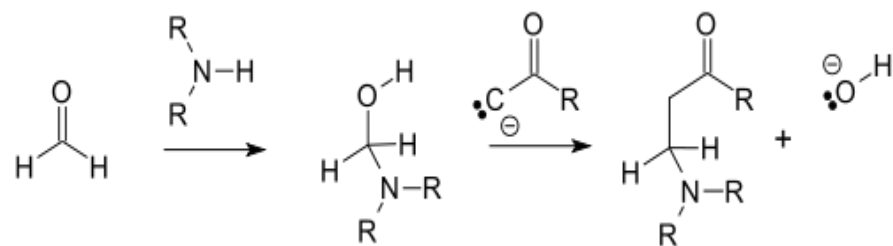
Mihail Ionescu [13] esittää kirjassaan useita erillaisia polyoleja riippuen käyttökohteen vaatimuksista. Polyolien merkitys vaahtorakenteessa on olla hydroksyyliyhmiin (R-OH) lähteenä. Kovissa polyuretaaneissa oligo-polyoleille on tyypillistä ensinnäkin korkea haaroittuneisuus ja funktionaalisuus (3-8 hydroksyyli ryhmää mol<sup>-1</sup>) ja toiseksi hydroksyyliyhmiestä jäljelle jäävä ketju on lyhyt. Oligo-polyolin määrää voidaan keskimääräisesti pitää 300 -600 mg KOH g<sup>-1</sup>. Hydroksyyliyhmiin korkea konsentraatio johtaa korkeaan vetysidosten määrään hydroksyyliyhmiin kesken. Voidaankin todeta, että kovien polyuretaanien polyoleilla on korkeampi viskositeetti kuin pehmeän PUR:n polyoleilla. [13, s. 317]

Polyesteri- ja polyeetteripolyolien vaikutukset polyuretaanin ominaisuuksiin ovat varsin selkeät. Polyolin valinta riippuu suuresti lopputuotteen käyttökohteesta. Kovien polyuretaanien polyolit voidaan kategorioida neljään ryhmään riippuen käyttökohteesta. Polyeetteripolyolit ovat tavallisesti pehmeämpiä, mutta kestävät hyvin hydrolyysiä. Polyesteripolyolit puolestaan omaavat korkean hydroksyyliyhmiin määrän ja vaahto onkin mikrosoluisempaa polyeetteriin verrattaessa. Lisäksi polyesteripohjaiset polyuretaanit ovat kalliimpia ja niillä on parempi hapetuksen- ja lämmönkesto kuin polyeetteripohjaisilla rat-

kaisuilla. [14, s. 216] Muokatut polyolit synnyttävät avosoluista vaahtoa ja korkean kuormankantokyvyn omaavia vaahtoja. Erityiset polyolit luovat edellytyksiä mikrosoluille, paloluokitelluille, nopean reagoimiskyvyn omaaville, hydrofiilisille ja polyurea vaahtoille. [13, s. 319]

Tärkeimmät mainitsemisen arvoiset polyolit koville PUR laaduille, jotka pohjautuvat aromaattisten yhdisteiden alkoksilaatioon aldehydien kanssa ovat Mannich polyolit, novolakka pohjaiset polyolit ja melamiini pohjaiset polyolit. [13, s. 381] Muita käytettäviä polyoleja ovat muun muassa bisfenoli A ja resorsinoli pohjaiset diolit. Kun halutaan kestävää palonkestoa rakennuksiin, niin suositeltavaa olisi käyttää helpoiten saatavilla olevia korkean aromaattisuuden ja silloittumisen omaavia polyoleja. Näitä ovat esimerkiksi Mannich polyolit tai novolakka pohjaiset polyolit. [13, s. 548]

Mannich polyolin valmistus lähtee liikkeelle Mannich emäksen syntetisoinnista. [13, s. 388] Emäs on beta-amino-ketoni, joka syntyy amiinin, formaldehydin ja karbanionin reaktiossa. Mannich-reaktio on nukleofiilinen additioreaktio enolisoimattoman aldehydin ja minkä tahansa primäärisen tai sekundaarisen amiinin kanssa muodostaen stabiilisti resonoivan imiinin (suolana tai ionina). Lisättäessä karbanioni hiilivety pohjaisesta haposta saadaan lopputuotteeksi Mannich emäs. Reaktion kulkua on havainnollistettu kuvassa 3. [15][16] Mannich polyolit ovat erittäin reaktiivisia johtuen tyypin tertiaarisesta luonteesta. Täten ne sopivat paremmin ruiskutettavaksi polyuretaanivaahdoille kuin valetta-vaan muottiin. [13, s. 399]



**Kuva 3.** Formaldehydi reagoi amiinin kanssa, jonka tuote reagoi karbanionin kanssa. Lopputuloksena syntyy Mannich emäs [15][16].

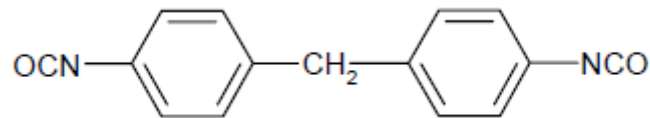
Kertamuovina polyuretaanin kierrätettävyys tulee ottaa huomioon. Oleokemialliset-polyolit ovat kierrätettävästä luonnonmateriaaleista valmistettavia polyoleja, pohjautuen lähinnä kasviöljyyn. Oligo-polyoleja voi myös kemiallisesti palauttaa PUR:n jätteestä joko hydrolyysin, glykolyysin tai aminolyysin avulla. [13, s. 317]



### 3.2 Isosyanaatti

Isosyanaatit ovat nestemäisiä tai kiinteitä aineita, joille on yhteistä NCO-ryhmä. Isosyanaatteja on lukuisia ja niistä suurinta osaa tuotetaan teollisesti. Rakennuksissa käytettävien polyuretaanien diisosyanaatit ovat metyleenidifenyylidi-isosyanaatti (MDI), polymeerinen MDI (PMDI) tai muu korkean funktionaalisuuden omaava isosyanaatti. Polyuretaaneissa käytetään myös tolueeni di-isosyanaattia (TDI), alifaattisia polyisosyanaatteja ja hydrogenoitua MDI:tä (HMDI). Näistä TDI:tä käytetään pehmeissä polyuretaaneissa eikä näin ollen ole jatkon kannalta merkittävä tarkastelun kohde. [17]

Isosyanaattien reaktiivisuus perustuu pitkälti niiden kemiallisesta rakenteesta. Aromaatitiset laadut reagoivat herkemmin kuin alifaattiset laadut. Aromaatissa isosyanaateissa NCO-ryhmä liitetään bentseenirenkaaseen. Alifaattisissa NCO-ryhmä on tyypillisesti suoran tai syklisen hiiliketjun päässä. Kuvassa 4 on piirretty MDI:n rakenne. [17]



**Kuva 4.** MDI (4,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaatti).

Isosyanaatin ( $R-N=C=O$ ) rooli vaahdotetussa järjestelmässä on reagoida hydroksyyli-ryhmien kanssa, jolloin tapahtuu polymerointi. Kovissa PUR laaduissa käytettävien PMDI:n ja MDI:n valmistuksessa erottuu kuusi vaihetta, jotka ovat seuraavat: [14, s. 130-132]

1. Nitraus
2. Hydraus
3. Aniliini/formaldehydi kondensaatio
4. Fosgenointi
5. MDI:n tislauk
6. Puhdistus

Nitrauksen aikana bentseeni reagoi typpihapon kanssa, jolloin muodostuu nitrobentseeniä. Hydrauksen myötä nitrobentseeni reagoi vedyn kanssa muodostaen aniliinia. Aniliini puolestaan kondensoidaan formaldehydin kanssa, jolloin muodostuu metyleenidianiliinia ja vettä. Tähän lisättäessä fosgeenia muodostuu MDI-sekoitusta, joka pitää tislata, jolloin PMDI erottuu MDI isomeerisekoituksesta. Lopuksi isomeerit erotetaan puhdistamalla siten, että saadaan eroteltua 2,2'-MDI, 2,4'-MDI ja 4,4'-MDI. [14, s. 130-132]

PMDI:n käyttäytymistä säätelee kolme tekijää: NCO sidoksen paikka, NCO funktionaalisuus ja jäännös liuoksen happamuus. Sidoksen paikan ollessa ortho-muotoa PMDI on vähemmän reaktiivinen kuin sidoksen ollessa para-muotoa. NCO:n funktionaalisuuden vaihteluväli on 2,3 – 3,2. Happamuuteen vaikuttaa esimerkiksi vetykloridin määrä. [18]

Polymeerinen MDI omaa alhaisen viskositeetin, keskimääräinen funktionaalisuus on 2.7. Edellä mainituista ominaisuuksista seuraa hyvän virtauksen ja helpon käsiteltävyyden omaava tuote. Korkean funktionaalisuuden MDI (HF MDI) omaa korkean viskositeetin ja keskimääräinen funktionaalisuus on 2,9 luokkaa. Ominaisuuksiin kuuluu huono virtaus, nopea muotista irrotus, parempi mekaaninen vahvuus, parempi adheesio. [18]

Käytettäessä isosyanaatteja on syytä ottaa huomioon niiden toksisuus. Altistuessa diisosyanaatille se aiheuttaa ärtymystä iholla, nenän limakalvoilla, rinnan kireyttä ja vaikeuksia hengittää. Työolosuhteissa varomaton käyttö altistaa ihmisen astmalle ja muille hengitysteiden ongelmille. [19]

### 3.3 Vaahdon rakenne

Polyuretaanivaahtomuovia valmistetaan yhdistämällä polymerointireaktioon jokin kaasua kehittävä prosessi. Esimerkiksi isosyanaatin reagoidessa veden kanssa vapautuu hiilidioksidia ja syntyvään polymeeriin syntyy kuplia eli tuote vaahtoutuu tai solustuu. Toivottavaa on, että eristelevyissä ja elementeissä ponneaineena käytetään ympäristölle vaarattomampia tuotteita kuten hiilidioksidia tai erilaisia hiilivetyjä esimerkiksi pentaania tai sykloalkaaneja. Polyuretaanisaumaeristeessä ponneaine on propaani/isobutaani - seos. Aikaisemmin käytetyt freonit kuten kloori-fluori-hiili yhdiste (CFC) ja vety-kloori-fluori-hiili yhdiste (HCFC) on poistettu käytöstä pohjautuen Montrealin pöytäkirjaan otsonikerrosta heikentävien aineiden luetteloon.

Solustaminen voidaan suorittaa mekaanisesti, fysikaalisesti (nesteet) tai kemiallisesti (kiinteät aineet). Fysikaaliset solustusaineet höyrystyvät lämmön vaikutuksesta. Kemialliset solustusaineet hajoavat korotetussa lämpötilassa. Valmistusmenetelmissä solumuovien paisuminen aikaansaadaan vapauttamalla nestemäisessä viskoosisessa matriisissa kaasukuplia. Aiheutuu solumaisen rakenteen muodostumisen samalla kun matriisimuovi jähmettyy. Tyypillinen ongelma on tasaisen ja/tai hallitun solurakenteen aikaansaaminen. [20, s. 199]

Solustusprosessin aikana erottuu kolme vaihetta. Ensimmäisenä tapahtuu initiaatio eli kaasukuplien ydintyminen viskoosisessa nestemäisessä seoksessa. Tämän jälkeen seuraa solujen koon kasvaminen. Viimeisessä vaiheessa havainnoidaan polymeerifaasin kiinteytyminen ja stabiilin solurakenteen muodostuminen polymeroitusreaktion (kertamuovit) tai massan jähmettymisen (kestomuovit) seurauksena. [20, s. 200]

Käytetyimmät vaahdotusaineet ovat metyleenikloridi ja nestemäinen hiilidioksidi liuenneena paineen alaisena polyoliin. Eräs keino muodostaa alhaisempi tiheys on suorittaa polymerointireaktio alennetussa ilmakehän paineessa. [18]

### 3.4 Lisäaineet

Polyuretaanivaahdon lisäaineina voidaan käyttää palonestoaineita, silloittajia, palotekijöitä inhiboivia aineita, pigmenttejä tai väriaineita, plastisoijia tai epäorgaanisia täyteaineita, pehmittimiä, antistaattisia aineita, ultravioletin stabiloijia, solun avaajia tai antibakteerista tai homehtumisen estoaineita. Tässä kandityössä syvennymme tarkemmin palonestoaineisiin seuraavan kappaleen kohdalla. Kuitenkin on aina hyvä muistaa, että usein jotain lisäainetta lisätessä muovin muut ominaisuudet kärsivät. Esimerkiksi täyteainetyyppisiä palonestoaineita pitää usein lisätä kymmeniä prosentteja, jolloin materiaalin kestävyysominaisuudet usein kärsivät.

Kovassa polyuretaanissa voi käyttää glyserolia ristosilloittajana. Tällöin vaahdon stabiiliisuus paranee. Pehmeässä PUR muovissa glyseroli puolestaan parantaa tuotteen pehmeyttä. Lisäksi vielä löytyy soluja avaavia aineita lisäämään pehmeän polyuretaanin mukavuutta tai alhaisen tiheyden omaavaa kova polyuretaani saavuttaa paremman stabiiliisuuden. Glyseroli on öljymäinen, ilmasta kosteutta itseensä sitova eli hygroskooppinen, myrkytön ja makean makuinen neste. Sen leimahduspiste on 177 °C ja itsesyttymislämpötila 370 °C. Kuten muutkin pienimassaiset alkoholit, glyseroli liukenee kaikissa olosuhteissa veteen. Kuumentuessaan se hajoaa ja muodostaa akroleiinia sisältäviä syövyttäviä höyryjä. Muoveissa glyseroli toimii pehmentimenä ja liimoissa se estää kovettumista. [21]

Pigmenttejä käytetään tunnistamaan vaahdon luokitus, parantamaan esteettistä näköä ja pehmeissä vaahdoissa peiteainetta vähentämään vaahdon kellertymistä. Vaahdon luokittelua hyödynnetään etenkin pehmeän polyuretaanin valmistuksessa. Tämä helpot-

taa erottamaan polyuretaanin mekaanisia ominaisuuksia kuten tiheyttä ja puristuslujuutta. Rakennusten polyuretaaneissa ei ole tarvetta käyttää pigmenttejä. [18]

Plastisointi ja täyteaineet muokkaavat akustisia, mukavuus ja kuormankantokyky ominaisuuksia. Lisäksi ne laskevat tuotteen lopullista hintaa. Lisättäessä aineita on kuitenkin syytä huomioida, että seuraavia muutoksia tapahtuu: vaahdon lujuus ominaisuus heikkenee, paloalttius kasvaa, autoteollisuudessa tuottaa haihtuvia kaasuja ja vaahtoa pestäessä plastisointi/täyteaineita huuhtoutuu pois. Esimerkkeinä mainittakoon kalsiumkarbonaatti  $\text{CaCO}_3$ , bariumsulfaatti  $\text{BaSO}_4$  ja parafiini. [18]

Pehmittimiä käytetään yleensä vesipuhallettuihin alhaisen tiheyden omaaviin pehmeisiin tai ultra pehmeisiin PUR vaahtoihin. Antistaattisia aineita sisällytetään vaahtoihin, joita käytetään sotilasteollisuudessa, sairaaloissa tai elektroniikan pakkauksissa. UV-stabilointiaineita lisätään vaahtoihin, jotka vähentävät PUR vaahdon luonnollista haalistumista ollessa yhteydessä valon kanssa. [18]

Tertiärisillä amiineilla on monenlaisia funktiota riippuen amiinin muusta koostumuksesta. Ne voivat toimia katalyyttinä vaahdotukseen ja ristosilloitukseen. Amiinilla katkaistut polyolit muodostavat MDI:n kanssa polyureaa. [18]

Veden poistoon tarkoitettuja aineita sovelletaan, kun tavoitteena on saada pinnaltaan sileä ja kuplaton polyuretaani. Muun muassa zeoliitit poistavat vettä polyoleista. Nämä huokoisista alumiinisilikaateista koostuvia aineita käytetään teollisuudessa esimerkiksi suodatukseen ja hajunpoistoon. Zeoliittia lisättäessä havaitaan kuplaton lopputuote. [22, s. 407]

### 3.5 Polyisosyanuraatti

Polyisosyanuraatti (PIR) on modifikaatio kovasta solumuovi polyuretaanista. Polyisosyanuraatissa metyleeni difenyyli diisosyanaatin (MDI) määrä on noin kaksinkertainen suhteessa polyuretaaniin. Lisäksi reaktiossa käytetään polyeetteri johteisen polyolin sijaan polyesteri johteista polyolia. Rakenne on aromaattisempi kuin PUR:in rakenne ja isosyanaatin suuri määrä nostaa hiiltymisen määrää hidastaen palonetenemistä. Tällöin palamisen lämpötila nousee  $200^\circ\text{C}$ :sta  $325^\circ\text{C}$ :seen. [13, s. 420] Katalyytit ja lisäaineet poikkeavat myös toisistaan. PIR:a on käytetty silloin, kun halutaan PUR:n eristysominaisuuksia ja samalla parempaa paloluokitusta. PIR sandwich-paneelin valmistaminen on tuotannollisesti haastavampi tuote kuin PUR:sta valmistettu. [13, s. 548] Tämä perustuu

siihen, että valmistusprosessin vaiheissa pidetään riittävän korkea lämpötila, jolloin polyolin ja isosyanaatin reaktiot etenevät pidempään tehden tuotteesta tukevamman ja lämpötiloja kestävämmän. Myös PIR:ssa käytettävä vaahdotusaine vaikuttaa lämmönkeston kasvuun. Yksi esimerkki PIR paneeleista on DOW yhtiöiden luoma VORAT-HERM™ perheen tuotteet. [23]

## 4. PALAMINEN

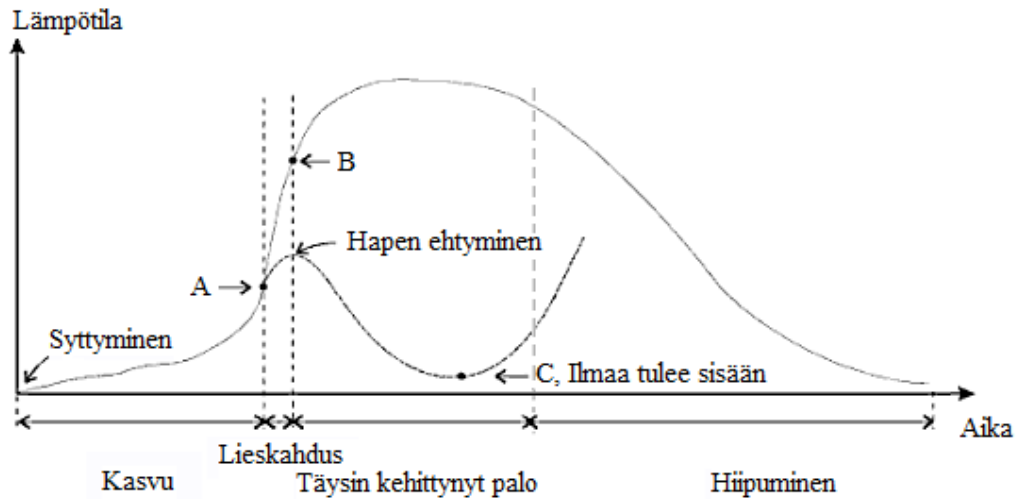
Suurin osa polyuretaanin pääkomponenteista tuotetaan petrokemian teollisuuden tuotteista. Rakennuksen elementin kuormankantavuuden osalta pelkkä PUR ei riitä suojaamaan palolta 15 minuuttia. Tähän vaaditaan polyuretaaniin lisättäviä palonestoaineita.

Polyuretaanin käytön suurimpia haittapuolia ovat siihen sisällytyt aineet. Toisin kuin epäorgaanisista villoista, PUR:sta vapautuu toksisia kaasuja niiden palaessa. Myrkyllisen isosyanaatin lisäksi eriste saattaa sisältää tolueenia ja bentseeniä, joita saattaa päästä luontoon niin raaka-aine valmistuksen, kuljetuksen, valmistamisen tai kokoonpanon yhteydessä. Vanhoihin rakennuksiin jo asennetut PUR tuotteet saattavat sisältää CFC:n johdannaisia, jotka lisäävät toksisten ja happamien tuotteiden muodostumista palon aikana.

### 4.1 Mitä palo on

Palaminen voidaan määritellä seuraavasti: "Aineen reagointi happeen siten, että syntyy korkea lämpötila ja valoilmiö." Kommentoitaessa paloa ilmiönä on syytä tarkastella sen makroskooppista luonnetta. Palo etenee vaihtelevina jaksoina, jotka riippuvat tietyistä parametreista. Yksinkertaistettuna palon edellytykset on, että palamisreaktioiden lähtöaineita happea ja palavaa ainetta on saatavilla sopivassa olosuhteessa. Sopiva olosuhde merkitsee riittävän korkeaa lämpötilaa ja häiriintymätöntä ketjureaktiota. Lähtökohtana on niin sanotusti yhteentörmäysteoria, jossa kemiallisten reaktioiden tapahtuminen pyritään selittämään tilastollisen mekaniikan avulla. Mikäli halutaan ylimääräistä tietoa todellisesta palosta, on tarkasteltava lähemmin mikrotason aluetta, jossa paloprosessin fysikaalinen ja kemiallinen luonne tulee esille. Tuli voidaan jakaa muutamaaan faasiin, jotka voidaan selittää ajattelemalla tulipaloa rakennuksessa. [24, s. 1-17]

Tulipalon kehittyminen voidaan periaatteessa jakaa kolmeen vaiheeseen. Kasvuvaihe, jolloin paloteho kasvaa, tasainen vaihe, jolloin paloteho on vakio ja hiipumisvaihe, jolloin paloteho pienenee. Toisinaan voi myös tapahtua siirtyminen kasvuvaiheesta suoraan hiipumisvaiheeseen ilman tasaista vaihetta. Kuvassa 5 on esitetty palon vaiheita lämpötilan ja ajan suhteen. [25, s. 17]



**Kuva 5.** Tulipalon vaiheet [25, s. 17].

## 4.2 Palonestoaineiden toimintamekanismit

Materiaalien suojaaminen tulipalolta luodaan palonestoaine kemikaaleilla, jolloin suojattavan materiaalin palo-ominaisuudet muuttuvat. Palonestoaineet joko sekoitetaan muoviin tai lisätään muovikappaleen pinnalle pinnoittamalla kappale. Tarkoituksena on tulipalon inhibointi tai palamisprosessin lamauttaminen palonestoainetta hyödyntäen. Tämä tapahtuu muokkaamalla palavaa ainetta, hapen määrää, palamisreaktion ylläpitämiseen vaadittavaa lämpötilaa ja keskeyttämällä palamisen ketjureaktio.

Palonestoaine jaetaan fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksiensa mukaan. Palonestoaine toimii kiinteässä faasissa tai kaasufaasissa joko kemiallisesti ja/tai fysikaalisesti. Fysikaalisesta ja kemiallisesta metodista kerrotaan tarkemmin tässä kappaleessa. Aineiden tapahtumaketju voi tuottaa huonosti palavia välituotteita, hidastaa paloreaktioita radikaalireaktioin tai vähentää palavien yhdisteiden muodostumista. Palonestoaineet voivat myös hidastaa tulen leviämistä. Jotkin täyteaineet kykenevät myös laskemaan lämpötilaa sitomalla palamisessa syntyvää energiaa. [26] [13, s. 477]

Palonestoaine jaetaan kahteen toimintamekanismiin joko reagoiva tai reagoimaton. Reaktiivinen palonestoaine sitoutuu polymeeriketjuun kemiallisesti kovalenttisella sidoksella. Reagoimaton aine on lisäaineen tyyppinen. Se lisätään suojattavaan materiaaliin fysikaaliseksi seokseksi esimerkiksi liuottamalla tai sekoittamalla. Kemiallista reaktiota ei tapahdu. Reagoimattomia yhdisteitä kutsutaan kanssa lisättäviksi palonestoaineiksi. [27, s. 158]

### 4.2.1 Fysikaalinen metodi

Paloprosessi voidaan tukahduttaa fysikaalisesti joko tuottamalla suojaava kerros, jäähdyttämällä tai laimentamalla. Suojaavan kerroksen muodostuksessa lisäaineet muodostavat ulkoisen lämmön vaikutuksesta kilven. Tämä suojaava kerros omaa alhaisen lämmönjohtavuuden, joka voi hidastaa lämmönsiirtymistä lähteestä materiaaliin. Tämä hidastaa polymeerin hajoamisnopeutta ja lisäksi vähentää palavan materiaalin määrää paloprosessiin. Fosforipitoiset lisäaineet voivat käyttäytyä tällä tavoin kuin myös boorihappoon perustuvat lisäaineet, epäorgaaniset boraatit tai alhaisen sulamispisteen omaavat lasit. [27, s. 133]

Mikäli paloprosessin etenemistä estetään jäähdyttämällä, lisäaineen hajoamisreaktiot ovat endotermisiä ja sitovat lämpöä ympäristöstä. Tarkoituksena on laskea lämpötila sille tasolle missä paloprosessi ei enää etene. Alumiinitrihydraatti (ATH) toimii tämän periaatteen mukaan, jolloin ATH:n tehokkuus on täysin riippuvainen siitä, kuinka paljon palonestoainetta löytyy polymeeristä. Myös magnesiumhydroksidi kuuluu endotermisesti hajoaviin aineisiin. [27, s. 133]

Mikäli torjunta tapahtuu laimentamalla, polymeeriin lisätään lisäaineita, jotka tuottavat inerttejä kaasuja hajotessaan (lähinnä hiilidioksidia ja vesi molekyylejä). Nämä kaasut laimentavat palavaa materiaalia kiinteässä faasissa tai kaasufaasissa, siten että kaasuseoksen alemmaa syttymisrajaa ei saavuteta. [27, s. 134]

### 4.2.2 Kemiallinen metodi

Paloprosessi voidaan tukahduttaa kemiallisella reaktiolla joko kiinteässä faasissa tai kaasufaasissa. Kiinteässä faasissa tapahtuvat kemialliset reaktiot voivat toteutua paloneston kannalta kahdella eri tavalla. Ensinnäkin palonestoaine kiihdyttää polymeerin hajoamista, jonka seurauksena polymeeri loittonee kauemmaksi palon vaikutuspiiristä. Toinen tapa on, että palonestoaine muodostaa hiilikerroksen polymeerin pinnalle. Tämä voi tapahtua muun muassa palonestoaineen eliminaatioreaktion (dehydraatio) avulla, jolloin polymeeriin muodostuu kaksoissidoksia. Tämä muodostaa hiiltyneen pinnan syklisoinnin ja ristisilloitus prosessien avulla. Hiiltymisen muodostaminen vähentää kaasujen muodostumista ja ehkäisee hapen saantia. [27, s. 134]



Palamisprosessin kaasufaasissa tapahtuva radikaalimekanismi keskeytetään joko palonestoaineella tai tämän hajoamistuotteilla. Palon eksotermisen prosessin keskeytyminen, ympäristö jäähtyy ja palavien kaasujen määrä vähenee ja lopulta hiipuu kokonaan. Tähän palon inhiboivaan ominaisuuteen sopii erityisesti metallioksidit. Oksidit adsorboivat pinnalleen palossa syntyvät HO· radikaalit. Osa törmäysenergiasta näin ollen sitoutuu oksidiin ja HOO· radikaaliin, jotka ovat vähemmän reagoivia kuin alkuperäinen HO· radikaali. Lisäksi HO· ja H· radikaalit voivat reagoida kaasufaasissa muiden radikaalien kuten esimerkiksi palonestoaineesta syntyvien halogenoitujen radikaalien kanssa. Tästä reaktiosta syntynyt radikaali on vähemmän energettinen suhteessa aikaisempiin radikaaleihin. [27, s. 134]

Palonestoaineen toiminta ei tapahdu yksittäisenä prosessina vaan on monien tekijöiden yhteistyön tulos. Kuitenkin yksi tekijä ottaa dominoivan roolin palonestossa. Esimerkiksi endotermisen reaktion lisäksi tapahtuu syttyvien kaasuyhdisteiden laimentumista syntyvien inerttien kaasujen takia. [27, s. 134]

### 4.3 Polyuretaanin palonestoaineet

Yleisesti voidaan todeta, että polyuretaanivaahdoissa kaasua- ja kiinteäfaasien palonehkäisymekanismi perustuu vapaiden radikaalien inhibointiin, hapen laimentamiseen ja palamattoman kaasun muodostamiseen. Polyuretaanissa käytettävät palonestoaineet jaetaan epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin. Epäorgaanisiksi palonestoaineiksi luokitellaan esimerkiksi alumiinitrihydroksidi, magnesiumhydroksidi ja ammoniumpolyfosfaatti. Myös bromia sisältävät yhdisteet kuuluvat epäorgaanisten palonestoaineiden ryhmään. Orgaaniset palonestoaineet voidaan jakaa halogenoituihin ja organofosforiyhdisteisiin. Halogenoidut palonestoaineet sisältävät pääosin bromi- ja klooriyhdisteitä. Fosfaattiesterit sisältyvät organofosforiyhdisteisiin.

Halogeenien tehokkuus palonestoaineena kulkee seuraavassa järjestyksessä: HI > HBr > HCl > HF. Bromatut yhdisteet ovat noin kaksi kertaa tehokkaampia kuin klooratut verrattaessa niiden atomimassoihin. Lisäksi halogenoidut alifaattiset yhdisteet ovat tehokkaampia kuin aromaattiset yhdisteet. Alisyklisen yhdisteiden tehokkuus on jostakin edellisten yhdisteiden välistä. [28][29]

On hankalampi löytää sopivia palonestoaineita pehmeisiin polyuretaaneihin kuin koviin polyuretaaneihin. Reagoimattomia palonestoaineita on helpompi lisätä pehmeään

PUR:iin, kun taas reagoivat palonestoaineet sopivat paremmin rakennusteollisuudessa käytetylle PUR vaahdolle. Taulukossa 5 on esitelty niin pehmeissä kuin kovissa PUR solumuoveissa käytettäviä palonestoaineita mekanismeineen. [27, s. 165-166]

Talukossa viisi mainituista palonestoainiasta voisi mainita epäorgaanisen alumiinitrihydraattin (ATH). ATH:n käyttöä palonestäjänä hankaloittaa tämän homogeeninen leviäminen PUR vaahtoon. Onkin hyvä käyttää antimonitrioksidia ( $Sb_2O_3$ ) synergistinä ATH:n kanssa. [30] Osa polyuretaanin ominaisuuksia muokkaavista täyteaineista voi toimia palon kiihdyttäjinä. Tämä perustuu täyteaineen itsestään syttyvään ominaisuuteen. Esimerkiksi tuotannossa tuotteeseen jäänyt ylimääräinen etyleeniglykoli syttyy jo 111 °C, kun toisaalta glyserolin leimahduspiste on 177 °C. Muita käytettäviä epäorgaanisia aineita ATH:n sijaan olisi punainen fosfori ja kalsiumfosfaatti. Ferroseenia ( $Fe(C_5H_6)_2$ ) on testattu ja havaittu olevan hyvä palonestoaine ja savun inhibiittori. [27, s. 165-166]

**Taulukko 5.** Polyuretaaneissa käytettäviä palonestoaineita [27, s. 165].

	Palonestoaine	
	reagoimaton	reagoiva
Halogeenia sisältävät	tris(2-kloorietyyli) fosfaatti (TCEP) tris(1-kloori-2-propyyli) fosfaatti (TCPP) tris(1,3-dikloori-2-propyyli) fosfaatti (TDCPP) halogenoidut difosfaatit	bromi/kloori polyoli tetrabromoftaalihappo dioli  dibromoneopentyylyglykoli kloorattu fosfori polyoli
Halogeenia sisältämättömät	dimetyyli metyylifosfonaatti (DMMP) melamiini ammoniumpolyfosfaatti (APP) alumiinitrihydraatti (ATH) punainen fosfori	fosfori polyoli

#### 4.3.1 Laajeneva grafiitti palonestoaineena

Laajeneva grafiitti kykenee paisumaan jopa satakertaiseksi alkuperäisestä paksuudesta, jolloin grafiitin hiutaleet muodostavat eristävän kerroksen. Kiteinen grafiitti muodostuu useista samansuuntaisista hiiliatomikerroksista. Muita yhdisteitä pystyy sijoittamaan näiden kerrosten väliin, koska kerrosten välillä ei ole kovalenttisia sidoksia. [27, s. 152]

Valmistuksessa rikkihappoa lisätään grafiittiin, jonka jälkeen hiutaleet pestään ja kuivataan. Grafiitilla käsitellyn muovin lämmitessä tai palaessa muodostuu kaasua. Tästä seuraa grafiitin tasojen erkaneminen toisistaan eli laajeneminen. Laajentuva grafiitti omaa alhaisen tiheyden, on palamaton lämpöeriste, joka kykenee heijastamaan jopa 50 % lämpösäteilyä. Grafiittia voidaan käyttää muiden palonestoaineiden kanssa kuten APP, punainen fosfori, sinkkiboraatti, antimonitrioksidi tai magnesiumhydroksidi. [27, s. 152]

### 4.3.2 Piipohjaiset palonestoaineet

Piipohjaiset palonestoaineet suojaavat palolta muodostamalla suojaavan eristepinnan palon aikana. Tämän tuloksena on pienempi lämmönluovutus. Joissakin orgaanisissa polymeereissä on havaittu parempia happi-indeksi arvoja sekä lisääntyneitä tehokkuutta UL 94 standardin mukaisessa testissä. [27, s. 149]

Piillä modifioituilla polyuretaaneilla on osoitettu olevan huomattavaa parannusta lämmönluovutus arvoon verrattaessa modifioimattomaan PURiin. Ehdotettu mekanismi on, että palonestoaine muodostaa piidioksidi kerroksen palavan materiaalin pinnalle. Kerros toimii lämpöeristeenä ja estää energian kulkeutumisen varsinaiseen muoviin heijastaen ulkoisen lämpösäteilyn. [27, s. 149] Laajaan käytettyjä aineita ovat kopolymeerit, jotka perustuvat polydimetyylisiloksaaniin ja polysiloksaaneihin. Piipohjaisia palonestoaineita käytettäessä on kuitenkin huomioitava ionisuus suhteessa isosyanaattikomponenttiin. [10, s. 309]

### 4.3.3 Fosforipohjaiset palonestoaineet

Fosforia sisältävät palonestoaineet toimivat kiinteässä tai kaasu faasissa ja vaikuttavat pyrolyysiin ja hiiltymiseen. Palamisen yhteydessä muodostuu muun muassa fosforihappoa, joka syntyy endotermisen reaktion ansiosta. Tämän jälkeen muodostuu ohut ”lasinen” pintakerros, joka toimii esteenä palavien kaasujen muodostumisen, vähentää hapen diffuusiota ja lämpöliikettä. Kaasufaasissa vapaiden happiradikaalien reaktio hiilimonoksidin kanssa vähenee, jolloin hiilidioksidin eksotermisestä syntyisestä vapautuva lämpömäärä vähenee. [27, s. 148]

Fosforipohjaisia yhdisteitä käytetään laajasti polyuretaaneissa varsinkin reaktiivisen fosforin tuotemerkkiä FYROL 6®. [31] Muita käytössä olevia yhdisteitä ovat trismonokloori-propyylifosfaatti (TMCPP), dimetyyli metyylifosfonaatti (DMPP) ja REOFLAM® 306. Näistä tehokkaimmaksi lisäaineeksi on havaittu olevan DMMP. REOFLAM:in on havaittu omaavan erinomaisen yhteensopivuuden aromaattisten polyestereiden, halogenoitujen polyolien ja ponneaineena käytetyn halogenoidun hiilivetyyhdisteen kanssa. [32]

Organofosforiset yhdisteet toimivat hyvin happea sisältävissä yhdisteissä, kuten polyuretaanissa. [33] Fosforin oletetaan edistävän hiiltymisen muodostumista. Edistäviä aineita voi olla esimerkiksi fosfiini oksidi polyamidi, aromaattinen fosfiini oksidi sulfoni polyamidi tai aromaattinen-alifaattinen fosfiini oksidi polyamidi. [27, s. 148]

## 5. YHTEENVETO

Tässä kandiditutkimuksessa selvisi kirjallisuustutkimusten myötä, että rakennusten elementtien ydinmateriaaleja valittaessa lämmönjohtavuus on isossa roolissa. Polyuretaanipohjaiset materiaalit ovat tämän osalta oivallinen valinta verrattuna epäorgaaniseen mineraalivillaan. Polyuretaani perheen kirjosta nousi esiin kovien solumuovien rooli.

Kovien solumuovien silloittunut ja jäykkä rakenne jaksaa kannatella seinän kohdistuvaa kuormaa. Polyuretaanipohjaisella suljetulla solumuovilla on hyvä adheesiokyky, joten erillistä liimakerrosta ei tarvitse käyttää sandwich-elementin tuotantoprosessin aikana. Paloteknisesti polyisosyanuraatti pohjaiset ratkaisut tuli hieman paremmin esille polyuretaanista. Polyisosyanuraatin lähtöaine komponentit sisältävät korkeamman MDI/PMDI arvon kuin PURin vastaavissa ja lisäksi käytetään polyesteripohjaisia polyoleja. Edellä mainitut seikat parantavat palonkestävyyttä.

Rakennusten paloturvallisuutta parannetaan valitsemalla palamattomia ja vähän savua tuottavia materiaaleja. Muovien heikkous orgaanisena aineena on näiden palonkesto. Vaikka rakennusmateriaalit olisivat paloturvallisuudeltaan hyviä, voi esimerkiksi polyuretaanista valmistettu elementti tuottaa palaessaan runsaasti savua. Sopivia palonestoaineita käytettäviin polyuretaaneihin olisi reagoivat polyolipohjaiset palonestoaineet kuten pii- ja fosforipohjaiset. Huomiota on myös saanut laajeneva grafiitti, jota voisi hyödyntää useamman muun palonestoaineen kanssa.

Tämän tutkimuksen pohjalta voisi polyuretaanin ominaisuuksista tarkemmin selvittää materiaalien palonetenemisnopeus, lämmöntuottonopeus, savuntuottonopeus ja palokaasujen koostumusta. Näitä tutkimuksia voisi toteuttaa esimerkiksi kartiokalorimetrillä ja mittaamalla happi-indeksiä. Näiden tulosten perusteella voisi päätellä, mitkä markkinoilla olevat laadut soveltuvat parhaiten palonkestävyydeltään sandwich-elementteihin ja voidaanko kenties jotain laatua parantaa.

# LÄHTEET

- [1] J. Lahdensivu, J. Suonketo, J. Vinha, R. Lindberg, E. Manelius, V. Kuhno, et al., Matalaenergia- ja passiivitalojen rakenteiden ja liitosten suunnittelu- ja toteutusohjeita, Tampere, Tampereen teknillinen yliopisto, Rakennustekniikan laitos, 2012, 121 s.
- [2] P. Hassinen, Metalliohuttleveys sandwich-elementtien suunnittelu, Verkkojulkaisu Rakennustieto OY, Helsinki 484-507 Saatavissa (viitattu: 2.3.2020): <https://www.rakennustieto.fi/Downloads/RK/RK030304.pdf>
- [3] Ympäristöministeriö, Suomen rakentamismääräyskokoelma, Saatavissa (viitattu: 1.3.2020): [https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto\\_ja\\_rakentaminen/Lainsaadanto\\_ja\\_ohjeet/Rakentamismaarayskokoelma](https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto_ja_rakentaminen/Lainsaadanto_ja_ohjeet/Rakentamismaarayskokoelma)
- [4] Ympäristöministeriö, Rakennustuotteita koskeva lainsäädäntö, Saatavissa (viitattu: 1.3.2020): [https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto\\_ja\\_rakentaminen/Lainsaadanto\\_ja\\_ohjeet/Rakennustuotteita\\_koskeva\\_lainsaadanto](https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto_ja_rakentaminen/Lainsaadanto_ja_ohjeet/Rakennustuotteita_koskeva_lainsaadanto)
- [5] Ympäristöministeriö, C4 Suomen Rakentamismääräyskokoelma, Rakennetun ympäristön osasto, Lämmöneristys Ohjeet, 2012.
- [6] Ympäristöministeriö, Ympäristöministeriön asetus rakennusten paloturvallisuudesta, Rakennusten paloturvallisuus Määräykset ja ohjeet, Vastuuhenkilö J. Jantunen, 2018, Saatavissa (viitattu: 2.3.2020): [https://www.ym.fi/fi-FI/Ajankoh-taista/Uusi\\_asetus\\_rakennusten\\_paloturvallisuud\(45212\)](https://www.ym.fi/fi-FI/Ajankoh-taista/Uusi_asetus_rakennusten_paloturvallisuud(45212))
- [7] Ympäristöministeriö, Ympäristöministeriön asetus rakennusten paloturvallisuudesta. Perustelumuuisto, Vastuuhenkilö J. Jantunen, 2017. Saatavissa (viitattu 1.3.2020): [https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto\\_ja\\_rakentaminen/Lainsaadanto\\_ja\\_ohjeet/Rakentamismaarayskokoelma/Paloturvallisuus](https://www.ym.fi/fi-FI/Maankaytto_ja_rakentaminen/Lainsaadanto_ja_ohjeet/Rakentamismaarayskokoelma/Paloturvallisuus)
- [8] M. Heikkilä-Kauppinen, T. Kauppinen, Ympäristöopas 39: Rakennusten paloturvallisuus & Paloturvallisuus korjausrakentamisessa, Helsinki, Edita Prima Oy, 2003.
- [9] U. Siikanen, Rakennusaineoppi. 7. painos, Helsinki, Rakennustieto Oy, 2009, 328 s.
- [10] A. Landrock, Handbook of Plastic Foams: Types, properties, manufacture and applications, William Andrew Publishing/Noyes, 1995, 509 p.
- [11] K. Ashida, K. Frisch, International Progress in Urethanes, Vol. 2-5, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA, 1980.
- [12] R. Mikkonen, 35160 Polymeerikemia luentomateriaali, Tampere, Tampereen teknillinen yliopisto, Kemian laitos, 2004, 157 s.
- [13] M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2005, 585 p.
- [14] J. Seppälä, Polymeeritekniikan perusteet, Helsinki, Otatieto Oy, 2003, 275 s.

- [15] E. Kleinman, *Comprehensive Organic Chemistry, Volume 2 Part 2*, D. Barton (ed.), W. Ellis (ed.), Pergamon Press, Oxford, UK 1991, Chap. 4.1, 893 p.
- [16] H. Heaney, *Comprehensive Organic Chemistry, Volume 2 Part 2*, D. Barton (ed.), W. Ellis (ed.), Pergamon Press, Oxford, UK 1991, Chap. 4.1, 953 p.
- [17] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*, Boca Raton, CRC Press, 1999, 696 p.
- [18] C. Ungermand, Polyol and MDI used for preparation of rigid PUR-foams and other additives used in urethane foams, luentokalvot seminaarista polyuretaanien perusteet 20.5.2003, Huntsman Norden AB, Muoviyhdistys, 2003
- [19] R. Daniels, Occupational asthma risk from exposures to toluene diisocyanate: a review and risk assessment, *Am J Ind Med.*, 2018 Saatavissa (viitattu: 30.3.2020): <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6092631/>
- [20] P. Järvelä, O. Tervala, 2801050 Polymeerit luentomateriaali, TTKK, Muovi- ja elastomeeritekniikan laboratorio, (ed.) T. Valtatie, 2002, 232 s.
- [21] H. Shengjun, L. Yebo, Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams, *Bioresource Technology*, volume 161, Elsevier, 2014, 410-415 pp. Saatavissa (viitattu: 30.3.2020): <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852414003770>
- [22] G. Oertel, *Polyurethane Handbook (2.edition)*, Hanser, München, 1993, 688 p.
- [23] L. Bertucelli, P. Golini, L. Lotti, L. Pellacani, G. Vairo, Enhanced Polyisocyanurate Foams for Metal Faced Panels, Saatavissa (viitattu: 30.3.2020): [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOW-COM/dh\\_05b6/0901b803805b675c.pdf](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOW-COM/dh_05b6/0901b803805b675c.pdf)
- [24] J. Quintiere, *Fundamentals of Fire Phenomena*, John Wiley Sons Ltd., West Sussex, 2006.
- [25] B. Karlsson, J. Quintiere, *Enclosure Fire Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000. 316 p.
- [26] R. Hendersinn, Fire Retardancy (Survey), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Editori Bikales N., Supplement, Vol. 1, pp. 270-339, Wiley-Interscience, NewYork, 1977
- [27] J. Troitzsch, *Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing, and approval*, 3rd Ed., Hanser Publishers, Munich/Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 2004, 748 p.
- [28] C. Cullis, M. Hirschler, *The Combustion of Organic Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [29] W. Kuryla, A. Papa, R. Schwarz, *Flame Retardancy of Polymeric Materials.*, Vol. 2, Chapter 2, W. Kuryla (ed.), A. Papa (ed.), New York, 1973.

- [30] P. Bonsignore, Alumina Trihydrate as a Flame Retardant for Polyurethane Foams, *Journal of Cellular Plastics*, Volume 17, Issue 4, 1981, 220-225 pp. Saatavissa (viitattu 30.3.2020): <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X8101700404>
- [31] Report of the Committee on Fire Safety Aspects of Polymeric Materials, National Materials Advisory Board, National Research Council, National Academy of Sciences, *Fire Safety Aspects of Polymeric Materials, Vol. 1 – Materials State of the Art*, Julkaisu NMAB 318-1, Technomic Publishing Co., Westport, CT, 1977.
- [32] D. Buszard, A. Dellar, *The Performance of Flame Retardants in Rigid Polyurethane Foam Formulations*, *Fire and Cellular Polymers*, Editors: J. Buist, J. Grayson, W. Wooley, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986.
- [33] Y. Chang, J. Tebby, J. Wheeler, *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumesence*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.